

## Hidrojen Bağlı İkili Kompleks Sıvı Kristalin Termal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi

Mustafa OKUMUŞ<sup>1</sup> / Murat SÜNKÜR<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Batman Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, BATMAN

<sup>2</sup>Batman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, BATMAN [mustafaokumus76@gmail.com](mailto:mustafaokumus76@gmail.com)

Geliş Tarihi/Received

01.08.2016

Kabul Tarihi/Accepted

05.10.2016

Yayın Tarihi/Published

06.02.2017

### ÖZ

Bu çalışmada, 4-oktiloksi benzoik asit (8OBA) ve azelaik asit (AZA)'in ikili kompleksinden sentezlenen yeni supramoleküler sıvı kristalinin termal ve optiksel karakterizasyonu diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve polarize optik mikroskop (POM) ile yapılmıştır. 8OBA ve AZA arasında hidrojen bağının olduğu zayıflatılmış toplam yansıma-kızılötesi spektroskopisi (ATR-IR) ile doğrulanmıştır. DSC ve POM sonuçları yeni supramoleküler kompleksin sıvı kristalik özellikler sergilediğini göstermektedir. 8OBA + AZA ikili kompleksi, DSC ile sürekli ısıtma ve soğutma esnasında dört faz geçiş piki göstermektedir. Bu faz geçişlerinin hepsi birinci düzen geçişidir ve nematik faz termal stabilitesi smektik mezofaz termal stabilitesinden daha yüksektir. Sürekli ısıtma esnasında elde edilen faz geçiş sıcaklıkları, sürekli soğutma esnasında elde edilen faz geçiş sıcaklıklarından daha yüksek, fakat nematik alan daha düşüktür.

**Anahtar Sözcükler:** Hidrojen bağlı sıvı kristaller, Termal özellikler, Optiksel özellikler

## Investigation of Thermal and Optical Properties of Hydrogen Bonded Binary Complex Liquid Crystal

### ABSTRACT

In this study, the thermal and optical characterization of a novel supramolecular liquid crystalline which is synthesized from the binary complex of 4-octyloxy benzoic acid (8OBA) and azelaic acid (AZA) has been investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy (POM). The hydrogen bonding that occurs between 8OBA and AZA has been verified by attenuated total reflection- infrared spectroscopy (ATR-IR). DSC and POM results show that the new supramolecular complex exhibit liquid crystalline properties. The 8OBA + AZA binary complex shows four phase transition peak during continuous heating and cooling by DSC. All of these phase transitions are first order transition, and the nematic phase thermal stability is higher than the smectic mesophase thermal stability. The phase transition temperatures obtained during continuous heating are higher than the phase transition temperatures obtained during the continuous cooling, but the nematic range is lower.

**Keywords:** Hydrogen bonded liquid crystals, Thermal properties, Optical properties.

### 1. GİRİŞ

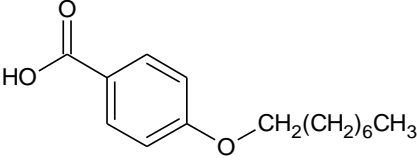
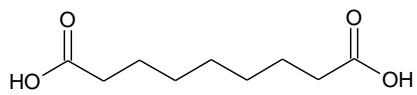
Sıvı kristal malzemeler teknolojik uygulamalarda geniş kullanım alanına sahip olduğundan yeni mezojenik materyaller geliştirmek, sentezlemek ve karakterize etmek için bu malzemeler küresel çapta araştırmacıların her zaman ilgi odağı olmuştur [1-5]. Son zamanlarda bazı araştırmacılar önceden sentezlenen sıvı kristalik malzemeler ile farklı gruplardan çeşitli kimyasallar arasında hidrojen bağları oluşturarak yeni sıvı kristalik malzemeler sentezlemişlerdir [6-8]. Hidrojen bağlı moleküller hem kararlı yapıya hem de çabucak yönlenebilme özelliğine sahiptir. Bundan dolayı hidrojen bağlı moleküller sentezlenerek sıvı kristal mezojenik veya sıvı

kristal mezojenik olmayan, zengin faz polimorfizmi sergileyen kompleks bileşikler oluşturulmuştur [9-10].

Termotropik sıvı kristal malzemeler smektik, nematik veya kolesterik fazlar sergilerler. Sentezlenen kompleks, bu fazlardan herhangi birisini veya daha fazlasını sergilerse sentezlenen malzemeye sıvı kristal malzeme denir ve sıvı kristal özellikleri gösterir. Bir sıvı kristal malzemenin teknolojiye yaygın bir şekilde kullanımını için malzemenin sıvı kristal faz aralığı geniş ve uygun sıcaklık aralığında olmalı, aynı zamanda optiksel ve elektriksel özellikleri rakiplerinden daha iyi olmalıdır. Bu çalışmamızda, üstün özelliklere sahip sıvı kristal malzeme üretmek için üzerinde yeterli çalışma olmayan 4,n-alkiloksibenzoik asit (nOBA) ve dikarboksilik asit grubu tercih edildi. Burada, n sabiti sıvı kristalin alkiloksi zincirindeki karbon sayısını ifade eder. 4,n-alkiloksibenzoik asit grubundan 4-(oktiloksi) benzoik asit (8OBA) ve dikarboksilik asit grubundan azelaik asit (AZA) molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturarak yeni kompleksin termal ve optiksel karakterizasyonu yapılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT

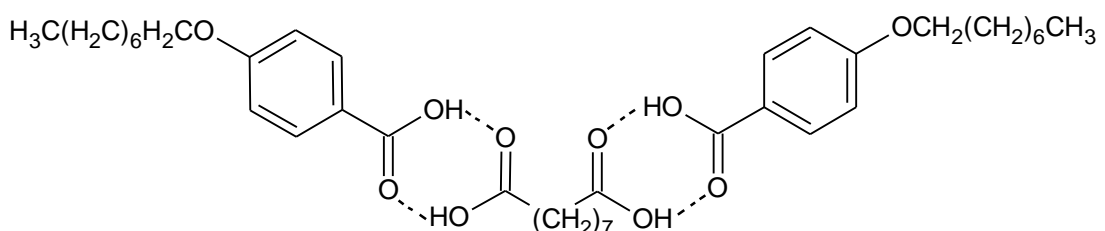
Bu çalışmada kullanılan sıvı kristal 4-(oktiloksi) benzoik asit (8OBA) ve azelaik asit (AZA) % 99 saflıkla Almanya, Sigma Aldrich firmasından satın alındı. Dimetilformamit (DMF) ve dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüleri, yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) saflık seviyesinde satın alındı ve kullanıldı. Satın alınan saf asitlerin moleküler yapıları Şekil 1’de verilmiştir.

LC	Kimyasal yapı	Lineer Formül
8OBA		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$
AZA		$\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_7(\text{CO}_2\text{H})$

Şekil 1. Satın alınan asitlerin kimyasal yapıları ve lineer formülleri.

### 2.1. Hidrojen bağı sıvı kristalin sentezi

Moleküller arası çift hidrojen bağı mezojen, *N,N*-DMF içinde Azelaik asidin bir molüne 8OBA’nın iki molü eklenerek hazırlandı. Karışım 30°C ortam sıcaklığında 12 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Yoğun çözeltilde beyaz bir çökelek oluştu. DMF’nin aşırısı uzaklaştırıldı ve dimetil sülfoksit (DMSO) ile yeniden kristallendirme yapılarak beyaz kristal yapılu ham kompleks elde edildi (Şekil 2). Kompleksin erime aralığı 142-144 °C olarak tespit edilmiştir.



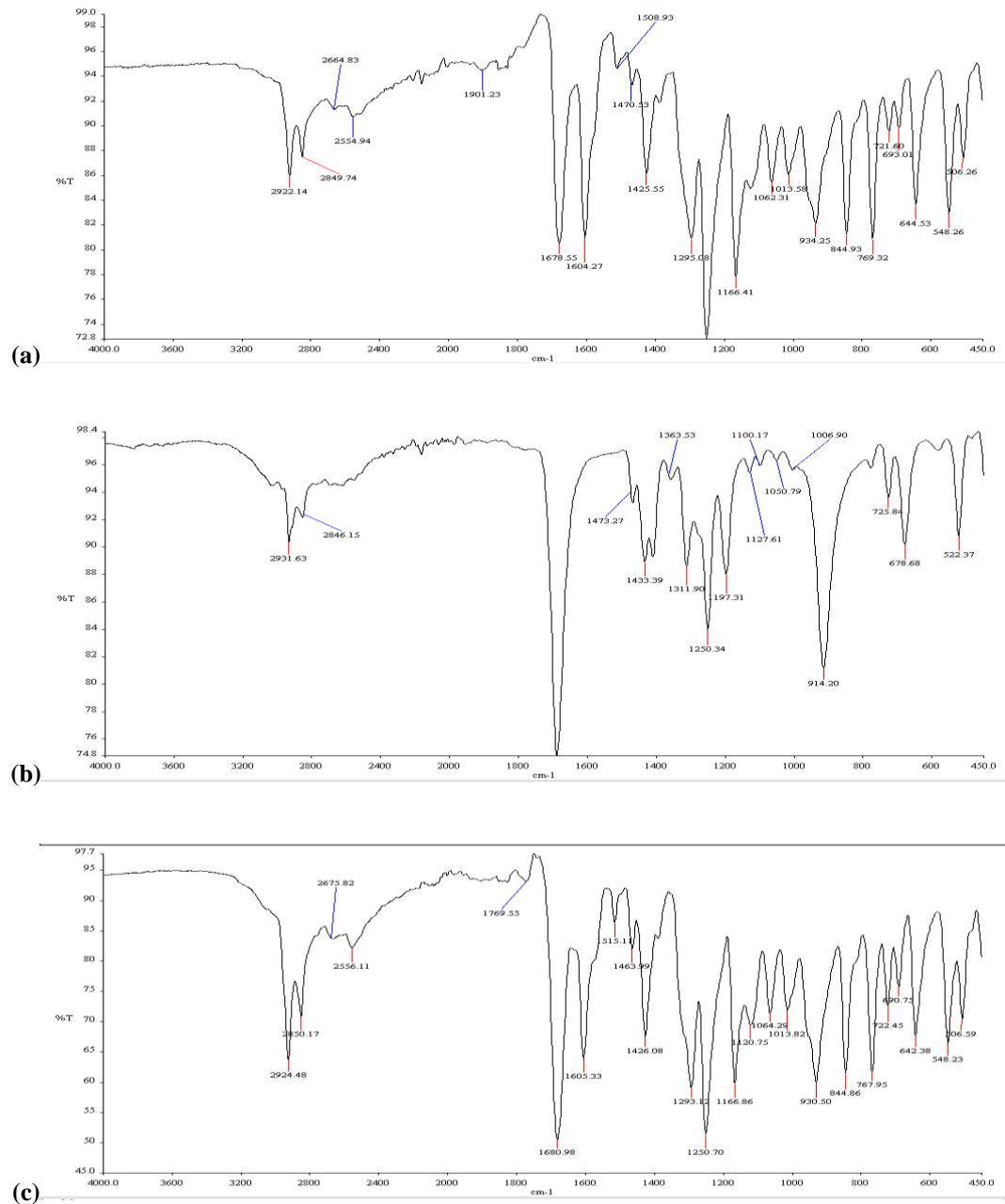
Şekil 2. 8OBA+AZA+8OBA sıvı kristalinin kimyasal yapısı

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. ATR-IR spektroskopi çalışmaları

8OBA, AZA ve onların moleküller arası hidrojen bağlı kompleksinin ATR-IR spektrumları çözücü kullanılmaksızın oda sıcaklığında alındı. (Şekil 3a, 3b,3c.) 8OBA molekülünün ATR-IR spektrumu incelendiğinde serbest alkoksi benzoik asitler için literatürde[11] belirtilenden farklı olarak  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilmesine bağlı olarak  $1678 \text{ cm}^{-1}$  de sadece bir pik görülmektedir. Bu 8OBA'nın dimer yapısında olmadığını gösterir. Aynı yorum AZA için de yapılabilir.

8OBA + AZA kompleksinin ATR-IR spektrumu incelendiğinde  $1426 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik  $\nu(\text{C}=\text{O})$ 'nın gerilme titreşimleri ile eşleşmiş  $\nu(\text{O}-\text{H})$ 'nın düzlem içi eğilme titreşimine atfedilir. Ayrıca  $1678 \text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilmesine ait pikin  $1681 \text{ cm}^{-1}$ 'ye ve  $2922 \text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu(\text{O}-\text{H})$  gerilmesine ait pikin de  $2924 \text{ cm}^{-1}$ 'ye kaydığını görmekteyiz. Gözlemlenen bu pikler ve kaymalar iki molekül arasındaki kompleksleşmeye işaretir.



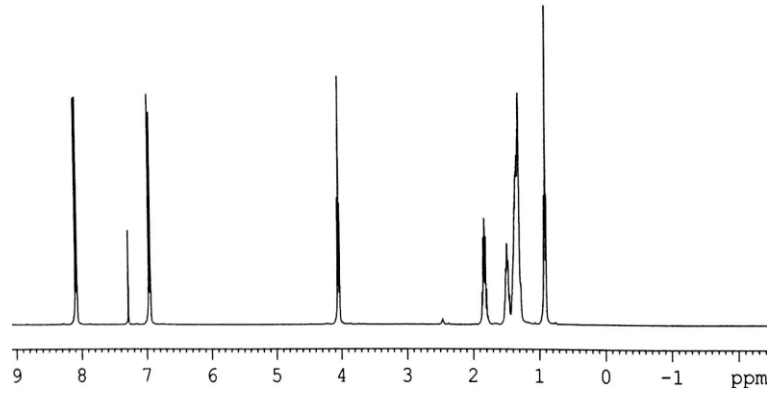
Şekil 3: (a) 8OBA, (b) AZA ve (c) 8OBA+AZA kompleksinin ATR-IR spektrumları.

### 3.2. $^1\text{H-NMR}$ çalışmaları

8OBA+AZA kompleksinin kimyasal yapısı, çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$ 'ün kullanıldığı  $^1\text{H-NMR}$  çalışmasıyla doğrulanmıştır (Şekil 4). Spektrumda aşağıda sıralanan kimyasal kaymalar gözlenmiştir:

- (1) Metil ve metilen protonları için yaklaşık 0.9 ile 1.9 ppm arasında geniş rezonans pikleri gözlenmiştir.
- (2) 6.943–6.965 ve 8.068–8.090 ppm de iki multiyet set, aromatik protonların pikleri olarak gözlenmiştir.
- (3) Kompleksteki metoksi proton birimlerinin rezonansı 4.028–4.061 ppm arasındaki karakteristik piklerle gözlenmiştir.

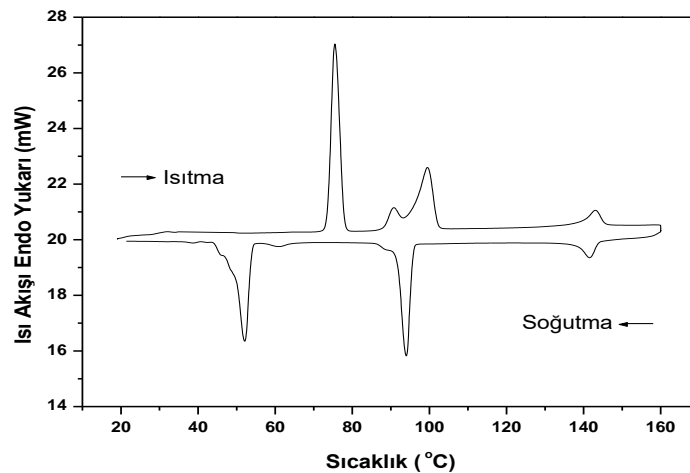
Sonuçlar literatürle uyumludur[12] ve kompleks yapısının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4. 8OBA+AZA kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spktrumu (çözücü:  $\text{CDCl}_3$ ).

### 3.3. DSC çalışmaları

Sentezlenen sıvı kristal kompleksi DSC ile 20 °C'den 160 °C'ye kadar 5 °C/dak ısıtma oranında ısıtıldı ve tamamen termal dengenin oluşması için 160 °C sıcaklıkta 2 dakika bekletildikten sonra 5 °C/dak soğutma oranında tekrar 20 °C'ye soğutuldu. Sürekli ısıtma ve soğutma esnasında elde edilen DSC grafiği Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'te görüldüğü gibi DSC ile sürekli ısıtma sırasında dört endotermik faz geçiş piki görülmüştür. Sürekli ısıtma esnasında gözlenen faz sıralaması Kristal (Cr) – Smektik G (SmG) – Smektik C (SmC) – Nematik (N) – İzotropik (I) şeklindedir. Bu faz geçişleri soğutma sırasında da gözlenmiştir. Bu faz geçişleri POM deneyleri ile de doğrulandı ve DSC ile elde edilen faz geçiş pik sıcaklık değerlerinin POM ile elde edilen faz geçiş sıcaklık değerleri ile yaklaşık aynı olduğu görüldü. DSC ile gözlenen faz geçişleri, POM gözlemleri ve literatür[13] karşılaştırması yapılarak adlandırılmıştır.



Şekil 5. Hidrojen Bağlı 8OBA + AZA kompleksinin DSC grafiği.

DSC ve POM sonuçlarına göre 8OBA + AZA kompleksi sıvı kristalik bir malzemedir ve sıvı kristallerin özelliklerini sergilemektedir. Sürekli ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen faz geçiş pik sıcaklıkları ve entalpi değişim değerleri Tablo 1’de verilmiştir. Tablo 1 ve Şekil 5’te görüldüğü gibi sürekli ısıtma sırasında elde edilen faz geçiş sıcaklık ve entalpi değişim değerleri sürekli soğutma sırasında elde edilen faz geçiş sıcaklık ve entalpi değişim değerlerinden daha yüksektir. Nematik alan sıcaklığı, nematik-izotropik geçiş sıcaklığından smektik C-nematik geçiş sıcaklığının çıkarılması ( $Nematik Alan = T_{NI} - T_{CN}$ ) ile bulunur. 8OBA + AZA kompleksi için sürekli ısıtma ve soğutma döngüsü sırasında gözlenen nematik alanlar hesaplanarak Tablo 1’de verilmiştir. DSC ve POM verileri kullanılarak hesaplanan değerlere göre soğutma sırasında elde edilen nematik alan değeri ısıtma sırasında elde edilen nematik alan değerinden daha büyüktür.

Tablo 1. 8OBA + AZA kompleksinin faz geçiş pik sıcaklıkları (T) ve entalpi değişimleri ( $\Delta H$ )

Deneysel Çalışma	$T_{CrG}$ (°C)	$\Delta H_{CrG}$	$T_{GC}$ (°C)	$\Delta H_{GC}$	$T_{CN}$ (°C)	$\Delta H_{CN}$	$T_{NI}$ (°C)	$\Delta H_{NI}$	Nematik Alan (°C)
DSC Isıtma	75.45	210.6	90.75	31.4	99.5	163.9	143.04	33.7	43.54
DSC Soğutma	52.09	-147.3	60.82	2.7	94.03	-139.8	141.59	-32.7	47.56
POM Isıtma	74.86	-	90.20	-	98.79	-	142.50	-	43.71
POM Soğutma	55.68	-	62.47	-	96.28	-	142.63	-	46.35

Tablo 2. 8OBA + AZA kompleksinin faz geçişleri için bazı parametreler

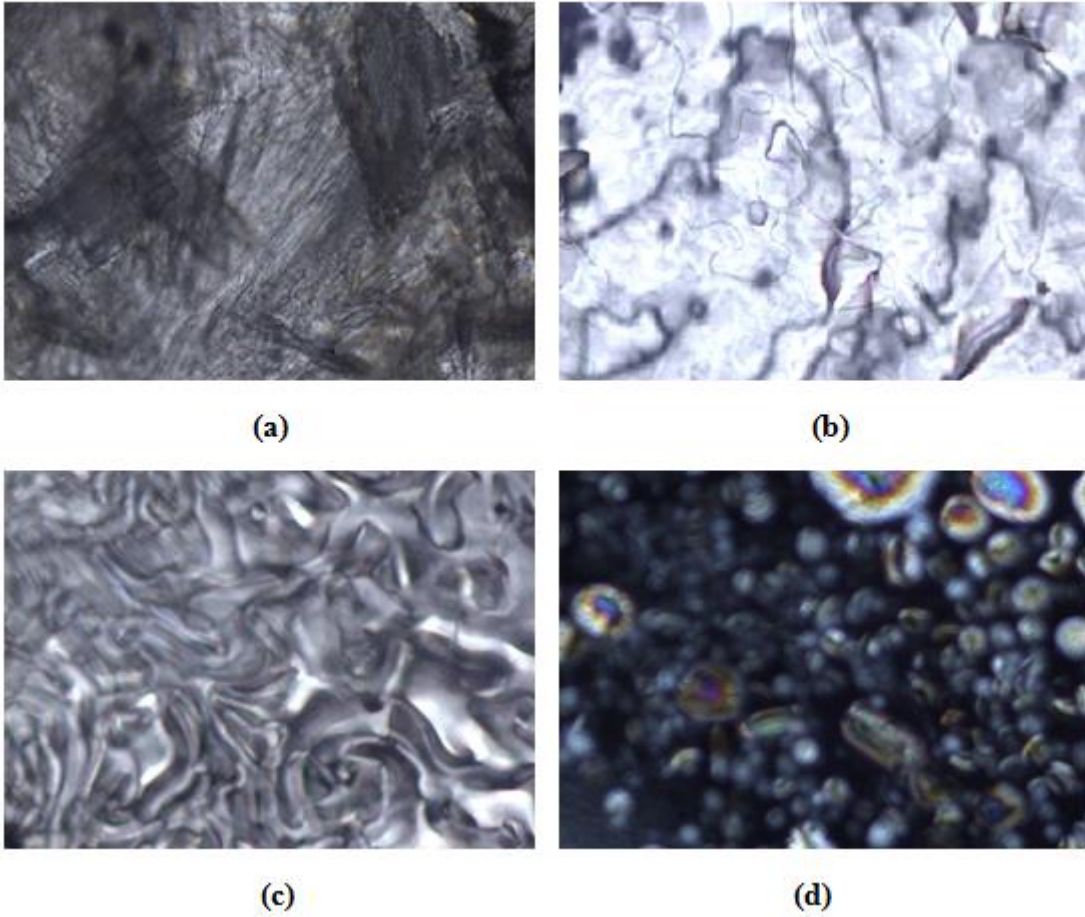
Deneysel Çalışma	Cr-G geçişi	G-C geçişi	C-N geçişi	N-I geçişi
Stabilite	-	1271	832	5280
( $\Delta S$ ) Entropi	0.6	0.086	0.44	0.081
( $N_x$ ) Oranı	1.13	1.18	1.40	1.02
Geçiş düzeni	1.	1.	1.	1.

Sıvı kristal mezojenin faz kararlılıklarını tespit etmek için kullanılan termal stabilite faktörü [14-15] önemli bir parametredir. DSC ile sürekli ısıtma esnasında elde edilen veriler kullanılarak 8OBA + AZA kompleksinin her fazı için termal stabilite faktörü hesaplanmıştır. Hesaplanan termal stabilite faktörü Tablo 2’de verilmiştir. Tablo 2’de görüldüğü gibi nematik-izotropik geçiş için termal stabilite faktörü değeri diğer fazlar için hesaplanan değerlerden daha büyüktür. Bu sonuç; 8OBA + AZA kompleksinin nematik fazının, kompleksin smektik fazlarından daha kararlı olduğunu gösterir. 8OBA + AZA kompleks mezojeninin faz geçişlerinin düzen parametresini tespit etmek için Navard ve Cox [16] tarafından geliştirilen  $N_x$  oranı hesabı

yapıldı. Ayrıca geçiş düzenini bulmada kullanılan entropi değişimi de hesaplandı. Entropi değişim değeri,  $\Delta H=T.\Delta S$  denklemi ile bulunur [17-18]. 8OBA + AZA kompleksinin faz geçişleri için hesaplanan  $\Delta S$  ve  $N_X$  oranı değerleri Tablo 2’de verilmiştir. Bu değerlere göre sentezlenen 8OBA + AZA kompleksinin bütün faz geçişleri 1. düzen (first order) geçişidir. Elde edilen bu sonuçlar literatür çalışmaları [17-20] ile uyum içindedir.

### 3.4. POM çalışmaları

Sentezlenen 8OBA + AZA sıvı kristal kompleksi sandviç şeklinde sıvı kristal hücre içerisine yüzey gerilim kuvvetleri etkisiyle yerleştirildi ve sıvı kristal kompleksin morfolojik yapısı ısıtma tablalı bir POM ile araştırıldı. Sürekli ısıtma ve soğutma esnasında POM ile gözlenen faz geçiş sıcaklık değerleri Tablo 1’de verilmiştir. Tablo 1’de görüldüğü gibi POM sonuçları ile DSC sonuçları uyum içindedir. 8OBA + AZA kompleksinin faz geçişlerinin adlandırılması, POM ile elde edilen fotoğraflarla standart literatür çalışmaları [13] karşılaştırılarak yapılmıştır. Hidrojen bağlı 8OBA + AZA sıvı kristal kompleksinin, POM ile sürekli ısıtma esnasında gözlenen görüntüleri Şekil 6’da verilmiştir. Şekil 6.(a)’da 8OBA + AZA kompleksinin 80 °C sıcaklıkta POM ile çekilen smektik G fazının pürüzlü çok renkli mozaik yapısı görülmektedir. Şekil 6.(b)’de 95 °C sıcaklıkta smektik C fazının kırılmış yapısı görülmektedir. Şekil 6.(c)’de 120 °C sıcaklıkta nematik faz yapısı görülmektedir. Şekil 6.(d)’de ise 143 °C sıcaklıkta nematik damlacıklarının nematik-izotropik geçiş anı görülmektedir.



Şekil 6. 8OBA + AZA kompleksinin POM fotoğrafları. (a): Smektik G, (b): Smektik C, (c): Nematik, (d): Nematik-İzotropik

## 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, hidrojen bağlı 8OBA + AZA sıvı kristal kompleksinin tasarımı yapıldı, sentezlendi ve karakterize edildi. Sentezlenen kompleksin hidrojen bağlarla oluştuğu hem ATR-IR hem de  $^1\text{H-NMR}$  çalışmaları ile doğrulandı. DSC ve POM sonuçları ise sentezlenen kompleksin sıvı kristal yapıda olduğunu gösterdi. 8OBA + AZA sıvı kristal kompleksi sürekli ısıtma ve soğutma esnasında Kristal – Smektik G – Smektik C – Nematik – İzotropik faz

geçişlerini ve bu geçişlerin birinci düzende olduğunu gösterdi. Faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri tespit edildi ve soğutma esnasında ölçülen nematik alan değerinin ısıtma esnasında ölçülen nematik alan değerinden büyük olduğu görüldü. Aynı zamanda nematik termal stabilitesinin diğer fazların termal stabilitesinden daha büyük olduğu bulundu. Ayrıca POM sonuçlarının DSC sonuçları ile uyum içinde olduğu görüldü.

### Teşekkür

Bu çalışmaya BTUBAP-2013-MMF-9 nolu proje ile sağladığı maddi destek nedeniyle Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.

### Kaynakça

- [1] Priestley E.B., Wojtowicz P.J., Sheng P., 1974. Introduction to liquid crystals. 1st ed., London: Plenum Press.
- [2] Cook A.G., Baumeister U., Tschierske C., 2005. Supramolecular dendrimers: Unusual mesophases of ionic liquid crystals derived from protonation of DAB dendrimers with facial amphiphilic carboxylic acids, *Journal of Materials Chemistry*. 15: 1708-1721.
- [3] Wang J.M., Kim Y.J., Kim C.J., Kim K.S., 2002. V-Shaped Switching in a Ferroelectric Liquid Crystal with the Phase Sequence of N\*-SmC\*, *Ferroelectrics*. 277: 185-195.
- [4] Wu S.L., Lin C.Y., 2003. V-shaped switching in ferroelectric liquid crystal mixtures induced by an achiral swallow-tailed material, *Liquid Crystals*. 30(2): 205-210.
- [5] Aira H., Ray H., Kohki T., 2004. Effect of non-DC voltage applied during N\*-Sc\* phase transition on alignment of half-V-shaped switching ferroelectric liquid crystal, *Japanese Journal of Applied Physics*. 43(9A): 6243-6247.
- [6] Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N., 2013. Characterization of a new smectic ordering in supramolecular hydrogen bonded liquid crystals by X-ray, optical and dielectric studies, *Journal of Molecular Liquids*. 182: 79-90.
- [7] Vijayakumar V.N., Murugadass K., Madhu Mohan M.L.N., 2009. Study of intermolecular hydrogen bonding in p-n-alkoxybenzoic acids and alkyl aniline homologous series – part I., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 515(1): 39-48.
- [8] Kavitha C., Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N., 2012. Study of optical shuttering action in supramolecular hydrogen bonded nematogens, *Phase Transitions: A Multinational Journal*. 85(11): 973-994.
- [9] Kang S.K., Samulski E.T., 2000. Liquid crystals comprising hydrogen-bonded organic acids I. Mixtures of non-mesogenic acids, *Liquid Crystals*. 27(3): 371-376.
- [10] Kavitha C., Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N., 2012. Design, synthesis and characterization of a linear hydrogen bonded homologous series, *Physica B: Condensed Matter*. 407(5): 859-867.
- [11] Nakamoto K., 2009. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Co-ordination Compounds*, Interscience: New Jersey.
- [12] Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., 2007. *Introduction to Spectroscopy*, Thomson Learning Inc.: India.
- [13] Gray G.W., Goodby J.W., 1984. Smectic liquid crystals: textures and structures. *Leonard Hill*, London.
- [14] Rajanandkumar R., Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N., 2013. Characterization of hydrogen bonded liquid crystals formed by suberic acid and alkyl benzoic acids. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 587(1): 60-79.
- [15] Okumus M., 2015. Thermal characterisation of binary mixture of some supramolecular liquid crystals, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 120(3): 1603-1608.
- [16] Navard P., Cox R., 1984. Study of the smectic a nematic transition in octyl and nonyl cyanobiphenyls. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 102: 261-264.
- [17] Sied M.B., López D.O., Tamarit J.L., Barrio M., 2002. Liquid crystal binary mixtures 8CB+8OCB: critical behaviour at the smectic A-nematic transition, *Liquid Crystals*. 29(1): 57-66.

- [18] Jazdyn J., Czechowski G., Laskowski S., 2006. Viscous Behavior of Binary Mixtures of Mesogenic Solvent/Non-Mesogenic Solute, *Acta Physica Polonica A*. 109(6): 723-730.
- [19] Oweimreen G.A., Morsy M.A., 2000. DSC studies on p-(n-alkyl)-p'-cyanobiphenyl (RCB's) and p-(n-alkoxy)-p'-cyanobiphenyl (ROCB's) liquid crystals, *Thermochimica Acta*. 346: 37-47.
- [20] Ozgan S., Okumus M., 2011. Thermal and spectrophotometric analysis of liquid crystal 8CB/8OCB mixtures, *Brazilian Journal of Physics*. 41: 118-122.