

## Hidrojen Bağlı 8OBA/ADA İkili Kompleks Sıvı Kristalin Termal ve Mikroyapısal Özellikleri

Murat SÜNKÜR<sup>1\*</sup>

Mustafa OKUMUŞ<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, mezojenik 4-oktiloksi benzoik asit (8OBA) ve mezojenik olmayan adipik asit (ADA)'in ikili kompleksinden sentezlenen yeni bir sıvı kristalin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve mikroyapı özellikleri polarize optik mikroskop (POM) ile incelenmiştir. 8OBA ve ADA arasında hidrojen bağının oluştuğu zayıflatılmış toplam yansıma-kızılötesi spektroskopisi (ATR-IR) ile doğrulanmıştır. Ayrıca, 8OBA/ADA sıvı kristal kompleksinin kimyasal yapısı <sup>1</sup>H-NMR çalışmasıyla incelenmiştir. DSC ve POM sonuçları sentezlenen yeni sıvı kristal kompleksin sıvı kristalik özellikler sergilediğini göstermektedir. 8OBA/ADA ikili kompleksi, DSC ile sürekli ısıtma ve soğutma esnasında faz geçiş pikleri göstermektedir. Soğutma esnasında gözlenen smektik C fazı sürekli ısıtma esnasında gözlenmemiştir. Sürekli ısıtma esnasında elde edilen faz geçiş sıcaklık ve entalpi değişim değerleri, sürekli soğutma esnasında elde edilen faz geçiş sıcaklık ve entalpi değişim değerlerinden daha yüksek, fakat nematik alan daha düşüktür. Ayrıca bu değerlerin ısıtma oranına bağlılığı da araştırılmıştır. Isıtma oranı arttıkça faz geçiş sıcaklıklarının arttığı fakat entalpi değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. DSC ile ölçülen faz geçiş sıcaklık değerlerinin POM ile ölçülen faz geçiş sıcaklık değerleri ile yaklaşık aynı olduğu görülmüştür. 8OBA/ADA sıvı kristal kompleksin faz geçişleri için faz geçiş aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır ve elde edilen değerler, faz sırasına göre faz geçiş aktivasyon enerjilerinin arttığını göstermiştir. Bu sonuç da 8OBA/ADA sıvı kristal kompleksin faz geçişlerinin sürekli ısıtma esnasında düzenli olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen bağlı sıvı kristaller, Termal özellikler, Mikroyapı, DSC, POM.

### Thermal and Microstructural Properties of Hydrogen Bonded 8OBA/ADA Binary Complex Liquid Crystal

**ABSTRACT:** In this study, the phase transition temperatures and enthalpy changes of a novel liquid crystal synthesized from the binary complex of mesogenic 4-octyloxy benzoic acid (8OBA) and non-mesogenic adipic acid (ADA) were investigated by differential scanning calorimeter (DSC) and phase structures by polarized optical microscopy (POM). The hydrogen bonding that occurs between 8OBA and ADA was confirmed by attenuated total reflection- infrared spectroscopy (ATR-IR). In addition, the chemical structure of the 8OBA/ADA liquid crystal complex was studied by <sup>1</sup>H-NMR study. The <sup>1</sup>H-NMR results also showed that some chemical shifts occurred and a new liquid crystal was synthesized. According to DSC and POM results, it appears that the new liquid crystal complex synthesized exhibits liquid crystalline properties. The 8OBA/ADA binary complex shows phase transition peaks during continuous heating and cooling with DSC. The observed smectic C (SmC) phase during cooling was not observed during continuous heating. The phase transition temperature and enthalpy change values obtained during continuous heating are higher than the phase transition temperature and enthalpy change values obtained during continuous cooling, but the nematic range is lower. Also, the dependence of these values on the heating rate has been investigated. As the heating rate increased, it was seen that the phase transition temperatures increased but enthalpy values decreased. It was observed that the phase transition temperature values measured by DSC are approximately the same as the phase transition temperature values measured by POM. Phase transition activation energies for the phase transitions of the 8OBA/ADA liquid crystal complex were calculated using Kissinger, Ozawa and Takhor equations, and the values obtained indicated that the phase transition activation energies were increased relative to the phase sequence. This result shows that the phase transitions of 8OBA/ADA liquid crystal complex occur regularly during continuous heating.

**Keywords:** Hydrogen bonded liquid crystals, Thermal properties, Microstructure, DSC, POM.

<sup>1</sup> Murat SÜNKÜR (Orcid ID: 0000-0002-8513-7860), Batman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Batman, Türkiye

<sup>2</sup> Mustafa OKUMUŞ (Orcid ID: 0000-0003-0369-7686), Batman Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Batman Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Murat SÜNKÜR, e-mail: murat.sunkur@batman.edu.tr

Bu çalışma 3 Mayıs 2018 tarihinde Batman Üniversitesinde düzenlenen International Engineering and Technology Symposium' da poster olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

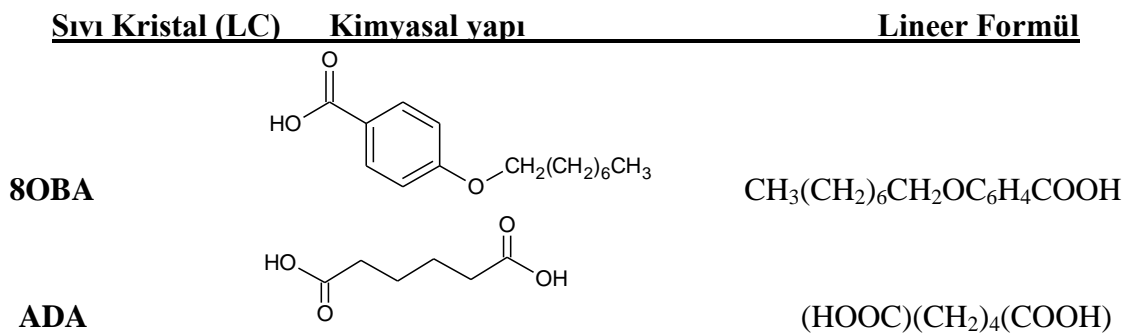
Maddenin katı fazı ile sıvı fazı arasında bir faz olan hem katı hem de sıvı faz özellikleri gösteren sıvı kristaller sıvı kristal görüntü (LCD) sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Priestley ve ark., 1975; Wang ve ark., 2002; Cook ve ark., 2005). Görüntü sistemlerinde kaliteli görüntü ve daha ekonomik görüntü sistemleri elde etmek için yeni sıvı kristal mezojenik materyaller geliştirmek, sentezlemek ve karakterize etmek çok sayıda araştırmacının her zaman ilgi odağı olmuştur (Wang ve ark., 2002; Wu ve ark., 2003; Aira ve ark., 2004). Sentezlenmiş sıvı kristal malzemelerle farklı gruplardan çeşitli kimyasalların karışımı ile sıvı kristal özellik gösteren malzemeler üretilmiş (Naoum ve ark., 2008; Muniprasada ve ark., 2012; Prabu ve ark., 2015) veya sıvı kristallerle farklı kimyasallar arasında hidrojen bağları oluşturularak yeni supramoleküler sıvı kristalik malzemeler sentezlenmiştir (Vijayakumar ve ark., 2009; Kavitha ve ark., 2012; Prabu ve ark., 2013). Hidrojen bağlı supramoleküler sistemler hem kararlı yapıda olma hem de elektrik alanda hızlıca yönlenebilme gibi ilginç özelliklere sahip olduğundan, mezojenik olan veya mezojenik olmayan, zengin faz polimorfizmi sergileyen kimyasal bileşiklerdir (Kang ve ark., 2000; Kavitha ve ark., 2012).

Sıvı kristal malzemeler termotropik ve liotropik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Termotropik sıvı kristal malzemeler smektik, nematik veya kolesterik fazlar sergilerler. Sentezlenen kimyasal kompleks, bu fazlardan

herhangi birisini veya daha fazlasını sergilerse sentezlenen malzemeye sıvı kristalik malzeme denir. Sıvı kristalik malzemenin teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için üretilen malzemenin sıvı kristal faz aralığı geniş ve uygun sıcaklık aralığında olmalı, aynı zamanda optiksel ve elektriksel özellikleri rakiplerine göre daha üstün olmalıdır. Bu çalışmamızda, üstün özelliklere sahip sıvı kristalik malzeme üretmek ve özelliklerini incelemek için üzerinde yeterli çalışma olmayan 4,n-alkiloksibenzoik asit (nOBA) ve dikarboksilik asit grubu seçilmiştir. 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 adipik asit (ADA) molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturularak yeni supramoleküler kompleks sistemin termal ve mikroyapısal karakterizasyonu yapılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan sıvı kristal 4-(oktiloksi) benzoik asit (8OBA) ve adipik asit (ADA) % 99 saflıkla Almanya, Sigma Aldrich firmasından satın alındı. Bu iki kimyasal arasında hidrojen bağı oluşturmak için Dimetilformamit (DMF) ve dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüleri, yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) saflık seviyesinde, kullanıldı. Satın alınan saf kimyasal malzemelerin moleküler yapıları Şekil 1'de verilmiştir.

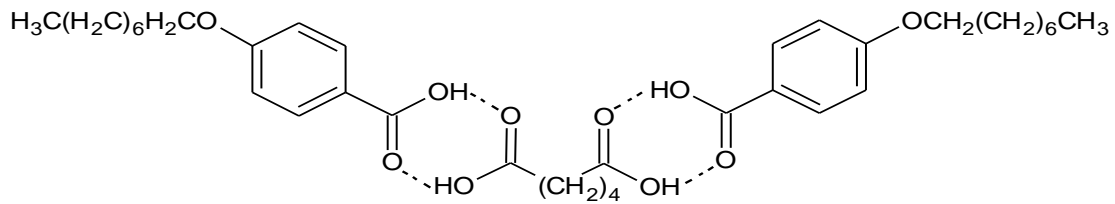


Şekil 1. Kimyasal malzemelerin yapıları ve lineer formülleri.

### Hidrojen Bağlı Sıvı Kristalin Sentezi

Hidrojen bağlı 8OBA/ADA ikili kompleks mezojen, *Dimetilformamit* içinde *Adipik asidin* bir molüne karşılık iki mol *4-(oktiloksi) benzoik asit* karıştırılarak hazırlandı. İkili kompleks karışımı oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 12 saat süreyle karıştırılarak oluşturuldu. Karıştırma işlemi sonunda yoğun çözeltide

beyaz bir çökelek oluştuğu görüldü. Çözelti içinde ortaya çıkan *Dimetilformamit* fazlalığı karışımdan uzaklaştırıldı ve *dimetil sülfoksit* ile yeniden kristallendirme işlemi yapılarak beyaz kristal yapılı saf 8OBA/ADA kompleksi sentezlendi. Sentezlenen yeni kristal kompleksin moleküler yapısı ve moleküller arası hidrojen bağ oluşumu Şekil 2’de görülmektedir.



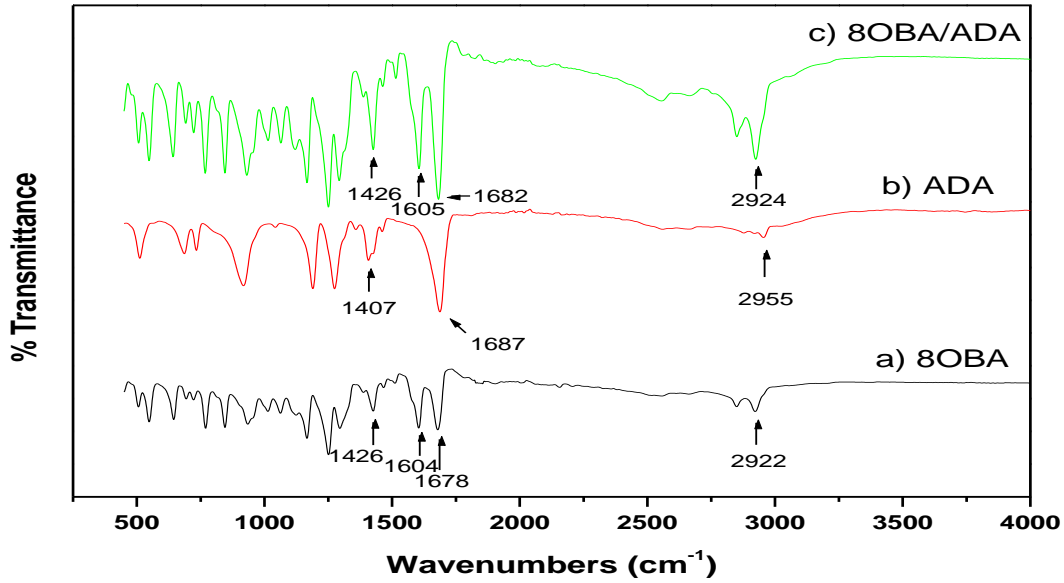
Şekil 2. 8OBA+ADA+8OBA sıvı kristalinin kimyasal yapısı

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### ATR-IR Spektroskopi Çalışmaları

8OBA, ADA ve hidrojen bağlı 8OBA/ADA ikili sıvı kristal kompleksinin ATR-IR spektrumları oda sıcaklığında çözücü kullanılmadan zayıflatılmış toplam yansımakızılötesi spektroskopisi (ATR-IR) ile elde edildi ve elde edilen spektrumlar Şekil 3’te verilmiştir. 8OBA molekülünün ATR-IR spektrumu (Şekil 3a) incelendiğinde, serbest alkoksi benzoik asitler için literatürde (Nakamoto, 2009) belirtilenden farklı olarak,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilmesine bağlı olarak  $1678 \text{ cm}^{-1}$  de sadece bir pik görülmektedir. Bu sonuç 8OBA sıvı kristalinin, dimer yapıda olmadığını gösterir. Benzer şekilde ADA kimyasalı da  $1687 \text{ cm}^{-1}$  de bir pik vermiştir (Şekil 3b) ve bundan dolayı ADA kimyasalı da dimer yapıda

değildir. 8OBA/ADA kompleks karışımının ATR-IR spektrumu (Şekil 3c) 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  $1687 \text{ cm}^{-1}$ ’deki  $\nu(\text{C}=\text{O})$  gerilmesine ait pikin  $1682 \text{ cm}^{-1}$ ’ye ve  $2922 \text{ cm}^{-1}$ ’deki  $\nu(\text{O}-\text{H})$  gerilmesine ait pikin de  $2924 \text{ cm}^{-1}$ ’ye kaydığı görülmektedir. Ayrıca 8OBA ve 8OBA/ADA kompleks karışımında  $1605 \text{ cm}^{-1}$  yakınlarında gözlenen pikler ADA kimyasalında gözlemlenmemiştir. Böylece gözlemlenen  $\nu(\text{O}-\text{H})$  pikleri ve  $\nu(\text{C}=\text{O})$  pik kaymaları, 8OBA ile ADA molekülleri arasında bir kompleksleşmeyi ve bu kompleksin de yeni bir sıvı kristal karışım sentezi olduğunu göstermektedir.



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

### <sup>1</sup>H-NMR Çalışmaları

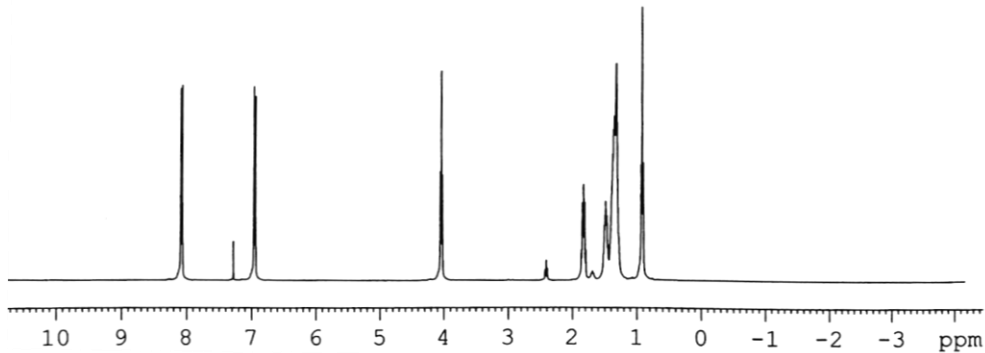
8OBA/ADA sıvı kristal kompleksinin kimyasal yapısı, çözücü olarak Döterolu kloroform (CDCl<sub>3</sub>) kullanarak <sup>1</sup>H-NMR çalışmasıyla incelenmiştir. Elde edilen spektrum Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'te görüldüğü gibi aşağıda sıralanan kimyasal kaymalar gözlenmiştir:

(a) Metil ve metilen protonları için yaklaşık 0.9 ile 1.9 ppm arasında geniş rezonans pikleri gözlenmiştir.

(b) 6.941–6.964 ve 8.069–8.091 ppm de iki multipl set, aromatik protonların pikleri olarak gözlenmiştir.

(c) Kompleksteki metoksi proton birimlerinin rezonansı 4.025–4.058 ppm arasındaki karakteristik piklerle gözlenmiştir.

Sonuçlar literatür (Pavia ve ark., 2007) çalışmaları ile uyumludur ve 8OBA/ADA ikili kimyasal kompleks yapısının oluştuğunu göstermektedir.

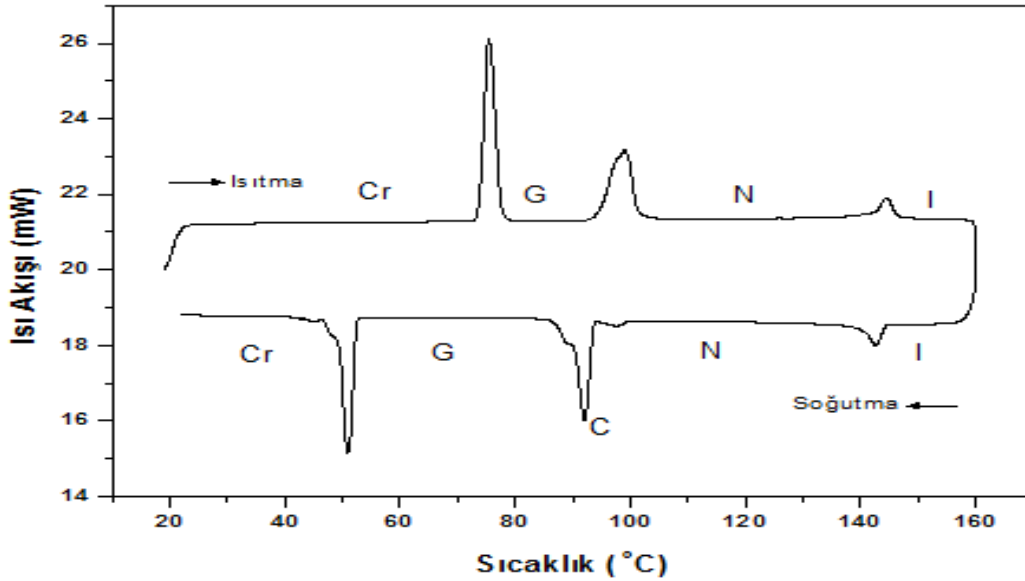


Şekil 4. 8OBA+ADA kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (çözücü: CDCl<sub>3</sub>).

### DSC Çalışmaları

8OBA/ADA supramoleküler sıvı kristal kompleksi 1 mol 8OBA ile 2 mol ADA kimyasallarından sentezlenmiştir. Sentezlenen 8OBA/ADA ikili sıvı kristal kompleksi DSC ile 20 °C'den 160 °C'ye kadar 5 °C dak<sup>-1</sup> ısıtma oranında ısıtıldı. Tamamen termal dengenin sağlanması için 160 °C sıcaklıkta 2 dakika bekletildikten sonra 5 °C dak<sup>-1</sup> soğutma oranında tekrar 20 °C'ye kadar soğutuldu. Sürekli ısıtma ve soğutma esnasında elde edilen DSC grafiği Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'te görüldüğü gibi DSC ile sürekli ısıtma sırasında üç endotermik faz geçiş piki görülmüştür. Sürekli ısıtma esnasında gözlenen faz geçiş

sıralaması Kristal (Cr) – Smektik G (SmG) – Nematik (N) – İzotropik (I) şeklindedir. Sürekli soğutma esnasında gözlenen faz geçiş sıralaması ise Kristal (Cr) – Smektik G (SmG) – Smektik C (SmC) - Nematik (N) – İzotropik (I) şeklindedir. Bu faz geçişleri numunenin soğutulması esnasında da gözlenmiştir. Faz geçiş sıralaması 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 deneylerinde gözlenen faz geçişleri, POM gözlemleri ve literatür (Gray ve Goodby, 1984) karşılaştırması yapılarak adlandırılmıştır.



Şekil 5. Hidrojen Bağlı 8OBA/ADA ikili kompleksin DSC grafiği.

DSC ve POM sonuçlarına göre 8OBA/ADA sıvı kristal kompleksi sıvı kristal bir malzemedir ve sıvı kristallerin özelliklerini sergilemektedir. Sürekli ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen faz geçiş pik sıcaklıkları ve entalpi değişim değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1 ve Şekil 5'te görüldüğü gibi sürekli ısıtma sırasında elde edilen faz geçiş sıcaklık ve entalpi değişim değerleri

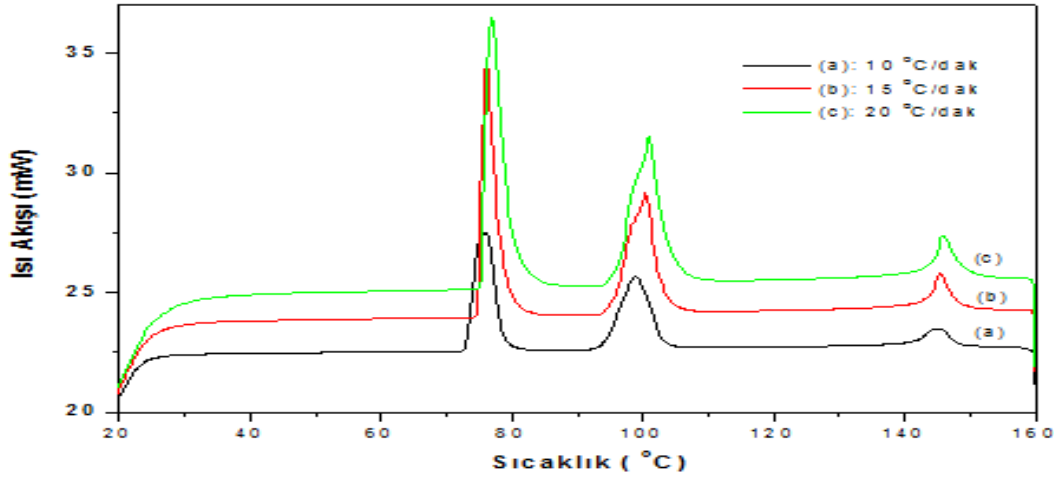
sürekli soğutma sırasında elde edilen faz geçiş sıcaklık ve entalpi değişim değerlerinden daha yüksektir. Ayrıca soğutma sırasında gözlenen Smektik C fazı ısıtma sırasında gözlenmemiştir. Buna rağmen, DSC ve POM verileri kullanılarak hesaplanan değerlere göre ısıtma sırasında elde edilen nematik alan değeri soğutma sırasında elde edilen nematik alan değerinden daha düşüktür.

Çizelge 1. 8OBA/ADA ikili kompleksin faz geçiş pik sıcaklıkları (T) ve entalpi değişimleri ( $\Delta H$ )

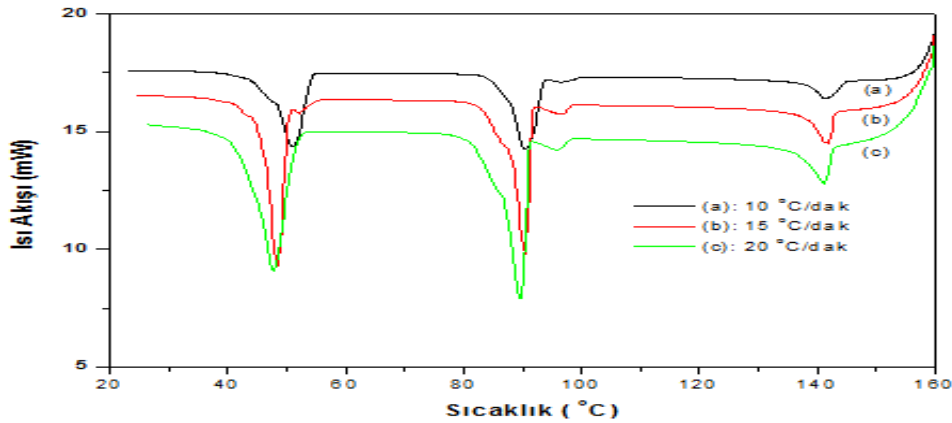
Deneysel Çalışma	$T_{CrG}$	$\Delta H_{CrG}$ ( $J g^{-1}$ )	$T_{GC}$	$\Delta H_{GC}$ ( $J g^{-1}$ )	$T_{GN}$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta H_{GN}$ ( $J g^{-1}$ )	$T_{CN}$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta H_{CN}$ ( $J g^{-1}$ )	$T_{NI}$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta H_{NI}$ ( $J g^{-1}$ )
DSC Isıtma	75.54	131.7	-	-	99.5	98.8	-	-	144.6	18.6
DSC Soğutma	51.12	-99.3	92.25	-93.6	-	-	97.60	-3.59	142.95	-17.1
POM Isıtma	73.7	-	-	-	97.5	-	-	-	142.8	-
POM Soğutma	54.9	-	91.42	-	95.8	-	96.31	-	141.4	-

8OBA/ADA ikili sıvı kristal kompleksin ısıtma ve soğutma sırasında gözlenen faz geçişlerinin aktivasyon enerjilerini hesaplamak için numuneler farklı ısıtma ve soğutma oranlarında DSC ile ısıl işleme tabi tutuldu.

8OBA/ADA kompleksi için farklı ısıtma oranlarında ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen DSC grafikleri Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 6. Hidrojen Bağlı 8OBA/ADA ikili kompleksin farklı ısıtma oranlarında elde edilen DSC grafikleri.



Şekil 7. Hidrojen Bağlı 8OBA/ADA ikili kompleksin farklı ısıtma oranlarında elde edilen DSC grafikleri.

Şekil 6 ve Şekil 7’de görüldüğü gibi 8OBA/ADA ikili kompleksi DSC ile 10 °C dak<sup>-1</sup>, 15 °C dak<sup>-1</sup> ve 20 °C dak<sup>-1</sup> ısıtma oranlarında sürekli ısıtma ve soğutma işlemine tabi tutulmuştur. Sürekli ısıtma esnasında üç endotermik faz geçiş piki gözlenirken soğutma sırasında dört ekzotermik faz geçiş piki gözlenmiştir. Sürekli ısıtma esnasında ısıtma oranı arttıkça faz geçiş sıcaklıkları artarken entalpi değişimleri azalmıştır. Buna karşın sürekli soğutma sırasında soğutma oranı arttıkça

faz geçiş sıcaklık değerleri azalmakta ve entalpi değişim değerleri artmaktadır. Şekil 6 ve Şekil 7’den elde edilen faz geçiş sıcaklık ve entalpi değişim değerleri Çizelge 2 ve Çizelge 3’te verilmiştir. Her iki çizelgede görüldüğü gibi ısıtma sırasında elde edilen faz geçiş sıcaklık ve entalpi değişim değerleri, soğutma sırasında elde edilen faz geçiş sıcaklık ve entalpi değerlerinden daha yüksektir. Nematik alan ise soğutma sırasında daha yüksektir.

**Çizelge 2.** 8OBA/ADA kompleksin farklı ısıtma oranlarında elde edilen faz geçiş pik sıcaklıkları (T) ve entalpi değişimleri ( $\Delta H$ )

Isıtma Oranı	T <sub>CrG</sub> (°C)	$\Delta H_{CrG}$ (J g <sup>-1</sup> )	T <sub>GN</sub> (°C)	$\Delta H_{GN}$ (J g <sup>-1</sup> )	T <sub>NI</sub> (°C)	$\Delta H_{NI}$ (J g <sup>-1</sup> )
10 °C/dak	75.28	111.02	99.89	98.18	144.94	24.83
15 °C/dak	76.08	109.76	100.44	97.93	145.51	22.07
20 °C/dak	76.70	108.62	101.14	96.53	145.89	21.77

**Çizelge 3.** 8OBA/ADA kompleksin farklı soğutma oranlarında elde edilen faz geçiş pik sıcaklıkları (T) ve entalpi değişimleri ( $\Delta H$ )

Soğutma Oranı	T <sub>CrG</sub> (°C)	$\Delta H_{CrG}$ (J g <sup>-1</sup> )	T <sub>GC</sub> (°C)	$\Delta H_{GC}$ (J g <sup>-1</sup> )	T <sub>CN</sub> (°C)	$\Delta H_{CN}$ (J g <sup>-1</sup> )	T <sub>NI</sub> (°C)	$\Delta H_{NI}$ (J g <sup>-1</sup> )
10 °C/dak	51.11	-101.66	91.13	-92.13	96.98	-5.48	142.38	-24.94
15 °C/dak	48.42	-102.11	90.41	-92.98	96.57	-5.97	141.82	-25.51
20 °C/dak	47.85	-103.92	89.51	-93.84	95.96	-6.34	141.08	-25.79

### Faz geçiş aktivasyon enerjisi

Sıvı kristallerde faz geçiş aktivasyon enerjisi, o fazın sıcaklığa karşı duyarlılığının bir ölçüsüdür. Aktivasyon enerjisini hesaplamak için sıvı kristal numune, DSC içinde farklı ısıtma oranlarında ısıtılır. Isıtma oranının, faz geçiş başlangıç sıcaklığına etkisi belirlenir. Faz

sıcaklıklarının ısıtma oranı ile değişiminden elde edilen verilerden her faz için aktivasyon enerjisi, Kissinger (Kissinger, 1957), Ozawa (Ozawa, 1970) ve Takhor (Takhor, 1971) eşitlikleri kullanılarak hesaplanır (Okumuş, 2012). Bu eşitlikler sırasıyla;

$$\text{Kissinger eşitliği; } \ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + A, \quad (\text{Eşitlik 1})$$

$$\text{Ozawa eşitliği; } \log(\beta) = -0.4567\left(\frac{E_a}{RT}\right) + B, \quad (\text{Eşitlik 2})$$

$$\text{Takhor eşitliği; } \ln(\beta) = -\frac{E_a}{RT} + C \quad (\text{Eşitlik 3})$$

şeklindedir. Burada T sıcaklık,  $\beta$  ısıtma oranı,  $E_a$  aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve A, B ve C ise sabitlerdir.

Şekil 6'dan elde edilen faz geçiş pik sıcaklıkları Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge.2'de verilen faz geçiş sıcaklık değerleri Kissenger, Ozawa ve Takhor eşitliklerinde yerine konularak faz geçiş aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4'te verilmiştir.

Faz geçişinin olması için gerekli bir enerji bariyeri vardır. Bu enerji bariyeri yeteri kadar yüksekse aktivasyon enerjisi sıcaklıkla değişir. Çizelge 4'te görüldüğü gibi her üç metoda göre aktivasyon enerji değerleri yaklaşık aynıdır ve faz geçiş sırasına göre faz geçiş aktivasyon enerjileri artmıştır. Bu sonuçlara göre 8OBA/ADA kompleksinin faz geçişleri düzenli olarak gerçekleşmektedir.

**Çizelge 4.** 8OBA/ADA ikili kompleksin faz geçiş aktivasyon enerjileri

Aktivasyon Enerji	Kristal-Smektik G	Smektik G-Nematik	Nematik-İzotropik
Kissenger ( $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ )	398	630	1053
Ozawa ( $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ )	384	605	1009
Takhor ( $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ )	404	636	1060

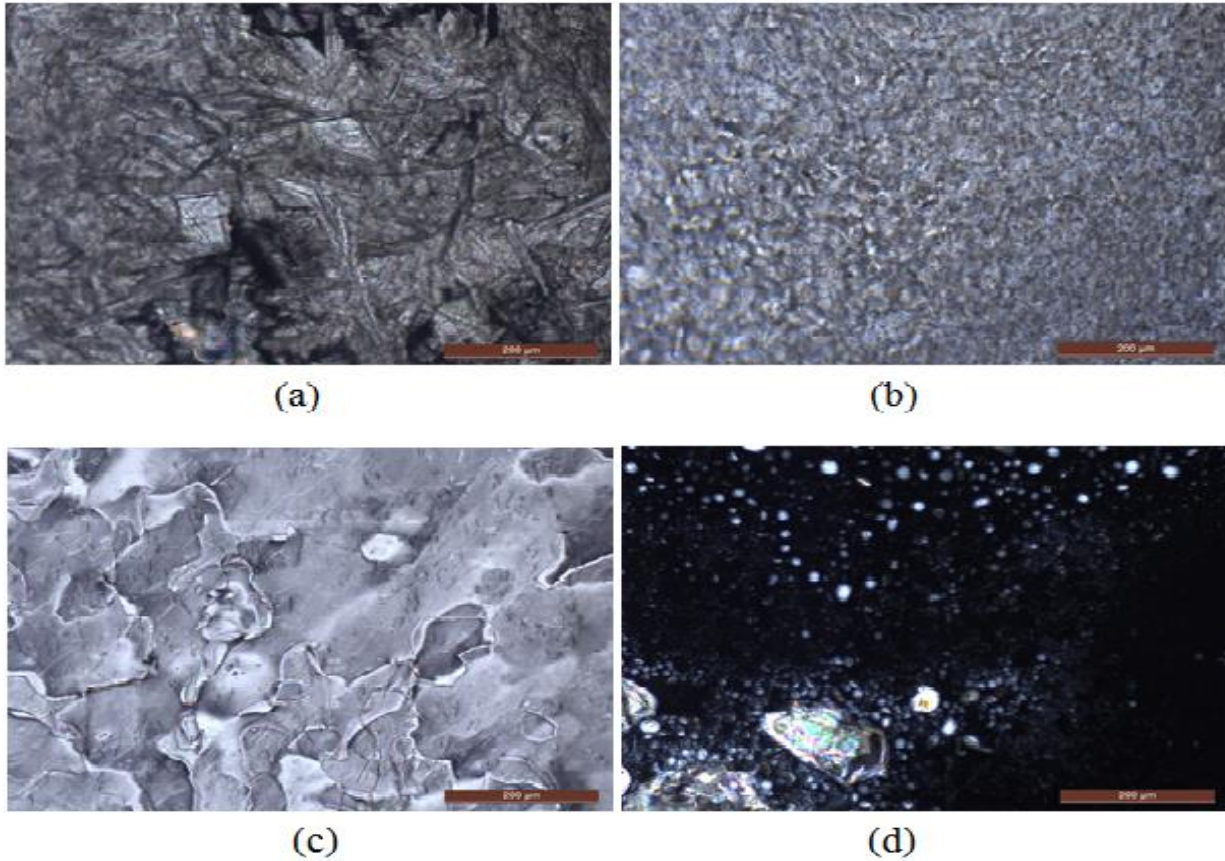
### POM Çalışmaları

Üretilen 8OBA/ADA 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 Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1'de görüldüğü gibi POM sonuçları ile DSC sonuçları uyum içindedir. 8OBA/ADA kompleksinin faz geçişlerinin adlandırılması, POM ile elde edilen fotoğraflarla standart literatür çalışmaları (Gray ve Goodby, 1984) karşılaştırılarak yapılmıştır. Hidrojen bağlı 8OBA/ADA sıvı kristal kompleksinin, POM ile sürekli ısıtma esnasında gözlenen görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir.

Şekil 8(a)'da 8OBA/ADA kompleksinin oda sıcaklığında POM ile çekilen ve kristal fazı gösteren fotoğrafı görülmektedir. Şekil 8(b)'de 85 °C'de smektik G fazının pürüzlü çok renkli mozaik yapısı görülmektedir. Şekil 8(c)'de 125 °C sıcaklıkta nematik faz yapısı görülmektedir. Şekil 8(d)'de ise 144 °C sıcaklıkta nematik damlacıklarının nematik-izotropik geçiş anı görülmektedir. POM ile elde edilen faz geçiş sıcaklıkları DSC ile elde edilen faz geçiş sıcaklıkları ile yaklaşık aynıdır. Bu da yapılan çalışmaların doğruluğunu göstermektedir. Ayrıca elde edilen sonuçlar literatür çalışmaları (Chen, 2007; Vijayakumar ve Mohan, 2012; Okumuş ve Özgan 2014; Sundaram ve ark., 2017) ile uyum içindedir.





Şekil 8. 8OBA/ADA ikili kompleksin POM fotoğrafları. (a): Kristal, (b): Smektik G, (c): Nematik, (d): Nematik-İzotropik

## SONUÇ

Bu çalışmada, hidrojen bağlı 8OBA + ADA 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/ADA sıvı kristal kompleksi sürekli ısıtma esnasında Kristal – Smektik G – Nematik – İzotropik faz geçişlerini gösterirken, sürekli soğutma esnasında Kristal – Smektik G – Smektik C - Nematik – İzotropik faz geçişlerini göstermektedir. 8OBA/ADA sıvı kristal kompleksi için 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. 8OBA/ADA sıvı kristal kompleksinin soğutma sırasında ölçülen nematik alan değeri ısıtma sırasında ölçülen nematik alan değerinden daha büyüktür. 8OBA/ADA sıvı kristal kompleksinin faz geçişleri için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır ve elde edilen değerler, faz sırasına göre faz geçiş aktivasyon enerjilerinin arttığını göstermiştir. Buna göre 8OBA/ADA karışımının faz geçişleri düzenli olarak gerçekleşmektedir. 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.

**KAYNAKLAR**

- 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.
- Chen LG, 2007. Thermo-optical properties of polymer dispersed liquid crystals. RMIT University, Australia, Ph.D. Thesis (Printed).
- Cook AG, 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.
- Gray GW, Goodby JW, 1984. *Smectic liquid crystals: textures and structures*. Leonard Hill, USA.
- Kang SK, Samulski ET, 2000. Liquid crystals comprising hydrogen-bonded organic acids I. Mixtures of non-mesogenic acids. *Liquid Crystals*. 27 (3): 371-376.
- Kavitha C, Prabu NPS, Mohan MLNM, 2012. Design, synthesis and characterization of a linear hydrogen bonded homologous series. *Physica B: Condensed Matter*. 407 (5): 859-867.
- Kavitha C, Prabu NPS, Mohan MLNM, 2012. Study of optical shuttering action in supramolecular hydrogen bonded nematogens. *Phase Transitions: A Multinational Journal*. 85 (11): 973-994.
- Kissinger HE, 1957. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29: 1702-1706.
- Muniprasada M, Srinivasulub M, Chalapathic PV, Potukuchia DM, 2012. Influence of chemical moieties and the flexible chain for the tilted smectic phases in linear hydrogen bonded liquid crystals with Schiff based pyridene derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1015: 181-191.
- Nakamoto K, 2009. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*. 6th Edition, John Wiley and Sons, New-Jersey-USA.
- Naoum MM, Fahmi AA, Alaasar MA, 2008. Supramolecular Hydrogen-Bonded Liquid Crystals Formed from 4-(4'-Pyridylazophenyl)-4''-Substituted Benzoates and 4-Alkoxybenzoic Acids, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 482 (1): 57-70.
- Okumuş M, 2012. Alkil ve alkiloksi siyanobifenil-benzoik asit sıvı kristaller ve karışımlarının faz dönüşümleri, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Okumuş M, Özgan S, 2014. Thermal and mesomorphic properties of ternary mixtures of some hydrogen-bonded liquid crystals. *Liquid Crystals*, 41 (9): 1293-1302.
- Ozawa T, 1970. Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis. *Thermal Analysis*, 2: 301-324.
- Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, 2007. *Introduction to Spectroscopy*, Thomson Learning Inc.: pp. 142-145, India.
- Prabu NPS, Mohan MLNM, 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.

- Prabu NPS, Mohan MLNM, 2015. Thermal Analysis, Calorimetric and Electrical Polarization Studies in Smectic X\* Phase of Hydrogen-Bonded Ferroelectric Liquid Crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 606 (1): 12-35.
- Priestley EB, Wojtowicz PJ, Sheng P, 1975. Introduction to liquid crystals. 1st ed. Plenum Press. New York.
- Sundaram S, Subhasri P, Rajasekaran TR, Jayaprakasam R, Senthil TS, Vijayakumar VN, 2017. Induced Smectic X Phase Through Intermolecular Hydrogen-Bonded Liquid Crystals Formed Between Citric Acid and p-n-(Octyloxy)Benzoic Acid. *Brazilian Journal of Physics*, 47 (4): 382-392.
- Takhor RL, 1971. Advances in Nucléation and Crystallization of Glasses; Americal Chemical Society: Columbus, OH. 166-172.
- Vijayakumar VN, Murugadass K, Mohan MLNM, 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.
- Vijayakumar VN, Mohan MLNM, 2012. Design and characterization of hydrogen bonded ferroelectric liquid crystals: A study of light modulation in nematic and smectic orderings. *International Journal for Light and Electron Optics*. 123 (12): 1044-1050.
- Wang JM, Kim YJ, Kim CJ, Kim KS, 2002. V-Shaped Switching in a Ferroelectric Liquid Crystal with the Phase Sequence of N\*-SmC\*, *Ferroelectrics*. 277: 185-195.
- Wu SL, Lin CY, 2003. V-shaped switching in ferroelectric liquid crystal mixtures induced by an achiral swallow-tailed material, *Liquid Crystals*. 30(2): 205-210.