

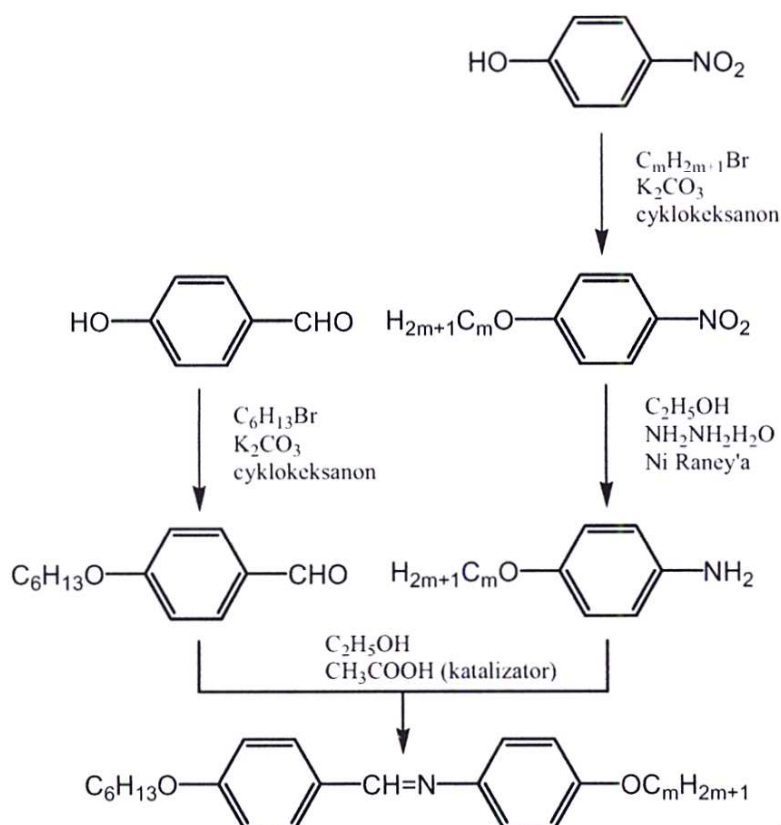
Joanna GODZWON i Zbigniew GALEWSKI*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Właściwości termiczne faz ciekłokrystalicznych 4-heksyloksybenzylideno-4'-alkiloksyanilin

Wstęp

Zasady Schiffa, typu 4-alkiloksybenzylideno-4'-alkiloksyanilin, należą do pierwszych tzw. niskotemperaturowych substancji ciekłokrystalicznych, od-

Schemat 1.



krytych w latach sześćdziesiątych [1]. Ze względu na ich szczególnie bogaty polimorfizm zostały one wykorzystane jako wzorce mezofaz [2], a pochodna 4-metoksybenzylideno-4'-butyloanilina, MBBA, jest jedną z najszczegółowiej zbadanych substancji nematycznych, obok p-azoksyanizolu (PAA) oraz 4-pentyl-4'-cyjanobifeny-lu (PCB). Oprócz tej grupy również interesujące się wydają

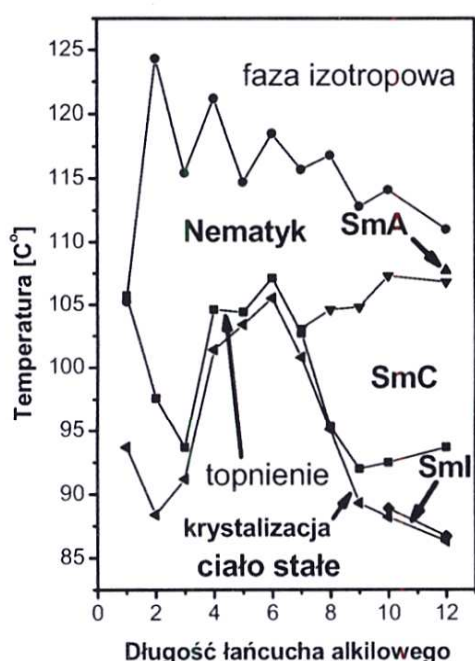
związki z obydwojoma grupami alkiloksyłowymi, a zwłaszcza nieopisane w literaturze związki z długimi łańcuchami alkiloksyłowymi, co sprzyja występowaniu faz smektycznych. Celem niniejszej pracy jest dokładne opisanie właściwości ciekłokrystalicznych szeregu 4-heksyloksybenzylideno-4'-alkiloksyanilin (BA-6-n), o łańcuchach alkilowych od metylowego do decyloвого oraz dodecyloвого, spośród których tylko 5 zostało opisanych dotychczas w literaturze [3].

Eksperyment

4-heksyloksybenzylideno-4'-alkiloksyaniliny zostały zsyntezowane wg schematu 1, a poprawność syntezy została potwierdzona metodą analizy elementarnej oraz metodą spektroskopii NMR (^1H NMR, ^{13}C NMR oraz metody dwuwymiarowe) [4, 5, 6]. Pomiary kalorymetryczne wykonano na przyrządzie Perkin Elmer DSC7, a pomiary termo-optyczne zostały szczegółowo opisane w [7, 4, 5]. Do sporządzania diagramów fazowych na próbkach miligramowych użyto wagi Mettler AT20 o dokładności $2 \cdot 10^{-6}$ g.

Właściwości ciekłokrystaliczne

Wszystkie parametry przemian fazowych badanych substancji zostały zmierzone metodą kalorymetryczną DSC oraz metodą termo-optyczną. Widoczne obydwojoma metodami enancjotropowe przemiany fazowe zarówno przy grzaniu jak i schładzaniu przedstawiają te same wartości. Jedynie przemiana do fazy krystalicznej ulega bardzo silnemu przechłodzeniu. W badanej grupie związków występują 4 rodzaje mezofaz: nematyk, smektyki A, C oraz I. Pełną sytuację fazową badanego szeregu ilustruje rysunek 1. Obecność wymienionych mezofaz potwierdzają fotografie tekstur przedstawione na rysunku 2. Pierwsze trzy fotografie (2a, 2b i 2c) zostały wykonane na próbce umieszczonej między nakrywkowymi płytkami mikroskopowymi pokrytymi cienką warstwą nylonu 6-6. Spowodowało to orientację planarną i umożliwiło obserwację charakterystycznych tekstur oraz identyfikację fazy nema-

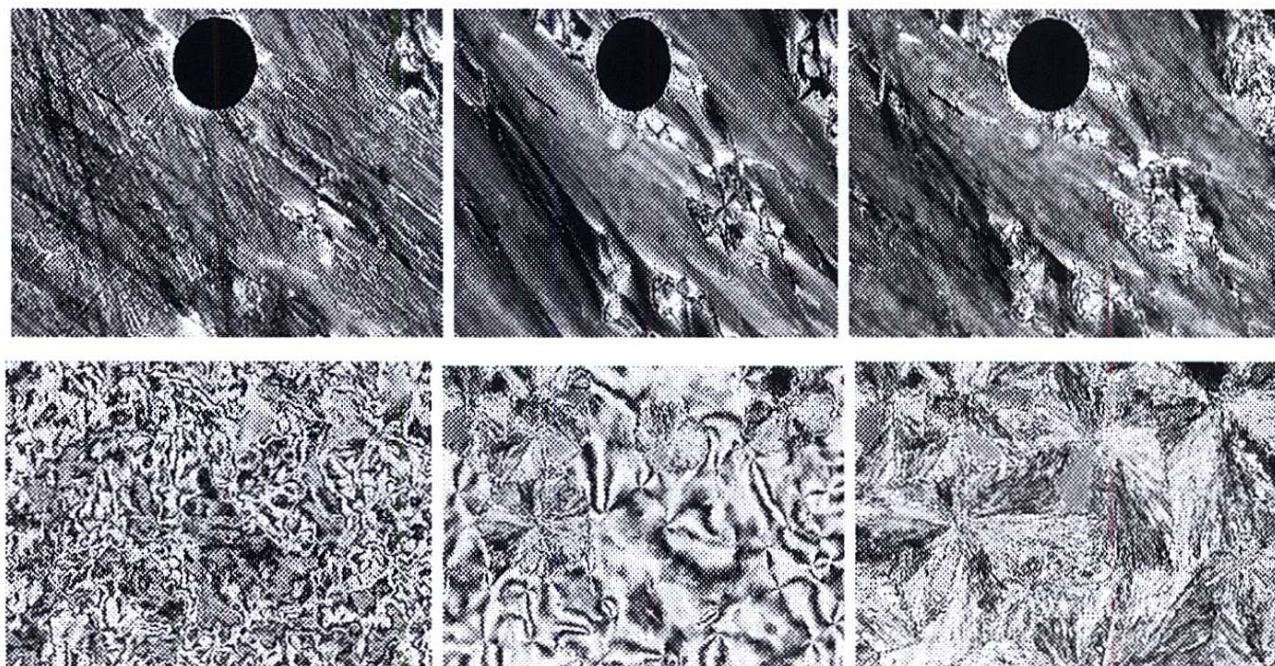


Rys. 1. Wpływ długości łańcucha alkilowego na polimorfizm mezofaz w szeregu 4-heksyloksy-benzylideno-4'-alkiloksyanilin

tycznej i SmA. W przypadku czystych szkiełek nakrywkowych uzyskujemy orientację homeotropową i brak tekstur w fazach prostopadłych (którymi są: N, SmA, SmB, B, E). Ta orientacja umożliwia z kolei łatwiejszą identyfikację fazy SmC oraz SmI dzięki utworzeniu tekstur smugowych (rys. 2d i 2e). Wpływ długości łańcucha alkilowego na rodzaj występującej mezofazy przedstawia rysunek 1. Wyraźnie widać na nim efekt parzysty-nieparzysty temperatury izotropizacji, z nietypową, bardzo niską, temperaturą w przypadku pochodnej metylowej. Jej średnia wartość wynosi około 120 °C i zmniejsza się do wartości około 110 °C dla pochodnej dodecylowej. Począwszy od pochodnej heptylowej występuje faza smektyczna C, chociaż biorąc pod uwagę nieoczekiwanie wysokie temperatury topnienia pochodnej heksylowej, pentylowej oraz butylowej możliwa jest obecność w tych pochodnych monotropowej fazy smektycznej C, nieobserwowalnej przez nas. W dwóch pochodnych o najdłuższym łańcuchu, decylowej oraz dodecylowej, występuje faza smektyczna I. Na podstawie analizy diagramów fazowych (rys. 3b i 3c) można również oczekiwać obecności fazy SmI w pochodnej nonylowej jako tzw. mezofazy wirtualnej [8]. W badanym szeregu faza smektyczna A występuje jedynie w pochodnej dodecylowej. Interesująco zachowuje się również temperatura topnienia. Jej najwyższą wartość ma pochodna o tych samych obu łańcuchach, heksylowych, będąca molekułą quasisymetryczną. Również wyższe temperatury topnienia mają pochodne: butylowa, pentyłowa, heptyłowa oraz oktyłowa.

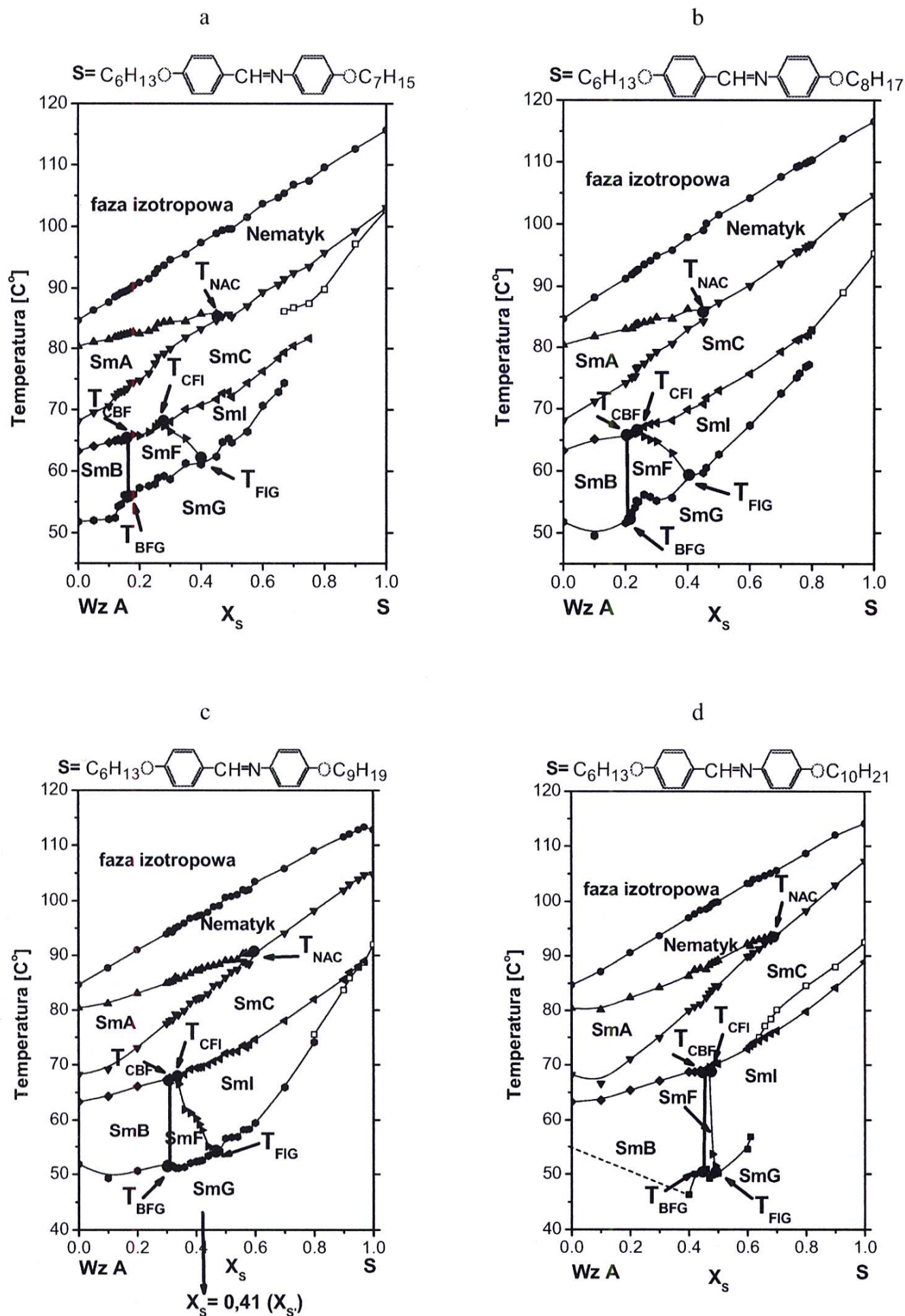
Diagramy fazowe

Celem poprawnej identyfikacji mezofaz zastosowano kryterium mieszalności Sackmanna-Demusa [9]. Rysunki 3a – 3e przedstawiają diagramy fazowe pochodnych heptylowej, oktylowej, nonylowej, decylowej oraz dodecylowej ze wzorcem faz NACBG o podobnym temperaturowo zakresie występowania mezofaz, 4-heptyloksybenzylideno-4'-pentyloaniliną (Wz A) [2]. Natomiast w celu potwierdzenia obecności fazy smektycznej I wykorzystano jako wzorca fazy smektycznej I molekułę 4-oktylo-4'-decyloksyazobenzenu (Wz B), który został szeroko opisany w naszych pracach [10, 11], jak również dodatkowo zbadany metodą rentgenograficzną w grupie Demusa [12]. Rysunki 3f i 3g dowodzą na podstawie metody Sackmanna-Demusa występowania mezofazy SmI. W pierwszych pięciu diagramach fazowych występuje dodatkowo indukowanie fazy smektycznej F. Jej obecność również została potwierdzona na rysunku 3h metodą współmieszalności z wzorcem fazy smektycznej F, za który wybraliśmy 4-nonyloksybenzylideno-4'-butyloanilinę (Wz C) [13]. Przedstawione diagramy fazowe oprócz funkcji potwierdzenia identyfikacji mezofazy zawierają również szereg innych interesujących informacji. W szczególności istotny jest wpływ długości łańcucha alkilowego na szczególne parametry występujące na diagramach fazowych. Diagram fazowy na rysunku 3a posiada

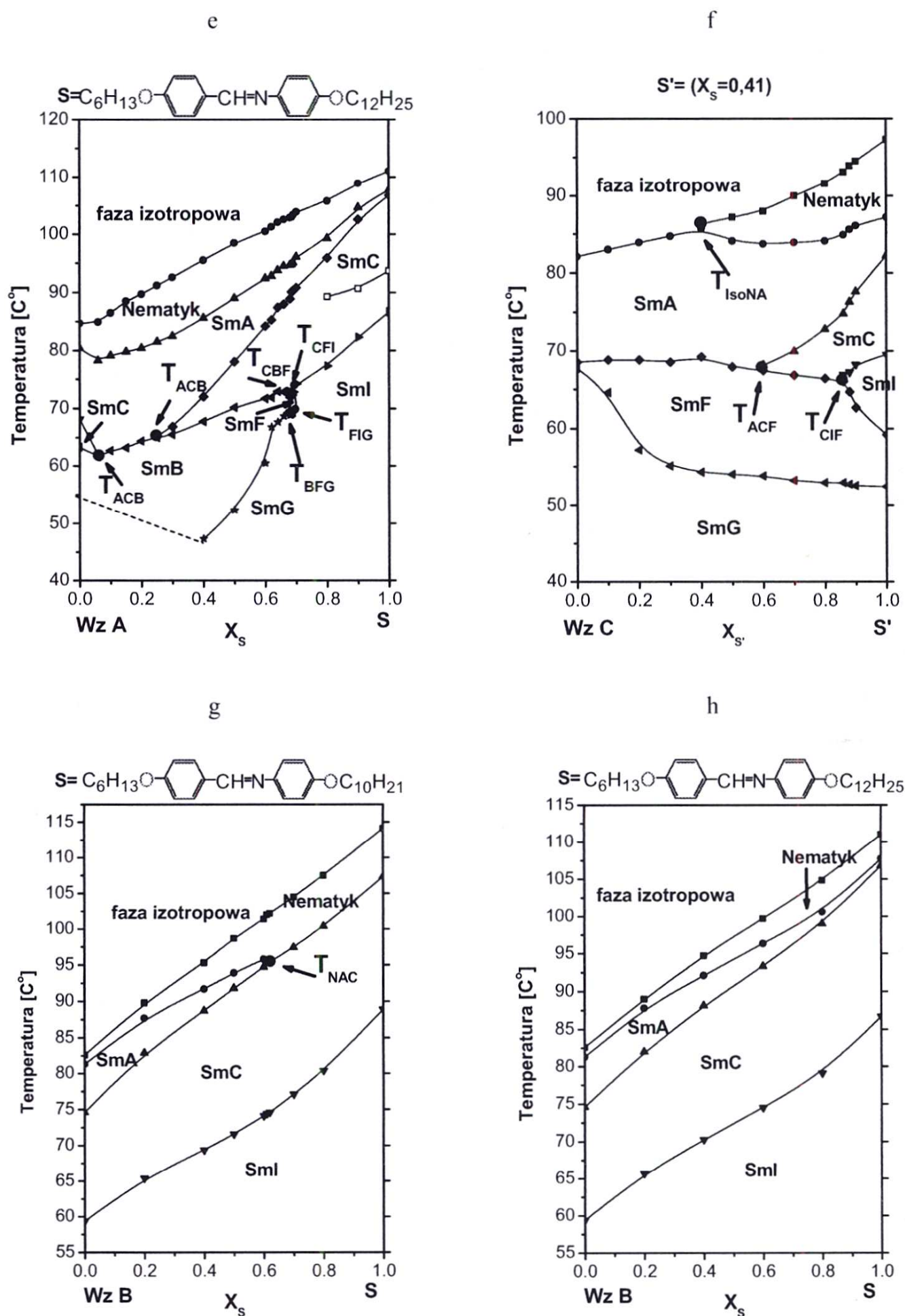


Rys. 2. Tekstury 4-heksyloksybenzylideno-4'-dodecyloksyaniliny: a) tekstura marmurkowa fazy nematycznej, b) tekstura konfokalna fazy SmA c) tekstura złamana konfokalna fazy SmC, d) tekstura smugowa fazy SmC, e), tekstura smugowa fazy SmI, f) tekstura fazy krystalicznej

aż 5 punktów potrójnych: NAC, CBF, CFI, BFG oraz FGI. Dokładnie taką samą topologię posiadają trzy następne pochodne badanego szeregu (oktylowa, nonylowa oraz decylowa). Szczególnie ważny jest punkt potrójny NAC, którego krytyczność była szeroko badana w literaturze [14, 15] jak również w naszych pracach [16]. Wyraźnie widać przesunięcie się tego punktu potrójnego wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego w kierunku wyższej wartości ułamka molowego badanej substancji, co świadczy o stabilizacji fazy A przez dłuższe łańcuchy alkiloksyłowe. W pochodnej dodecyłowej ten punkt potrójny znika, ze względu na obecność fazy smektycznej A. Charakterystyczną cechą tych diagramów fazowych jest indukowanie mezofazy smektycznej F, ograniczonej czterema punktami potrójnymi: CBF, CFI, BFG oraz FGI. Interesujące jest, że fazy smektyczne B, F oraz I tworzą wspólny obszar w pełnym zakresie stężeń, co wynika z ich wspólnej cechy, podobieństwa nieuporządkowania [17]. Przemiana od fazy prostopadłej SmB do fazy skośnej SmF nie zależy od temperatury i wynosi odpowiednio: 0.17, 0.235, 0.33, 0.47, 0.685 dla kolejnych pochodnych. Ten monotoniczny wpływ długości łańcucha alkilowego na stabilność fazy prostopadłej jest podobny jak w przypadku fazy prostopadłej SmA. Linia przemiany fazowej SmF–SmI zależy od temperatury jak również od długości łańcucha alkilowego. Ten ostatni wpływ jest jednak wolniejszy niż dla przemiany SmB–SmF, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia obszaru stabilności mezofazy SmF wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego. Można oczekiwać zaniku tej mezofazy na diagramach fazowych pochodnych o jeszcze dłuższym łańcuchu alkilowym. Inaczej wygląda diagram fazowy pochodnej dodecyłowej. Zanika tam punkt potrójny NAC ze względu na obecność fazy SmA



Rys. 3 (a-d). Diagramy fazowe odpowiednio kolejnych pochodnych 4-heksyloksybenzylideno-4'-alkiloksyanilin, gdzie: Wz A oznacza wzorec A, Wz B – wzorec B, Wz C – wzorec C, S – poszczególną pochodną 4-heksyloksybenzylideno-4'-alkiloksyaniliny, S' – skład mieszaniny BA-6-9 z wzorcem A wykorzystany do identyfikacji fazy smektycznej F



Rys. 3 (e-h). Diagramy fazowe odpowiednio kolejnych pochodnych 4-heksyloksybenzylideno-4'-alkiloksyanilin, gdzie: **Wz A** oznacza wzorec A, **Wz B** – wzorec B, **Wz C** – wzorec C, **S** – poszczególną pochodną 4-heksyloksybenzylideno-4'-alkiloksyaniliny, **S'** – skład mieszaniny BA-6-9 z wzorcem A wykorzystany do identyfikacji fazy smektycznej F

w tym związku, ale linia przemiany fazowej SmA-SmC przecina linię przemiany fazowej SmB-SmC, co powoduje wystąpienie dodatkowych dwóch punktów potrójnych: oba typu ACB. Na tym diagramie fazowym występuje aż 6 punktów potrójnych.

Literatura

1. Kelker H., Hatz R., *Handbook of liquid crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
2. Goodby J.W., Gray G.W., Leadbetter A.J., Mazid M.A., *Liquid Crystals of One- and Two-dimensional Order*, eds. W. Helfrich, G. Heppke, Springer-Verlag, 3, 1980.
3. Vill V., *Liq. Cryst.* 4.4, Fujitsu, 2004.
4. Sienkowska M., Praca magisterska, Uniwersytet Wrocławski, 1998.
5. Chytrowska J. (Godzwon J.), Praca magisterska, Uniwersytet Wrocławski, 2003.
6. Godzwon J., Sienkowska M., Galewski Z., LXVI Zjazd PTChem i SITP Chem., Lublin, 2003.
7. Galewski Z., Coles H.J., *J. Mol. Liq.*, **79**, 77 (1999).
8. Baron M., *Pure Appl. Chem.*, **73** (5), 845 (2001).
9. Sackmann H., Demus D., *Fortschr. chem. Forsch.*, **12**, 349 (1969).
10. Zienkiewicz J., Praca doktorska, Uniwersytet Wrocławski, 2000.
11. Zienkiewicz J., Galewski Z., ECLC'99, P3-064, 25 – 30.05.1999, Kreta.
12. Pelzl G., Sharma N.K., Richter L., Wiegeleben A., Schröder G., Diele S. and Demus D., *Z. Phys. Chem.*, **262**, 815 (1981).
13. Demus D., Goodby J.W., Gray G.W., Sackmann H., *Liquid Crystals of One- and Two-dimensional Order*, eds. W. Helfrich, G. Heppke, Springer-Verlag, 31, 1980.
14. Chandrasekhar S., *Handbook of liquid Crystals*, Vol. 2. Wiley-VCH, 1997.
15. DeHoff R., Biggers R., Brisbin D., Mahmood R., Gooden C., Johnson D.L., *Phys. Rev. Lett.* **47**, 9 (1981).
16. Godzwon J., Galewski Z., *Wpływ struktury na parametry punktu potrójnego NAC w mieszaninach zasad Schaffa*, Szkoła Fizykochemii Organicznej, Polanica Zdrój, 2004.
17. Adamczyk A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **249**, 75 (1994).