

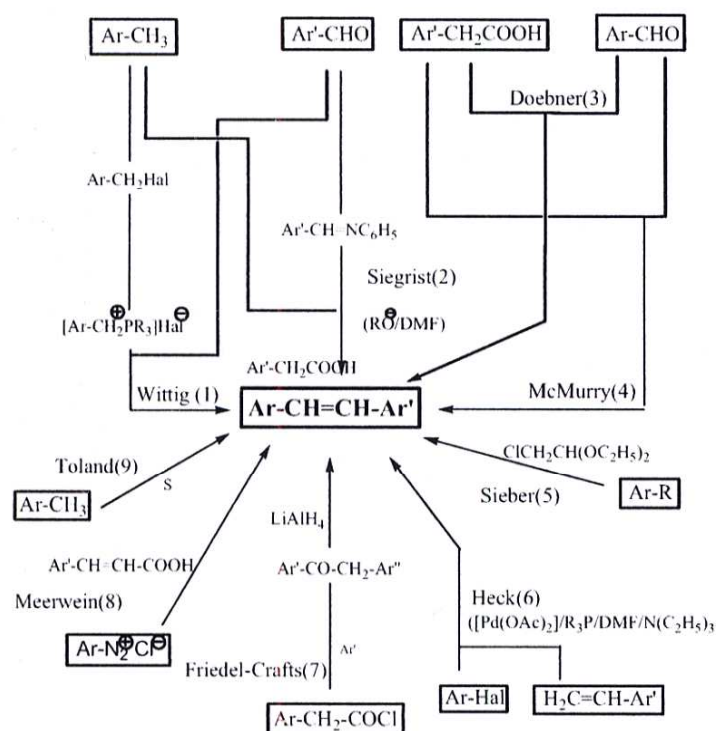
Krystian ŻYGADŁO, Joanna GODZWON i Zbigniew GALEWSKI*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Ciekłokrystaliczny polimorfizm 4-nitro-4'-alkiloksystilbenów

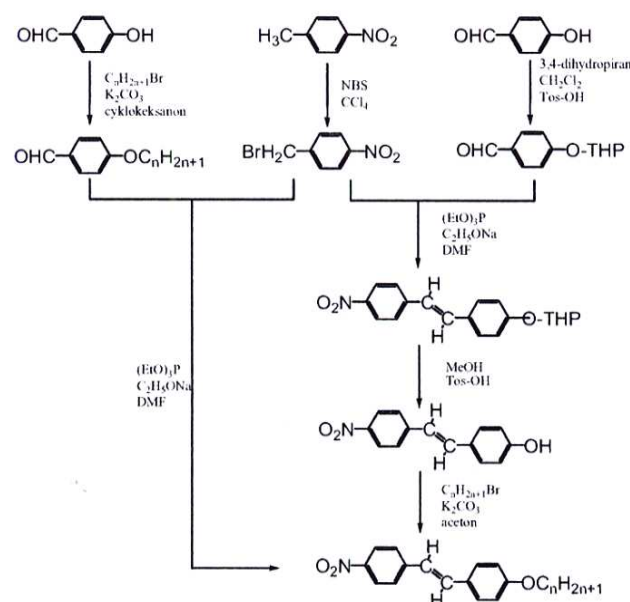
Wstęp

Pochodne stilbenów należą do intensywnie badanych substancji w fotochemii, natomiast jako fragmenty bardziej złożonych układów ciekłokrystalicznych są raczej rzadko spotykane, ze względu na ich względnie wysokie temperatury przejść fazowych [1, 2]. Poszukiwanie nowych materiałów dla

Schemat 1.



Schemat 2.



optoelektroniki czyni obecnie te substancje szczególnie interesującymi na równi z azobenzenami. Celem niniejszej pracy jest zbadanie właściwości ciekłokrystalicznych w pełnej grupie, 14 pochodnych, silnie polarnych 4-alkiloksy-4'-nitrostilbenów, z których w literaturze opisano jedynie 8 pochodnych [3]. W ni-

niejszej pracy przedyskutowano wpływ długości łańcucha alkilowego na rodzaj występujących mezofaz, jak również przedstawiono wybrane właściwości spektroskopowe tych pochodnych.

Metody syntezy stilbenów

Syntezę pochodnych stilbenów można przeprowadzić na wiele sposobów. Meier podaje 4 efektywne, najczęściej stosowane metody [2]. Schemat 1 przedstawia wszystkie opisane w literaturze metody, włącznie z tymi bardzo specyficznymi [1], w sumie 9 metod. Ogólnie można te wszystkie metody podzielić na trzy grupy: a) metody łączenia dwóch grup metylowych w pochodnych benzeny, b) łączenie grupy winylowej z podstawionym benzenem, c) metody specyficzne zastosowane do wybranego typu związku. Do metod najogólniejszych możemy zaliczyć metody: Wittiga, Siegrista, Doebnera, Friedla-Craftsa, McMurry'ego oraz Hecka. Do tego można doliczyć metody bardziej specyficzne jak: Siebera, Kona, Woodswortha-Emmonsa. Dodatkowym problemem syntezy jest stereospecyficzność, gdyż w stilbenach i ich pochodnych występuje izomeria geometryczna cis-trans, która stwarza dodatkowe problemy związane z rzeczywistą czystością badanych związków.

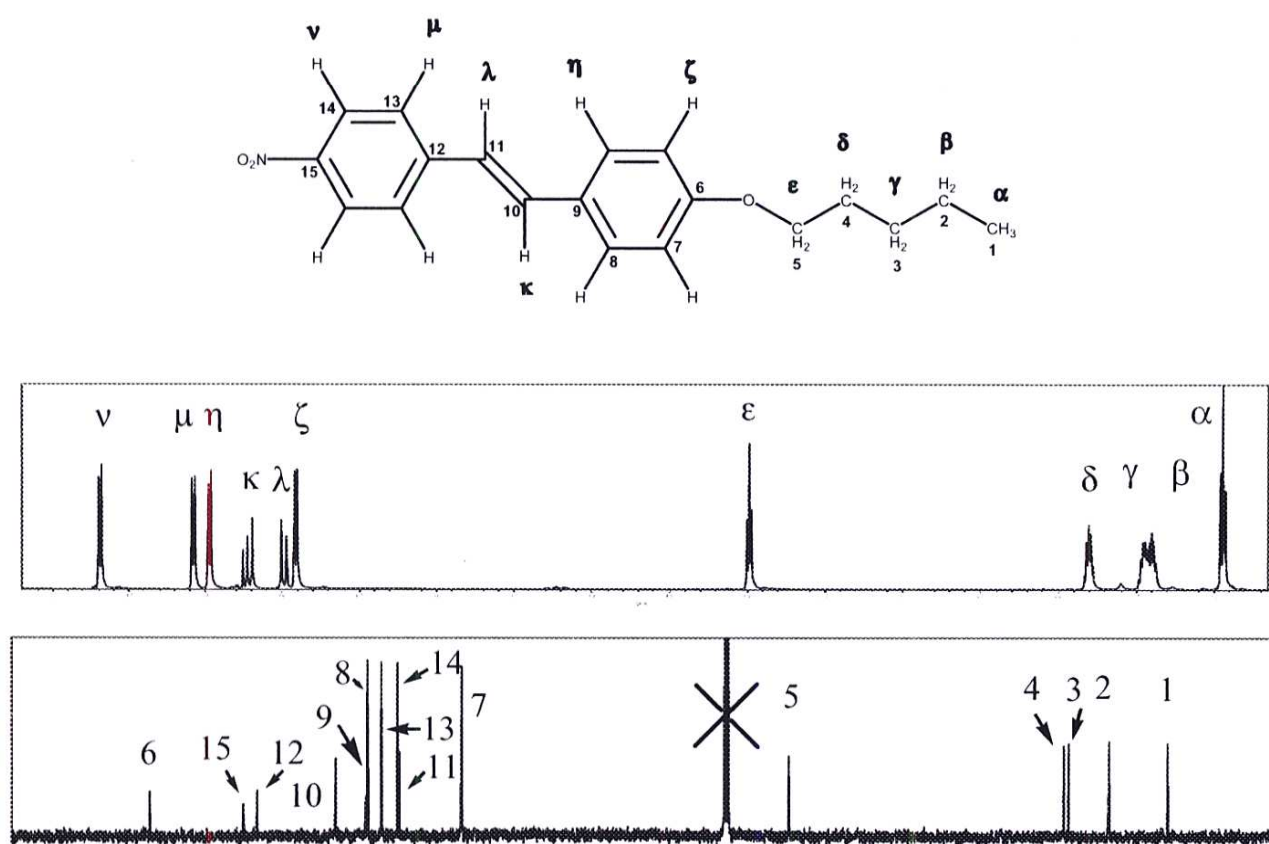
Eksperyment

Badaną grupę związków zsyntezowano wg schematu 2 metodą Hornera-Wadswortha-Emmonsa. Na schemacie tym przedstawiono 2 drogi syntezy: poprzez 4-hydroksy-4'-nitrostilben oraz poprzez 4-alkiloksybenzaldehydy. Ta pierwsza metoda okazała się lepszą ze względu na dużo czystsze produkty końcowe. Wszystkie produkty jak również większość półproduktów były oczyszczane metodą chromatografii kolumnowej, a czystość końcowych produktów potwierdzono metodą analizy elementarnej. Poprawność syntezy została również zbadana metodą spektroskopii NMR (^1H NMR, ^{13}C NMR oraz metody dwuwymiarowe). Pomiary kalorymetryczne wykonano na przyrządzie Perkin Elmer DSC7, a pomiary termo-optyczne zostały szczegółowo opisane w [4]. Do sporządzania diagramów fazowych na próbkach miligramowych użyto wagi Mettler AT20 o dokładności $2 \cdot 10^{-6}$ g.

Spektroskopia NMR

Typowe widma ^1H NMR oraz ^{13}C NMR dla molekuly 4-pentyloksy-4'-nitrostilbenu zostały zamieszczone na rysunkach 2a i 2b wraz z zaznaczeniem przypisania odpowiednich protonów i węgli, co dokładnie opisuje strukturalny wzór chemiczny poniżej. Przypisania te zostały jednoznacznie wykonane dzięki

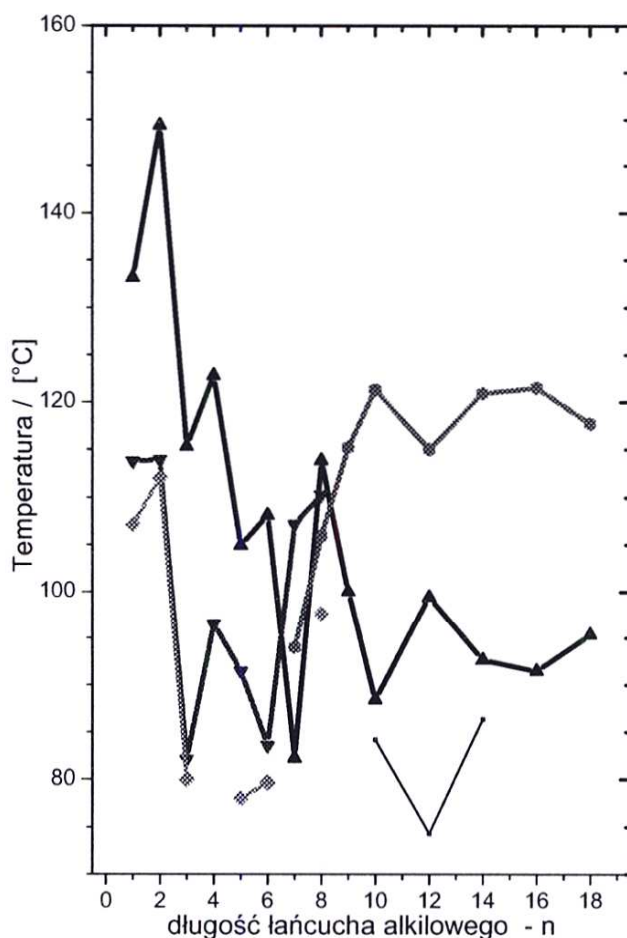
niezamieszczonym widmom dwuwymiarowym COSY(H^1, H^1), HMBC oraz HMQC.



Rys. 1. Widma H^1 NMR (a) oraz C^{13} NMR (b) 4-pentyloksy-4'-nitrostilbenu

Właściwości ciekłokrystaliczne

W badanym szeregu związków występują dwa rodzaje mezofaz, faza nematiczna i smektyczna A. Wpływ długości łańcucha alkilowego na sytuację fazową przedstawia rysunek 1. Nietypowe w tej grupie związków jest występowanie faz ciekłokrystalicznych w pochodnych o najkrótszym łańcuchu alkilowym, w tym enancjotropowej fazie nematicznej. Enancjotropowa faza nematiczna występuje jedynie w przypadku 4-heptyloksy-4'-nitrostilbenu. Dla porównania, zamiana grupy etenowej na estrową likwiduje ciekłokrystaliczność w pierwszych pięciu pochodnych [5], natomiast wprowadzenie grupy azometinowej likwiduje mezomorfizm w pierwszych sześciu pochodnych [3]. Stąd wynika, że grupa etenowa silnie sprzęga oba pierścienie benzenowe sprzyjając występowaniu mezomorfizmu. Faza smektyczna A pojawia się w pochodnej heptylowej i podobnie jest we wspomnianych nitrowych estrach oraz azometinach. Charakterystyczny jest również zanik fazy nematicznej od pochodnych nonylovych, również w podobnych grupach estrów i zasad Schifffa. Temperatura topnienia zależy bardzo regularnie od długości łańcucha alkilowego dla pierwszych sześciu pochodnych. Dla dalszych zależność jest mniej regularna. Rodzaj występującej mezofazy w sposób jednoznaczny został zidentyfikowany na podstawie obserwowanych tekstur. Ich przykłady zostały zaprezentowane na rysunku 2. Bardzo charak-

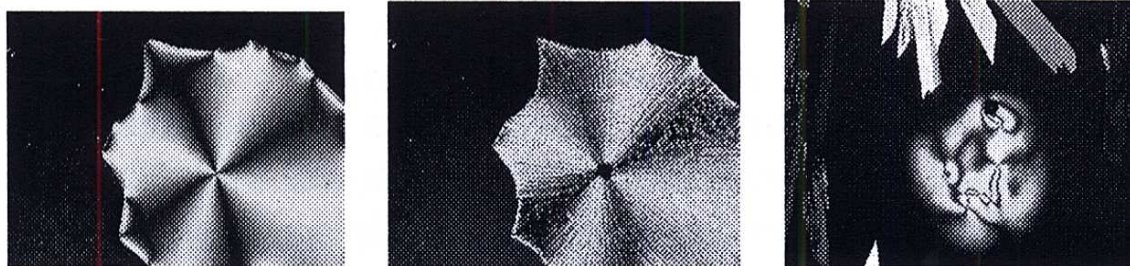


Rys. 2. Zależność temperatur przejść fazowych od długości łańcucha alkilowego w szeregu 4-nitro-4'-alkiloksystilbenów

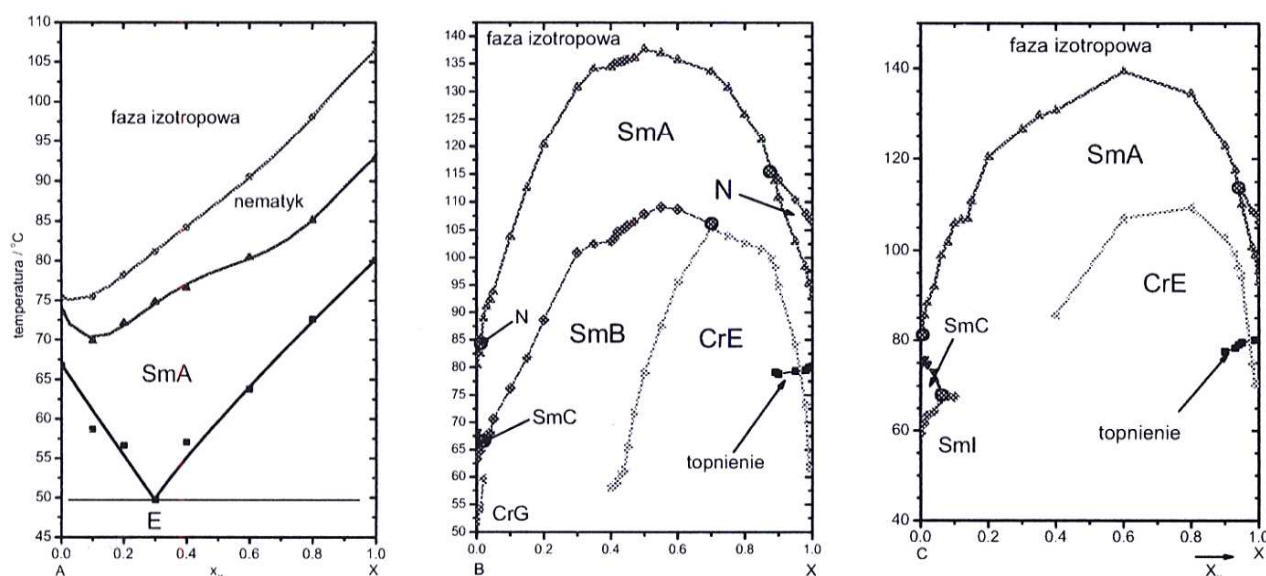
terystyczna jest w tym szeregu tendencja do homeotropowego ustawiania się molekuł na czystych szkiełkach nakrywkowych.

Diagramy fazowe

Przypisanie faz na podstawie tekstur potwierdzają również diagramy fazowe w oparciu o zasadę współmieszalności (rys. 4). Jako wzorców mezofaz użyliśmy: a) 4-nitrobenzoesu 4'-oktyloksyfenylu (N,SmA), b) 4-pentyloksybenzylideno-4'-pentyloaniliny (N,SmA,SmC, SmB), c) 4-pentylo-4'-oktyloksyazobenzenu. W pierwszym przypadku obie substancje zachowują się w sposób zgodny z opisem termodynamicznym, z potwierdzeniem występujących mezofaz. Drugi diagram fazowy jest bardziej interesujący, gdyż zachowuje się w sposób nieliniowy, tzn. niezgodny z prostym opisem termodynamicznym. Przede wszystkim następuje bardzo znaczne rozszerzenie temperaturowego zakresu występowania fazy smektycznej A oraz bardzo szybki zanik fazy nematycznej. Niezwykłą rzeczą jest indukowanie krystalicznej fazy smektycznej E już przy zawartości 0.01 ułamka molowego wzorca B. Czysta pochodna



Rys. 3. Tekstury ciekłokrystaliczne 4-oktyloksy-4'-nitrostilbenu: a) faza nematyczna (chłodzenie), b) faza smektyczna A (chłodzenie), c) krystalizacja fazy nematycznej (grzanie)



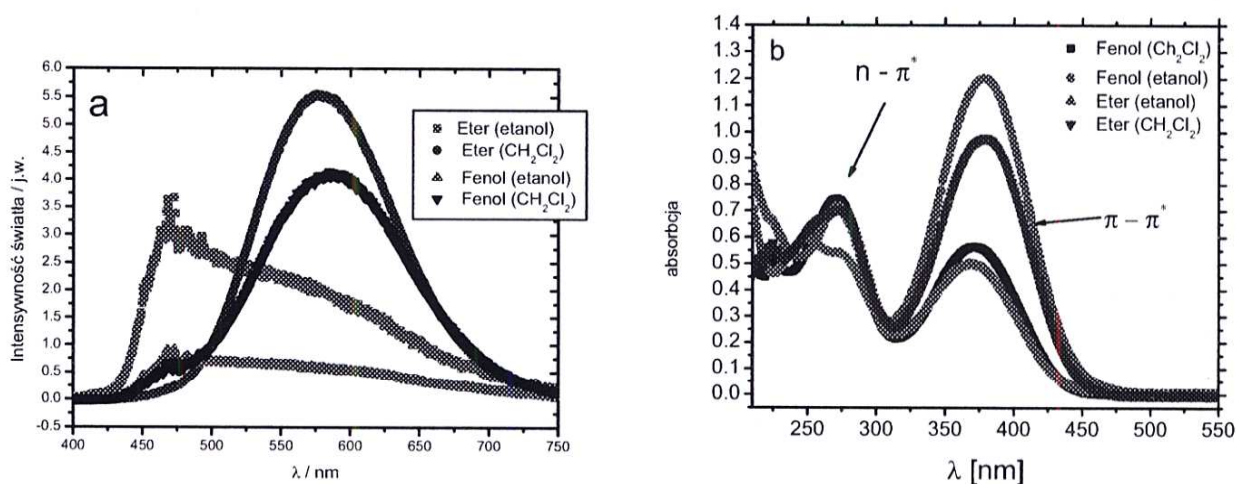
Rys. 4. Diagramy fazowe 4-oktyloksy-4'-nitrostilbenu z a) 4-nitrobenzoesanem 4-oktyloksyfenylu, b) 4-pentyloksybenzylideno-4'-pentyloaniliną, c) 4-pentylo-4'-oktyloksyazobenzenem

heptylowa nie posiadała tej mezofazy. Równie szybko jak faza nematyczna zanika faza smektyczna wzorca B. Na diagramie tym występują aż 4 punkty potrójne. Podobne zachowanie obserwujemy w mieszaninie heptylowej pochodnej z wzorcem C (pochodna azobenzenu). Również tutaj bardzo szybko zanika faza nematyczna i smektyczna C oraz prawie dokładnie tak samo indukuje się krystaliczna faza smektyczna E. Te nieliniowe zachowania w drugiej i trzeciej mieszaninie wynikają ze specyficznych oddziaływań pomiędzy składnikami mieszanin. Możemy ogólnie stwierdzić, iż sposób oddziaływania stilbenu z zasadą Schiffa jest specyficzny i podobnie jest z azozwiązkami. Natomiast brak takich oddziaływań obserwujemy w mieszaninach stilbenów z estrami benzoesowymi fenoli.

Właściwości spektroskopowe

Stilben należy do klasycznych substancji w badaniach fotochemicznych. Dlatego zostało zbadane widmio UV-Vis oraz fluorescencji pochodnej etoksyłowej.

Zostały one pokazane na rysunku 5. Na widmie UV-Vis (b) widać wyraźnie dwa pasma, które można przypisać przejściom typu (n, π^*) oraz (π, π^*). Bardzo charakterystyczne są również widma emisyjne, które należą do niezwykle silnych. Wyraźnie widać przesunięcie batochromowe, w kierunku dłuższych fal oraz fakt iż w roztworze etanolu emisja jest wyraźnie słabsza.



Rys. 5. Widma emisyjne (a) oraz absorpcyjne (b) 4-etoksy-4'-nitroazobenzenu w CH₂Cl₂ i etanolu

Literatura

1. Żygadło K., Praca licencjacka, Uniwersytet Wrocławski, 2003.
2. Meier H., *Angew. Chem.*, **31** (1992), 1399.
3. Vill V., *Liq. Cryst. 4.4 Data Base*, Fujitsu, 2003.
4. Galewski Z., Coles H.J., *J. Mol. Liq.*, **79** (1999), 77.
5. Galewski Z., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **88** (1982), 81.