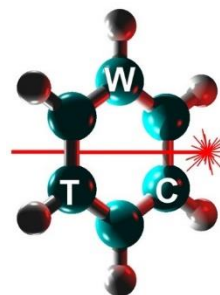


**Wojskowa Akademia Techniczna  
im. Jarosława Dąbrowskiego**

Wydział Nowych Technologii i Chemii



ROZPRAWA DOKTORSKA

Wpływ struktury związków na skrętność helisy  
ciekłokrystalicznej fazy smektycznej  $SmC_A^*$

mgr inż. Anna Drzewicz

Promotor: dr hab. inż. Marzena Tykarska, prof. WAT  
Promotor pomocniczy: dr inż. Michał Czerwiński

**WARSZAWA 2019**



*Składam serdeczne podziękowania:*

*Pani Profesor Marzenie Tykarskiej  
za umożliwienie mi rozwoju naukowego pod swoją opieką, za poświęcony czas, cierpliwość,  
cenne rady i wskazówki oraz za nieocenioną pomoc na wszystkich etapach mojej pracy;*

*dr inż. Michałowi Czerwińskiemu  
za życzliwość, pomoc w codziennej pracy laboratoryjnej oraz za dzielenie się  
wiedzą i doświadczeniem w trakcie wykonywanych badań;*

*Kierownikom zakładów i zespołów badawczych,  
szczególnie Panu Profesorowi Wiktorowi Pieckowi oraz Pani Profesor Valentinie Domenici,  
a także dr Anecie Bombalskiej oraz dr inż. Mateuszowi Szali  
za możliwość wykonania części badań pokazanych w pracy;*

*Osobom, które otrzymały związki wykorzystane przeze mnie do badań,  
bez których ta praca by nie powstała;*

*oraz Koleżankom i Kolegom z Instytutu Chemii WAT  
za wspaniałą atmosferę w pracy oraz za wsparcie w rozwiązywaniu problemów.*



*Moim Rodzicom i Kubie*



# Spis treści

Streszczenie .....	12
Abstract.....	14
I. Wstęp.....	16
I-1. Historia ciekłych kryształów .....	18
II. Część literaturowa.....	20
II-1. Fazy ciekłokrystaliczne .....	20
II-1.1. Termotropowe prętopodobne ciekłe kryształy .....	22
II-1.1.1. Faza nematyczna.....	22
II-1.1.2. Fazy smektyczne.....	23
II-1.2. Chiralne fazy ciekłokrystaliczne .....	24
II-1.2.1. Faza $SmC^*$ .....	25
II-1.2.2. Faza $SmC_A^*$ .....	27
II-1.2.3. Subfazy .....	28
II-2. Tekstury ciekłych kryształów .....	29
II-2.1. Metoda obserwacji tekstur ciekłokrystalicznych.....	29
II-3. Parametry struktury helikoidalnej .....	31
II-3.1. Skok helisy .....	31
II-3.1.1. Metody pomiaru skoku helisy.....	31
II-3.1.1.1. Metody bezpośrednie .....	31
II-3.1.1.2. Metody pośrednie.....	33
II-3.2.1. Wpływ struktury na skok helisy .....	34
II-3.2. Skrętność helisy.....	37
II-3.2.1. Metody pomiaru skrętności helisy .....	39
II-3.2.2. Inwersja skrętności helisy .....	40
II-3.2.2.1. Metody pomiaru temperatury inwersji skrętności helisy .....	41
II-3.2.2.2. Wpływ struktury na skrętność helisy .....	43
II-4. Badania ciekłych kryształów wybranymi technikami spektroskopowymi .....	45

II-4.1. Spektroskopia oscylacyjna w badaniach ciekłych kryształów .....	45
II-4.2. Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego w badaniach ciekłych kryształów .....	47
II-4.2.1. Parametr porządku uzyskany z pomiarów $^2\text{H}$ NMR.....	49
II-4.3. Podsumowanie.....	50
II-5. Zastosowania ciekłych kryształów.....	50
II-5.1. Efekt SSAFLC.....	51
III. Teza, cele i zakres pracy .....	53
III-1. Stan wiedzy.....	53
III-2. Koncepcja rozprawy doktorskiej .....	54
III-2.1. Teza pracy .....	54
III-2.2. Cele pracy .....	54
III-2.3. Plan pracy.....	55
IV. Część doświadczalna .....	56
IV-1. Materiał badawczy.....	56
IV-2. Metody badawcze .....	58
IV-2.1. Temperatuty przemian fazowych .....	58
IV-2.2. Parametry struktury helikoidalnej.....	58
IV-2.2.1. Skok helisy .....	58
IV-2.2.2. Skrętność helisy .....	59
IV-2.2.3. Temperatura inwersji skrętności helisy.....	59
IV-2.3. Spektroskopia oscylacyjna.....	60
IV-2.3.1. Widma w podczerwieni.....	60
IV-2.3.1.1. Metoda ATR .....	60
IV-2.3.1.2. Technika w roztworze .....	60
IV-2.3.1.3. Metoda cienkowarstwowa .....	60
IV-2.3.2. Widma Ramana .....	61
IV-2.4. Spektroskopia NMR .....	61



IV-2.5. Pomiary mikrokalorymetryczne.....	62
IV-2.6. Pomiary kąta pochylenia direktora .....	62
IV-2.7. Obliczenia metodami chemii kwantowej.....	62
V. Wyniki badań i ich dyskusja .....	63
V-1. Parametry struktury helikoidalnej.....	63
V-1.1. Parametry helisy związków szeregu mHF7 .....	63
V-1.2. Parametry helisy związków szeregów mHHr .....	64
V-1.3. Parametry helisy związków szeregów mHF <sub>r</sub> .....	66
V-1.4. Parametry helisy związków szeregów mX <sub>1</sub> X <sub>2</sub> 6.....	69
V-1.5. Podsumowanie .....	70
V-2. Analiza konformacyjna.....	76
V-3. Widma oscylacyjne .....	79
V-3.1. Obliczone widma w podczerwieni .....	79
V-3.1.1. Zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych .....	79
V-3.1.2. Zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych.....	81
V-3.1.3. Zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C .....	82
V-3.2. Zmierzone widma w podczerwieni .....	84
V-3.2.1. Zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych .....	85
V-3.2.1.1. Wpływ podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru.....	85
V-3.2.1.2. Wpływ długości łącznika oligometylenowego .....	86
V-3.2.1.3. Wpływ długości chiralnego łańcucha .....	89
V-3.2.1.4. Wpływ temperatury .....	91
V-3.2.2. Zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych.....	93

V-3.2.2.1. Wpływ podstawienia pierścienia fenylowego atomami fluoru.....	93
V-3.2.2.2. Wpływ długości łącznika oligometylenowego .....	94
V-3.2.2.3. Wpływ długości chiralnego łańcucha .....	95
V-3.2.2.4. Wpływ temperatury .....	96
V-3.2.3. Zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C .....	98
V-3.3. Zmierzone widma Ramana .....	100
V-3.3.1. Wpływ długości łącznika oligometylenowego.....	100
V-3.3.2. Wpływ długości chiralnego łańcucha.....	101
V-3.4. Podsumowanie .....	102
V-4. Dwuskładnikowe mieszaniny .....	104
V-4.1. Wpływ długości łącznika oligometylenowego .....	104
V-4.1.1. Mieszaniny związków mHH5 .....	105
V-4.1.2. Mieszaniny związków 3HFr+5HFr .....	109
V-4.1.3. Mieszaniny związków 3HFr+7HFr .....	112
V-4.1.4. Mieszaniny związków 5HFr+7HFr .....	116
V-4.2. Wpływ podstawienia pierścienia fenylowego.....	118
V-4.3. Podsumowanie .....	121
V-5. Pomiary mikrokalorymetryczne .....	123
V-6. Widma NMR.....	128
V-6.1. Analiza widm $^1\text{H}$ oraz $^{13}\text{C}$ NMR związku 5HF7 .....	128
V-6.2. Analiza widm $^1\text{H}$ NMR związków mHF7 .....	132
V-6.3. Analiza widm $^{13}\text{C}$ NMR związków mHF7 .....	134
V-6.4. Analiza widm $^2\text{H}$ NMR związku 7HF8 .....	139
V-6.5. Podsumowanie .....	141
VI. Podsumowanie i wnioski końcowe .....	143
VII. Załączniki .....	149
VII-1. Wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń .....	149

VII-2. Spis rysunków .....	151
VII-3. Spis tabel .....	159
VII-4. Osiągnięcia naukowe.....	160
VIII. Bibliografia .....	163
Dodatek A – temperatury przemian fazowych .....	169
Dodatek B – parametry struktury helikoidalnej.....	172

# Streszczenie

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było określenie wpływu wybranych elementów struktury cząsteczek na skrętność helisy związków ciekłokrystalicznych w fazie  $SmC_A^*$ .

Praca składa się z trzech głównych części: literaturowej (rozdział II), w której opisano aktualny stan wiedzy dotyczący podejmowanego zagadnienia, doświadczalnej (rozdział IV) zawierającej opis materiału badawczego oraz charakterystykę metodyki badawczej, a także części poświęconej wynikom badań i ich dyskusji (rozdział V). Część literaturowa poprzedzona jest wstępem zawierającym motywację podjętych badań oraz krótki rys historyczny dotyczący ciekłych kryształów (rozdział I).

W rozdziale II-1 zawarty jest opis faz ciekłokrystalicznych ze szczególnym uwzględnieniem chiralnych ciekłokrystalicznych faz smektycznych. W rozdziale II-2 przedstawiono tekstury ciekłokrystaliczne oraz metodę ich obserwacji. W rozdziale II-3 zaprezentowano charakterystykę parametrów struktury helikoidalnej (skok i skrętność helisy), metody ich pomiaru oraz wpływ struktury cząsteczek bądź temperatury na te parametry. Opisano również zjawisko inwersji skrętności helisy oraz podano przykłady związków wykazujących to zjawisko. Przedstawiono także metody wyznaczania temperatury inwersji skrętności helisy. W rozdziale II-4 w zwięzły sposób zaprezentowano dotychczasowy stan wiedzy dotyczący wykorzystania technik spektroskopowych w badaniach ciekłych kryształów. Skupiono się przede wszystkim na spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii Ramana oraz spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego, gdyż tymi technikami posługiwano się w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej. W rozdziale II-5 opisano możliwość zastosowania ciekłych kryształów z fazą  $SmC_A^*$  w efekcie stabilizowanego powierzchniowo antyferroelektrycznego ciekłego kryształu (SSAFLC).

Po części literaturowej przedstawiono tezę, cele oraz plan pracy (rozdział III).

W rozdziale IV-1 przedstawiono charakterystykę związków ciekłokrystalicznych stanowiących materiał badawczy (wzór ogólny oraz temperatury przemian fazowych). W rozdziale IV-2 zawarto opis stosowanych metod pomiarowych: metodę termomikroskopową służącą do wyznaczenia temperatur przemian fazowych, metodę opartą na zjawisku selektywnego odbicia światła od homeotropowo uporządkowanej próbki ciekłokrystalicznej w geometrii półswobodnej błonki służącą do wyznaczenia skoku helisy, metodę polarymetryczną służącą do wyznaczenia skrętności helisy, metody służące do wyznaczenia temperatur inwersji skrętności helisy, spektroskopię w podczerwieni, spektroskopię Ramana,

spektroskopię jądrowego rezonansu magnetycznego, różnicową mikrokalorymetrię skaningową, metodę optyczną do pomiarów kąta pochylenia direktora oraz metody obliczeniowe.

W rozdziale V-1 pokazano wyniki pomiarów parametrów struktury helikoidalnej badanych związków ciekłokrystalicznych w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i/lub  $\text{SmC}^*$ . Przeanalizowano wpływ wybranych elementów struktury cząsteczek na skok oraz skrętność helisy. Sklasyfikowano badane związki wg typu zależności skoku helisy od temperatury oraz rodzaju skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i na tej podstawie wybrano związki do dalszych badań. W rozdziale V-2 przeanalizowano zależności energii potencjalnej w funkcji zmiany wartości odpowiedniego kąta dwuściennego dla poszczególnych fragmentów struktury cząsteczek wybranych związków ciekłokrystalicznych. W rozdziale V-3 przedstawiono fragmenty obliczonych oraz zmierzonych widm w podczerwieni, a także fragmenty zmierzonych widm Ramana dla wybranych związków ciekłokrystalicznych. Skorelowano zmiany obserwowane na widmach ze zmianami struktury cząsteczek oraz ze zmianami skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ . W rozdziale V-4 zaprezentowano wyniki pomiarów temperatur przemian fazowych, parametrów struktury helikoidalnej oraz fragmenty zmierzonych widm IR dla dwuskładnikowych mieszanin. Sprawdzono, w jaki sposób poszczególne elementy struktury cząsteczek związków wyjściowych, a także ich skrętność helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$  wpływają na zmiany parametrów struktury helikoidalnej w fazie  $\text{SmC}_A^*$  oraz na charakter wybranych fragmentów widm w podczerwieni w otrzymanych mieszaninach. W rozdziale V-5 opisano wyniki pomiarów mikrokalorymetrycznych wybranych związków ciekłokrystalicznych oraz przygotowanych na ich bazie dwuskładnikowych mieszanin. W zależności od składu mieszaniny przeanalizowano zmiany molowej entalpii przemiany  $\text{SmC}^*$ - $\text{SmC}_A^*$  oraz zmiany molowego ciepła właściwego mieszania pod stałym ciśnieniem w fazie  $\text{SmC}_A^*$ . W rozdziale V-6 zawarto analizę zmierzonych widm NMR wybranych związków ciekłokrystalicznych. Zbadano, w jaki sposób sygnały pochodzące od odpowiednich fragmentów struktury cząsteczek zmieniają swoje położenie, co pozwoliło określić, na których elementach strukturalnych zmiany konformacji są istotne dla zmian skrętności helisy.

Pod koniec każdego podrozdziału dotyczącego uzyskanych wyników badań umieszczono cząstkowe podsumowanie. Natomiast całą część doświadczalną podsumowano w rozdziale VI. W rozdziale VII zamieszczono załączniki, wśród których znajdują się: wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń, spis rysunków oraz tabel, a także opis dotychczasowych osiągnięć naukowych Autorki. Bibliografia, licząca 200 pozycji, została zawarta w rozdziale VIII.

# Abstract

The presented doctoral dissertation is devoted to the influence of selected molecular structure fragments on the helix handedness of the liquid crystal compounds in the  $\text{SmC}_A^*$  phase.

The work consists of three main parts: the literature section (chapter II), which describes the current state of knowledge regarding the subject matter, the experimental part (chapter IV) containing a description of the research material and the characteristics of the research methodology, as well as a section devoted to the results of research and discussion (chapter V). The literature section is preceded by a preface containing the motivation of the research and a brief historical outline about liquid crystals (chapter I).

In the chapter II-1 a description of liquid crystalline phases, especially of chiral smectic liquid crystal phases, is presented. In the chapter II-2 liquid crystal textures and the method of their observation are shown. In the chapter II-3 the characteristics of helical structure parameters (the helical pitch and the helix twist sense), the methods of their measurement and the influence of molecular structure or temperature on these parameters are described. The phenomenon of inversion of helix handedness is depicted and examples of compounds showing this phenomenon are given. The methods of determining the temperature of the inversion phenomenon are also presented. In the chapter II-4 the current state of knowledge regarding the use of spectroscopic techniques in the study of liquid crystals is described. This part is focused on infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy, as these techniques were used during the research. The chapter II-5 describes the possibility of using liquid crystals forming the  $\text{SmC}_A^*$  phase in the effect of the surface stabilized antiferroelectric liquid crystal (SSAFLC).

After the literature section, the thesis, aims and work plan are presented (chapter III).

In the chapter IV-1 the characteristics of the research material (general formula and temperatures of phase transitions) are denoted. In the chapter IV-2 the measurement methods are described: the thermomicroscopic method used to determine phase transition temperatures, the method based on the selective light reflection phenomenon from a homeotropically ordered liquid crystal sample in semi-free film geometry to determine the helical pitch, the polarimetric method to determine the helix twist sense, methods to determine the temperature of the inversion phenomenon, the infrared spectroscopy, the Raman spectroscopy, the nuclear magnetic resonance spectroscopy, the differential scanning microcalorimetry, the optical method to define the tilt angle and calculation methods.

In the chapter V-1 the results of measurements of the helical structure parameters of the tested liquid crystal compounds in the  $\text{SmC}_A^*$  and/or  $\text{SmC}^*$  phase are shown. The influence of selected molecular structure fragments on the helical pitch and the helix handedness are analysed. The examined compounds have been classified according to the type of dependence of the helical pitch on the temperature and type of helical twist sense in the  $\text{SmC}_A^*$  phase, and on this basis the compounds for further investigations have been selected. In the chapter V-2 the dependence of potential energy as a function of changing the value of the respective dihedral angle for individual molecular structure fragments of selected liquid crystal compounds have been studied. In the chapter V-3 fragments of calculated and measured infrared spectra as well as fragments of measured Raman spectra for selected liquid crystal compounds are presented. The changes observed in the spectra have been correlated with changes in the structural parameters of the molecules and the changes in the helical handedness in the  $\text{SmC}_A^*$  phase. In the chapter V-4 the results of measurements of temperatures of phase transitions, parameters of helical structure and fragments of measured IR spectra for bicomponent mixtures are mentioned. It has been tested how individual fragments of the structure of the molecules, as well as their helical twist sense in the  $\text{SmC}_A^*$  phase, affect the changes in the parameters of the helical structure in the  $\text{SmC}_A^*$  phase and the character of selected fragments of infrared spectra in the obtained mixtures. In the chapter V-5 the results of microcalorimetric measurements of selected liquid crystal compounds and bicomponent mixtures prepared on their basis have been showed. Depending on the composition of the mixture, the changes in the molar enthalpy of  $\text{SmC}^*$ - $\text{SmC}_A^*$  phase transition and changes in the molar heat mixing under constant pressure in the  $\text{SmC}_A^*$  phase have been examined. In the chapter V-6 the analysis of the measured NMR spectra of selected liquid crystal compounds is noticed. It has been investigated how the signals coming from the respective parts of the molecular structure change their location, which allowed to determine on which structural fragments the conformational changes are significant for changes in the helical twist sense.

The last components of the dissertation are the discussion of experimental results (chapter VI), attachments (a list of the most important symbols and markings, a list of drawings and tables, as well as a description of the author's previous scientific achievements; chapter VII) and references (200 items; chapter VIII).

# I. Wstęp

Od zarania dziejów obserwujemy otaczający nas świat i czerpiemy z niego inspiracje. Jedynym ograniczeniem w procesie twórczym jest nasza wyobraźnia. Natura potrafi znakomicie organizować materię w spójne struktury, a my możemy kopiować, plagiatować i ulepszać te rozwiązania (bez strachu o prawa autorskie), np. podczas otrzymywania nowych związków chemicznych. Poetycko można powiedzieć, iż związki chemiczne są jak gwiazdy na niebie i nie sposób je policzyć, aczkolwiek według CAS (ang. *Chemical Abstracts Service*) od początku XIX wieku odkryto bądź otrzymano ok. 150 milionów substancji organicznych i nieorganicznych. W tym imponującym zbiorze znaleźć można także związki ciekłokrystaliczne, będące przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej.

Ciekłe kryształy najczęściej kojarzą się przede wszystkim z wyświetlaczami ciekłokrystalicznymi. Jednakże materiały te mają znacznie szersze spektrum zastosowań, np. znajdują się w elementach optycznych wykorzystywanych do sterowania wiązką promieniowania elektromagnetycznego z różnych zakresów promieniowania (widzialne, nadfiolet, podczerwień, GHz i THz). Odpowiednio zorientowana warstwa ciekłego kryształu może pod wpływem zewnętrznego czynnika, którym jest najczęściej pole elektryczne, zmieniać fazę i amplitudę światła, dlatego jest wykorzystywana m. in. do sterowania wiązką światła w sterownikach, soczewkach czy filtrach optycznych. Warto wspomnieć również o możliwości zastosowania ciekłych kryształów do produkcji modulatorów długości fali lasera [1]. Materiały ciekłokrystaliczne mogą być również wykorzystywane w wysoko wrażliwych termometrach bezręciowych, w dodatkach do farb i emulsji służących do przyciemniania szyb samochodowych czy w medycynie do produkcji folii termograficznych. Kolejnym obszarem, w którym ciekłe kryształy znalazły zastosowanie, jest badanie zjawisk cieplnych w inżynierii materiałowej. Natomiast w analizie chemicznej ciekłe kryształy wykorzystuje się do selektywnego rozdzielania mieszanin analitów za pomocą uporządkowanych warstw ciekłokrystalicznych [2], czy w optycznych sensorach gazów takich jak CO<sub>2</sub> bądź O<sub>2</sub> [3]. Ciekłe kryształy zdyspergowane w polimerach znajdują zastosowanie, np. w elektronice organicznej [4], przy organizacji nanocząstek i koloidów ciekłokrystalicznych [5], jak również w czujnikach chemicznych i biologicznych [6]. Wymienione przykłady pokazują, iż technologia ciekłych kryształów ma ogromny wpływ na różne dziedziny nauki i techniki.

Znaczną część związków ciekłokrystalicznych stanowią związki chiralne. Obecność przynajmniej jednego centrum chiralnego może skutkować wytworzeniem makroskopowej struktury helikoidalnej, opisywanej przez skok i skrętność helisy. Struktury te mogą być



prawoskrętne lub lewoskrętne. Związki wchodzące w skład mieszanin użytkowych powinny mieć tę samą lub przeciwną skrętność, w zależności od wymagań technologicznych urządzenia. Dlatego komponowanie takiej mieszaniny powinno być świadome i istotna przy tym jest wiedza o kierunku skręcenia helisy.

Wiadomo, iż za rodzaj skrętności helisy danego związku ciekłokrystalicznego odpowiada typ konfiguracji absolutnej chiralnego atomu węgla oraz jego odległość od sztywnego rdzenia. Jednakże znane są związki o jednakowej budowie centrum chiralnego, a różniące się innym fragmentem struktury, np. długością niechiralnego łańcucha, które charakteryzują się odmiennym typem skrętności helisy przy przejściu między fazami ciekłokrystalicznymi bądź w obrębie pojedynczej fazy. Zwłaszcza to ostatnie zjawisko (inwersja skrętności helisy pod wpływem temperatury) jest interesujące, ponieważ nie zostało dotychczas całkowicie wyjaśnione. Najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem jest zmiana stężenia konformerów, promujących przeciwną skrętność helisy, pod wpływem temperatury. Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest potwierdzenie tego założenia.

Przedmiotem badań podjętych w rozprawie są związki ciekłokrystaliczne otrzymane w Instytucie Chemii WAT. Pierwszym krokiem w realizacji postawionego celu było wykonanie pomiarów parametrów struktury helikoidalnej związków ciekłokrystalicznych tworzących fazę  $SmC_A^*$ . Pomiarzy te pozwoliły wytypować szereg związków charakteryzujących się odmiennym typem skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ : strukturą prawoskrętną, lewoskrętną bądź obiema tymi zależnościami, którym jednocześnie towarzyszy zjawisko inwersji skrętności helisy. Dodatkowo, związki różniły się wybranymi parametrami strukturalnymi, takimi jak długość łącznika oligometylenowego, długość łańcucha chiralnego czy podstawienie pierścienia fenyłowego atomami fluoru, dzięki czemu możliwe było przeanalizowanie nie tylko wpływu rodzaju skrętności helisy, ale także wpływu struktury wybranych chiralnych związków na charakter widm w podczerwieni oraz widm Ramana pod kątem potwierdzenia obecności różnych konformerów promujących przeciwną skrętność helisy. Analizie poddano zarówno widma oscylacyjne obliczone za pomocą metod chemii kwantowej, jak i widma zarejestrowane różnymi technikami, także w funkcji temperatury. Najbardziej wrażliwe na zmiany strukturalne było położenie pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych, ale również położenie pasm pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych i od asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O-C grupy estrowej. Zaobserwowano, iż charakter pasm oscylacyjnych jest podobny dla związków o tej samej skrętności helisy, co świadczy o obecności tylko jednego rodzaju konformerów. Zatem wyniki uzyskane dzięki analizie widm IR i Ramana wykazały obecność różnych konformerów promujących przeciwną

skrętność helisy w badanych związkach. Uzyskawszy potwierdzenie postawionego założenia należało ustalić, które fragmenty struktury cząsteczek są odpowiedzialne za zmiany konformacji istotne dla zmian skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ . W tym celu przeprowadzono analizę widm NMR. Okazało się, iż za zmiany konformacji w największym stopniu odpowiedzialne są: sztywny rdzeń (przede wszystkim grupa karbonylowa w sztywnym rdzeniu) oraz łańcuch oligometylenowy, natomiast mniejsze znaczenie mają: grupa karbonylowa przy centrum chiralnym, a także samo centrum chiralne.

Do elementów nowości naukowej prezentowanej rozprawy doktorskiej należą:

1. Potwierdzenie metodami spektroskopowymi (IR, Raman, NMR), że za zmianę skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  odpowiada zmiana stężenia populacji konformerów promujących przeciwne skrętności makroskopowej helisy w funkcji temperatury.
2. Ustalenie, że w mieszaninach, w których występuje zjawisko inwersji skrętności helisy, temperatura inwersji zmienia się liniowo ze stężeniem składników.
3. Określenie, które parametry strukturalne związków chiralnych mają wpływ na rodzaj skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ .

## I-1. Historia ciekłych kryształów

W nauce piękne jest to, iż wciąż odkrywane są nowe rzeczy bądź udoskonalane te istniejące. Naukowiec winien śledzić literaturę, aby być na bieżąco i orientować się, co dzieje się w interesującej go tematyce. Ale nie należy przy tym zapominać o osobach będących prekursorami w danej dziedzinie. Dlatego też w niniejszej rozprawie doktorskiej zawarto rozdział dotyczący historii ciekłych kryształów, w której można wyróżnić trzy istotne okresy: przed 1929 rokiem, między 1929 a 1958 rokiem oraz od 1958 roku do czasów obecnych [7,8].

Historia ciekłych kryształów zaczyna się od ich odkrycia przez austriackiego chemika Reinitzera [9]. W 1888 roku przeprowadzał on eksperymenty związane z topnieniem benzoesanu cholesterylu. Podczas badań zaobserwował, że związek w jednej temperaturze przechodził z ciała stałego do mętnej cieczy, która w wyniku dalszego ogrzewania stała się klarowna. W tamtych czasach Reinitzer sądził, że efekt ten mógł mieć związek z czystością badanego materiału. Dziś wiemy, iż obserwacje poczynione przez naukowca są charakterystyczne dla ciekłych kryształów. Lehman, niemiecki fizyk i ekspert w optyce kryształów, przebadał związek otrzymany od Reinitzera i jako pierwszy opisał stan mętnej cieczy zaobserwowany przez Reinitzera jako nowy stan materii, nazywając go „ciekłym kryształem” [10].

Do początku lat 50. XX wieku zainteresowanie ciekłymi kryształami było niewielkie, utrzymywało się raczej na poziomie akademickim. Jedną z ważniejszych postaci w tym czasie był Vorländer, który jako pierwszy wziął pod uwagę zależność między strukturą cząsteczek a tworzeniem faz ciekłokrystalicznych; odkrył m.in., że ciekłokrystaliczność dotyczy przede wszystkim cząsteczek o prętopodobnym kształcie [11]. Do istotnych osiągnięć na polu ciekłych kryształów poczynionych w omawianym okresie należą: badania wpływu zewnętrznego pola elektrycznego i magnetycznego na ciekłe kryształy, pomiary anizotropii fizycznych właściwości uporządkowanych ciekłych kryształów, synteza nowych materiałów ciekłokrystalicznych i skorelowanie ich właściwości ze strukturą cząsteczek oraz opracowanie teorii stanu ciekłokrystalicznego.

Okres od 1960 roku do czasów obecnych to lata gwałtownego zainteresowania ciekłymi kryształami i otwarcie się na możliwości aplikacyjne tych materiałów. Na początku tego okresu pojawiła się teoria Maiera i Saupe dotycząca fazy nematycznej, skupiająca uwagę na siłach dyspersyjnych Londona jako czynnika oddziaływań przyciągających między cząsteczkami oraz na parametrze porządku [12]. Następnie poszerzono wiedzę na temat struktury faz ciekłokrystalicznych, zwłaszcza faz smektycznych, ale również bardziej egzotycznych faz (jak fazy re-entrant czy faza niebieska). Kelker otrzymał związek MBBA (4-metoksybenzylideno-4'-butyloanilina), który posiadał fazę nematyczną w temperaturze pokojowej [13], a Gray chemicznie stabilne cyjanobifenyle o niskich temperaturach topnienia [14]. Dzięki tym odkryciom powstała baza materiałów ciekłokrystalicznych do zastosowań w wyświetlaczach. W kolejnych latach Clark i Lagerwall pracowali nad powierzchniowo stabilizowanymi ferroelektrycznymi ciekłymi kryształami FLC [15]. Odkryto również fazę antyferroelektryczną [16]. Kiedy już wyświetlacze ciekłokrystaliczne stały się wszechobecne w naszym życiu, de Gennes w 1991 roku otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki za „odkrycie, że metody służące do badania zjawisk uporządkowania w prostych systemach mogą być uogólnione dla bardziej złożonych układów, jak ciekłe kryształy czy polimery” [17].

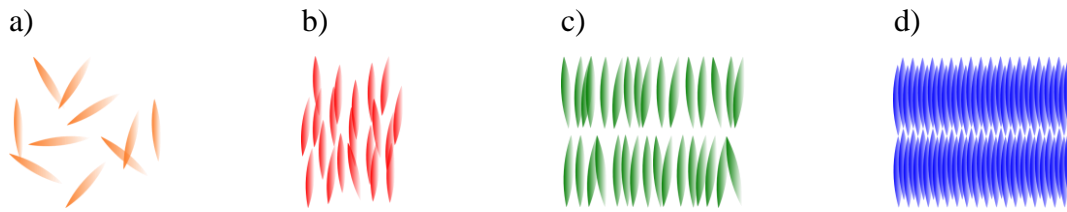
Podsumowując, w czasach Reinitzera i Lehmana naukowcy znali jedynie trzy podstawowe stany skupienia materii. Obecnie, dzięki ich obserwacjom, a także dzięki pracy ich następców znamy wiele substancji tworzących mezofazy oraz mających unikalne i fascynujące mezomorficzne właściwości.

## II. Część literaturowa

Część literaturowa została podzielona na pięć części. Pierwsza część zawiera opis faz ciekłokrystalicznych, gdzie specjalną uwagę poświęcono chiralnym ciekłokrystalicznym fazom smektycznym. W drugiej części przedstawiono tekstury ciekłokrystaliczne oraz metody ich obserwacji. W kolejnej części zaprezentowano charakterystykę parametrów struktury helikoidalnej (skok i skrętność helisy), metody ich pomiaru, a także wpływ struktury oraz temperatury na te parametry. W tej części opisano również, na czym polega zjawisko inwersji skrętności helisy oraz przedstawiono przykłady związków wykazujących to zjawisko. W czwartej części w zwięzły sposób przedstawiono dotychczasowy stan wiedzy na temat wykorzystania technik spektroskopowych (IR, Raman oraz NMR) w badaniach ciekłych kryształów. Ostatnia część to opis zastosowań materiałów ciekłokrystalicznych, gdzie skupiono się głównie na efekcie SSAFLC, w którym wykorzystywana jest faza  $SmC_A^*$  będąca przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej.

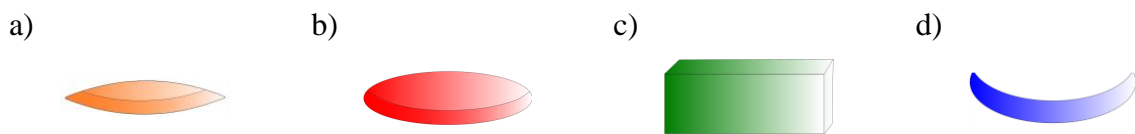
### II-1. Fazy ciekłokrystaliczne

Cząsteczki znajdujące się w stanie gazowym mają swobodę translacji we wszystkich kierunkach oraz rotacji względem dowolnej osi. W stanie ciekłym cząsteczki również mogą ulegać rotacji, zaś o możliwościach translacji decyduje wielkość oddziaływań międzycząsteczkowych. Natomiast w stanie stałym cząsteczki mają ograniczoną swobodę rotacji i translacji. Jednakże wyróżnić można pewien rodzaj cząsteczek, charakteryzujących się silnie anizotropowym kształtem, które posiadają dodatkową, termodynamicznie stabilną fazę pomiędzy izotropową fazą ciekłą a anizotropową fazą stałą, zwaną fazą ciekłokrystaliczną (in. fazą mezomorficzną, mezofazą lub cieczą anizotropową) [18]. Według de Gennesa i Prosta [17] faza ta jest fazą pośrednią pomiędzy stanem stałym a ciekłym, gdyż łączy w sobie cechy charakterystyczne dla obu tych stanów – anizotropię właściwości optycznych, elektrycznych czy magnetycznych oraz okresowe rozmieszczenie cząsteczek w jednym lub większej liczbie kierunków przestrzennych (jak ciała stałe) oraz płynność czy lepkość (jak ciecze) [19]. W stanie ciekłokrystalicznym cząsteczki mogą wykonywać ruchy translacyjne oraz rotacyjne względem długiej osi, natomiast rotacja względem krótkiej osi jest ograniczona. Na Rys. 1 przedstawiono schemat uporządkowania cząsteczek w cieczy, ciekłym kryształcie oraz w ciele stałym.



Rys. 1. Schematyczne ułożenie cząsteczek w stanie: a) ciekłym, b,c) ciekłokrystalicznym, d) stałym.

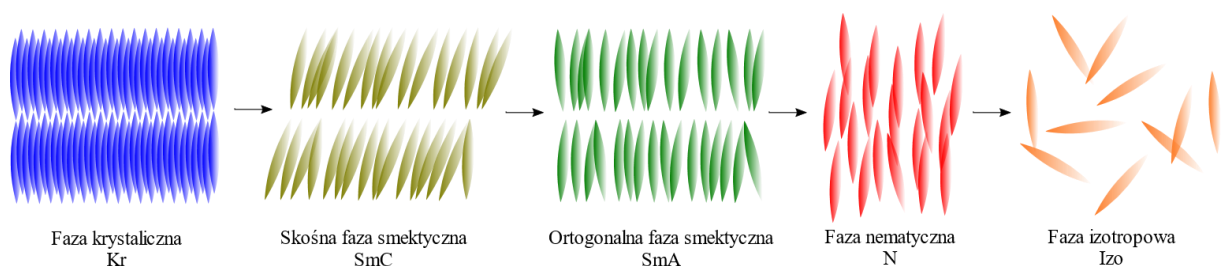
Fazę ciekłokrystaliczną tworzą substancje zwane ciekłymi kryształami. Jak już wcześniej wspomniano, powinny one charakteryzować się anizotropowym kształtem. Cząsteczki mogą być prętopodobne (o znacznym stosunku długości do szerokości), dyskopodobne (o dużym stosunku średnicy do grubości), deskopodobne (w kształcie równoległoboku) czy bananowe (z dwiema osiami symetrii [20,21]), Rys. 2.



Rys. 2. Kształty cząsteczek tworzących fazy ciekłokrystaliczne: a) prętopodobne, b) dyskopodobne, c) deskopodobne, d) bananowe.

Ze względu na sposób tworzenia mezofazy wyróżnia się termotropowe ciekłe kryształy, które powstają na skutek działania temperatury, oraz liotropowe ciekłe kryształy, w których czynnikiem powodującym powstawanie mezofazy jest nie tylko temperatura, ale również odpowiedni rozpuszczalnik [22]. Termotropowe ciekłe kryształy mogą tworzyć dwa podstawowe rodzaje mezofaz: enancjotropowe - występujące zarówno w cyklu grzania, jak i chłodzenia, oraz monotropowe - pojawiające się tylko w cyklu grzania bądź tylko w cyklu chłodzenia. Podczas gdy fazy termotropowe dotyczą zarówno czystych związków, jak i ich mieszanin, to fazy liotropowe występują głównie w mieszaninach związków amfifilowych o względnie wysokiej polarności. W dalszej części rozprawy ze względu na jej tematykę zostaną omówione jedynie termotropowe ciekłe kryształy.

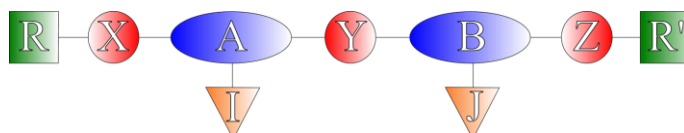
Poszczególne fazy ciekłokrystaliczne mogą występować w jednym związku, a ich stopień uporządkowania maleje ze wzrostem temperatury [23]. Zjawisko to nazywa się polimorfizmem związków. Na Rys. 3 przedstawiono przykładową sekwencję występowania faz ciekłokrystalicznych w cyklu grzania.



Rys. 3. Przykładowy schemat zmian faz ciekłokrystalicznych przy przejściu od stałego kryształu do cieczy izotropowej.

## II-1.1. Termotropowe prętopodobne ciekłe kryształy

Struktura prętopodobnych cząsteczek termotropowego ciekłego kryształu składa się z różnych fragmentów (Rys. 4). Fragmenty *A* i *B* stanowią rdzeń cząsteczki, najczęściej są połączone bezpośrednio, ale mogą także być przedzielone łącznikiem *Y*. Podobnie grupy terminalne *R* i *R'* mogą być połączone bezpośrednio z rdzeniem bądź za pomocą łączników *X* i *Z*. Do modyfikowania morfologii mezofazy oraz fizycznych właściwości ciekłego kryształu wykorzystywane są podstawniki lateralne *I* oraz *J*.

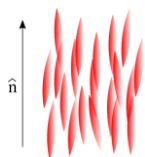


Rys. 4. Schematyczna struktura prętopodobnego mezogenu, gdzie: *A, B* - rdzeń; *X, Y, Z* - łączniki; *I, J* - podstawniki lateralne; *R, R'* - grupy terminalne [24].

Klasyfikacji termotropowych ciekłych kryształów można dokonać na podstawie różnego stopnia uporządkowania orientacyjnego (związanego z ruchem rotacyjnym cząsteczek i wzajemnym położeniem osi cząsteczek względem siebie) oraz pozycyjnego (związanego z ruchem translacyjnym cząsteczek i wzajemnym położeniem środków ciężkości cząsteczek względem siebie) [25]. Po raz pierwszy podział ciekłych kryształów ze względu na ułożenie cząsteczek przedstawił francuski mineralog i krystalograf Friedel w 1922 roku [26]. Wyróżnił on fazy: nematyczną, smektyczną i cholesteryczną. W niniejszej rozprawie ze względu na jej zakres pokrótce zostanie opisana faza nematyczna (z pominięciem fazy cholesterycznej, będącej chiralną fazą nematyczną), natomiast szerzej zostaną omówione fazy smektyczne.

### II-1.1.1. Faza nematyczna

Faza nematyczna *N* (gr. *nema* – nić) jest najmniej uporządkowaną fazą ciekłokrystaliczną (Rys. 5). Występuje w niej jedynie uporządkowanie orientacyjne; długie osie cząsteczek są ustawione równolegle względem siebie, wzdłuż wyróżnionego kierunku w przestrzeni, który jest określany przez wektor jednostkowy zwany direktorem  $\hat{n}$ . Cząsteczki mogą przemieszczać się w kierunku równoległym do direktora, zatem faza nematyczna ma małą lepkość.



Rys. 5. Uporządkowanie cząsteczek w fazie nematycznej.

Parametr uporządkowania  $S$  dla nematycznych ciekłych kryształów opisywany jest wzorem 1, który określa odchylenie cząsteczek względem direktora [27,28]:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \gamma - 1 \rangle \quad (1)$$

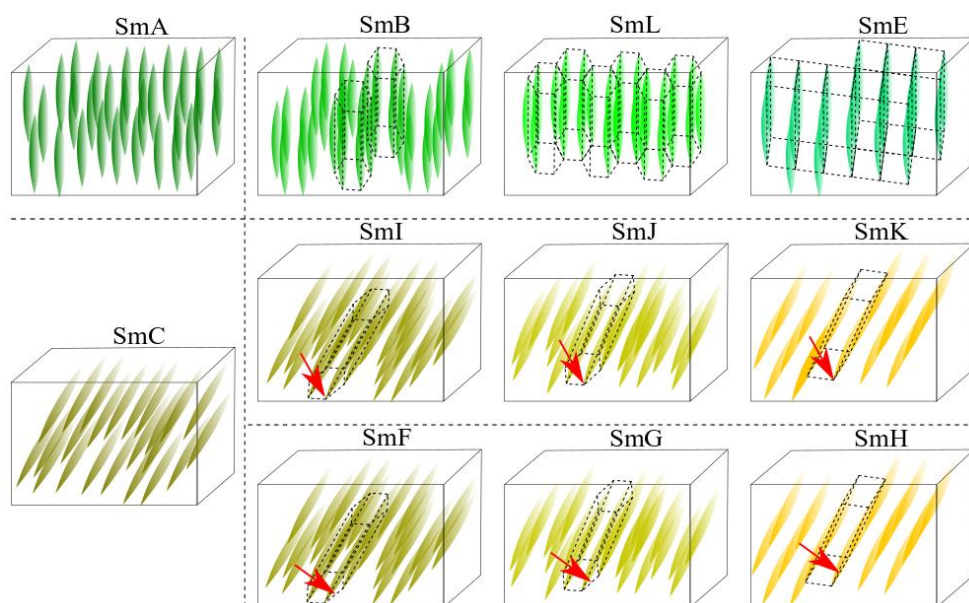
gdzie:  $\gamma$  to kąt między długą osią cząsteczki a директором.

Dla doskonale uporządkowanych kryształów parametr  $S$  wynosi 1, dla cieczy izotropowej jest równy 0, zaś dla nematycznych ciekłych kryształów mieści się w zakresie między 0,4 a 0,7.

## II-1.1.2. Fazy smektyczne

Fazy smektyczne Sm (gr. *smektos* – mydło) są bardziej uporządkowane niż faza nematyczna, gdyż oprócz uporządkowania orientacyjnego wykazują również uporządkowanie pozycyjne (tworzą warstwy). Parametr porządku  $S$  dla smektyków przyjmuje wartość ok. 0,9.

Podział faz smektycznych ze względu na charakter uporządkowania cząsteczek w warstwach (Rys. 6) zaproponowali po raz pierwszy dwaj niemieccy fizycy, Demus i Sackmann w 1966 roku [29].



Rys. 6. Rodzaje faz smektycznych.

Wyróżnia się 11 podstawowych faz smektycznych: fazy ortogonalne (A, B, L, E), w których direktor jest prostopadły do normalnej do warstw oraz ich skośne odpowiedniki (C, I, J, K, F, G, H), w których cząsteczki są pochylone względem normalnej do warstw o pewien kąt [26]. Najmniej uporządkowaną fazą smektyczną jest faza SmA, w której cząsteczki tworzą warstwy, a środki ciężkości cząsteczek są przypadkowo rozmieszczone. Już w fazie SmB (heksatycznej) środki ciężkości cząsteczek są usytuowane w narożach

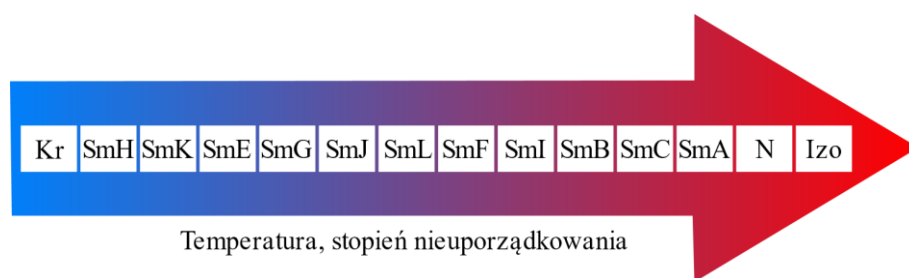


sześciokąta, a w fazie SmL (in. SmB krystalicznej) środki ciężkości cząsteczek tworzą sieć heksagonalną, podczas gdy w fazie SmE tworzą sieć tetragonalną [30].

Skośnym odpowiednikiem fazy SmA jest faza SmC, fazy SmB są fazy SmI i SmF, fazy SmL są fazy SmJ i SmG, natomiast fazy SmE są fazy SmK i SmH. Różnią się one kierunkiem pochylenia cząsteczek w warstwach. W fazach SmI, SmJ, SmK cząsteczki są pochylone do bocznej ściany komórki elementarnej, podczas gdy w fazach SmF, SmG oraz SmH do krawędzi.

Podana wyżej klasyfikacja nie obejmuje wszystkich znanych faz ciekłokrystalicznych. Nowo odkryte fazy są określane jako subfazy faz podstawowych. Np. w fazie SmA można wyróżnić subfazy  $A_1, A_2, A_d, \tilde{A}, A_{cre}$  [31-34].

Na Rys. 7 przedstawiono kolejność występowania faz w funkcji temperatury [23]. Wraz z ogrzewaniem maleje stopień uporządkowania cząsteczek w fazach smektycznych. Dlatego też fazy SmH, SmK, SmE, SmG, SmJ oraz SmL nazywa się krystalicznymi fazami smektycznymi, a pozostałe to ciekłokrystaliczne fazy smektyczne.



Rys. 7. Sekwencja występowania faz w funkcji temperatury.

## II-1.2. Chiralne fazy ciekłokrystaliczne

Chiralność (gr. *cheir* – ręka) to cecha przedmiotu polegająca na tym, iż przedmiot ten oraz jego lustrzane odbicie nie są tożsame. Pojęcie chiralności związane jest z symetrią cząsteczek. Cząsteczka chiralna nie może mieć inwersyjnej osi symetrii, z czego wynika, że nie ma ona środka symetrii i płaszczyzny symetrii.

Cząsteczki będące swoimi lustrzanymi odbiciami nazywa się enancjomerami bądź izomerami optycznymi, czyli substancjami optycznie czynnymi zdolnymi do skręcania płaszczyzny polaryzacji światła. Ich właściwości fizyczne oraz chemiczne są niemal identyczne, za wyjątkiem różnego zachowania się podczas oddziaływania ze światłem. Oba enancjomery skręcają płaszczyznę polaryzacji światła o ten sam kąt, ale w przeciwnym kierunku: w prawo (+) lub w lewo (-). Należy pamiętać o tym, że znak skręcalności nie jest tożsamy z przestrzennym rozmieszczeniem podstawników wokół centrum chiralności (system R,S zaproponowany przez Cahna, Ingolda i Preloga [35]).

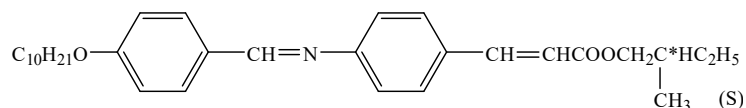


Obecność przynajmniej jednego centrum asymetrii zwierciadlanej (np. asymetrycznie podstawionego atomu węgla) w strukturze związku ciekłego kryształu powoduje zanik płaszczyzny symetrii i tym samym wytworzenie makroskopowej struktury helikoidalnej. Innym sposobem nadania chiralności układowi mezogennemu jest dodanie domieszki optycznie czynnej do niechiralnej bazy ciekłokrystalicznej. Do chiralnych<sup>1</sup> faz ciekłokrystalicznych należą m.in. wspomniana wcześniej faza cholesteryczna ( $N^*$ ) oraz chiralne fazy smektyczne o właściwościach ferroelektrycznych ( $SmC^*$ ) i antyferroelektrycznych ( $SmCA^*$ ) [36]. Dwie ostatnie fazy zostaną szerzej omówione w kolejnych podrozdziałach.

Smektyczne fazy skośne posiadają swoje chiralne odpowiedniki, jednakże w przypadku większości krystalicznych faz smektycznych (jak  $SmH^*$ ,  $SmK^*$ ,  $SmG^*$  czy  $SmJ^*$ ) tworzenie makroskopowej struktury helikoidalnej jest utrudnione na skutek występowania trójwymiarowego uporządkowania dalekiego zasięgu w tych fazach.

### II-1.2.1. Faza $SmC^*$

Chociaż związki z chiralną fazą  $SmC^*$  były znane już od 1971 roku [37], to zjawisko ferroelektryczności w tej fazie po raz pierwszy wykazał Meyer w 1974 roku dla estru (S)-(+)-2-metylobutyloвого kwasu (4-decyloksybenzylideno)-4-aminocynamonowego o akronimie DOBAMBC podczas badania liniowego efektu elektrooptycznego [38,39], Rys. 8.



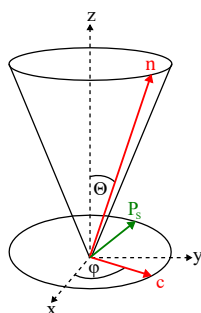
Rys. 8. Wzór ogólny związku DOBAMBC.

W fazie  $SmC^*$  cząsteczki są pochylone względem normalnej do warstw o pewien kąt, zależny od temperatury. Na skutek tworzenia tej fazy przez chiralne cząsteczki pojawia się makroskopowe skręcenie, polegające na tym, iż przy przejściu z warstwy do warstwy dyrektor obraca się o niewielki stały kąt i powstaje struktura helikoidalna. Strukturę tę można opisać za pomocą dwóch kątów: kąta  $\Theta$ , który określa nachylenie dyrektora względem normalnej do warstw, oraz kąta azymutalnego  $\varphi$ , zawartego między  $c$ -dyrektorem, czyli rzutem dyrektora na płaszczyznę danej warstwy, a osią odciętych. Szkic opisanego układu przedstawia Rys. 9.

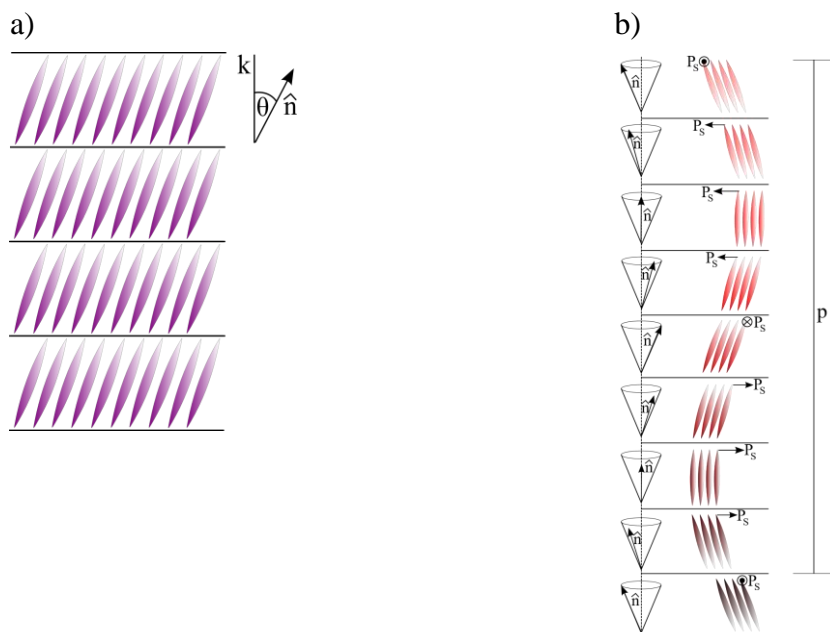
Cząsteczki w strukturze helikoidalnej są pochylone w każdej warstwie w tym samym kierunku. Takie ułożenie określa się jako synkliniczne. Faza  $SmC^*$  (Rys. 10b) jest chiralnym odpowiednikiem achiralnej fazy  $SmC$  (Rys. 10a). W fazie  $SmC$  występuje dwukrotna oś

<sup>1</sup> Fazy chiralne oznaczane są gwiazdką stawianą w górnym indeksie po literze przypisanej do danej fazy.

symetrii prostopadła do płaszczyzny pochylenia, płaszczyzna zwierciadlana prostopadła do osi dwukrotnej oraz centrum symetrii. Natomiast w fazie  $\text{SmC}^*$  jedynym elementem symetrii jest oś dwukrotna  $C_2$ . Momenty dipolowe poszczególnych cząsteczek w kolejnych warstwach dążą do ułożenia się wzdłuż osi  $C_2$ , dzięki czemu pojawia się trwały, sumaryczny moment dipolowy, czyli polaryzacja spontaniczna  $P_S$ . Jest on zorientowany równoległe do płaszczyzny warstw i prostopadle do płaszczyzny kąta między normalną do warstw a direktorem. Znak  $P_S$  zależy od rodzaju konfiguracji absolutnej chiralnej cząsteczki. Enancjomery mają taką samą wartość  $P_S$  co do wartości bezwzględnej, ale różniącą się znakiem.



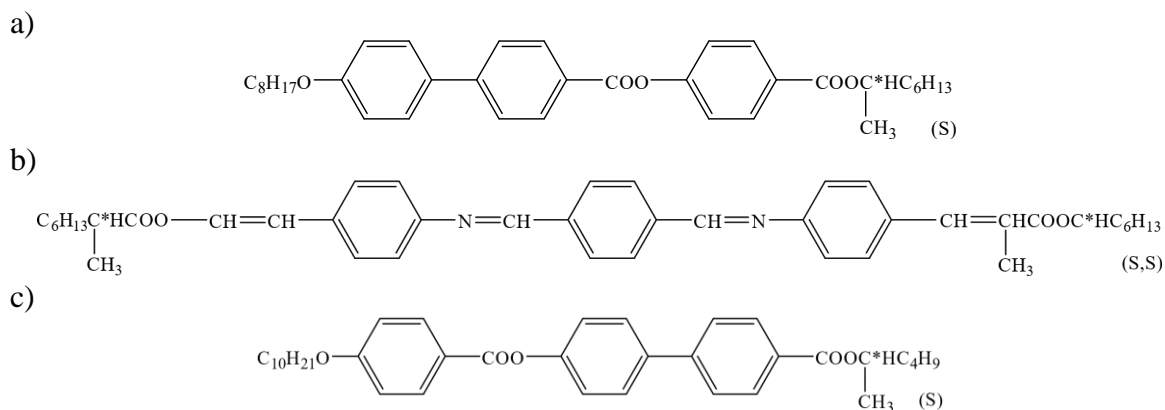
Rys. 9. Schemat układu współrzędnych opisujący fazę  $\text{SmC}^*$ .



Rys. 10. Schematyczne ułożenie cząsteczek w: a) fazie synklinicznej  $\text{SmC}$ , b) chiralnej fazie smektycznej o właściwościach ferroelektrycznych  $\text{SmC}^*$  (z zaznaczonym skokiem helisy  $p$ ).

## II-1.2.2. Faza $SmC_A^*$

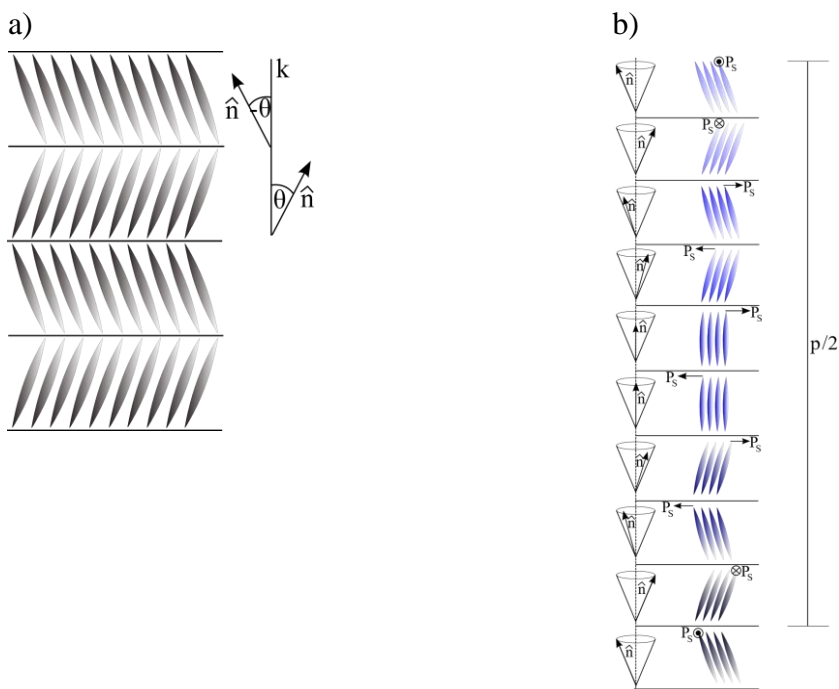
Odkrycie fazy  $SmC^*$  spowodowało wzrost zainteresowania chiralnymi fazami smektycznymi. W latach 80. XX wieku trzy niezależne zespoły badawcze otrzymały związki ciekłokrystaliczne o anomalnych właściwościach: związek MHPOBC otrzymany przez grupę Furukawy [40], związek MHTAC otrzymany w grupie Leveluta [41] oraz związek 10B1M5 otrzymany w zespole Goodby'ego [42] (wzory związków zostały przedstawione na Rys. 11).



Rys. 11. Wzór ogólny związku: a) MHPOBC; b) MHTAC; c) 10B1M5.

Podczas pierwszej międzynarodowej konferencji dotyczącej ferroelektrycznych ciekłych kryształów (FLC87) Furukawa i in. przedstawili badania dotyczące MHPOBC, który charakteryzował się bardzo małą stałą dielektryczną oraz progowym przełączaniem w niskich temperaturach występowania fazy  $SmC^*$  [43]. Następnie Fukuda i in. w 1989 roku po raz pierwszy opublikowali pracę opisującą właściwości antyferroelektryczne związku MHPOBC [44-46]. Istnienie fazy  $SmC_A^*$  w związku MHTAC zostało przedstawione podczas drugiej międzynarodowej konferencji na temat ferroelektrycznych ciekłych kryształów (FLC89) [47]. W związku 10B1M5 faza antyferroelektryczna została odkryta w 1992 roku [48].

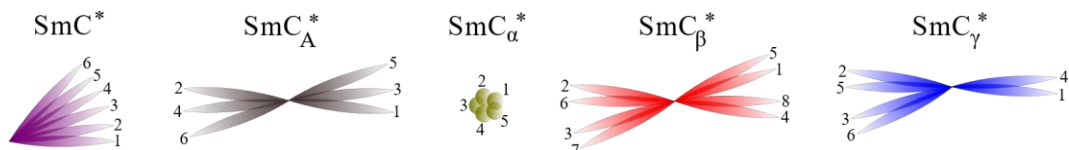
Faza  $SmC_A^*$  (Rys. 12b) jest chiralnym odpowiednikiem achiralnej fazy  $SmC_A$  (Rys. 12a). Jednostka warstwowa makroskopowej struktury helikoidalnej składa się z dwóch pseudowarstw, w których kąt nachylenia direktora w sąsiednich warstwach wynosi  $+\theta$  oraz  $-\theta$ . Takie ułożenie określa się jako antykliniczne. Polaryzacja spontaniczna makroskopowej próbki ulega kompensacji, co jest skutkiem przeciwnego ułożenia wektorów  $P_S$  w sąsiednich warstwach [49,50]. Faza  $SmC_A^*$  może być utworzona ze związków, które tej fazy nie tworzą [51].



Rys. 12. Schematyczne ułożenie cząsteczek w: a) fazie antyklinicznej  $SmC_A$ , b) chiralnej fazie smektycznej o właściwościach antyferroelektrycznych  $SmC_A^*$  (z zaznaczonym skokiem helisy  $p$ ).

### II-1.2.3. Subfazy

Współzawodnictwo ferroelektryczności i antyferroelektryczności przyczynia się do występowania tzw. subfaz, czyli faz pośrednich pomiędzy fazami  $SmC^*$  i  $SmC_A^*$  [52]. Do podstawowych subfaz należą: subfaza  $SmC_\alpha^*$  (o małym kącie pochylenia molekuł), subfaza  $SmC_\beta^*$  (z czterowarstwowym okresem powtarzalności) oraz subfaza  $SmC_\gamma^*$  (z trzywarstwowym okresem powtarzalności) [53]. Są one przedstawiane za pomocą tzw. modelu zdeformowanego zegara (ang. *distorted clock model*), którego schemat pokazano na Rys. 13 [54].

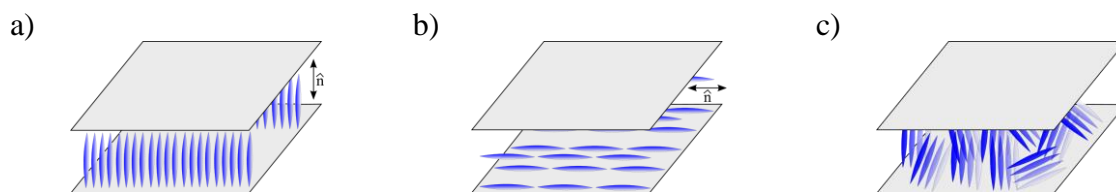


Rys. 13. Schematyczne ułożenie cząsteczek w fazach  $SmC^*$  i  $SmC_A^*$  oraz w subfazach  $SmC_\alpha^*$ ,  $SmC_\beta^*$  i  $SmC_\gamma^*$  (cyframi oznaczono kolejne warstwy smektyczne).

## II-2. Tekstury ciekłych kryształów

Sposób ułożenia cząsteczek w cienkiej warstwie ciekłego kryształu nazywa się teksturą ciekłokrystaliczną. Po raz pierwszy opisu tekstur ciekłych kryształów dokonał Friedel [55,56], a jego badania rozwinął Demus [57]. Do najczęściej spotykanych tekstur należą:

- ❖ tekstura homeotropowa, w której długie osie cząsteczek są ułożone prostopadle do powierzchni ograniczających ciekły kryształ (Rys. 14a). Teksturę homeotropową można uzyskać na skutek pokrycia powierzchni ograniczających substancjami orientującymi;
- ❖ tekstura homogeniczna (planarna), w której długie osie cząsteczek są ułożone równoległe do powierzchni ograniczających ciekły kryształ (Rys. 14b). Teksturę planarną można uzyskać poprzez szlifowanie powierzchni ograniczającej, pokrytej odpowiednią warstwą orientującą, w jednym kierunku lub ukośne napylenie na powierzchnię warstw dielektryków czy metali;
- ❖ tekstura bez dodatkowego uporządkowania, w której cząsteczki są rozmieszczone w przypadkowy sposób w stosunku do powierzchni ograniczających (Rys. 14c).



Rys. 14. Typy tekstur ciekłokrystalicznych: a) tekstura homeotropowa; b) tekstura homogeniczna (planarna); c) tekstura bez dodatkowego uporządkowania.

### II-2.1. Metoda obserwacji tekstur ciekłokrystalicznych

Charakterystyczną cechą ciekłych kryształów jest ich anizotropia właściwości optycznych (dwójłomność optyczna). Promień świetlny po przejściu przez substancję dwójłomną rozdziela się na dwa promienie: zwyczajny (ang. *ordinary*) i nadzwyczajny (ang. *extraordinary*). Promień zwyczajny leży w płaszczyźnie padania, a kierunek drgań pola elektrycznego jest prostopadły do płaszczyzny głównej promienia, natomiast promień nadzwyczajny może leżeć poza płaszczyzną padania, a kierunek drgań pola elektrycznego jest równoległy do płaszczyzny głównej [58]. Oba promienie z różną prędkością przechodzą przez medium dwójłomne, co wpływa na wielkość różnicy fazowej  $\Lambda$  (wzór 2).

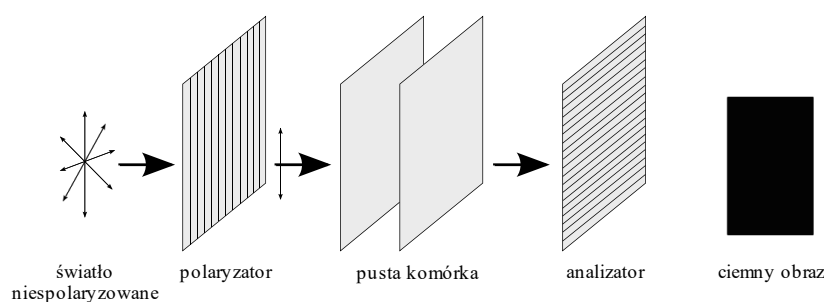
$$\Lambda = \frac{2\pi}{\lambda} (n_e - n_o) d \quad (2)$$

gdzie:  $\lambda$  – długość fali elektromagnetycznej przechodzącej przez ośrodek dwójłomny,  $d$  – grubość ośrodka dwójłomnego,  $n_e, n_o$  - współczynnik załamania światła, odpowiednio dla fali nadzwyczajnej i fali zwyczajnej.

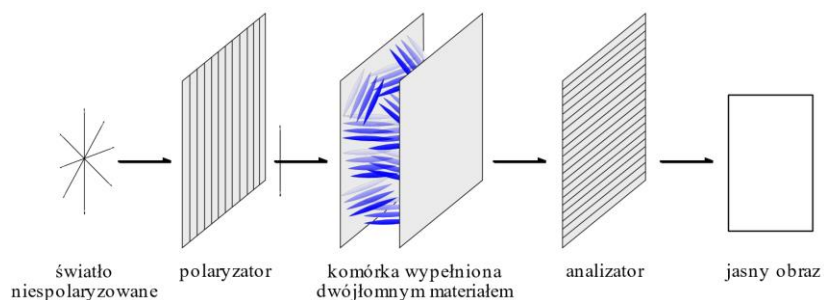
Dwójłomność optyczną  $\Delta n$  określa się jako różnicę między wcześniej wspomnianymi współczynnikami załamania światła. Gdy światło spolaryzowane liniowo pada na ośrodek dwójłomny optycznie następuje zmiana stanu polaryzacji światła, która zależy m.in. od kierunku propagacji wiązki światła, anizotropii współczynnika załamania światła oraz grubości warstwy ośrodka.

Dzięki zjawisku dwójłomności optycznej możliwe jest obserwowanie tekstur ciekłokrystalicznych za pomocą polaryzacyjnego mikroskopu optycznego. Najważniejszym elementem budowy takiego mikroskopu jest układ dwóch polaryzatorów (zwanymi polaryzatorem i analizatorem), których płaszczyzny polaryzacji są prostopadłe względem siebie. Gdy pomiędzy nimi nie ma dwójłomnego materiału obserwuje się stan ciemny (Rys. 15a). Natomiast, gdy obecna jest substancja dwójłomna, wówczas zachodzi zmiana stanu polaryzacji światła spolaryzowanego i można zaobserwować rozjaśnienie obrazu (Rys. 15b). Czynniki przyczyniającymi się do uzyskania różnorodności tekstur ciekłych kryształów za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego są m.in. stan powierzchni ograniczających ciekły kryształ, pole elektryczne i magnetyczne, gradient temperatury czy gradient naprężeń mechanicznych [59].

a)



b)



Rys. 15. Schemat układu do pomiaru tekstur ciekłokrystalicznych w mikroskopie polaryzacyjnym: a) z pustą komórką; b) z komórką wypełnioną dwójłomnym materiałem.

## II-3. Parametry struktury helikoidalnej

Obecność asymetrycznego atomu węgla powoduje powstanie dalekozasięgowego uporządkowania pozycyjnego i orientacyjnego, co skutkuje wytworzeniem makroskopowej struktury helikoidalnej w chiralnym związku ciekłokrystalicznym. Jest ona charakteryzowana przez skok oraz skrętność helisy. Znajomość tych parametrów determinuje możliwość wykorzystania danego materiału ciekłokrystalicznego w urządzeniach, których działanie oparte jest na różnych efektach elektrooptycznych.

### II-3.1. Skok helisy

Skok helisy  $p$  (Rys. 10b, Rys. 12b) to odległość, na której dyrektor  $\hat{n}$  obraca się o  $360^\circ$  przy przejściu do kolejnych warstw ciekłokrystalicznych. Wielkość tego parametru maleje wraz ze zwiększaniem kąta azymutalnego cząsteczek podczas przejścia do sąsiednich warstw.

#### II-3.1.1. Metody pomiaru skoku helisy

Metody pomiaru skoku helisy można ogólnie podzielić na bezpośrednie i pośrednie. Wśród nich można wyróżnić metody różniące się geometrią próbki: badany materiał może mieć postać swobodnego filmu [60], półswobodnej błonki [61] lub może być umieszczony między dwiema powierzchniami ograniczającymi [62].

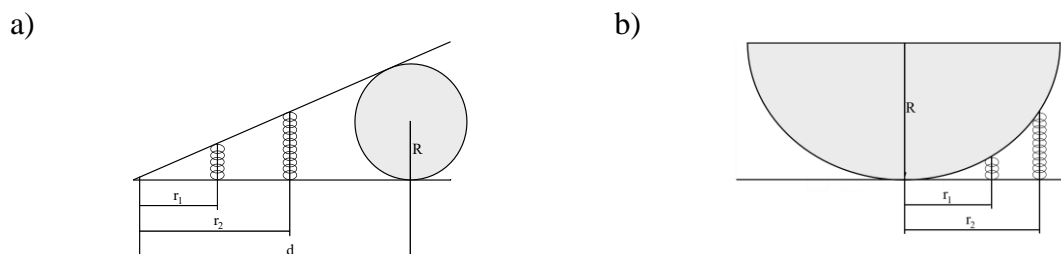
Wyznaczenie skoku helisy dla chiralnych smektycznych ciekłych kryształów przysparza wiele trudności [63]. W przypadku planarnego uporządkowania próbki siły kotwiczenia na tyle silnie oddziałują na strukturę helikoidalną, iż pomiar może być obarczony pewnym błędem [64]. Natomiast uporządkowanie homeotropowe pozwala na osłabienie sił kotwiczenia. Podobny efekt daje zastosowanie pojedynczego szkiełka. Dlatego też w niniejszej pracy wykorzystano metodę selektywnego odbicia światła od półswobodnej błonki do wyznaczenia wartości skoku helisy chiralnych smektycznych ciekłych kryształów, aby otrzymać wiarygodne i obarczone jak najmniejszym błędem wyniki. W dalszych rozdziałach opisano tę oraz inne metody pomiaru skoku helisy.

##### II-3.1.1.1. Metody bezpośrednie

Metoda Grandjean-Cano (in. metoda klina) polega na umieszczeniu chiralnego ciekłego kryształu pomiędzy dwiema płytkami tworzącymi klin [65]. Oś helisy powinna być prostopadła do dolnej płytki klina. Cząsteczki ciekłokrystaliczne porządkują się w miejscach, w których odległość między płytkami jest proporcjonalna do połowy długości skoku helisy dla fazy

$N^*$  i  $SmC_A^*$  oraz do połowy i do pełnej długości skoku dla fazy  $SmC^*$ . Schemat takiego ułożenia pokazano na Rys. 16a. Znajomość liczby linii dysklinacji  $m_l$  (tzw. linii Cano) pozwala na obliczenie wartości skoku helisy  $p$  ze wzoru 3.

$$p = \frac{4R}{m_l d} \times (r_2 - r_1) \quad (3)$$



Rys. 16. Schemat komórki pomiarowej w metodzie klina wykorzystującej: a) dwie płytki, b) płytkę i sferyczną powierzchnię.

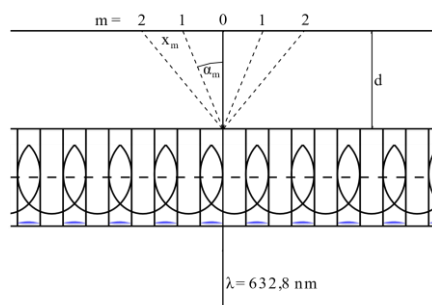
Wspomniana metoda dobrze sprawdza się dla chiralnych nematycznych ciekłych kryształów, natomiast dla chiralnych faz smektycznych zamiast górnej płytki można użyć cylindryczną lub sferyczną powierzchnię (Rys. 16b) [66]. Wówczas skok helisy  $p$  wylicza się ze wzoru 4.

$$p = \frac{(r_2)^2 - (r_1)^2}{2m_l R} \quad (4)$$

Do pomiaru skoku helisy wykorzystuje się także cienkie płasko-równoległe komórki umożliwiające planarne uporządkowanie próbki ciekłokrystalicznej [67,68]. Równoległe ułożenie osi helisy do powierzchni ograniczającej pozwala na obserwowanie linii dechiralizacji, a następnie na wyznaczenie odległości między nimi za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego.

W metodzie dyfrakcyjnej wykorzystuje się homogeniczne uporządkowanie próbki [58]. Wiązka promieniowania monochromatycznego ulega dyfrakcji na liniach dechiralizacji (Rys. 17). Znajomość kąta ugięcia fali  $\alpha_m$  pozwala na wyliczenie wartości skoku helisy  $p$ :

$$p = \frac{m\lambda}{\sin\alpha_m} \quad (5)$$



Rys. 17. Schemat układu pomiarowego w metodzie dyfrakcyjnej.



Do metod bezpośrednich pomiaru skoku helisy należy również metoda wykorzystująca kroplę. Płaską kroplę można umieścić na odpowiednio przygotowanej szklanej powierzchni i obserwować tzw. prążki Friedela, które pojawiają się na skutek zmiany eliptyczności wiązki światła przechodzącej przez chiralny ciekły kryształ [69]. Skok helisy jest związany z okresowością występowania powstałych prążków.

### II-3.1.1.2. Metody pośrednie

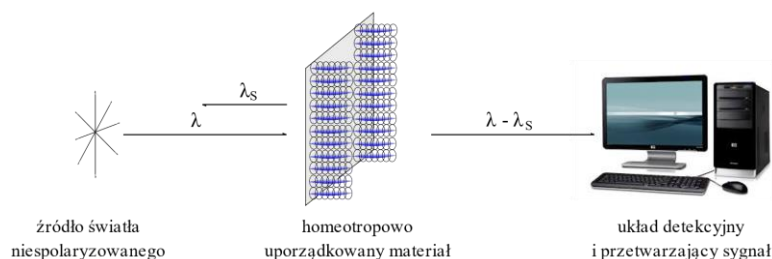
Wartość skoku helisy można wyznaczyć na podstawie wyników pomiarów skręcalności optycznej (ORP, ang. *optical rotatory power*), która określa zdolność ośrodka do skręcania płaszczyzny polaryzacji światła [68,70]. Dla chiralnych faz smektycznych równanie de Vries'a wygląda następująco:

$$ORP = \frac{2\pi}{8p} \left( \frac{(n_e)^2 - (n_o)^2}{(n_e)^2 + (n_o)^2} \right) \frac{1}{(\lambda')^2 (1 - (\lambda')^2)} \quad (6)$$

przy czym:  $\lambda' = \frac{\lambda}{np}$ ;  $n = \sqrt{\left(\frac{(n_e)^2 + (n_o)^2}{2}\right)}$ ;  $n_e = \sqrt{\frac{\epsilon_{10}\epsilon_{30}}{\epsilon_{10}\cos^2\theta + \epsilon_{30}\sin^2\theta}}$ ;  $n_o = \sqrt{\epsilon_{20}}$

gdzie:  $\lambda$  – długość użytej fali elektromagnetycznej w próżni;  $\epsilon_{10}$ ,  $\epsilon_{20}$ ,  $\epsilon_{30}$  – wartości przenikalności elektrycznej chiralnego smektycznego ciekłego kryształu w różnych temperaturach.

Metodą wykorzystywaną w niniejszej pracy w celu wyznaczenia wartości skoku helisy badanych materiałów ciekłokrystalicznych jest metoda oparta na zjawisku selektywnego odbicia światła od homeotropowo uporządkowanej próbki ciekłokrystalicznej w geometrii półswobodnej błonki (schemat układu pomiarowego przedstawiono na Rys. 18). Wybór tej metody podyktowany był obecnością chiralnych faz smektycznych ( $SmC_A^*$  i/lub  $SmC^*$ ) w badanych związkach i mieszaninach ciekłokrystalicznych, co warunkuje konieczność równoległego ułożenia osi helisy do padającej wiązki fali elektromagnetycznej. Ponadto zastosowanie półswobodnej błonki sprzyja zmniejszeniu sił oddziaływania powierzchni ograniczającej na strukturę helikoidalną. Wykorzystana metoda charakteryzuje się dobrą powtarzalnością wyników.



Rys. 18. Schemat układu do pomiarów długości fali selektywnie odbitej.

Zjawisko selektywnego odbicia światła elektromagnetycznego w chiralnych ciekłych kryształach jest analogiczne do odbicia promieniowania rentgenowskiego w stałych kryształach opisywanego przez prawo Braggów:

$$m\lambda = 2d\sin\beta \quad (7)$$

gdzie:  $m$  – całkowita wielokrotność długości fali;  $\lambda$  – długość fali promieniowania elektromagnetycznego;  $d$  – odległość międzypłaszczyznowa;  $\beta$  – kąt odbłyску.

W zjawisku selektywnego odbicia światła w materiałach ciekłokrystalicznych przyjmuje się, że odległość międzypłaszczyznową  $d$  zastępuje skok helisy  $p$ , a sinus kąta odbłyску  $\sin\beta$  jest równy iloczynowi współczynnika załamania światła  $n$  i cosinusa kąta padania  $\cos\beta_p$ . Zakładając rząd odbicia  $m$  równy jeden i równoległe padanie wiązki światła do osi helisy ( $\beta_p=0$ ) wzór na wyliczenie wartości skoku helisy w przypadku fazy  $\text{SmC}^*$  przedstawia się następująco [64,71,72]:

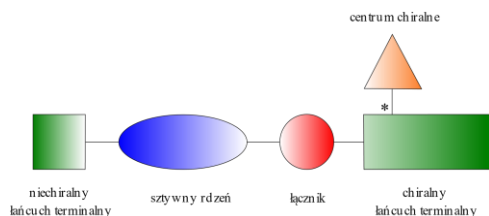
$$p = \frac{\lambda}{2n} \quad (8)$$

Natomiast dla fazy  $\text{SmC}_A^*$  ze względu na zachodzenie warunku odbicia dla połowy skoku powyższy wzór upraszcza się do postaci:

$$p = \frac{\lambda}{n} \quad (9)$$

### II-3.2.1. Wpływ struktury na skok helisy

Charakter poszczególnych fragmentów budowy prętopodobnej cząsteczki ciekłokrystalicznej (Rys. 19) wpływa na chiralność oraz wielkość skoku helisy. Wzrostowi chiralności i jednocześnie zmniejszeniu skoku helisy sprzyja wydłużenie sztywnego rdzenia oraz chiralnego łańcucha terminalnego, skrócenie długości łącznika czy wzrost polarności centrum chiralnego. Natomiast wydłużenie niechiralnego łańcucha terminalnego poszerza zakres temperaturowy występowania faz smektycznych [73].



Rys. 19. Schemat budowy chiralnej cząsteczki ciekłokrystalicznej.

Sko helisy chiralnych związków ciekłokrystalicznych w różny sposób zmienia się wraz z temperaturą. W pracy skupiono się wyłącznie na chiralnych fazach smektycznych  $\text{SmC}_A^*$  oraz  $\text{SmC}^*$ , w związku z czym w dalszej części omówiona zostanie zmiana skoku helisy jedynie dla tych faz.

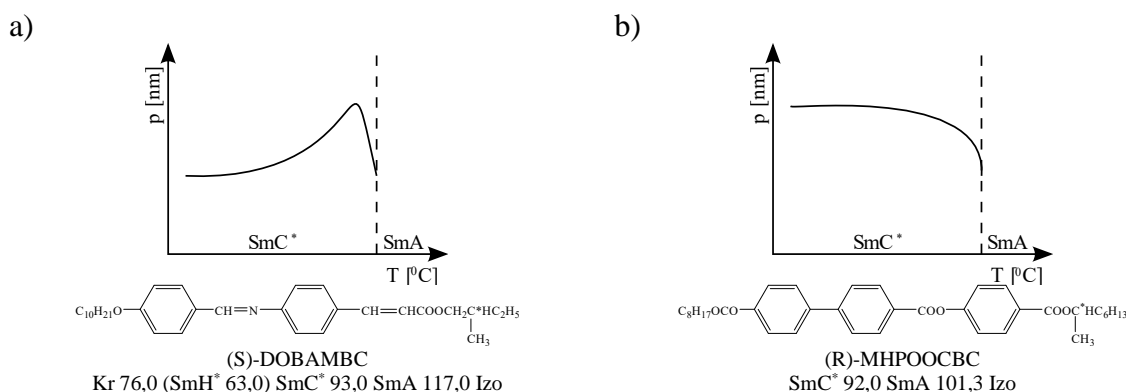
Ji Li i inni [74] zaproponowali w swojej pracy podział zależności skoku helisy od temperatury ze względu na określoną sekwencję fazową związków ciekłokrystalicznych. W grupie I znalazły się związki o sekwencji fazowej SmA-SmC\*, w grupie II związki z bezpośrednim przejściem z fazy SmA do SmCA\*, grupę III tworzyły związki o sekwencji fazowej SmA-SmC\*-SmCA\*, zaś w grupie IV znalazł się związek o sekwencji fazowej SmA-SmCA\*-SmC\*-SmC<sub>γ</sub>\*-SmCA\*-SmIA\*.

Dla związków z grupy I możliwy jest gwałtowny wzrost skoku helisy podczas chłodzenia po przejściu do fazy SmC\*, a następnie jego powolne zmniejszanie się (Rys. 20a). Przykładem związków wykazujących tego typu zależność są: (S)-DOBAMBC, pierwszy związek z fazą ferroelektryczną, oraz związki o zbliżonych do (S)-DOBAMBC strukturach [75,76]. Tę doświadczalną zależność dobrze opisuje teoria Zeks'a [77], według której na wartość skoku helisy ma wpływ energia swobodna Landau'a, kąt pochylenia cząsteczek oraz polaryzacja spontaniczna chiralnych faz smektycznych:

$$p = \frac{2\pi K_3}{\Lambda + \mu \frac{P_S}{\theta} + d\theta^2} \quad (10)$$

gdzie:  $K_3$  – stała elastyczna;  $\Lambda$  – stała Lifshitz'a;  $\mu$  – stała fleksoelektryczna;  $P_S$  – polaryzacja spontaniczna;  $\theta$  – kąt pochylenia direktora w warstwach smektycznych;  $d$  – stała opisująca związek między stałą Lifshitz'a a parametrem porządku.

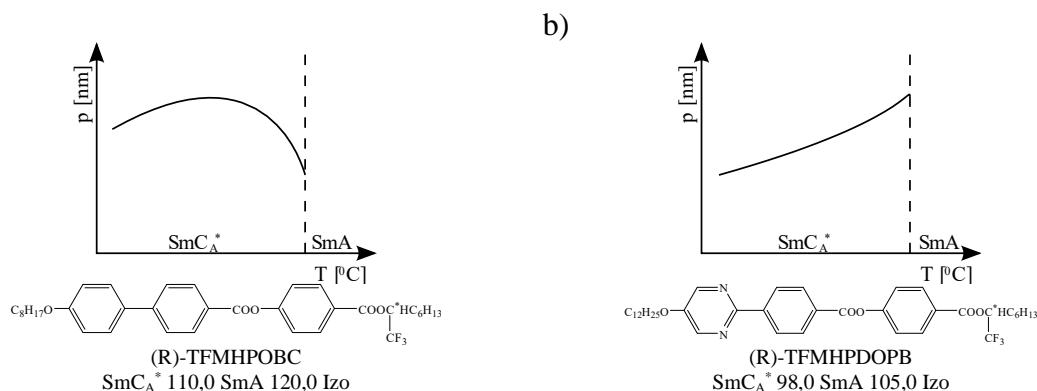
Skok helisy może także gwałtownie wzrosnąć przy przejściu z fazy SmA do SmC\*, a następnie ulec wysyceniu (Rys. 20b). Taką zależność wykazuje związek (R)-MHPOOCBC. Ten typ zależności może wynikać z różnic w wartościach polaryzacji spontanicznej związku (R)-MHPOOCBC i związku (S)-DOBAMBC [78].



Rys. 20. Schemat zależności skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) dla związku: a) (S)-DOBAMBC; b) (R)-MHPOOCBC.

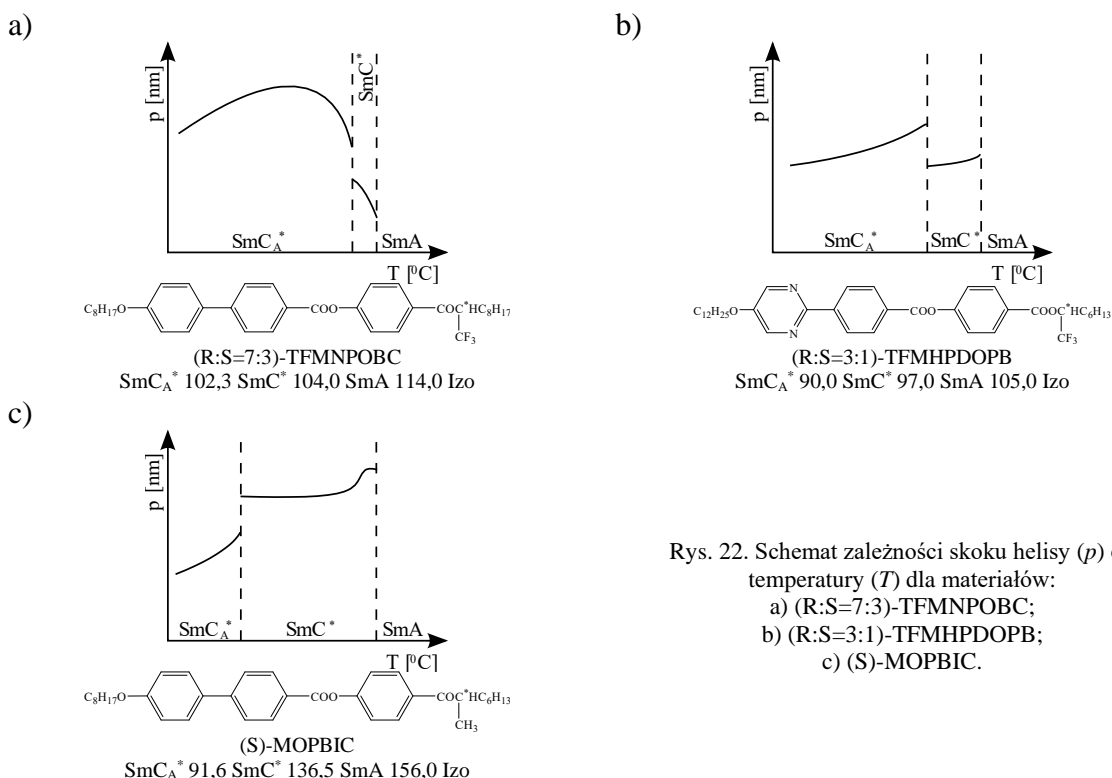
Dla związków należących do grupy II wartość skoku helisy może gwałtownie wzrosnąć w fazie SmCA\* podczas chłodzenia, a po przejściu przez maksimum maleć. Tego typu zależność wykazuje np. związek (R)-TFMHPOBC (Rys. 21a). Możliwe jest także ciągle zmniejszanie się

skoku helisy wraz z obniżaniem temperatury w fazie  $SmC_A^*$ , jak ma to miejsce w przypadku związku (R)-TFMHPOBC (Rys. 21b). Przejście  $SmA-SmC_A^*$  jest przejściem pierwszego rodzaju, a temperaturową zależność skoku helisy dobrze opisują teorie wiążące ten parametr z kątem pochylenia cząsteczek w warstwach smektycznych: teoria Yamashita i Kimury [79], teoria Osipova i Pikina [80] oraz teoria Blinca [81].



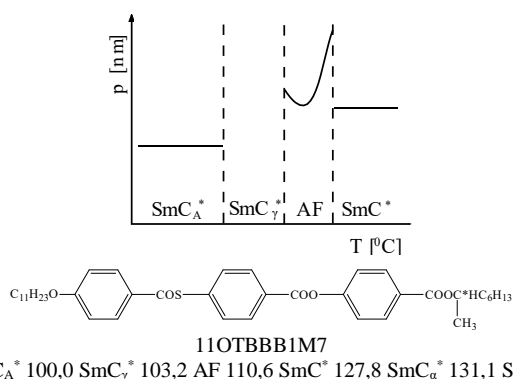
Rys. 21. Schemat zależności skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) dla związku: a) (R)-TFMHPOBC; b) (R)-TFMHPDOPB.

Wśród związków należących do grupy III skok helisy zmienia się na wiele różnych sposobów wraz z temperaturą, a wspólnym czynnikiem jest gwałtowna zmiana wartości skoku helisy podczas przejścia fazowego  $SmC^*-SmC_A^*$ . W fazie  $SmC^*$  wartość skoku może wzrastać (Rys. 22a), maleć (Rys. 22b) lub osiągać maksimum (Rys. 22c) podczas chłodzenia. Natomiast w fazie  $SmC_A^*$  wartość skoku maleje wraz z obniżaniem temperatury (Rys. 22b,c) lub osiąga maksimum (Rys. 22a).



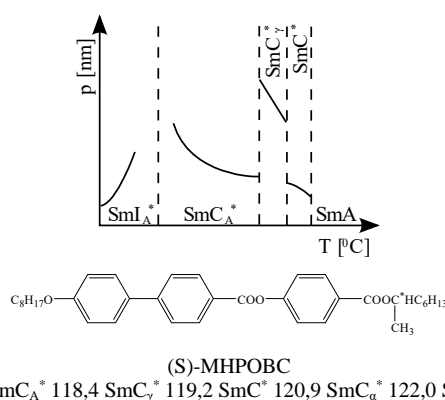
Rys. 22. Schemat zależności skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) dla materiałów:  
a) (R:S=7:3)-TFMNPOBC;  
b) (R:S=3:1)-TFMHPDOPB;  
c) (S)-MOPBIC.

Możliwy jest także brak zmiany wartości skoku helisy w obu fazach  $SmC^*$  i  $SmC_A^*$  w funkcji temperatury, choć w każdej z tych faz skok helisy przyjmuje inną wartość (Rys. 23, pokazano fragment zależności skoku helisy od temperatury w fazach  $SmC^*$  i  $SmC_A^*$ ) [82].



Rys. 23. Schemat zależności skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) dla związku 11OTBBB1M7.

Do grupy IV należy związek (S)-MHPOBC. W fazie  $SmC^*$  wartość skoku helisy nieznacznie rośnie wraz ze zmniejszaniem temperatury, po czym następuje jego gwałtowny wzrost w fazie  $SmC_\gamma^*$ . Po przejściu do fazy  $SmC_A^*$  wartość skoku helisy osiąga wartość porównywalną do długości skoku w fazie  $SmC^*$  i stopniowo zwiększa się wraz z chłodzeniem (Rys. 24). W fazie  $SmI_A^*$  obserwuje się odwrotną zależność, mianowicie wartość skoku helisy zmniejsza się wraz z obniżaniem temperatury [68,83].



Rys. 24. Schemat zależności skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) dla związku (S)-MHPOBC.

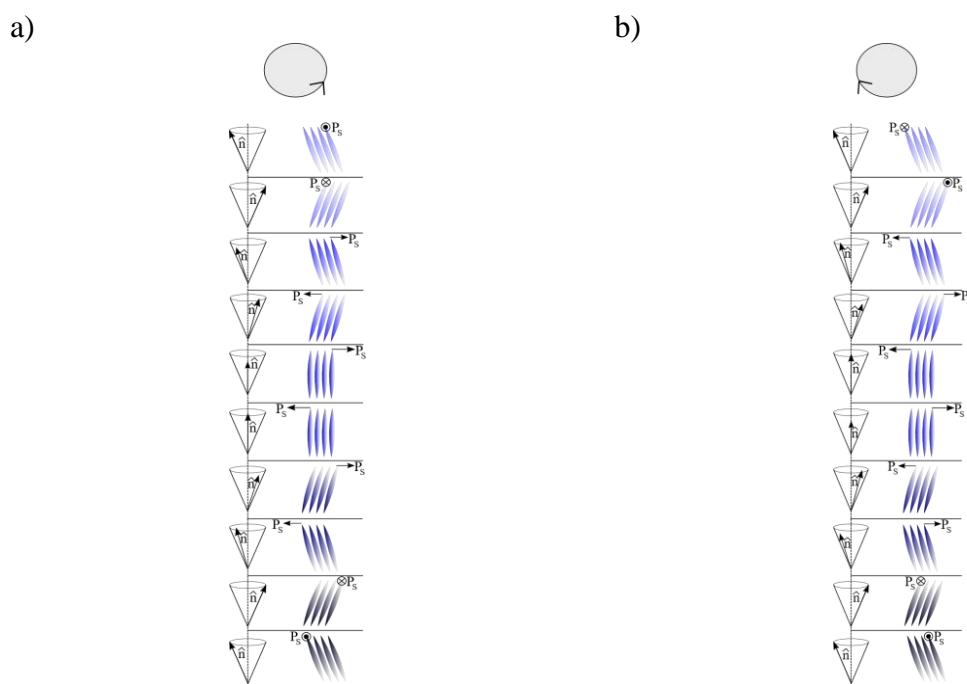
W literaturze znaleźć można wiele prac dotyczących skoku helisy w chiralnych fazach smektycznych, w których wykresy zmian skoku helisy w funkcji temperatury odpowiadają jednej z wcześniej przedstawionych zależności [84-87].

## II-3.2. Skrętność helisy

Strukturę helikoidalną chiralnych faz ciekłokrystalicznych charakteryzuje się nie tylko poprzez skok helisy, ale również przez jej skrętność. Gdy dyrektor podczas przejścia do kolejnych warstw smektycznych obraca się przeciwnie do ruchu wskazówek zegara, wówczas

struktura helikoidalna jest lewoskrętna (Rys. 25a), natomiast w odwrotnej sytuacji struktura helikoidalna jest prawoskrętna (Rys. 25b).

Wpływ na rodzaj skrętności helisy ma budowa centrum chiralnego cząsteczki (konfiguracja absolutna asymetrycznego atomu węgla) oraz jego odległość od sztywnego rdzenia. Gray i McDonnell [88] opisali ten wpływ dla fazy  $N^*$ . Zgodnie z ich teorią struktura skręcająca płaszczyznę polaryzacji światła w prawo - *dextra* tworzy się, gdy chiralny atom węgla o konfiguracji absolutnej  $R$  ( $S$ ) jest w położeniu nieparzystym - *odd* (parzystym - *even*) w stosunku do rdzenia cząsteczki. W skrócie połączenie tych parametrów jest oznaczane jako **Rod** (**Sed**). Natomiast obecność chiralnego atomu węgla o konfiguracji absolutnej  $R$  ( $S$ ) znajdującego się w położeniu parzystym - *even* (nieparzystym - *odd*) będzie warunkowała tworzenie struktury skręcającej płaszczyznę polaryzacji światła w lewo - *levo*; w skrócie **Rel** (**Sol**). Uwzględnivszy definicję skrętności helisy można stwierdzić, że w pierwszym przypadku (**Rod** i **Sed**) struktura helikoidalna jest lewoskrętna, a w drugim (**Rel** i **Sol**) prawoskrętna [89].



Rys. 25. Schematyczne ułożenie cząsteczek w fazie  $SmC_A^*$  o strukturze: a) lewoskrętniej; b) prawoskrętniej.

Goodby [90] rozszerzyli teorię Gray'a i McDonnell na fazę  $SmC^*$  poprzez powiązanie skrętności helisy z polaryzacją spontaniczną. Uwzględnili oni tzw. efekt indukcyjny podstawnika przy chiralnym atomie węgla, czyli parametr związany z charakterem elektronowym podstawnika. Przykładowo grupa metylowa wnosi dodatni efekt indukcyjny (+ $I$ ), a atom chloru ujemny efekt indukcyjny (- $I$ ). W Tab. 1 przedstawiono zależność między parametrami mikroskopowymi związków z fazą  $SmC^*$  a parametrami makroskopowymi.

Tab. 1. Zależność między parametrami mikroskopowymi i makroskopowymi w fazie SmC\*.

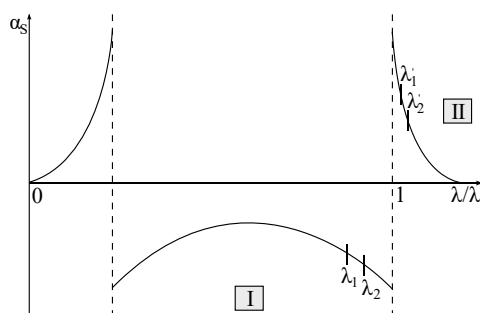
Parametry mikroskopowe	Parametry makroskopowe
+IRe, +ISo, -IRo, -ISe	l(-) = RH = P <sub>S</sub> (+)
+IRo, +ISe, -IRe, -ISo	d(+) = LH = P <sub>S</sub> (-)

gdzie:  $I$  – indukcyjność („+” dodatnia, „-” ujemna);  
 $R, S$  – konfiguracja absolutna chiralnego atomu węgla;  
 $e, o$  – odległość centrum chiralnego od rdzenia cząsteczki („e” parzysta, „o” nieparzysta);  
 $l, d$  – skręcalność („l(-)” lewoskrętna, „d(+)” prawoskrętna);  
 $RH$  – prawoskrętna struktura helikoidalna;  
 $LH$  – lewoskrętna struktura helikoidalna;  
 $P_S$  – polaryzacja spontaniczna („+” dodatnia, „-” ujemna).

### II-3.2.1. Metody pomiaru skrętności helisy

Skrętność helisy w fazie N\* można określić przez ruch linii dysklinacji (linii Cano) obserwowanych w komórce wykorzystywanej w metodzie klina [91]. Niestety metody tej nie można zastosować dla chiralnych smektycznych ciekłych kryształów ze względu na trudności w uzyskaniu wyraźnych linii dysklinacji w komórce klinowej.

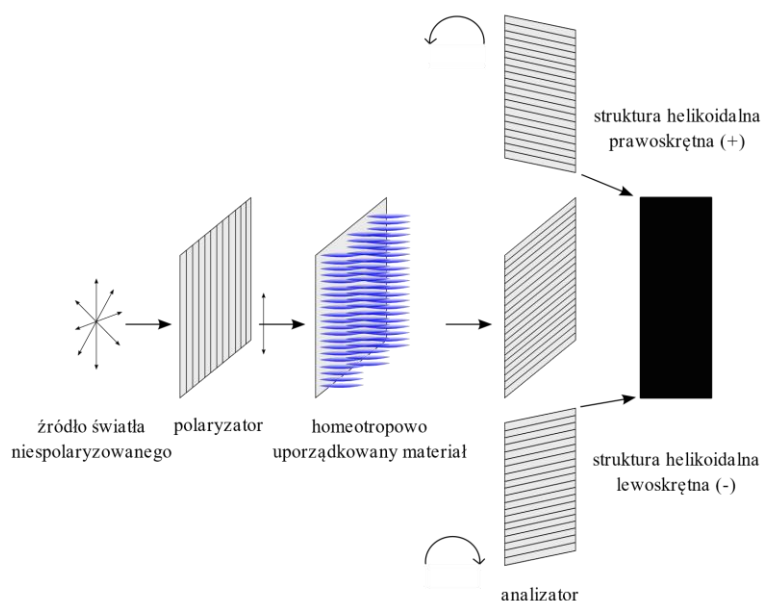
W przypadku chiralnych faz smektycznych skrętność helisy można określić na podstawie skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła spolaryzowanego liniowo przez materiał ciekłokrystaliczny z osią helisy równoległą do wiązki światła. Idea tej metody została opisana przez Kuczyńskiego [92] i przedstawiona na Rys. 26 dla struktury prawoskrętnej.



Rys. 26. Schemat zależności kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła ( $\alpha_s$ ) od stosunku długości fali elektromagnetycznej ( $\lambda$ ) i długości fali selektywnie odbitej ( $\lambda_s$ ) dla struktury prawoskrętnej.

Gdy długość fali elektromagnetycznej  $\lambda$  jest mniejsza od długości fali selektywnie odbitej  $\lambda_s$  ( $\lambda < \lambda_s$ ) wówczas prawoskrętna struktura helikoidalna selektywnie odbija prawoskrętną składową kołową światła spolaryzowanego liniowo, a przepuszcza lewoskrętną składową. Z technicznego punktu widzenia o istnieniu prawoskrętnej helisy świadczy zaciemnienie tekstury (minimum transmitancji) przy obrocie analizatora w lewo w stosunku do padającej fali elektromagnetycznej. Dla  $\lambda > \lambda_s$  sytuacja jest odwrotna. Natomiast dla  $\lambda \approx \lambda_s$  należy zbadać kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła dla mniejszej i większej długości fali elektromagnetycznej od długości fali selektywnie odbitej ( $\lambda_1, \lambda_2$  dla obszaru I lub  $\lambda'_1, \lambda'_2$  dla obszaru II), co potwierdzi istnienie prawoskrętnej struktury.

W niniejszej pracy skrętność helisy wyznaczono metodą polarymetryczną. Schemat układu pomiarowego pokazano na Rys. 27. Po przejściu fali elektromagnetycznej przez homeotropowo uporządkowany materiał ciekłokrystaliczny uzyskiwana jest niezerowa transmitancja (rozjaśniona tekstura). Jeśli przy obrocie analizatora w lewo w stosunku do nadchodzącej fali elektromagnetycznej uzyskiwane jest minimum transmitancji (zaciemniona tekstura), wówczas badany materiał charakteryzuje się prawoskrętną strukturą helikoidalną. Sytuacja odwrotna implikuje obecność lewoskrętnej helisy.



Rys. 27. Schemat układu do pomiaru skrętności helisy metodą polarymetryczną.

### II-3.2.2. Inwersja skrętności helisy

Opisana wcześniej teoria Gray'a i McDonnell oraz rozszerzenie tej teorii przez Goodby'ego zakładają występowanie w danym związku ciekłokrystalicznym tylko jednego typu skrętności struktury helikoidalnej. Jednakże w wielu pracach można znaleźć przykłady związków, w których występuje przeciwna skrętność helisy, np. w fazach  $SmC^*$  i  $SmC_A^*$  w tym samym związku [82,93]. Lagerwall i in. [94] podali teoretyczne wyjaśnienie zmiany skrętności helisy przy przejściu między fazą  $SmC^*$  a fazą  $SmC_A^*$ . Inwersja skrętności helisy może być również obserwowana przy przejściu między fazami ciekłokrystalicznymi, np. między fazą  $SmC^*$  i fazą  $SmC_\gamma^*$  [83] lub między fazą  $SmC_\gamma^*$  i fazą  $SmC_A^*$  [68,82,93,95]. Zjawisko przeciwnej skrętności helisy nie występuje tylko podczas przejść fazowych, ale pojawia się także w obrębie pojedynczej fazy ciekłokrystalicznej, np. w fazie  $SmC_\alpha^*$  [96],  $SmC_\beta^*$  [68],  $SmC_\gamma^*$  [97],  $SmC_A^*$  [84] czy  $SmC^*$  [98]. Zmiana skrętności helisy może wystąpić również w chiralnej fazie nematicznej  $N^*$  [99-101]. W Tab. 2 podano przykłady związków, dla



których obserwuje się efekt zmiany skrętności helisy między fazami lub w obrębie pojedynczej fazy ciekłokrystalicznej.

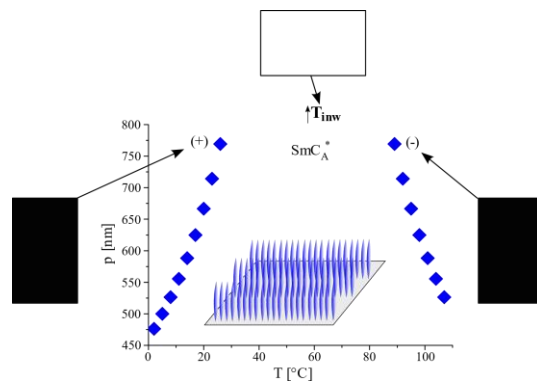
Zjawisko inwersji skrętności helisy w obrębie jednej fazy ciekłokrystalicznej jest tłumaczone występowaniem różnych konformerów danego związku promujących przeciwną skrętność helisy, których stężenie może zmieniać się z temperaturą [98,102,103]. Innym wyjaśnieniem może być wpływ dwuosiowości i kształtu molekularnego chiralnych cząsteczek na skrętność helisy [104].

Tab. 2. Przykłady związków ciekłokrystalicznych, dla których występuje zjawisko inwersji skrętności helisy.

Przejście fazowe/Faza	Struktura związku
$SmC^* - SmC_A^*$	
$SmC^* - SmC_\gamma^*$	
$SmC_\gamma^* - SmC_A^*$	
$SmC_\alpha^*$	
$SmC_\beta^*$	
$SmC_\gamma^*$	
$SmC_A^*$	
$SmC^*$	
$N^*$	

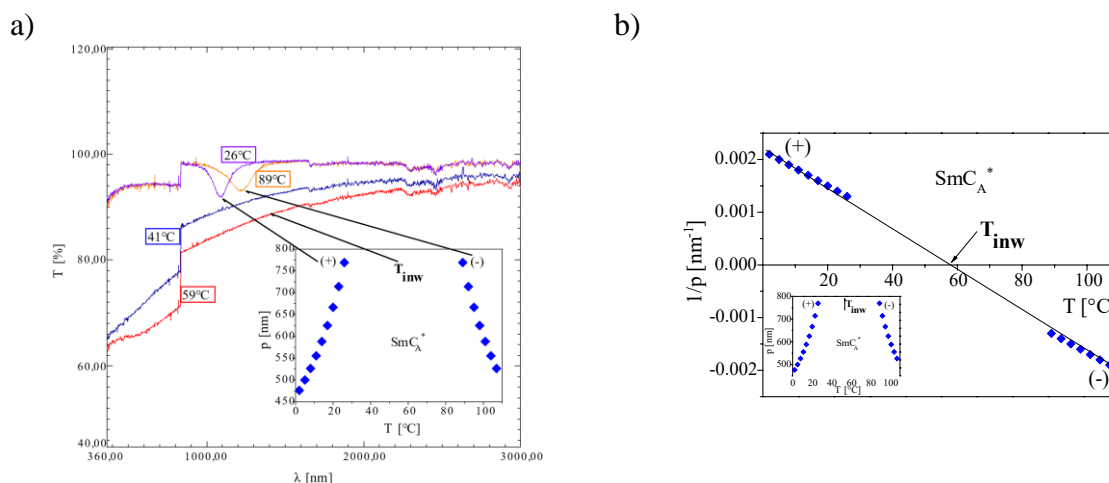
### II-3.2.2.1. Metody pomiaru temperatury inwersji skrętności helisy

Wśród metod określania temperatury inwersji skrętności helisy ( $T_{inw}$ ), czyli temperatury, w której następuje zmiana skrętności struktury helikoidalnej, wyróżnia się metody bezpośrednie i pośrednie. Jedną z metod bezpośrednich jest metoda polarymetryczna. Rozjaśnienie tekstury homeotropowo uporządkowanego materiału ciekłokrystalicznego w cyklu chłodzenia świadczy o rozkręcaniu helisy, zatem w temperaturze inwersji skrętności helisy tekstura jest maksymalnie rozjaśniona (Rys. 28). Zjawisko to związane jest z depolaryzacją światła spolaryzowanego liniowo przez rozkręconą strukturę helikoidalną.



Rys. 28. Przykładowe tekstury materiału ciekłokrystalicznego obserwowane w różnych temperaturach.

Efekt całkowicie rozkręconej struktury helikoidalnej w temperaturze inwersji skrętności helisy wykorzystywany jest także w metodzie opartej na wynikach pomiarów widm spektrofotometrycznych otrzymanych w różnych temperaturach podczas wyznaczania skoku helisy (Rys. 29a). W pierwszym etapie w cyklu chłodzenia następuje rozkręcanie helisy, co na widmach objawia się obniżeniem transmitancji w całym zakresie stosowanego promieniowania elektromagnetycznego. Przyczyną zmniejszania wartości transmitancji jest wzrost stopnia nieuporządkowania układu podczas rozkręcania struktury helikoidalnej, osłabienie oddziaływania sił powierzchniowych na dalsze warstwy smektyczne i w efekcie wzrost rozpraszania promieniowania przechodzącego przez badany układ. W temperaturze inwersji skrętności helisy struktura helikoidalna jest całkowicie rozkręcona, zatem dla tej temperatury obserwuje się najmniejszą wartość transmitancji. Dalsze chłodzenie powoduje wzrost transmitancji, czyli helisa ulega ponownemu skręceniu.



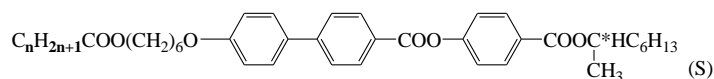
Rys. 29. a) Przykładowe widmo spektrofotometryczne materiału ciekłokrystalicznego w różnych temperaturach; b) Przykładowy wykres zależności odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) dla fazy  $\text{SmC}_A^*$  wraz z zaznaczoną temperaturą inwersji skrętności helisy ( $T_{inw}$ ).

W metodzie pośredniej wyznaczania temperatury inwersji skrętności helisy wykorzystuje się wyniki pomiaru skoku helisy. Wartości skoku helisy muszą być określone zarówno dla struktury lewoskrętnej, jak i prawoskrętnej, w zakresie pomiarowym

spektrofotometru. Na podstawie wykresu zależności odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) można wyznaczyć wartość temperatury inwersji skrętności helisy na podstawie punktu przecięcia prostej z osią odciętych (Rys. 29b). Warto zauważyć, iż dla prawoskrętnej helisy należy wykorzystać wartości odwrotności skoku helisy ze znakiem dodatnim, podczas gdy dla lewoskrętnej struktury należy uwzględnić wartości odwrotności skoku helisy ze znakiem ujemnym. Zastosowany zabieg matematyczny ma na celu otrzymanie linii prostej przecinającej oś odciętych.

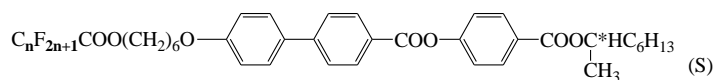
### II-3.2.2.2. Wpływ struktury na skrętność helisy

W literaturze znaleźć można wiele przykładów związków należących do tych samych szeregów homologicznych, a różniących się skrętnością helisy w fazie  $SmC_A^*$ . Jednym z takich przykładów mogą być związki szeregu  $nH6Bi$  (gdzie  $n$  to liczba atomów węgla w terminalnym łańcuchu alkilowym,  $n=2-7$ ). Wzór ogólny został przedstawiony na Rys. 30. Związki te posiadają ten sam typ konfiguracji absolutnej asymetrycznego atomu węgla (typ  $S$ ) oraz tę samą odległość centrum chiralnego od sztywnego rdzenia (chiralny łańcuch terminalny o budowie  $-COOC^*H(CH_3)C_6H_{13}$ ), natomiast różnią się długością terminalnego niechiralnego łańcucha ( $n$ ). Zjawisko inwersji skrętności helisy wykazują związki posiadające krótszy łańcuch alkilowy ( $n=2-4$ ), natomiast związki z dłuższym terminalnym łańcuchem węglowym ( $n=5-7$ ) tworzą strukturę lewoskrętą w fazie  $SmC_A^*$  [105].



Rys. 30. Wzór ogólny związków szeregu  $nH6Bi$  [106].

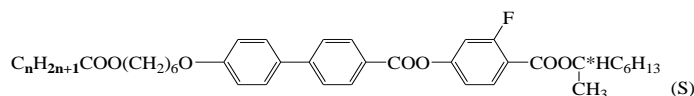
Podstawienie atomami fluoru wcześniej rozpatrywanego niechiralnego łańcucha terminalnego powoduje, że wszystkie związki należące do szeregu  $nF6Bi$  (gdzie  $n$  to liczba atomów węgla w terminalnym niechiralnym łańcuchu,  $n=2-7$ ) tworzą strukturę prawoskrętą w fazie  $SmC_A^*$  [107]. Strukturę tych związków pokazano na Rys. 31.



Rys. 31. Wzór ogólny związków szeregu  $nF6Bi$  [108,109].

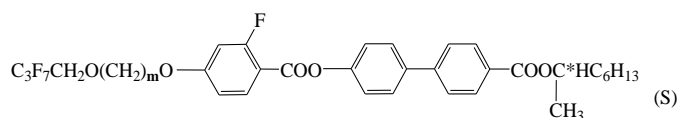
Kolejnym fragmentem struktury mającym wpływ na skrętność helisy w fazie  $SmC_A^*$  jest podstawienie sztywnego rdzenia cząsteczki atomami fluoru. W szeregu  $nH6Bi$  związki z  $n=3$  lub  $4$  wykazywały zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ . Okazuje się, że niewielka zmiana w strukturze cząsteczki, jaką jest obecność dodatkowego atomu fluoru w pozycji 3 w pierścieniu fenylowym (wzór ogólny związków szeregu  $nH6Bi(3F)$

przedstawiono na Rys. 32,  $n$  to liczba atomów węgla w niechiralnym łańcuchu alkilowym,  $n=3,4$  powoduje, iż takie związki tworzą jedynie strukturę lewoskrętną w fazie  $SmC_A^*$  [105].



Rys. 32. Wzór ogólny związków szeregu  $nH6Bi(3F)$  [110].

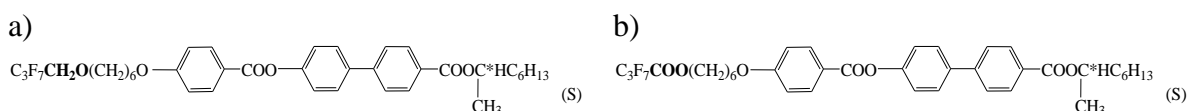
Okazuje się, iż nie tylko długość niechiralnego łańcucha, ale również liczba grup metylenowych w łączniku oligometylenowym ma wpływ na typ skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ . Jako przykład mogą posłużyć związki szeregu  $3FmHPPhF$  (gdzie  $m$  to liczba grup metylenowych w łączniku oligometylenowym,  $m=3,5,7$ ). Wzór ogólny zaprezentowano na Rys. 33. Związek z trzema grupami metylenowymi w łączniku oligometylenowym ( $m=3$ ) tworzy strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , związek z najdłuższym łańcuchem alkilowym ( $m=7$ ) tworzy strukturę lewoskrętną, natomiast związek z pięcioma atomami węgla w łączniku oligometylenowym ( $m=5$ ) w niższych temperaturach tworzy strukturę prawoskrętną, zaś w wyższych lewoskrętną, a pomiędzy nimi obserwuje się zjawisko inwersji skrętności helisy [111].



Rys. 33. Wzór ogólny związków szeregu  $3FmHPPhF$  [112-115].

Czerwiński w swojej pracy zauważył, iż wydłużenie łącznika oligometylenowego oraz obecność atomu fluoru w bezpośrednim sąsiedztwie grupy estrowej w sztywnym rdzeniu sprzyja zwiększeniu liczby konformerów promujących lewoskrętną strukturę helikoidalną w fazie  $SmC_A^*$  [116,117].

Wpływ na zmianę skrętności helisy ma również obecność grupy  $-CH_2O-$  lub  $-COO-$  w niechiralnym łańcuchu alkilowym. Na Rys. 34 pokazano wzory dwóch związków,  $3F6HPhH$  oraz  $3F6B$ , związki te różnią się jedynie fragmentem niechiralnego łańcucha terminalnego (związek  $3F6HPhH$  posiada w swej strukturze grupę  $-CH_2O-$ , zaś związek  $3F6B$  ma grupę  $-COO-$ ). Zmiana rodzaju grupy z  $-CH_2O-$  na  $-COO-$  powoduje zmianę skrętności helisy z lewoskrętnej na prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$  [108,113].



Rys. 34. Struktury związków: a)  $3F6HPhH$  [114,115]; b)  $3F6B$  [107,109].

Więcej przykładów szeregów homologicznych, w których występuje inwersja skrętności helisy można znaleźć w pracy [87].

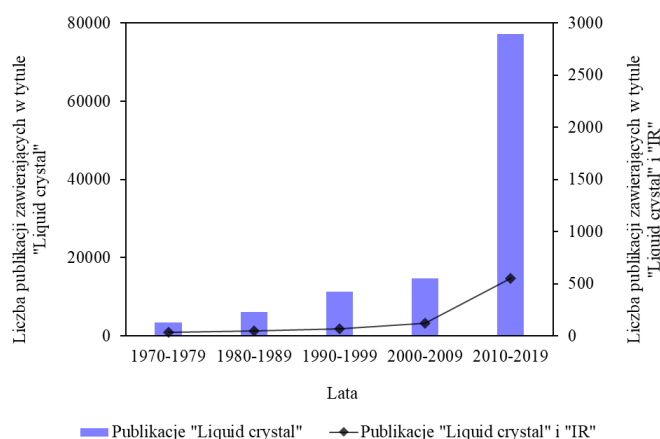
## II-4. Badania ciekłych kryształów wybranymi technikami spektroskopowymi

W niniejszym rozdziale zostały przedstawione wybrane przykłady wykorzystania technik spektroskopowych do badania ciekłych kryształów. Skupiono się na spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii Ramana oraz spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego, gdyż te metody zostały w ramach realizacji rozprawy doktorskiej.

### II-4.1. Spektroskopia oscylacyjna w badaniach ciekłych kryształów

Pierwsze wzmianki o zastosowaniu spektroskopii IR (ang. *Infrared Spectroscopy*) do badań materiałów ciekłokrystalicznych pojawiły się w połowie lat 60. ubiegłego wieku [118,119]. W latach 80. XX wieku Fontana i in. pokazali, że spektroskopia oscylacyjna może być cennym narzędziem w badaniu dynamiki molekularnej niektórych prostszych układów nematycznych [120]. W tym czasie także Janik i in. wykorzystali zakres dalekiej podczerwieni do badania przeorientowania cząsteczek ciekłokrystalicznych [121]. Jednakże dopiero od lat 90. XX wieku spektroskopia oscylacyjna zaczęła cieszyć się większym zainteresowaniem, jeśli chodzi o wykorzystanie jej do badań materiałów ciekłokrystalicznych, zwłaszcza ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych ciekłych kryształów [122-124], ale również do badań faz typu de Vries [125] oraz dwuosiowych faz nematycznych [126].

Na Rys. 35 przedstawiono liczbę publikacji zawierających w tytule „Liquid crystal” oraz liczbę publikacji zawierających w tytule „Liquid crystal” i „IR” od roku 1970 do czasów obecnych, z podziałem na dziesięcioletnie okresy. Dane zostały zaczerpnięte z bazy Web of Science. Liczba artykułów poruszających tematykę ciekłych kryształów gwałtownie wzrosła w ostatniej dekadzie (2010-2019, 77226 artykułów na dzień 05.09.2019) w porównaniu z pierwszą rozpatrywaną dekadą (1970-1979, 3437 artykułów). Podobnie ilość publikacji dotyczących ciekłych kryształów i jednocześnie wykorzystujących spektroskopię IR jako główną technikę eksperymentalną znacznie wzrosła w ostatnim dziesięcioleciu w porównaniu z wcześniejszymi okresami. W coraz większej ilości publikacji można także zauważyć pewien trend, jeśli chodzi o korelowanie wyników eksperymentalnych z wynikami uzyskanymi dzięki obliczeniom metodami chemii kwantowej. Metody obliczeniowe są bardzo użyteczne w interpretacji widm eksperymentalnych, zwłaszcza dla cząsteczek o dużych rozmiarach [127].



Rys. 35. Wykres obrazujący zmiany liczby publikacji zawierających w tytule „Liquid crystal” (niebieski diagram) oraz zmiany liczby publikacji zawierających w tytule „Liquid crystal” i „IR” (czarny diagram) na przestrzeni lat 1970-2019 (dane zaczerpnięte z Web of Science na dzień 05.09.2019).

Spektroskopia w podczerwieni oraz spektroskopia Ramana są powszechnie stosowane do analizy struktur związków ciekłokrystalicznych [128]. Informacji dostarcza analiza zmian intensywności, pozycji i kształtu pasm na widmach [129]. Charakter pasm zależy również od oddziaływań międzycząsteczkowych zachodzących w fazach ciekłokrystalicznych danego związku [130,131]. Te oddziaływania są różne dla różnych konformerów w tym samym związku.

Spektroskopia oscylacyjna jest pomocna przy analizie konformacyjnej związków ciekłokrystalicznych [132]. Wiadomo, że zmiana konformacyjnych stopni swobody cząsteczek może prowadzić do zmian w sekwencji przejść fazowych [133]. Obserwowane różnice w kształcie niektórych pasm na widmach oscylacyjnych zarejestrowanych w różnych fazach ciekłokrystalicznych są spowodowane zmianami konformacyjnymi [134]. Analiza widm IR pozwala rozpoznać zmiany konformacyjne podczas przejść fazowych, na przykład między fazami krystalicznymi w niskiej temperaturze i wysokim ciśnieniu czy między fazami Izo-N, SmB-SmA, SmA-SmC lub SmA-SmC\* [135-137]. Ponadto techniki IR i Ramana mogą być niezwykle potężnym narzędziem przy badaniu przejść fazowych. Analiza zmian natężenia oraz położenia pasm absorpcji na widmach umożliwia identyfikację faz ciekłokrystalicznych [138].

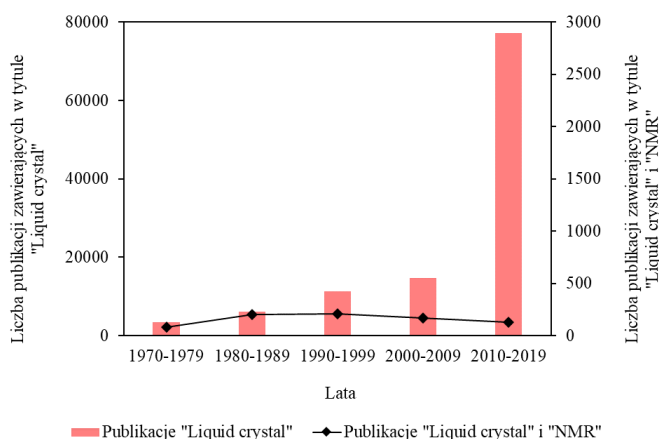
Spektroskopia oscylacyjna służy także do badania orientacyjnego porządku ciekłych kryształów [139]. Kim i in. jako pierwsi pokazali, że technika IR wskazuje na utrudnioną rotację dipoli karbonylowych wokół długiej osi cząsteczkowej w antyferroelektrycznych ciekłych kryształach [123]. Kocot i in. dokonali przeglądu prac dotyczących tego zagadnienia [140]. Zgodnie z modelem zaproponowanym przez Osipova i in. nie tylko mikroskopowa struktura w pobliżu centrum chiralnego cząsteczek, ale również dipole poprzeczne zlokalizowane daleko od środka cząsteczki, a także w niechiralnym łańcuchu terminalnym

odgrywają kluczową rolę w stabilizowaniu porządku antyklinicznego [141]. Spektroskopia Ramana jest także pomocna przy określeniu kąta pochylenia cząsteczek i parametru porządku orientacyjnego [142,143].

## II-4.2. Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego w badaniach ciekłych kryształów

Spektroskopia NMR (ang. *Nuclear Magnetic Resonance*) jest techniką spektroskopową dość szeroko wykorzystywaną do badania wszelkiego rodzaju materiałów, w tym materiałów ciekłokrystalicznych. Pierwsze udane pomiary NMR wykorzystujące fazę nematyczną do orientowania małych cząsteczek przeprowadzili Saupe i Englert w 1963 roku [144], a pierwszą obserwację porządku orientacyjnego w nematycznym ciekłym kryształzie zorientowanym we względnie silnym polu magnetycznym poczynili Lohman i MacLean w 1978 roku [145].

Na Rys. 36 przedstawiono liczbę publikacji zawierających w tytule „Liquid crystal” oraz liczbę publikacji zawierających w tytule „Liquid crystal” i „NMR” na przestrzeni lat 1970-2019. Dane zostały zaczerpnięte z bazy Web of Science. Można zauważyć, że ilość publikacji dotyczących ciekłych kryształów i jednocześnie wykorzystujących spektroskopię NMR jako główną technikę eksperymentalną osiąga swego rodzaju plateau w latach 1990-2009, a w ostatnich latach nie wzrasta. Przyczyną jest fakt, iż spektroskopia NMR nie jest standardową techniką eksperymentalną wykorzystywaną do badań ciekłych kryształów (bardziej popularną techniką jest spektroskopia IR). Warto jednak podkreślić, iż rola spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego w tematyce materiałów ciekłokrystalicznych nie zależy od liczby artykułów, ale od wpływu tej techniki na możliwość rozwiązania konkretnych problemów związanych z badanymi materiałami.



Rys. 36. Wykres obrazujący zmiany liczby publikacji zawierających w tytule „Liquid crystal” (czerwony diagram) oraz zmiany liczby publikacji zawierających w tytule „Liquid crystal” i „NMR” (czarny diagram) na przestrzeni lat 1970-2019 (dane zaczerpnięte z Web of Science na dzień 05.09.2019).

Analizę ciekłych kryształów najczęściej przeprowadza się za pomocą technik  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR, ale nie tylko [146-148]. Na przykład eksperymenty z użyciem spektroskopii  $^2\text{H}$  NMR można znaleźć w ponad 30% całkowitej liczby publikacji dotyczących badań NMR ciekłych kryształów. Dzięki tym badaniom możliwe było zrozumienie zachowania direktora reorientacyjnego w fazach nematycznych w obecności pola elektrycznego [149], wyjaśnienie struktury skręconej fazy nematycznej [150] oraz rozróżnianie chiralnych enancjomerów [151]. Do badań różnych właściwości ciekłych kryształów wykorzystano nie tylko pojedyncze jądra, jak na przykład  $^{129}\text{Xe}$  [152],  $^{19}\text{F}$  [153],  $^{23}\text{Na}$  [154],  $^{15}\text{N}$  [155] oraz  $^{14}\text{N}$  [156], ale również techniki wielojądrowe [157-159].

Spektroskopia NMR jest wykorzystywana do badania struktur konformacyjnych, właściwości orientacyjnych i dynamicznych oraz budowy mezofaz tworzonych przez ciekłe kryształy. Do analizy właściwości konformacyjnych ciekłokrystalicznych cząsteczek najczęściej wykorzystuje się badania zmian przesunięcia chemicznego na widmach  $^{13}\text{C}$  NMR w funkcji temperatury [160]. Charakter uporządkowania cząsteczek w poszczególnych mezofazach można uzyskać dzięki analizie rozszczepień kwadrupolowych  $^2\text{H}$  w zależności od temperatury [161] bądź dzięki analizie rozszczepienia dipolarnego  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR [162]. Zaś analiza kształtu widm  $^2\text{H}$  NMR może służyć do badań struktury supramolekularnej, np. w fazach TGBA\* czy TGBC\* [163].

Pierwsze zastosowania spektroskopii NMR w badaniach chiralnych ciekłych kryształów zostały przeprowadzone przez Blinca i in. [164]. Przeanalizowali oni zniekształcenia i rozkręcanie struktury helikoidalnej w fazie ferroelektrycznej na skutek działania statycznego pola magnetycznego za pomocą metody  $^2\text{H}$  NMR. Rozkręcenie helisy w fazie  $\text{SmC}^*$  jest również możliwe w przypadku, gdy oś helisy jest ustawiona równolegle do pola magnetycznego [165]. Spektroskopia NMR znalazła także zastosowanie w badaniach faz typu de Vries [166].

Badania z wykorzystaniem częściowo uporządkowanych ciekłych kryształów były ogromnym bodźcem służącym rozwojowi metod NMR. Właściwości dynamiczne, takie jak translacyjna samodyfuzja czy ruchy kolektywne są badane dzięki dość specyficznym technikom NMR, jak dyfuzometria NMR czy relaksometria NMR [167,168]. Metoda NAD NMR (ang. *Natural Abundance Deuterium NMR*) jest z powodzeniem wykorzystywana do badania cząsteczek rozpuszczonych w ciekłokrystalicznych rozpuszczalnikach [169].



### II-4.2.1. Parametr porządku uzyskany z pomiarów $^2\text{H}$ NMR

Możliwe jest wyliczenie parametru porządku  $S_{ZZ}[T]$  oraz dwuosioowości  $\Delta_{biax} = S_{XX} - S_{YY}$  dla fragmentu cząsteczki zawierającego atomy deuteru z równania 11:

$$S_{ZZ}[T] = \frac{\frac{\Delta\nu_q[T]}{\frac{3}{2}q_{bb}} \Delta_{biax} \left( \frac{1}{2} \sin^2 \phi + \frac{\eta}{6} \cos^2 \phi + \frac{\eta}{6} \right)}{\left( \cos^2 \phi - \frac{1}{2} \sin^2 \phi - \frac{\eta}{6} \cos^2 \phi + \frac{\eta}{6} + \frac{\eta}{3} \sin^2 \phi \right)} \quad (11)$$

gdzie:  $\Delta\nu_q[T]$  to rozszczepienie kwadrupolowe  $^1\text{H}-^2\text{H}$ ,  $q_{bb}$  to stała sprzężenia kwadrupolowego (dla związków będących przedmiotem badań w niniejszej rozprawie doktorskiej wynosi 185 kHz),  $\eta$  to parametr asymetrii (dla związków będących przedmiotem badań w niniejszej rozprawie doktorskiej wynosi 0,04),  $\phi$  to kąt pomiędzy wiązaniem węgiel-deuter a osią  $z$  w sztywnym rdzeniu (dla związków będących przedmiotem badań w niniejszej rozprawie doktorskiej wynosi  $60^\circ$ ) [170].

Dzięki znajomości parametru porządku określonego z pomiarów NMR możliwe jest wyliczenie kąta pochylenia direktora  $\theta$  (równanie 12). Jako pierwsi tego typu pomiary przedstawili Catalano i in. dla fazy  $\text{SmC}^*$  [171].

$$\theta = \arccos \sqrt{\frac{3}{2} \cdot \left( \frac{S_{ZZ}^{\text{SmC}^*}[T]}{S_{ZZ}^{\hat{n}}[T]} + \frac{1}{2} \right)} \quad (12)$$

gdzie:  $S_{ZZ}^{\text{SmC}^*}[T]$  to parametr porządku zmierzony w fazie  $\text{SmC}^*$  z równania 11,  $S_{ZZ}^{\hat{n}}[T]$  to główny parametr porządku w odniesieniu do direktora.

Kiedy widma są zmierzone w polu magnetycznym dostatecznie silnym, aby struktura helikoidalna mogła zostać rozwinięta, direktor ustawia się wzdłuż pola magnetycznego ( $\theta=0$ ) i główny parametr porządku  $S_{ZZ}^{\hat{n}}[T]$  może być wyznaczony bezpośrednio z rozszczepienia kwadrupolowego zmierzonego w rozkręconej fazie  $\text{SmC}^*$ . Jeśli jednak widma zostały zmierzone dla niższych wartości pól magnetycznych, dla których struktura helikoidalna nie została rozkręcona ( $\theta \neq 0$ ), wówczas można wyznaczyć wartość parametru porządku  $S_{ZZ}^{\text{SmC}^*}[T]$ , zaś kąt  $\theta$  można obliczyć ze stosunku parametrów  $S_{ZZ}^{\text{SmC}^*}[T]/S_{ZZ}^{\hat{n}}[T]$  [172]. Natomiast w przypadku, kiedy nie udaje się uzyskać rozkręconej struktury helikoidalnej mimo wysokich pól magnetycznych, wówczas wartość parametru porządku otrzymuje się poprzez ekstrapolację wyników parametru porządku w fazie  $\text{SmA}$  w zakresie temperaturowym występowania fazy  $\text{SmC}^*$ , a następnie wykorzystuje się równanie 12 [173].

## II-4.3. Podsumowanie

Na podstawie przedstawionego zwięzłego przeglądu literaturowego dotyczącego wykorzystania metod spektroskopowych (IR, Raman i NMR) do badań materiałów ciekłokrystalicznych można stwierdzić, iż techniki te pozwalają na: określenie kąta pochylenia direktora w fazach oddziałujących z polem elektrycznym, wyznaczenie parametru porządku orientacyjnego, analizę struktury związków, wyznaczenie struktur konformacyjnych, określenie ułożenia poszczególnych fragmentów cząsteczek względem siebie, badanie przemian fazowych czy analizę właściwości dynamicznych przełączania materiałów ciekłokrystalicznych poprzez zastosowanie pomiarów w domenie czasowej. Wiele zacytowanych prac dotyczy badania struktur konformacyjnych czy uporządkowania w chiralnych smektycznych fazach ciekłokrystalicznych, zwłaszcza w fazie  $SmC_A^*$ . Warto zatem podjąć próbę wykorzystania spektroskopii IR, Raman i NMR do określenia przyczyn skrętności helisy czy też wpływu struktury związków na skrętność helisy ciekłokrystalicznej fazy smektycznej  $SmC_A^*$ , co jest przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej.

## II-5. Zastosowania ciekłych kryształów

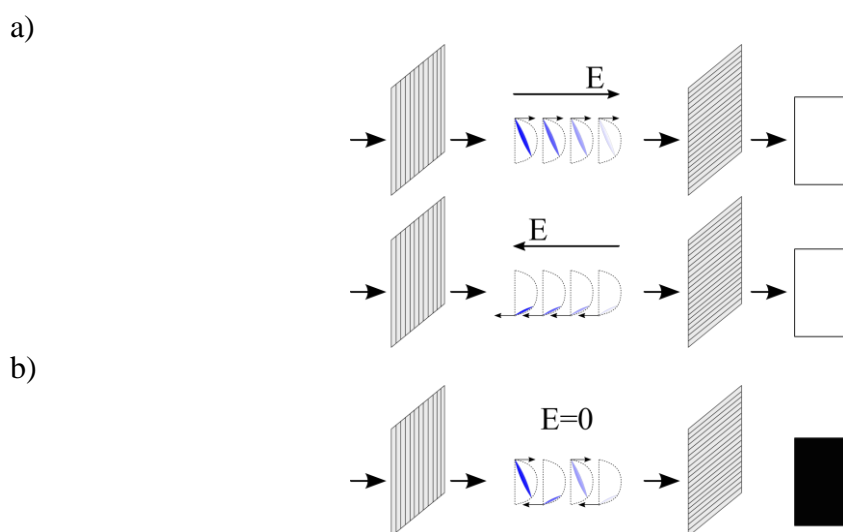
We wstępie pracy podano kilka przykładów zastosowań ciekłych kryształów. Jednak najbardziej powszechnym wykorzystaniem tych materiałów są wyświetlacze ciekłokrystaliczne LCD (ang. *Liquid Crystal Display*). Na przestrzeni ponad 40 lat wyświetlacze ewoluowały od bardzo prostych 7-segmentowych wyświetlaczy stosowanych w kalkulatorach po charakteryzujące się wysoką rozdzielczością wyświetlacze matrycowe w komputerach czy telewizorach. Pierwszym efektem elektrooptycznym wykorzystywanym do obrazowania informacji był efekt skrzyśconego nematyka TN (ang. *Twisted Nematic*) opracowany w 1970 roku przez Schadta i Helfricha [174]. Technologia ta szybko przerodziła się w przemysł o wartości wielu miliardów dolarów [175]. Faza nematyczna znalazła bardzo szerokie zastosowanie w wyświetlaczach [30,176], jednakże do wad należał niski kontrast i mały kąt widzenia. Z tego względu wciąż poszukiwano nowych efektów elektrooptycznych możliwych do wykorzystania w systemach obrazowania informacji. Do takich efektów należą m.in. efekt super skrzyśconego nematyka STN (ang. *Super-Twisted Nematic*), efekt zmiany dwójłomności w strukturze skrzyśconej SBE (ang. *Super-Twisted Birefringence Effect*), efekt pionowego uporządkowania VA (ang. *Vertical Alignment*), efekt przełączania w płaszczyźnie IPS (ang. *In-Plane Switching*), efekt stabilizowanej powierzchnią ferroelektrycznego ciekłego kryształu SSFLC (ang. *Surface Stabilized*

*Ferroelectric Liquid Crystal*) czy efekt stabilizowanej powierzchnią antyferroelektrycznego ciekłego kryształu SSAFLC (ang. *Surface Stabilized Antiferroelectric Liquid Crystal*) [15,177]. Kompleksowy przegląd różnych rodzajów wyświetlaczy ciekłokrystalicznych podany jest w pracy [178].

Przedmiotem badań w niniejszej rozprawie doktorskiej są ciekłe kryształy z fazą  $\text{SmC}_A^*$ , zatem w dalszej części tego rozdziału szerzej opisany zostanie efekt SSAFLC. Jednakże warto pamiętać, iż wciąż otrzymywane są nowe związki czy mieszaniny ciekłokrystaliczne, a nieustające ulepszanie ich właściwości z pewnością przyczyni się do znalezienia nowych potencjalnych zastosowań dla tych nadal obiecujących materiałów.

## II-5.1. Efekt SSAFLC

W efekcie SSAFLC struktura helikoidalna musi być całkowicie rozkręcona, co uzyskuje się poprzez użycie komórki ciekłokrystalicznej o grubości mniejszej niż długość skoku helisy, a to skutkuje działaniem kotwiczących sił powierzchniowych pozwalających na rozwinięcie struktury helikoidalnej. W układzie polaryzator – komórka ciekłokrystaliczna – analizator stan jasny wywołany jest przyłożonym polem elektrycznym. Wektor polaryzacji spontanicznej ciekłego kryształu ustawia się równoległe do wektora pola elektrycznego, a w zależności od znaku przyłożonego pola uzyskuje się dwa stany ferroelektryczne o przeciwnych zwrotach wektora polaryzacji spontanicznej (Rys. 37a). Brak przyłożonego pola elektrycznego powoduje wygaszenie światła na skutek tworzonego uporządkowania antyklinicznego z osią optyczną równoległą do osi polaryzatora (Rys. 37b).



Rys. 37. Schemat działania efektu SSAFLC: a) stan jasny uzyskuje się dzięki przyłożonemu napięciu różnych znaków; b) stan ciemny uzyskuje się poprzez brak przyłożonego napięcia.

Warto w tym miejscu wspomnieć o nie do końca właściwym sformułowaniu „trójstabilny antyferroelektryk”, jakim zdarza się określać układ SSAFLC. Określenie to sugeruje, że w układzie występują trzy stabilne stany. Jest to błędne rozumowanie, gdyż jedynym stabilnym stanem jest stan antyferroelektryczny bez przyłożonego pola elektrycznego, zaś oba stany ferroelektryczne po odłączeniu pola elektrycznego relaksują do stanu antyferroelektrycznego.

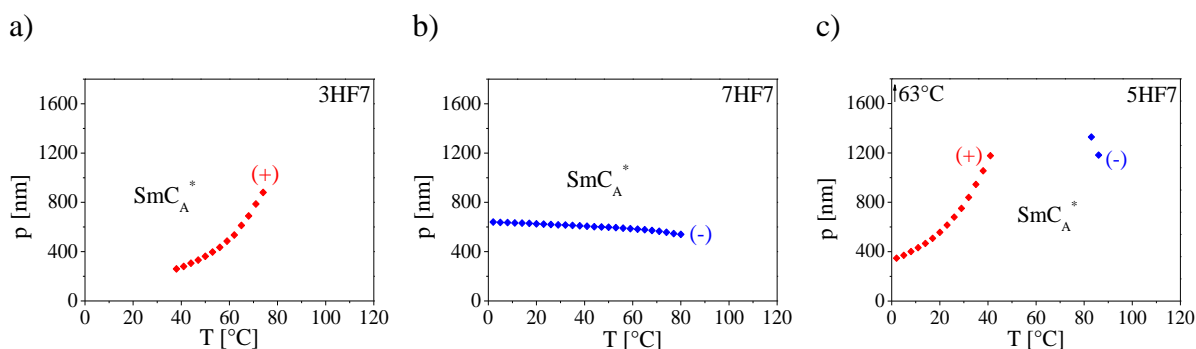
Transmitancja światła przez powyższy układ zależy od kąta między osią optyczną polaryzatora a osią direktora, od grubości napełnionej komórki ciekłokrystalicznej, od dwójłomności optycznej materiału ciekłokrystalicznego oraz od długości przechodzącej wiązki promieniowania elektromagnetycznego. W efekcie SSAFLC optymalną transmitancję uzyskuje się dla kąta pochylenia cząsteczek wynoszącego  $45^\circ$  oraz przy „optycznej” grubości napełnionej komórki ciekłokrystalicznej równej połowie długości przechodzącego promieniowania elektromagnetycznego. Dzięki otrzymaniu ortokonicznych antyferroelektrycznych ciekłych kryształów OAFLC (ang. *Orthoconic Antiferroelectric Liquid Crystals*) w ramach wspólnych badań Dąbrowskiego i Lagerwalla [179-181] możliwe było rozwiązanie problemu porządkowania materiału ciekłokrystalicznego w wyświetlaczach [182].

Zaletami SSAFLC w porównaniu do innych efektów elektrooptycznych są: szybkie przełączanie, szeroki kąt widzenia, duża skala szarości oraz proste sterowanie [183-185]. Problemem jest krótki skok helisy (a także duża wartość polaryzacji spontanicznej i duża lepkość) wykorzystywanych materiałów ciekłokrystalicznych, przez co istnieje konieczność użycia bardzo cienkich komórek ciekłokrystalicznych (o grubości ok.  $1,5 \mu\text{m}$ ). Jednym z możliwych rozwiązań tego problemu jest wykorzystanie materiału ciekłokrystalicznego o dużej wartości skoku helisy, a takim skokiem charakteryzują się m.in. mieszaniny związków o przeciwnej skrętności helisy, czyli wykazujące zjawisko inwersji skrętności helisy.

### III. Teza, cele i zakres pracy

#### III-1. Stan wiedzy

W części literaturowej pracy zasygnalizowany został brak wyjaśnienia przyczyn odpowiedzialnych za skrętność helisy związków ciekłokrystalicznych w fazie  $SmC_A^*$ . Wiadomo, iż zgodnie z teorią Gray'a i McDonnell [88] za rodzaj skrętności helisy odpowiada struktura centrum chiralnego cząsteczki związku ciekłokrystalicznego. W rozdziale II-3.2.2.2 dotyczącym wpływu struktury na skrętność helisy pokazano zaczerpnięte z literatury przykłady związków, które charakteryzują się tym samym typem konfiguracji absolutnej chiralnego atomu węgla oraz tą samą odległością centrum chiralnego od sztywnego rdzenia, a jednak posiadają odmienny typ skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ . Można wyróżnić związki, które tworzą strukturę prawoskrętną, a wartość skoku helisy rośnie wraz z temperaturą (Rys. 38a) oraz takie, które tworzą strukturę lewoskrętną, a wartość skoku helisy maleje podczas ogrzewania (Rys. 38b). Najbardziej interesujące są jednak te związki, dla których w niższych temperaturach wartość skoku helisy rośnie wraz ze wzrostem temperatury, a wytworzona struktura jest prawoskrętna, zaś w wyższych temperaturach wartość skoku helisy maleje podczas ogrzewania, a wytworzona struktura jest lewoskrętna, zaś pomiędzy nimi występuje zjawisko inwersji skrętności helisy (Rys. 38c).



Rys. 38. Trzy typy zależności skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie  $SmC_A^*$ :  
a) dla struktury prawoskrętnej (dla związku 3HF7);  
b) dla struktury lewoskrętnej (dla związku 7HF7);  
c) dla struktury prawo- i lewoskrętnej (dla związku 5HF7).

Na podstawie badań literaturowych wyodrębniono pewne elementy struktury cząsteczek odpowiedzialne za zmianę skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ . Należą do nich: długość oraz budowa terminalnego łańcucha niechiralnego, liczba grup metylenowych w łączniku oligometylenowym oraz obecność podstawników lateralnych w sztywnym rdzeniu. W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej została przebadana znaczna liczba związków oraz mieszanin ciekłokrystalicznych pod kątem zbadania wpływu struktury związków na skrętność helisy

ciekłokrystalicznej fazy smektycznej  $SmC_A^*$ . Znajomość korelacji między strukturą cząsteczek ciekłokrystalicznych a typem skrętności helisy umożliwi prawidłowe planowanie syntezy związków oraz komponowanie nowych mieszanin o pożądanym parametrach struktury helikoidalnej.

Jednym z proponowanych wyjaśnień zjawiska zmiany skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  jest efekt zmiany stężenia konformerów promujących przeciwną skrętność helisy pod wpływem temperatury. Ideą niniejszej rozprawy jest potwierdzenie tego założenia z wykorzystaniem metod spektroskopowych.

## III-2. Koncepcja rozprawy doktorskiej

### III-2.1. Teza pracy

Sformułowano następującą tezę pracy:

**Za skrętność helisy związków ciekłokrystalicznych odpowiada obecność różnych konformerów promujących przeciwną skrętność helisy, których stężenie zmienia się z temperaturą.**

### III-2.2. Cele pracy

W związku z przedstawionym powyżej obecnym stanem wiedzy dotyczącym podejmowanego w ramach rozprawy doktorskiej tematu określono następujące cele pracy:

1. Wytypowanie związków ciekłokrystalicznych różniących się wybranymi fragmentami struktury cząsteczek oraz typem skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ .
2. Przeprowadzenie analizy wpływu struktury związków oraz rodzaju skrętności helisy na charakter widm IR i Ramana pod kątem potwierdzenia obecności różnych konformerów promujących przeciwną skrętność helisy.
3. Przeprowadzenie analizy widm NMR związków chiralnych pod kątem określenia, na których elementach strukturalnych zmiany konformacji są istotne dla zmian skrętności helisy.
4. Skorelowanie wyników eksperymentalnych z wynikami uzyskanymi za pomocą obliczeń metodami chemii kwantowej.
5. Przeprowadzenie analizy wpływu struktury związków chiralnych na skrętność helisy w fazie  $SmC_A^*$ .

### III-2.3. Plan pracy

Zakres pracy obejmował:

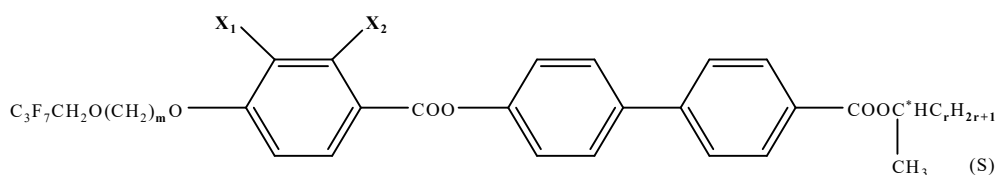
1. Pomiary temperatur przemian fazowych związków ciekłokrystalicznych i mieszanin za pomocą DSC oraz metody termomikroskopowej.
2. Pomiary parametrów struktury helikoidalnej (skok, skrętność, temperatura inwersji skrętności helisy) związków ciekłokrystalicznych i mieszanin.
3. Pomiary widm IR związków ciekłokrystalicznych i mieszanin różniących się skrętnością helisy w fazie  $SmC_A^*$ .
4. Pomiary widm Ramana związków ciekłokrystalicznych różniących się skrętnością helisy w fazie  $SmC_A^*$ .
5. Pomiary widm  $^1H$ ,  $^{13}C$  oraz  $^2H$  NMR wybranych związków ciekłokrystalicznych różniących się skrętnością helisy w fazie  $SmC_A^*$ .
6. Wyznaczenie struktur cząsteczek, najbardziej stabilnych konformerów oraz widm IR za pomocą obliczeń metodami chemii kwantowej w programie SCIGRESS.
7. Analizę wpływu struktury związków chiralnych na skrętność helisy w fazie  $SmC_A^*$ .

## IV. Część doświadczalna

Część doświadczalna została podzielona na dwie części. W pierwszej części podano wzory chemiczne oraz temperatury przejść fazowych związków będących materiałem badawczym, zaś w drugiej części przedstawiono wykorzystane metody badawcze.

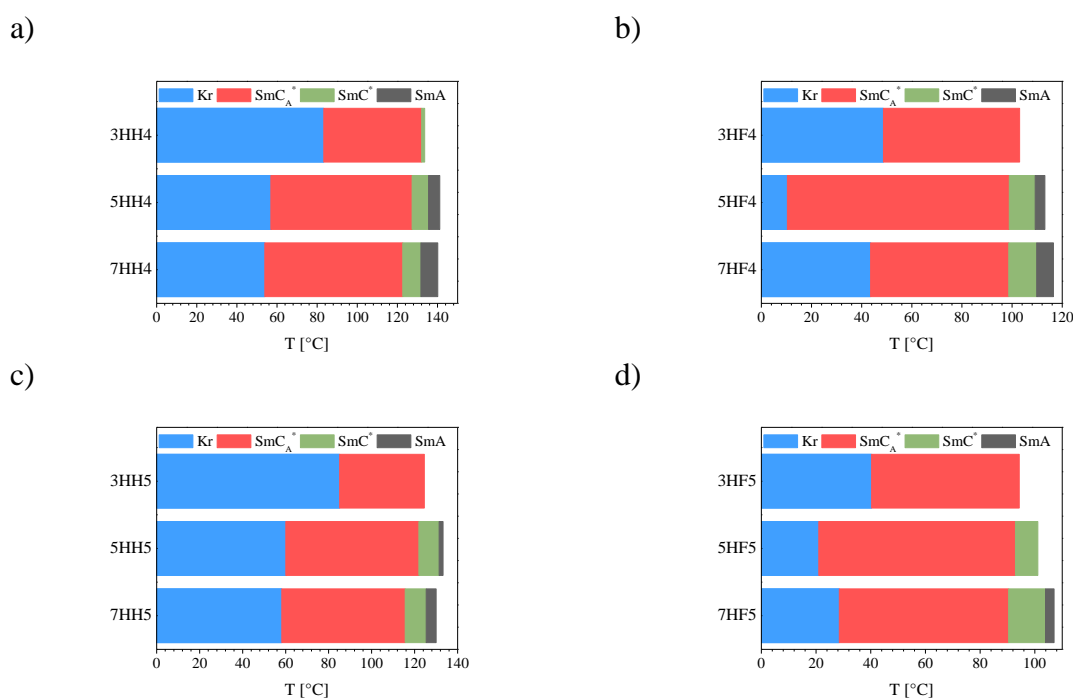
### IV-1. Materiał badawczy

Do badań wybrano trójpięścieniowe ciekłokrystaliczne estry o akronimie  $mX_1X_2r$  (gdzie  $m$  jest liczbą grup metylenowych w niechiralnym łańcuchu,  $X_1$  oraz  $X_2$  to atomy wodoru lub fluoru w pierścieniu fenylowym,  $r$  to długość alkilowego łańcucha przy centrum chiralnym). Związki te zostały otrzymane w Instytucie Chemii WAT. Wzór ogólny jest przedstawiony na Rys. 39. Badane związki różnią się długością łańcucha niechiralnego ( $m=2-7$ ), długością łańcucha przy centrum chiralnym ( $r=4-9$ ) oraz podstawieniem pierścienia fenyłowego atomami fluoru  $X_1X_2$ : pierścień niepodstawiony ( $X_1X_2=HH$ ), podstawiony atomem fluoru w pozycji 2 ( $X_1X_2=FH$ ), w pozycji 3 ( $X_1X_2=HF$ ) lub w obu pozycjach ( $X_1X_2=FF$ ).



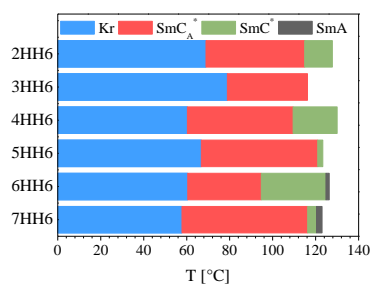
Rys. 39. Wzór ogólny badanych chiralnych ciekłokrystalicznych estrów o akronimie  $mX_1X_2r$  ( $m=2-7$ ;  $X_1, X_2=H, F$ ;  $r=4-9$ ).

Wartości temperatur przemian fazowych badanych związków (Dodatek A) wyznaczone metodą termomikroskopową w cyklu grzania zostały przedstawione na Rys. 40. Inne właściwości fizyczne części badanych związków można znaleźć w pracach [186,187].

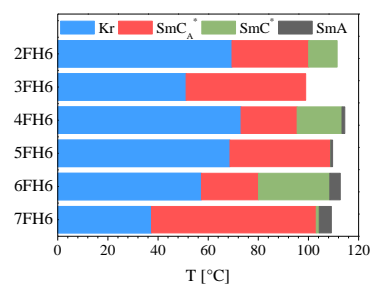




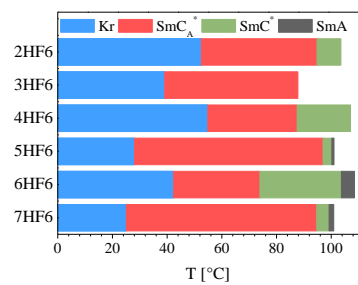
e)



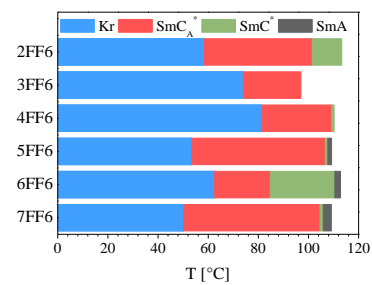
f)



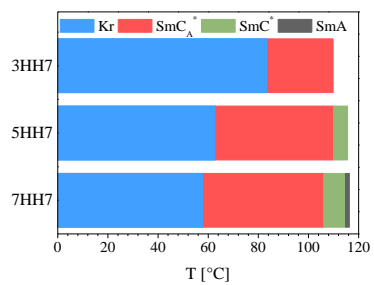
g)



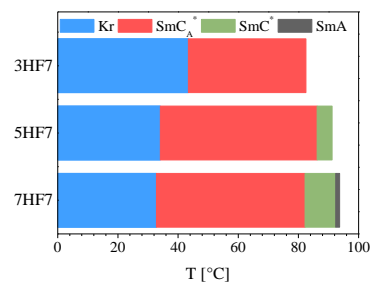
h)



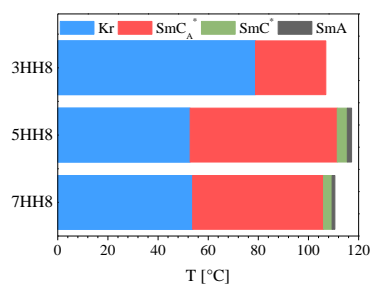
i)



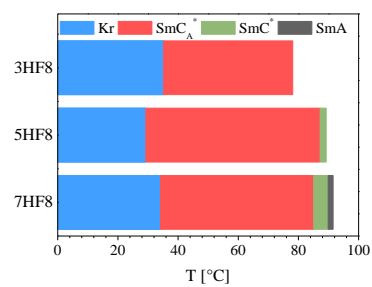
j)



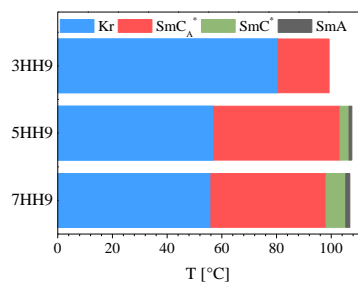
k)



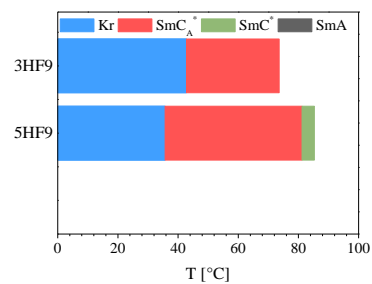
l)



m)



n)



Rys. 40. Temperatury przemian fazowych związków o akronimie:

- a) mHH4 [188]; b) mHF4 [117,188]; c) mHH5 [188]; d) mHF5 [117,188]; e) mHH6 [112-115];  
 f) mFH6 [112-115]; g) mHF6 [112-115]; h) mFF6 [112-115]; i) mHH7 [188];  
 j) mHF7 [117,188]; k) mHH8 [188]; l) mHF8 [117,188]; m) mHH9 [188]; n) mHF9 [117,188].

## IV-2. Metody badawcze

### IV-2.1. Temperatury przemian fazowych

Do wyznaczenia temperatur przemian fazowych została wykorzystana metoda termomikroskopowa. Do pomiarów użyto polaryzacyjny mikroskop optyczny (OptaTech MPM-349) wyposażony w stolik grzewczy (Linkam THMSE 600-2), kontroler temperatury (Linkam T95-STD) oraz kamerę wysokiej rozdzielczości. Pomiarzy były prowadzone w cyklu grzania i chłodzenia z szybkością  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  w pobliżu temperatur przemian fazowych.

W celu skonstruowania wykresów równowagi fazowej wykorzystano metodę pojedynczych stężeń. Ideą tej metody jest przygotowanie mieszanin dwuskładnikowych o stopniowo zmieniającym się stężeniu dwóch składników. Po obliczeniu i odważeniu odpowiedniej ilości badanych związków na wadze analitycznej (z dokładnością do  $1 \cdot 10^{-5}$  g) uzyskaną mieszaninę rozpuszczano w chloroformie, mieszano i odparowywano rozpuszczalnik w suszarce w temperaturze ok.  $80^{\circ}\text{C}$ . Następnie dla każdej z uzyskanych mieszanin określano temperatury przemian fazowych i zaznaczano je na wykresie zależności temperatury od stężenia.

### IV-2.2. Parametry struktury helikoidalnej

#### IV-2.2.1. Skok helisy

W pomiarach wielkości skoku helisy wykorzystano metodę opartą na zjawisku selektywnego odbicia światła od homeotropowo uporządkowanej próbki ciekłokrystalicznej w geometrii półswobodnej błonki, opisaną w rozdziale II-3.1.1.2.

Pomiar transmitancji fali elektromagnetycznej w funkcji długości fali selektywnie odbitej wykonano na spektrofotometrze SHIMADZU UV-Vis-NIR 3600 w zakresie 360-3000 nm. Na szklaną płytkę w pierwszej kolejności nakładano warstwę środka powierzchniowo czynnego (bromek N-heksadecylo-N,N,N-trimetyloamoniowy, CTAB), który wymusza zakotwiczenie cząsteczek ciekłego kryształu i ich homeotropowe uporządkowanie przy jednoczesnej swobodzie skręcania i rozkręcania helisy. Następnie po zmierzeniu linii bazowej nanoszono cienką warstwę materiału ciekłokrystalicznego w temperaturze nieco wyższej niż temperatura klarowania.

Regulator temperatury U7 MLW z elementem PELTIERA umożliwił wykonanie pomiarów w funkcji temperatury. Transmitancję mierzono w cyklu chłodzenia z krokiem  $3^{\circ}\text{C}$ , rozpoczynając od temperatury przejścia do fazy  $\text{SmC}^*$  lub  $\text{SmC}_A^*$  albo od górnej granicy pracy

kontrolera temperatury 107°C, a kończąc na temperaturze krystalizacji lub przy dolnej granicy pracy kontrolera temperatury 2°C. Uzyskane wyniki prezentowano na wykresie zależności transmitancji od długości fali selektywnie odbitej w różnych temperaturach. Znajomość długości fali odpowiadającej minimum transmitancji pozwoliła na wyliczenie wartości skoku helisy dla fazy SmC\* (wzór 8) i fazy SmC<sub>A</sub>\* (wzór 9). Za  $n$  przyjęto średni współczynnik załamania światła, który dla badanej klasy materiałów ciekłokrystalicznych wynosi około 1,5 [189].

Opisaną metodą wyznaczono wartości skoku helisy dla czystych związków oraz otrzymanych mieszanin dwuskładnikowych.

#### IV-2.2.2. Skrętność helisy

Skrętność helisy wyznaczono metodą polarymetryczną opisaną w rozdziale II-3.2.1. Do pomiarów wykorzystano identyczny mikroskop polaryzacyjny wraz z wyposażeniem, jak przy pomiarach temperatur przemian fazowych. Pomiarów wykonywano przy długości fali elektromagnetycznej  $\lambda$  mniejszej od długości fali selektywnie odbitej  $\lambda_S$  ( $\lambda < \lambda_S$ ). Po przejściu fali elektromagnetycznej przez homeotropowo uporządkowany materiał ciekłokrystaliczny uzyskiwana jest niezerowa transmitancja (rozjaśniona tekstura). Jeśli przy obrocie analizatora w lewo w stosunku do nadchodzącej fali elektromagnetycznej uzyskiwane jest minimum transmitancji (zaciemniona tekstura), wówczas badany materiał charakteryzuje się prawoskrętną strukturą helikoidalną. Sytuacja odwrotna implikuje obecność lewoskrętnej helisy.

Na wszystkich wykresach prezentowanych w pracy prawoskrętna struktura helikoidalna oznaczona jest znakiem „(+)", a lewoskrętna znakiem „(-)".

#### IV-2.2.3. Temperatura inwersji skrętności helisy

Temperaturę inwersji skrętności helisy ( $T_{inv}$ ) wyznaczono dwiema metodami. Pierwsza to metoda bezpośrednia, w której na podstawie widm spektrofotometrycznych otrzymanych w różnych temperaturach podczas pomiaru skoku helisy sprawdzano, w jakiej temperaturze występuje obniżenie transmitancji w całym zakresie stosowanego promieniowania elektromagnetycznego. Druga to metoda pośrednia, w której na podstawie wyników pomiaru skoku helisy wykreślano zależność odwrotności skoku helisy od temperatury, aby wyznaczyć wartość temperatury inwersji skrętności helisy z punktu przecięcia otrzymanej prostej z osią odciętych.

Na wszystkich wykresach prezentowanych w pracy temperatura inwersji skrętności helisy oznaczona jest znakiem „(↑)”.

## **IV-2.3. Spektroskopia oscylacyjna**

### **IV-2.3.1. Widma w podczerwieni**

Widma w podczerwieni zostały zmierzone za pomocą spektrofotometru FT-IR Nicolet iS10 Thermo Scientific. Wykorzystano metodę całkowitego wewnętrznego odbicia ATR (ang. *Attenuated Total Reflectance*), a także technikę transmisyjną w roztworze oraz metodę cienkowarstwową. Otrzymane widma zostały przedstawione na wykresach transmitancji w funkcji liczby falowej, a widma po dekonwolucji zostały przedstawione na wykresach absorbancji w funkcji liczby falowej.

#### **IV-2.3.1.1. Metoda ATR**

Widma IR otrzymane metodą ATR mierzone były w zakresie  $4000-600\text{ cm}^{-1}$ , z liczbą skanów wynoszącą 32 i rozdzielczością równą  $4\text{ cm}^{-1}$ . Kryształem wykorzystywanym w tej metodzie był diament. Przed pomiarem każdej próbki wykonywany był pomiar tła. Wszystkie widma zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej dla związków w stanie krystalicznym.

#### **IV-2.3.1.2. Technika w roztworze**

Do rejestracji widm IR wykorzystano także technikę w roztworze czterochlorku węgla  $\text{CCl}_4$  o stężeniu  $0,01\text{ mol/dm}^3$ . Do pomiarów użyte zostały kuwety z okienkami wykonanymi z fluorku wapnia  $\text{CaF}_2$  o grubości  $0,5\text{ mm}$ . Wszystkie badane związki były bardzo dobrze rozpuszczalne w użytym rozpuszczalniku. Pomiary wykonywane były w zakresie  $4000-1000\text{ cm}^{-1}$ .

#### **IV-2.3.1.3. Metoda cienkowarstwowa**

Metoda cienkowarstwowa została wykorzystana do rejestracji widm w podczerwieni w funkcji temperatury. Cienką warstwę badanych związków nakładano na okienko wykonane z selenku cynku  $\text{ZnSe}$ . W celu równomiernego rozmieszczenia materiału na okienku podgrzewano go do temperatury powyżej temperatury klarowania. Następnie całość umieszczano w specjalnym uchwycie połączonym z urządzeniem regulującym temperaturę. Wykorzystywany w pomiarach zakres temperaturowy odpowiadał zakresowi występowania

fazy  $\text{SmC}_A^*$ . Widma rejestrowane były w zakresie  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ . Przed pomiarem każdej próbki wykonywany był pomiar tła.

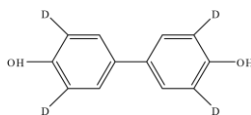
#### IV-2.3.2. Widma Ramana

Widma Ramana zostały zarejestrowane za pomocą spektrofotometru FT-RAMAN Thermo Scientific w Instytucie Optoelektroniki WAT. Długość fali wzbudzającej wynosiła  $1064\text{ nm}$ . Wykorzystano laser o mocy wyjściowej w zakresie  $0,05\text{-}0,5\text{ W}$  oraz detektor TDGS. Widma rejestrowano w zakresie  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  z liczbą skanów wynoszącą 20. Przed wykonaniem pomiaru dla każdej próbki rejestrowane było widmo tła. Wszystkie widma zostały zmierzone w temperaturze pokojowej dla związków w stanie krystalicznym. Otrzymane widma po dekonwolucji zostały przedstawione na wykresach intensywności w funkcji liczby falowej.

#### IV-2.4. Spektroskopia NMR

Pomiary widm  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR wykonano na aparacie Bruker Avance III 500 MHz w Instytucie Chemii WAT. Urządzenie to posiada magnes nadprzewodzący, który generuje pole magnetyczne o indukcji  $11,75\text{ T}$ , a na próbkę oddziałuje promieniowanie o częstotliwości  $500\text{ MHz}$  dla protonów i  $125\text{ MHz}$  dla jąder węgla. Jako rozpuszczalnika używano deuterowanego dimetylosulfotlenku (DMSO- $d_6$ ). Próbki umieszczano w standardowych rurkach o średnicy  $5\text{ mm}$ . Widma badanych związków zarejestrowano w wybranych temperaturach metodą impulsową. Każde widmo rezonansu protonowego oraz węglowego składało się z odpowiednio 64 i 1024 widm zsumowanych cyfrowo. Czas termostatowania wynosił  $15\text{-}30\text{ min}$ , aż do uzyskania stabilnego sygnału. Widma  $^{13}\text{C}$  NMR odprzęgano od protonów sekwencją *waltz-16*. Stosowano sondę BBO.

Widma  $^2\text{H}$  NMR zarejestrowano przy użyciu spektrometru Bruker Avance DRX 400 na Uniwersytecie w Pizie, we Włoszech. Wykorzystano metodę *solid echo* z odsprzęgnięciem protonów. Aby możliwa była rejestracja widm  $^2\text{H}$  NMR do badanych związków dodawano niewielką ilość (ok. 1% masowy) związku o akronimie BIFD4 (Rys. 41), zakładając, iż w polu magnetycznym cząsteczki związku BIFD4 ułożą się równolegle do sztywnego rdzenia analizowanych cząsteczek. Pomiary prowadzono w fazie ciekłokrystalicznej (bez rozpuszczalnika), próbka była rotowana, czas termostatowania wynosił  $3\text{ min}$ , a ilość skanów wynosiła 512.



Rys. 41. Wzór ogólny związku BIFD4.

## IV-2.5. Pomiary mikrokalorymetryczne

Do badań mikrokalorymetrycznych wykorzystano kompensacyjny różnicowy mikrokalorymetr skaningowy DSC 141 SETARAM. Przed rozpoczęciem pomiarów określono temperatury przejść fazowych analizowanych próbek za pomocą badań termomikroskopowych. Pomiary prowadzono w cyklu grzania oraz chłodzenia, z szybkością 2°C/min. Do pomiarów temperatur i entalpii przemian fazowych użyto jednakowych naważek dla wszystkich próbek, o masach około 10 mg każda, natomiast w celu pomiaru ciepła właściwego użyto naważek o masach około 40 mg każda.

Ciepło właściwe wyznaczono metodą ciągłą ze wzorcem. Do oznaczenia jednej próbki wykonano trzy pomiary: dla pustego tygla, dla próbki wzorcowej oraz dla próbki właściwej. Wzorcem był szafir (tlenek glinu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o masie 60,46 mg). Do wyznaczenia ciepła właściwego badanych materiałów ciekłokrystalicznych użyto współczynników  $A_n$  charakterystycznych dla szafiru [190].

## IV-2.6. Pomiary kąta pochylenia direktora

Kąt pochylenia direktora wyznaczono przy użyciu metody optycznej z wykorzystaniem komórki pomiarowej o grubości 1,654  $\mu\text{m}$  z elektrodami ITO oraz z naniesioną warstwą poliimidu (Nylon 6 HG). Komórkę pomiarową wypełniano badanym materiałem w fazie izotropowej, wykorzystując efekt kapilarny. Następnie umieszczano ją na stoliku grzewczym (Linkam THMS-600) zamontowanym w polaryzacyjnym mikroskopie optycznym (Biolar-PZO) z kontrolerem temperatury (Linkam T95-STD). Uporządkowaną planarnie strukturę ciekłego kryształu uzyskiwano w wyniku powolnego chłodzenia, z prędkością 0,01°C/min. Pomiar był wykonywany w obecności pola elektrycznego o natężeniu 12-24 V/ $\mu\text{m}$ , częstotliwości 20 Hz i o prostokątnym kształcie sygnału.

## IV-2.7. Obliczenia metodami chemii kwantowej

Symulacje komputerowe zostały wykonane w programie SCIGRESS. Do optymalizacji struktury chemicznej badanych cząsteczek wykorzystano metodę DGauss z funkcjonałem B88-LYP i bazą DZVP. Dla tak zoptymalizowanej geometrii cząsteczki zasymulowano widmo w podczerwieni metodą DGauss B88-LYP DFT. Do generowania mapy energii potencjalnej w celu znalezienia struktur konformacyjnych użyto półempiryczną metodę MO-G PM3.

## V. Wyniki badań i ich dyskusja

### V-1. Parametry struktury helikoidalnej

Pierwszym krokiem podjętym w celu udowodnienia postawionej w niniejszej rozprawie doktorskiej tezy było wytypowanie związków ciekłokrystalicznych różniących się typem skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ . Aby zrealizować ten krok konieczne było przeprowadzenie pomiarów długości skoku helisy oraz jej skrętności w zależności od temperatury w wybranych związkach z fazą  $\text{SmC}_A^*$  i/lub  $\text{SmC}^*$  [87]. Zaobserwowano, iż związki, dla których zakres występowania fazy  $\text{SmC}^*$  zawiera się w zakresie pomiarowym spektrofotometru, tworzą strukturę prawoskrętną w fazie  $\text{SmC}^*$ , a wartość skoku helisy ( $p$ ) nie zmienia się z temperaturą ( $T$ ). W kolejnych podrozdziałach zostaną przedstawione wyniki pomiarów parametrów struktury helikoidalnej w fazie  $\text{SmC}_A^*$  dla związków należących do szeregów  $mX_1X_2r$ .

#### V-1.1. Parametry helisy związków szeregu mHF7

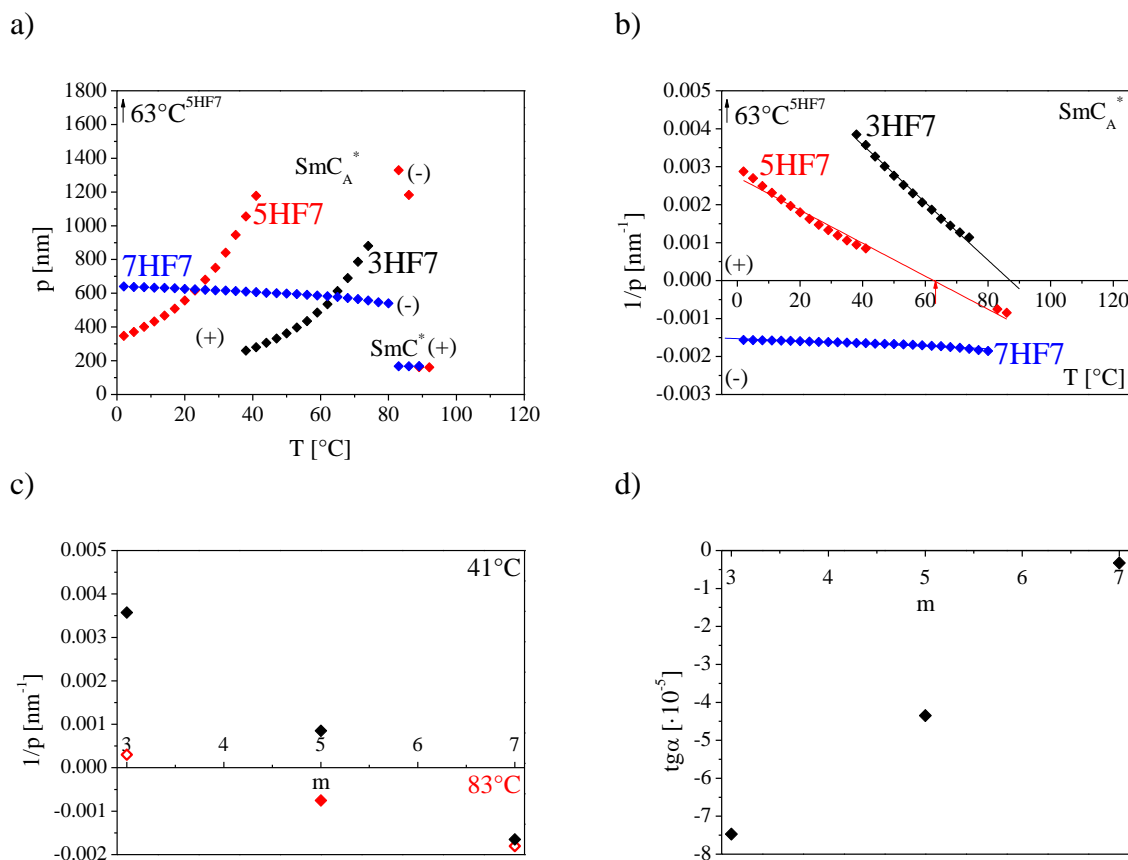
Szczegółowa analiza zmian parametrów struktury helikoidalnej w funkcji temperatury zostanie pokazana na przykładzie związków należących do szeregu mHF7 (gdzie  $m=3,5,7$ ). Dla pozostałych związków omówione zależności znajdują się w Dodatku B.

Dla związków szeregu mHF7 obserwuje się wszystkie trzy typy zależności skoku helisy od temperatury w fazie  $\text{SmC}_A^*$ : strukturę prawoskrętną dla związku 3HF7 (wartość skoku helisy rośnie wraz z temperaturą), strukturę lewoskrętną dla związku 7HF7 (wartość skoku helisy nieznacznie maleje wraz z ogrzewaniem) oraz zjawisko inwersji skrętności helisy dla związku 5HF7, z temperaturą inwersji wynoszącą  $T_{\text{inw}}^{5\text{HF7}} = 63^\circ\text{C}$  ( $23^\circ\text{C}$  poniżej przejścia do fazy  $\text{SmC}^*$ ), Rys. 42a.

Punkty przecięcia liniowej zależności odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) pojawiają się poza temperaturowym zakresem występowania fazy  $\text{SmC}_A^*$  dla związków wykazujących jeden typ skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$  (3HF7 i 7HF7), zaś dla związku wykazującego zjawisko inwersji skrętności helisy (5HF7) położenie tego punktu pokrywa się z wartością temperatury inwersji otrzymanej z pomiarów (Rys. 42b).

Z zależności odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od długości łącznika oligometylenowego ( $m$ ) w wybranych temperaturach, tj.  $T=41^\circ\text{C}$  i  $T=83^\circ\text{C}$  (w których związek 5HF7 tworzy odpowiednio strukturę prawoskrętną i lewoskrętną) wynika, iż wartość odwrotności skoku helisy maleje wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych (Rys. 42c). Na Rys. 42d pokazano zależność  $\text{tg}$  kąta najlepszego liniowego dopasowania ( $\text{tg}\alpha$ ) w funkcji długości alkilowego

łańcucha ( $m$ ). Największe nachylenie krzywej zależności odwrotności skoku helisy od temperatury występuje dla związku 3HF7.



Rys. 42. Zależność: a) skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i  $\text{SmC}^*$ ; b) odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; c) odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od długości łącznika oligometylenowego ( $m$ ) w  $T=41^\circ\text{C}$  (czarne punkty) i  $T=83^\circ\text{C}$  (czerwone punkty); d)  $\text{tg}$  kąta nachylenia liniowego dopasowania ( $\text{tg}\alpha$ ) od długości łącznika oligometylenowego ( $m$ ) dla związków szeregu mHF7. Otwarte punkty to wartości wyznaczone z ekstrapolacji.

## V-1.2. Parametry helisy związków szeregów mHHr

Na Rys. 43 przedstawiono zależności skoku helisy od temperatury w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i/lub  $\text{SmC}^*$  dla związków szeregów mHHr (gdzie  $m=3,5,7$ ;  $r=4-9$ ).

W przypadku związków szeregu mHH4 związek 3HH4 tworzy strukturę prawoskrętną w fazie  $\text{SmC}_A^*$ , a wartość skoku helisy rośnie wraz z temperaturą, natomiast pozostałe związki wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy; temperatury inwersji wynoszą:  $T_{\text{inw}}^{5\text{HH4}} = 68^\circ\text{C}$  ( $59^\circ\text{C}$  poniżej przejścia do fazy  $\text{SmC}^*$ ),  $T_{\text{inw}}^{7\text{HH4}} = 32^\circ\text{C}$  ( $90^\circ\text{C}$  poniżej przejścia do fazy  $\text{SmC}^*$ ), Rys. 43a. Dla związku 5HH4 zarejestrowano wartości skoku helisy dla struktury prawoskrętniej, natomiast wartości skoku helisy dla struktury lewoskrętniej oraz dla związku 7HH4 znajdują się poza zakresem pomiarowym spektrofotometru.



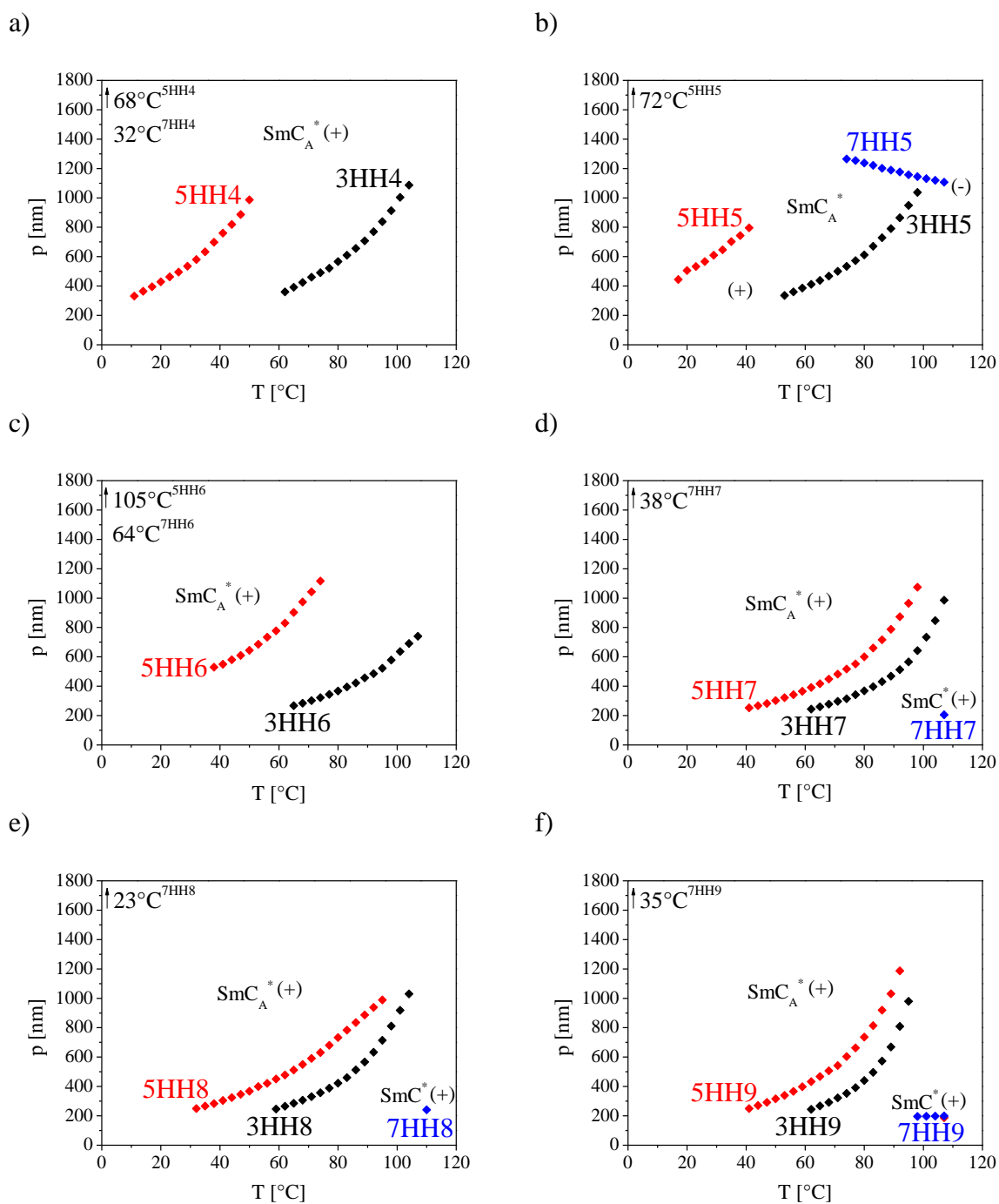
Związki szeregu mHH5 charakteryzują się odmiennym typem skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  (Rys. 43b). Związek 3HH5 tworzy strukturę prawoskrętną, a wartość skoku helisy rośnie wraz z temperaturą. Związek 7HH5 tworzy strukturę lewoskrętną, a wartość skoku helisy maleje wraz z ogrzewaniem. Natomiast związek 5HH5 wykazuje zjawisko inwersji skrętności helisy, a temperatura inwersji wynosi  $T_{inw}^{5HH5} = 72^\circ C$  ( $50^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ). Wartości skoku helisy dla lewoskrętnej struktury związku 5HH5 znajdują się poza zakresem pomiarowym spektrofotometru.

Wśród związków szeregu mHH6 jedynie związek 3HH6 tworzy strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , a wartość skoku helisy rośnie wraz ze wzrostem temperatury (Rys. 43c). Pozostałe związki wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy w tej fazie, a temperatury inwersji wynoszą:  $T_{inw}^{5HH6} = 105^\circ C$  ( $16^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ),  $T_{inw}^{7HH6} = 64^\circ C$  ( $52^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ). Wyników dla lewoskrętnej helisy związku 5HH6 oraz dla związku 7HH6 nie zarejestrowano z powodu ograniczonego zakresu pomiarowego spektrofotometru.

Dla związków 3HH7 i 5HH7 należących do szeregu mHH7 wartość skoku helisy rośnie wraz z temperaturą i tworzą one strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , natomiast związek 7HH7 wykazuje zjawisko inwersji skrętności helisy, a temperatura inwersji wynosi  $T_{inw}^{7HH7} = 38^\circ C$  ( $68^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ), Rys. 43d. Wartości skoku helisy dla związku 7HH7 znajdują się poza zakresem pomiarowym spektrofotometru.

Analogiczna sytuacja występuje dla związków szeregu mHH8. Związek 7HH8 wykazuje zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ , a temperatura inwersji wynosi  $T_{inw}^{7HH8} = 23^\circ C$  ( $83^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ), Rys. 43e. Natomiast pozostałe związki tworzą strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , a wartość skoku helisy rośnie wraz z temperaturą. Wyniki pomiarów dla związku 7HH8 znajdują się poza zakresem pomiarowym spektrofotometru.

W przypadku związków szeregu mHH9 związki 3HH9 i 5HH9 tworzą strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , a wartość skoku helisy rośnie wraz z ogrzewaniem (Rys. 43f). Natomiast związek 7HH9 wykazuje w tej fazie zjawisko inwersji skrętności helisy, a temperatura inwersji wynosi  $T_{inw}^{7HH9} = 35^\circ C$  ( $63^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ). Wartości skoku helisy dla związku 7HH9 znajdują się poza zakresem pomiarowym spektrofotometru.



Rys. 43. Zależność skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i/lub  $\text{SmC}^*$  dla związków szeregu:  
a) mHH4; b) mHH5; c) mHH6; d) mHH7; e) mHH8; f) mHH9.

### V-1.3. Parametry helisy związków szeregów mHF $r$

Temperaturową zależność skoku helisy w chiralnych smektycznych fazach ciekłokrystalicznych dla związków szeregów mHF $r$  (gdzie  $m=3,5,7$ ;  $r=4-9$ ) przedstawiono na Rys. 44.

Wśród związków szeregu mHF4 jedynie związek 3HF4 wykazuje zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ , a temperatura inwersji wynosi  $T_{\text{inw}}^{3\text{HF}4} = 66^\circ\text{C}$  ( $37^\circ\text{C}$  poniżej

przejścia do fazy  $SmC^*$ ), natomiast pozostałe związki tworzą strukturę lewoskrętną w tej fazie i obserwuje się dla nich obniżanie wartości skoku helisy wraz z ogrzewaniem (Rys. 44a).

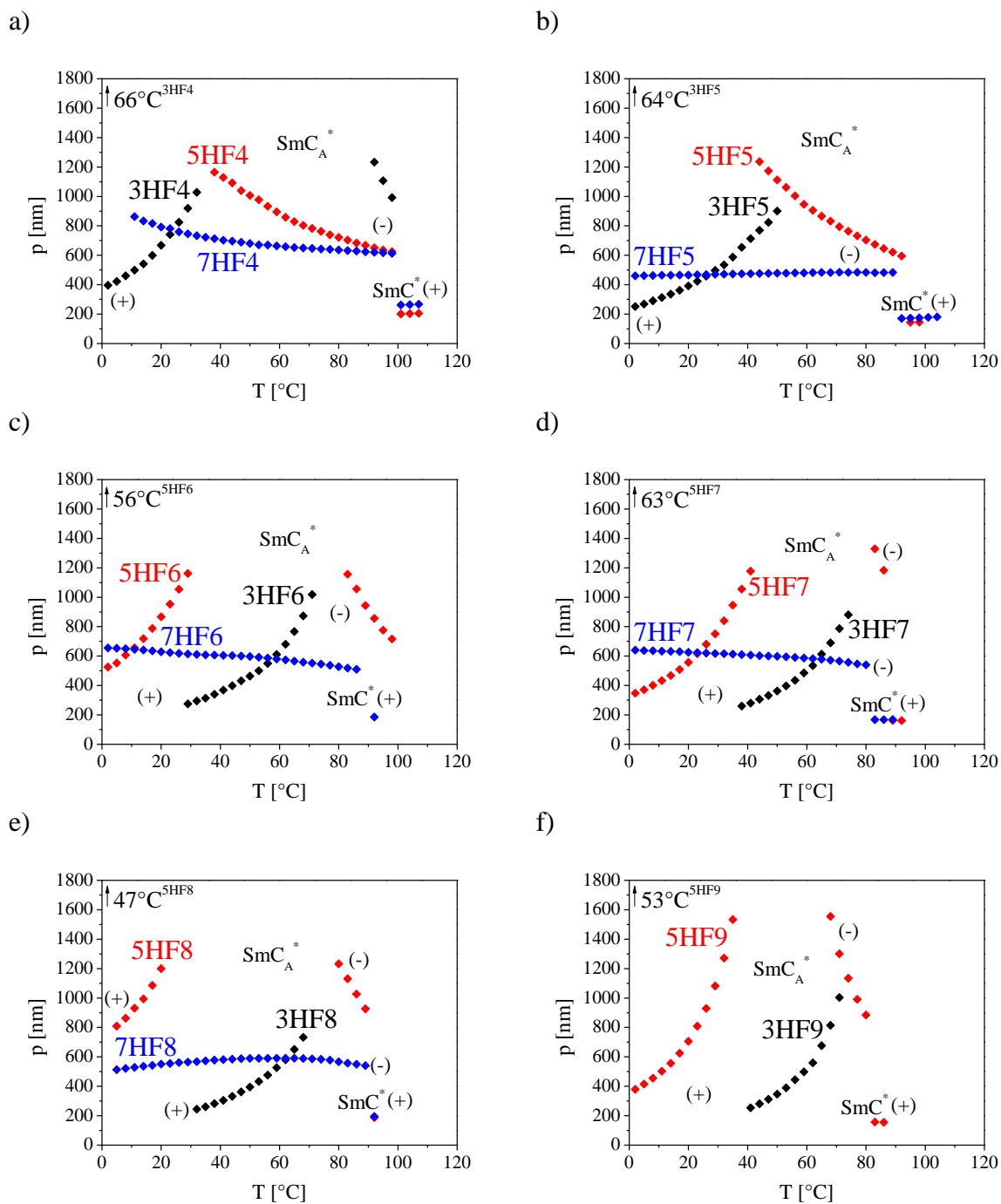
Podobną sytuację obserwuje się dla związków szeregu mHF5. Związek 3HF5 wykazuje zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ , a temperatura inwersji wynosi  $T_{inw}^{3HF5} = 64^\circ C$  ( $30^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ), Rys. 44b. Pozostałe związki tworzą w tej fazie strukturę lewoskrętną, przy czym dla związku 5HF5 wartość skoku helisy znacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury, natomiast dla związku 7HF5 nieznacznie rośnie. Wartości skoku helisy dla struktury lewoskrętnej związku 3HF5 znajdują się poza zakresem pomiarowym spektrofotometru.

Wśród związków szeregu mHF6 związek 3HF6 tworzy strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , a wartość skoku helisy rośnie wraz z temperaturą (Rys. 44c). Przeciwną skrętność helisy wykazuje związek 7HF6, dla którego wartość skoku maleje wraz z ogrzewaniem. Natomiast związek 5HF6 wykazuje zjawisko inwersji skrętności helisy, a temperatura inwersji wynosi  $T_{inw}^{5HF6} = 56^\circ C$  ( $31^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ).

Wyniki pomiarów skoku helisy w funkcji temperatury dla związków szeregu mHF7 w chiralnych smektycznych fazach ciekłokrystalicznych zostały szczegółowo omówione w rozdziale V-1.1. Obserwuje się trzy typy skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ : strukturę prawoskrętną dla związku 3HF7, strukturę lewoskrętną dla związku 7HF7 oraz zjawisko inwersji skrętności helisy dla związku 5HF7 (Rys. 44d).

Wśród związków szeregu mHF8 również obserwuje się trzy typy skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ : dla związku 3HF8 wartość skoku helisy rośnie wraz z temperaturą i tworzy on strukturę prawoskrętną, dla związku 7HF8 wartość skoku nieznacznie zmienia się w wyniku ogrzewania i tworzy on strukturę lewoskrętną, natomiast dla związku 5HF8 wartość skoku helisy w niższych temperaturach rośnie wraz z temperaturą, a w wyższych maleje, zaś pomiędzy nimi obserwuje się zjawisko inwersji skrętności helisy, a temperatura inwersji wynosi  $T_{inw}^{5HF8} = 47^\circ C$  ( $40^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ), Rys. 44e.

Związek 5HF9, należący do szeregu mHF9, wykazuje zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ , zaś temperatura inwersji wynosi  $T_{inw}^{5HF9} = 53^\circ C$  ( $28^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ), Rys. 44f. Natomiast związek 3HF9 tworzy strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , a wartość skoku helisy rośnie w wyniku ogrzewania.



Rys. 44. Zależność skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie  $SmC_A^*$  i/lub  $SmC^*$  dla związków szeregu:  
a) mHF4; b) mHF5; c) mHF6; d) mHF7; e) mHF8; f) mHF9.

## V-1.4. Parametry helisy związków szeregów $mX_1X_26$

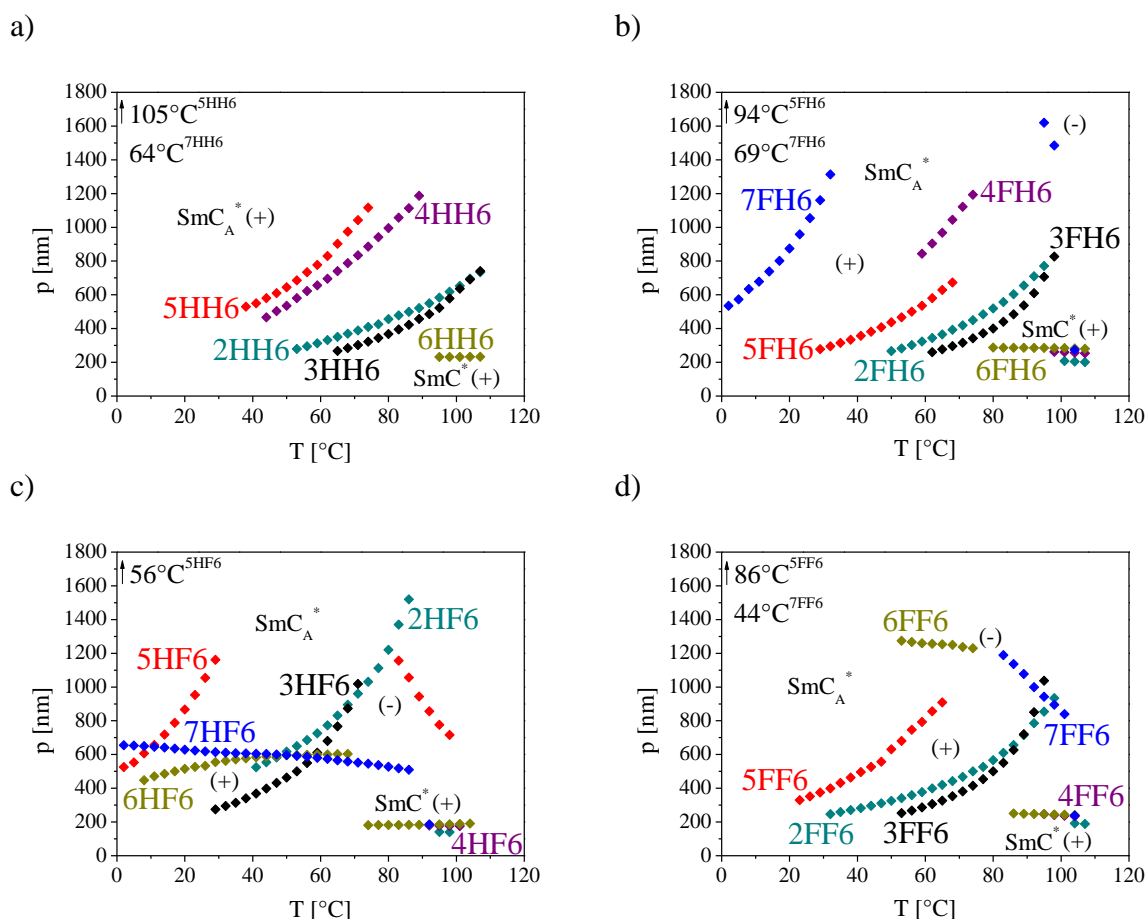
Zależności skoku helisy od temperatury w fazach  $SmC_A^*$  i/lub  $SmC^*$  dla związków szeregów  $mX_1X_26$  (gdzie  $m=2-7$ ;  $X_1X_2=HH, FH, HF, FF$ ) pokazano na Rys. 45.

Wśród związków szeregu  $mHH6$  związki  $2HH6$  i  $4HH6$  tworzą strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , a wartość skoku helisy rośnie wraz ze wzrostem temperatury (Rys. 45a). Związek  $6HH6$  w tej fazie tworzy strukturę lewoskrętną, lecz wyniki znajdują się poza zakresem pomiarowym spektrofotometru. Wyniki dla pozostałych związków szeregu  $mHH6$  zostały omówione w rozdziale V-1.2.

Związki  $2FH6$ ,  $3FH6$  oraz  $4FH6$  należące do szeregu  $mFH6$  tworzą strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , a wartość skoku helisy rośnie wraz z ogrzewaniem (Rys. 45b). Związek  $6FH6$  tworzy w tej fazie strukturę lewoskrętną, natomiast pozostałe związki wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy, zaś temperatury inwersji wynoszą:  $T_{inw}^{5FH6} = 94^\circ C$  ( $14^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ),  $T_{inw}^{7FH6} = 69^\circ C$  ( $34^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ). Wyniki pomiarów dla związku  $6FH6$  oraz dla lewoskrętnej struktury związku  $5FH6$  wykraczają poza górny zakres pomiarowy spektrofotometru.

Wśród związków szeregu  $mHF6$  związek  $2HF6$  tworzy strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , a wartość skoku helisy rośnie wraz z temperaturą, natomiast związki  $4HF6$  i  $6HF6$  tworzą strukturę lewoskrętną, przy czym dla związku  $6HF6$  wartość skoku helisy rośnie wraz z ogrzewaniem, a dla związku  $4HF6$  wartości skoku helisy występują poza zakresem pomiarowym spektrofotometru (Rys. 45c). Wyniki dla pozostałych związków szeregu  $mHF6$  zostały omówione w rozdziale V-1.3.

Wśród związków szeregu  $mFF6$  związki z najkrótszym łańcuchem alkilowym tworzą strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , przy czym dla związków  $2FF6$  i  $3FF6$  wartość skoku helisy rośnie wraz ze wzrostem temperatury, natomiast dla związku  $4FF6$  wyniki znajdują się poza zakresem pomiarowym spektrofotometru (Rys. 45d). Związek  $6FF6$  tworzy w tej fazie strukturę lewoskrętną, a wartość skoku nieznacznie maleje wraz z ogrzewaniem. Pozostałe związki wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy, a temperatury inwersji wynoszą:  $T_{inw}^{5FF6} = 86^\circ C$  ( $20^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ),  $T_{inw}^{7FF6} = 44^\circ C$  ( $60^\circ C$  poniżej przejścia do fazy  $SmC^*$ ). Wartości skoku helisy dla lewoskrętnej struktury związku  $5FF6$  oraz dla prawoskrętnej struktury związku  $7FF6$  znajdują się poza górnym zakresem pracy kontrolera temperatury.



Rys. 45. Zależność skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i/lub  $\text{SmC}^*$  dla związków szeregu: a) mHH6; b) mFH6; c) mHF6; d) mFF6.

## V-1.5. Podsumowanie

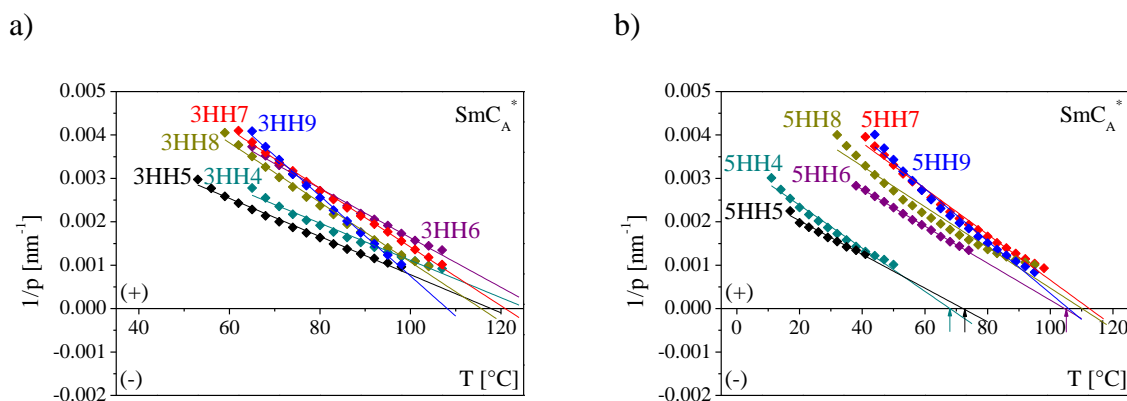
W Tab. 3 zestawiono typy skrętności helisy wszystkich badanych związków w fazie  $\text{SmC}_A^*$ .

Porównując związki szeregów mHHr różniące się długością łącznika oligometylenowego ( $m=3,5,7$ ) oraz długością łańcucha chiralnego ( $r=4-9$ ) można zauważyć, iż związki z najkrótszym niechiralnym łańcuchem alkilowym ( $m=3$ ) tworzą strukturę prawoskrętną w fazie  $\text{SmC}_A^*$  dla wszystkich długości chiralnego łańcucha ( $r$ ). Natomiast związki z pięcioma grupami metylenowymi w łańcuchu alkilowym ( $m=5$ ) oraz z krótkim łańcuchem chiralnym ( $r=4-6$ ) wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy, zaś z długim chiralnym łańcuchem ( $r=7-9$ ) również tworzą strukturę prawoskrętną. Wśród związków z najdłuższym łańcuchem węglowym ( $m=7$ ) jedynie związek z pięcioma atomami węgla w chiralnym łańcuchu ( $r=5$ ) tworzy strukturę lewoskrętną, zaś pozostałe wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy.

Tab. 3. Zestawienie typów skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  dla związków szeregów  $mX_1X_2r$ ; czerwonym kolorem zaznaczono związki wybrane do dalszych badań.

<b>m</b>	<b>HH4</b>	<b>HF4</b>	<b>HH5</b>	<b>HF5</b>
<b>3</b>	(+)	(i) $T_{inw} = 66^\circ C$	(+)	(i) $T_{inw} = 64^\circ C$
<b>5</b>	(i) $T_{inw} = 68^\circ C$	(-)	(i) $T_{inw} = 72^\circ C$	(-)
<b>7</b>	(i) $T_{inw} = 32^\circ C$	(-)	(-)	(-)
<b>m</b>	<b>HH6</b>	<b>HF6</b>	<b>HF6</b>	<b>FF6</b>
<b>2</b>	(+)	(+)	(+)	(+)
<b>3</b>	(+)	(+)	(+)	(+)
<b>4</b>	(+)	(+)	(-)	(+)
<b>5</b>	(i) $T_{inw} = 105^\circ C$	(i) $T_{inw} = 94^\circ C$	(i) $T_{inw} = 56^\circ C$	(i) $T_{inw} = 86^\circ C$
<b>6</b>	(-)	(-)	(-)	(-)
<b>7</b>	(i) $T_{inw} = 64^\circ C$	(i) $T_{inw} = 69^\circ C$	(-)	(i) $T_{inw} = 44^\circ C$
<b>m</b>	<b>HH7</b>	<b>HF7</b>	<b>HH8</b>	<b>HF8</b>
<b>3</b>	(+)	(+)	(+)	(+)
<b>5</b>	(+)	(i) $T_{inw} = 63^\circ C$	(+)	(i) $T_{inw} = 47^\circ C$
<b>7</b>	(i) $T_{inw} = 38^\circ C$	(-)	(i) $T_{inw} = 23^\circ C$	(-)
<b>m</b>	<b>HH9</b>	<b>HF9</b>	(+) - struktura prawoskrętna, (-) - struktura lewoskrętna, (i) - inwersja skrętności helisy, $T_{inw}$ - wartość temperatury inwersji.	
<b>3</b>	(+)	(+)		
<b>5</b>	(+)	(i) $T_{inw} = 53^\circ C$		
<b>7</b>	(i) $T_{inw} = 35^\circ C$			

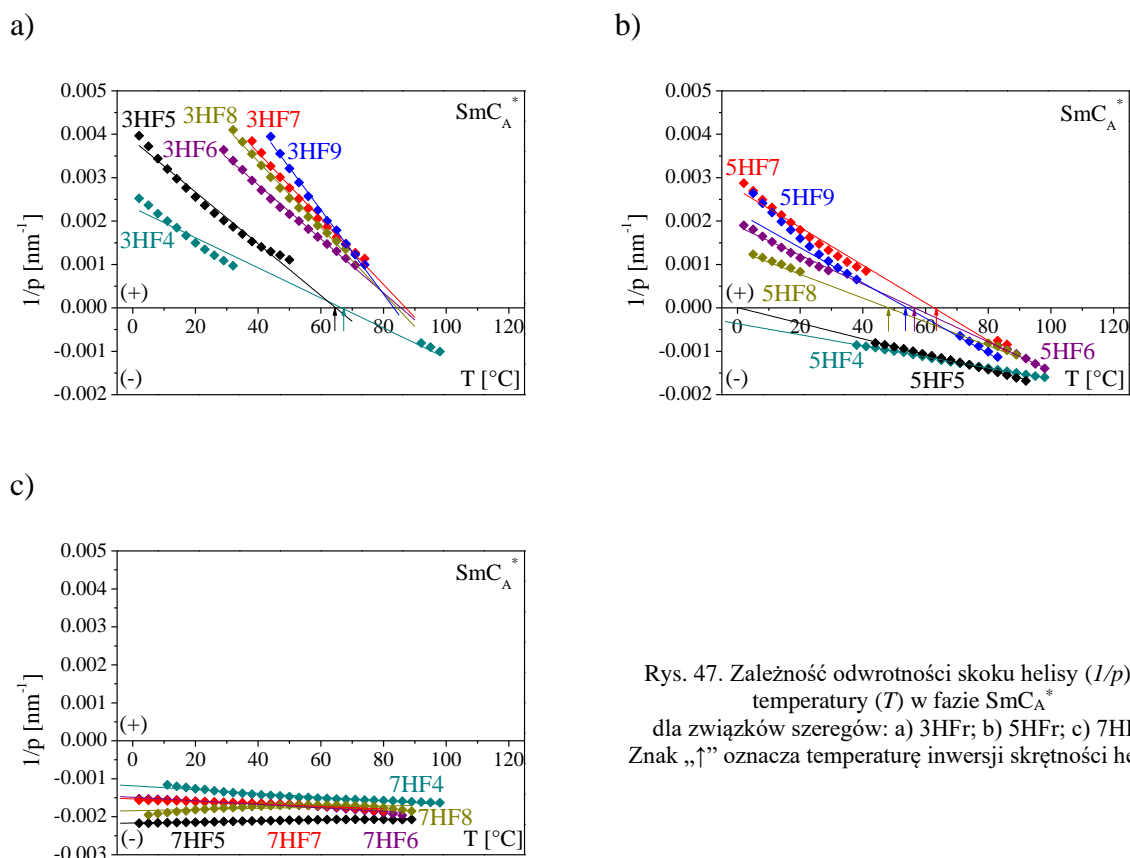
Zbadano wpływ długości chiralnego łańcucha ( $r$ ) na charakter zależności odwrotności skoku helisy w funkcji temperatury w fazie  $SmC_A^*$  dla związków szeregów 3HHr (Rys. 46a) oraz 5HHr (Rys. 46b), różniących się długością łańcucha chiralnego ( $r=4-9$ ). W obu przypadkach związki z dłuższym łańcuchem chiralnym ( $r=6-9$ ) wykazują największe wartości odwrotności skoku helisy, zaś najmniejszymi wartościami odwrotności skoku helisy charakteryzują się związki o krótszym łańcuchu węglowym ( $r=4,5$ ).



Rys. 46. Zależność odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie  $SmC_A^*$  dla związków szeregów: a) 3HHr; b) 5HHr. Znak „↑” oznacza temperaturę inwersji skrętności helisy.

Analizując typy skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  wśród związków szeregów mHFr, różniących się długością węglowego łańcucha ( $m=3,5,7$ ;  $r=4-9$ ) obserwuje się, iż związki z krótkim łącznikiem oligometylenowym ( $m=3$ ) oraz z dłuższym chiralnym łańcuchem ( $r=6-9$ ) tworzą strukturę prawoskrętną, natomiast związki o pozostałych długościach chiralnego łańcucha ( $r=4,5$ ) wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy. Związki z pięcioma grupami metylenowymi w łączniku oligometylenowym ( $m=5$ ) oraz z krótszym chiralnym łańcuchem ( $r=4,5$ ) tworzą strukturę lewoskrętną, zaś z dłuższym łańcuchem węglowym ( $r=6-9$ ) wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy. Związki z najdłuższym łącznikiem alkilowym ( $m=7$ ) tworzą strukturę lewoskrętną dla wszystkich długości łańcucha chiralnego (brak typu skrętności helisy dla związku 7HF9 spowodowany jest fizycznym brakiem tego związku).

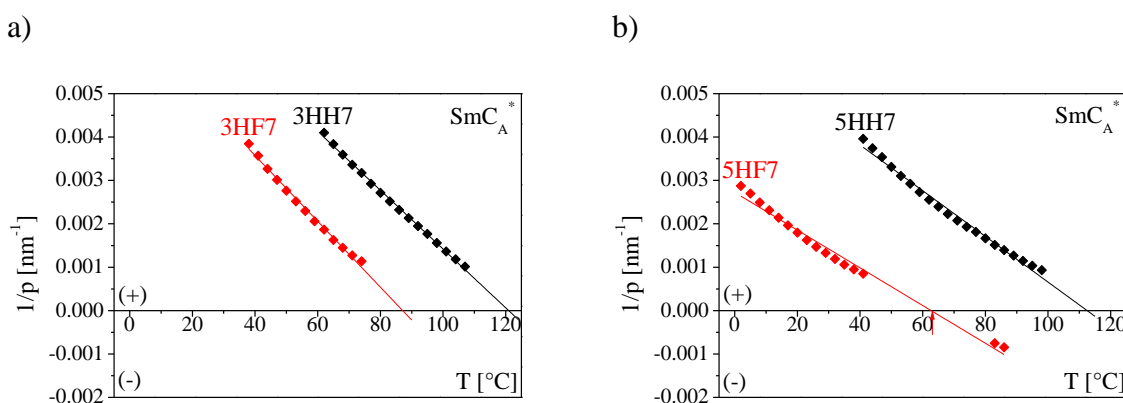
Na Rys. 47 przedstawiono zależności odwrotności skoku helisy w funkcji temperatury w fazie  $SmC_A^*$  dla związków szeregów 3HFr (Rys. 47a), 5HFr (Rys. 47b) oraz 7HFr (Rys. 47c), różniących się długością chiralnego łańcucha ( $r=4-9$ ). W przypadku związków szeregów 3HFr i 5HFr wartości odwrotności skoku helisy są większe dla związków z dłuższym łańcuchem chiralnym ( $r=6-9$ ). Natomiast dla związków szeregu 7HFr odwrotność skoku helisy nie zmienia się znacznie z temperaturą.



Rys. 47. Zależność odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie  $SmC_A^*$  dla związków szeregów: a) 3HFr; b) 5HFr; c) 7HFr. Znak „↑” oznacza temperaturę inwersji skrętności helisy.



Zbadano także wpływ podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru na charakter zależności odwrotności skoku helisy od temperatury, biorąc pod uwagę związki szeregów  $3X_1X_27$  i  $5X_1X_27$ , różniące się typem podstawnika lateralnego w sztywnym rdzeniu ( $X_1X_2=HH, HF$ ). Na Rys. 48a porównano związki 3HF7 i 3HH7, a na Rys. 48b związki 5HF7 oraz 5HH7. W każdym przypadku obserwuje się, iż wartości odwrotności skoku helisy są mniejsze dla związków z podstawionym przez atom fluoru sztywnym rdzeniem.

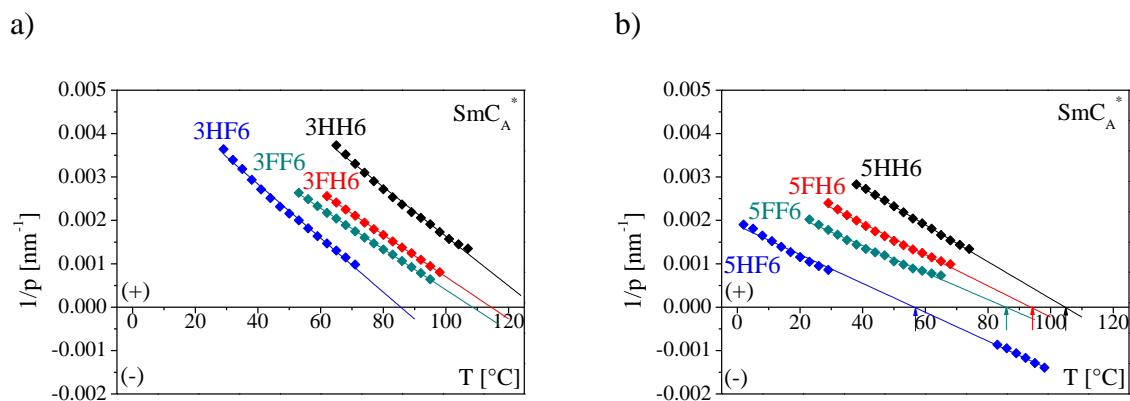


Rys. 48. Zależność odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie  $SmC_A^*$  dla związków: a) 3HF7 i 3HH7; b) 5HF7 i 5HH7. Znak „↑” oznacza temperaturę inwersji skrętności helisy.

Wśród związków szeregów  $mX_1X_26$ , różniących się długością niechiralnego łańcucha ( $m=2-7$ ) oraz podstawieniem pierścienia fenyłowego atomami fluoru ( $X_1X_2=HH, FH, HF, FF$ ), związki z najkrótszym łańcuchem alkiłowym ( $m=2-4$ ) tworzą strukturę prawoskrętną, bez względu na typ podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru (za wyjątkiem związku 4HF6, który tworzy strukturę lewoskrętną). Związki z pięcioma grupami metylenowymi w łańcuchu alkiłowym ( $m=5$ ) wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy, zaś związki z sześcioma grupami metylenowymi w łączniku oligometylenowym ( $m=6$ ) tworzą strukturę lewoskrętną, również dla wszystkich typów podstawień sztywnego rdzenia. Natomiast typ skrętności helisy związków z najdłuższym łańcuchem węglowym ( $m=7$ ) zależy od rodzaju podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru. Związki z niepodstawionym pierścieniem fenyłowym ( $X_1X_2=HH$ ) lub podstawionym atomem fluoru w pozycji 2 ( $X_1X_2=FH, FF$ ) wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy, zaś związek z atomem fluoru w pozycji 3 w pierścieniu fenyłowym ( $X_1X_2=HF$ ) tworzy strukturę lewoskrętną.

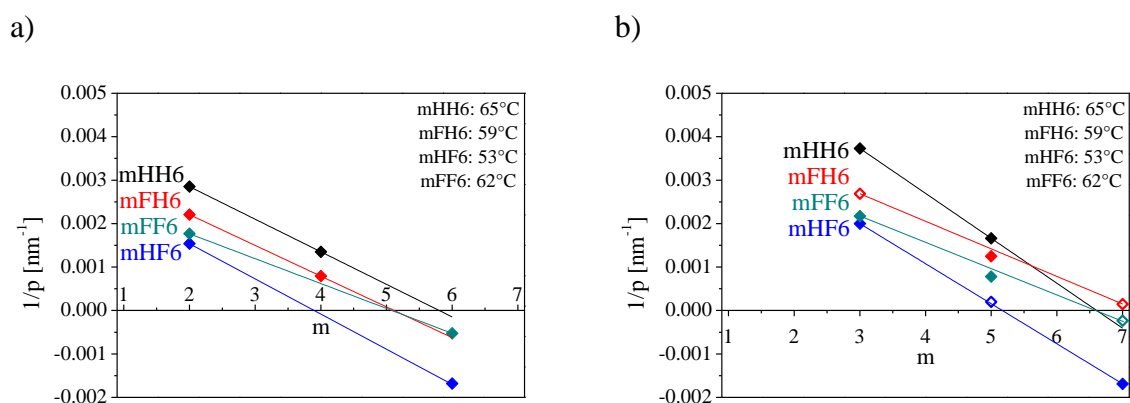
Przeanalizowano wpływ podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru na charakter zależności odwrotności skoku helisy w funkcji temperatury w fazie  $SmC_A^*$  dla związków szeregów  $3X_1X_26$  (Rys. 49a) oraz  $5X_1X_26$  (Rys. 49b), różniących się podstawieniem pierścienia fenyłowego atomami fluoru ( $X_1X_2=HH, FH, HF, FF$ ). W obu przypadkach największą wartość odwrotności skoku helisy wykazuje związek z niepodstawionym

pierścieniem fenylowym ( $X_1X_2=HH$ ), następnie związek z atomem fluoru w pozycji 2 w pierścieniu fenylowym ( $X_1X_2=FH$ ), w dalszej kolejności związek z dwoma atomami fluoru ( $X_1X_2=FF$ ), zaś najmniejszą wartością odwrotności skoku helisy charakteryzuje się związek z atomem fluoru w pozycji 3 w sztywnym rdzeniu ( $X_1X_2=HF$ ).



Rys. 49. Zależność odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie  $SmC_A^*$  dla związków szeregów: a)  $3X_1X_26$ ; b)  $5X_1X_26$ . Znak „↑” oznacza temperaturę inwersji skrętności helisy.

Porównano zależności odwrotności skoku helisy w funkcji długości łącznika oligometylenowego dla związków szeregów  $mX_1X_26$ , różniących się liczbą grup metylenowych ( $m=2-7$ ) oraz podstawieniem pierścienia fenylowego atomami fluoru ( $X_1X_2=HH, FH, HF, FF$ ). Na Rys. 50a zestawiono te zależności dla  $m$ -parzystych, a na Rys. 50b dla  $m$ -nieparzystych. W obu przypadkach obserwuje się liniowy spadek wartości odwrotności skoku helisy wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego, przy czym wartości skoku helisy są wyższe dla związków z  $m$ -parzystym.

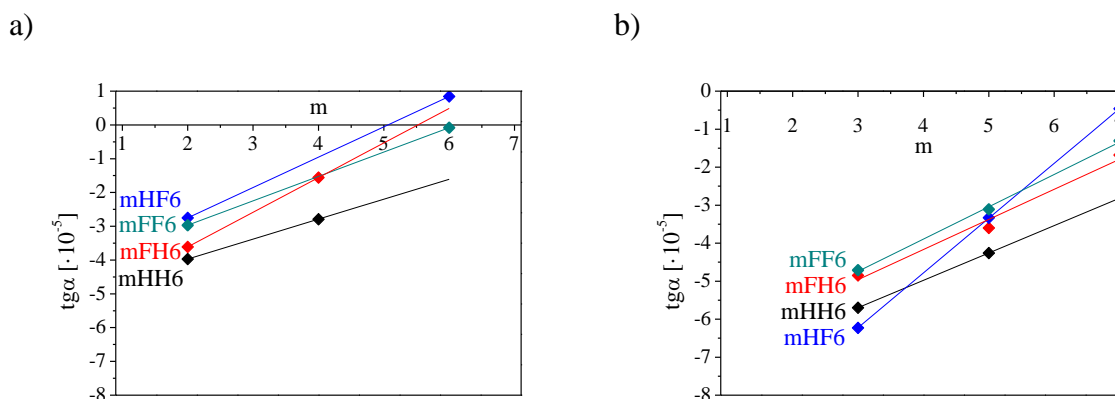


Rys. 50. Zależność odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od długości łącznika oligometylenowego ( $m$ ) w wybranych temperaturach dla związków szeregów  $mX_1X_26$  w fazie  $SmC_A^*$  z: a)  $m$ -parzystym; b)  $m$ -nieparzystym. Otwartymi punktami zaznaczono wartości uzyskane w wyniku ekstrapolacji.

Warto zauważyć, iż z otrzymanych zależności wynika, że wśród związków szeregu  $4X_1X_26$  związki z typem podstawienia pierścienia fenylowego atomami fluoru HH, FH oraz FF tworzą prawoskrętną strukturę w fazie  $SmC_A^*$ , natomiast związek  $4HF6$  tworzy strukturę

lewoskrętną. Tę samą obserwację poczyniono, wyznaczając skrętność helisy badanych związków metodą polarymetryczną.

Dla związków szeregów  $mX_1X_26$  porównano także zależności  $tg$  kąta najlepszego liniowego dopasowania od długości łącznika oligometylenowego dla  $m$ -parzystych (Rys. 51a) oraz dla  $m$ -nieparzystych (Rys. 51b). W obu przypadkach występuje liniowy wzrost parametru  $tga$  wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, przy czym związki z  $m$ -nieparzystym charakteryzują się większą wartością nachylenia aniżeli związki z  $m$ -parzystym. Największe nachylenie krzywej zależności odwrotności skoku helisy od temperatury występuje dla związków z trzema grupami metylenowymi w łączniku oligometylenowym ( $m=3$ ).



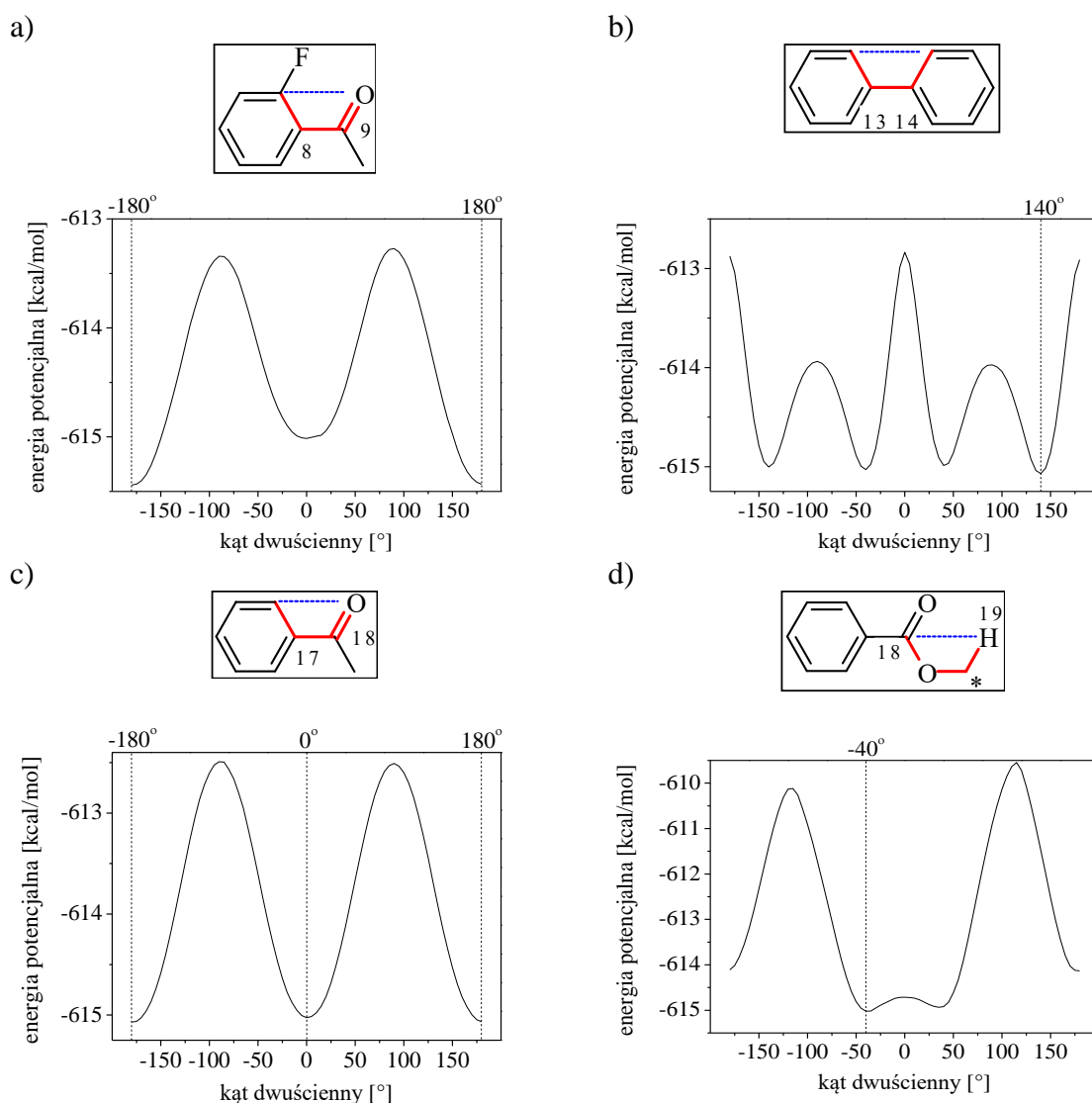
Rys. 51. Zależność  $tg$  kąta nachylenia liniowego dopasowania ( $tga$ ) od długości łącznika oligometylenowego ( $m$ ) dla związków szeregów  $mX_1X_26$  w fazie  $SmC_A^*$ : a)  $m$ -parzystym; b)  $m$ -nieparzystym.

Biorąc pod uwagę przedstawione wyniki i zestawiając je z różnicami w strukturze chemicznej analizowanych związków można stwierdzić, iż najmniej istotne znaczenie na zależność skoku helisy od temperatury ma podstawienie pierścienia fenylowego atomami fluoru ( $X_1X_2$ ) oraz długość łańcucha alkilowego przy centrum chiralnym ( $r$ ), natomiast największy wpływ ma liczba grup metylenowych w niechiralnym łańcuchu ( $m$ ).

Do dalszych badań wybrano związki zaznaczone w Tab. 3 czerwonym kolorem, tj. wszystkie związki z grupą heksylową przy centrum chiralnym ( $r=6$ ) oraz związki z atomem fluoru w pozycji 3 w pierścieniu fenylowym ( $X_1X_2=HF$ ) i z dłuższym łańcuchem chiralnym ( $r=7-9$ ). Związki należące do tych szeregów charakteryzują się trzema typami skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ : strukturą prawoskrętną, lewoskrętną bądź oboma zależnościami, którym jednocześnie towarzyszy zjawisko inwersji skrętności helisy. Zaś do wykonania dwuskładnikowych mieszanin wybrano dodatkowo związki z grupą butylową przy centrum chiralnym ( $r=4$ ) oraz z trzema i z siedmioma atomami węgla w łączniku oligometylenowym ( $m=3,7$ ), a także związki szeregu  $mHH5$  ( $m=3,5,7$ ).

## V-2. Analiza konformacyjna

Przed przystąpieniem do pomiarów spektroskopowych wykonano analizę konformacyjną, którą pokazano na przykładzie związku 6HF6. Wykreślono mapy energii potencjalnej w funkcji zmiany wartości odpowiedniego kąta dwuściennego: pomiędzy atomem węgla w pierścieniu fenylowym związanym z atomem fluoru a atomem tlenu w grupie karbonylowej położonej w sztywnym rdzeniu (obrót wokół wiązania 8-9, Rys. 52a); pomiędzy dwoma pierścieniami fenyłowymi (obrót wokół wiązania 13-14, Rys. 52b); pomiędzy atomem węgla w pierścieniu fenylowym a atomem tlenu w grupie karbonylowej przy centrum chiralnym (obrót wokół wiązania 17-18, Rys. 52c) oraz pomiędzy atomem wodoru przy centrum chiralnym a atomem węgla w grupie karbonylowej między centrum chiralnym i pierścieniem fenylowym (kąt torsyjny 18-19, Rys. 52d).



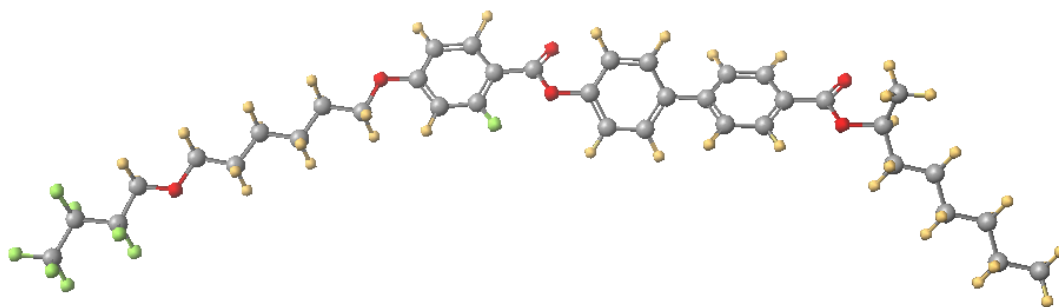
Rys. 52. Wykresy energii potencjalnych w funkcji kąta dwuściennego dla poszczególnych fragmentów cząsteczki 6HF6: a) obrót wokół wiązania 8-9; b) obrót wokół wiązania 13-14; c) obrót wokół wiązania 17-18; d) kąt torsyjny 18-19.

W Tab. 4 przedstawiono obliczone wartości minimum energii potencjalnej dla określonego kąta dwuściennego. Otrzymane wyniki pokazują, że wartość minimum energii potencjalnej jest porównywalna dla wszystkich konformerów. Atom tlenu z grupy karbonylowej ułożonej w sztywnym rdzeniu powinien być skierowany w przeciwnym kierunku niż atomu fluoru w pierścieniu fenylovym, gdyż to położenie jest korzystniejsze energetycznie (Rys. 52a). Natomiast oba położenia atomu tlenu z grupy karbonylowej przy centrum chiralnym w stosunku do pierścienia fenylowego są preferowane (Rys. 52c). Pierścienie fenylove we fragmencie bifenylovym nie są ułożone koplarnie (Rys. 52b), natomiast grupa karbonylowa przy centrum chiralnym leży w płaszczyźnie z sąsiadującym pierścieniem fenylovym (Rys. 52d).

Tab. 4. Wartości minimum energii potencjalnej dla określonego kąta dwuściennego otrzymane w wyniku przeprowadzonej analizy konformacyjnej związku 6HF6.

Analiza	Wartość minimum energii potencjalnej [kcal/mol]	Kąt dwuścienny [°]
obrót wokół wiązania 8-9	-615,44	180
obrót wokół wiązania 13-14	-615,07	±40, ±140
obrót wokół wiązania 17-18	-615,07	0 oraz 180
kąt torsyjny 18-19	-615,02	±40

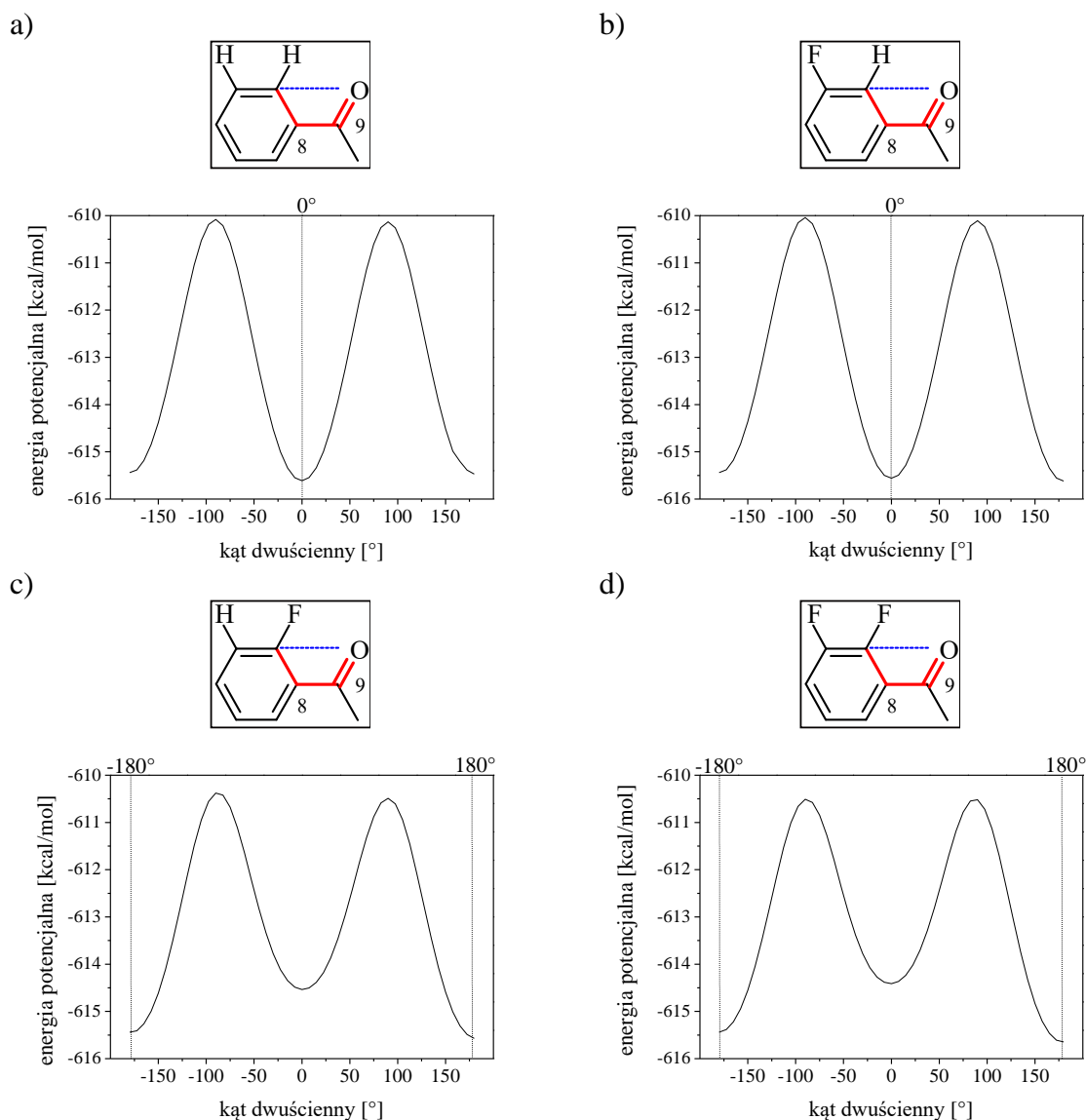
Na Rys. 53 przedstawiono proponowaną strukturę jednego z możliwych konformerów związku 6HF6, który charakteryzuje się najniższą wartością energii potencjalnej (-615,8 kcal/mol).



Rys. 53. Konformer związku 6HF6 o najniższej energii;  
atomy fluoru - kolor zielony, atomy tlenu - kolor czerwony, atomy węgla - kolor szary, atomy wodoru - kolor żółty.

Została wykonana również analiza konformacyjna związków szeregu 5X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>6, różniących się podstawieniem pierścienia fenylowego atomami fluoru (X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>=HH, FH, HF, FF). Analizie poddano kąt dwuścienny pomiędzy atomem węgla w pierścieniu fenylovym związanym z podstawnikiem X<sub>2</sub> a atomem tlenu w grupie karbonylowej położonej w sztywnym rdzeniu (obrót wokół wiązania 8-9, Rys. 54). W przypadku związków posiadających atom wodoru w pozycji 3 w pierścieniu fenylovym, czyli związków 5HH6 (Rys. 54a) oraz 5FH6

(Rys. 54b) obrót wokół analizowanego wiązania skutkuje powstaniem bariery energetycznej rotacji wynoszącej 5,5 kcal/mol. Dla obu związków obserwowane są dwa minima energetyczne, zatem obie grupy konformerów są preferowane. Dla związków mających atom fluoru w pozycji 3 w pierścieniu fenylowym, czyli związków 5HF6 (Rys. 54c) i 5FF6 (Rys. 54d) widoczne są dwie bariery energetyczne. Bardziej preferowana jest grupa konformerów, w których atom tlenu z grupy karbonylowej jest skierowany w przeciwnym kierunku niż atom fluoru w pozycji 3 w pierścieniu fenylowym. Różnica energii potencjalnej między tymi konformerami wynosi 1,03 kcal/mol dla związku 5HF6 oraz 1,23 kcal/mol dla związku 5FF6.



Rys. 54. Wykresy energii potencjalnej w funkcji kąta dwuściennego dla związków szeregu  $5X_1X_26$  dla różnych podstawień pierścienia fenylogo atomami fluoru: a) 5HH6; b) 5FH6; c) 5HF6; d) 5FF6.

## V-3. Widma oscylacyjne

Przeprowadzono analizę wpływu struktury oraz rodzaju skrętności helisy związków ciekłokrystalicznych na charakter widm IR i Ramana pod kątem potwierdzenia obecności różnych konformerów promujących przeciwną skrętność helisy. Dla wybranych związków szeregów  $mX_1X_2r$  (zaznaczonych czerwonym kolorem w Tab. 3) zarejestrowano widma oscylacyjne. Celem było skorelowanie zmian obserwowanych na widmach ze zmianami parametrów strukturalnych cząsteczek oraz ze zmianami skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ .

Badane związki ciekłokrystaliczne zawierają w swojej strukturze dwie grupy karbonylowe, jedną w sztywnym rdzeniu, a drugą pomiędzy pierścieniem fenyłowym a centrum chiralnym. Drgania tych grup powodują duże zmiany momentu dipolowego, toteż pasma absorpcji pochodzące od tych grup charakteryzują się dużą intensywnością na widmach w podczerwieni. Dlatego podczas analizy widm IR szczególna uwaga została skupiona na zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych. Przeanalizowano także zakresy występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych oraz od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C, gdyż te pasma zmieniały swój charakter na widmach ECD i VCD [191]. Natomiast analiza widm Ramana została wykonana w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych, ponieważ te pasma charakteryzowały się największą intensywnością i w znacznym stopniu zmieniały swoje położenie i kształt.

### V-3.1. Obliczone widma w podczerwieni

Dla wybranych związków przeprowadzono obliczenia metodami chemii kwantowej w programie SCIGRESS celem wyznaczenia teoretycznych widm w podczerwieni. W kolejnych podrozdziałach omówiono wyniki uzyskane w poszczególnych zakresach.

#### V-3.1.1. Zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych

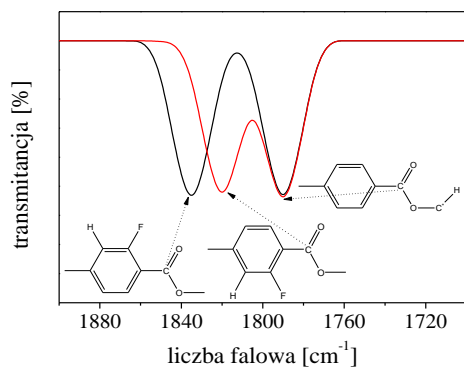
Na Rys. 55a przedstawiono fragment widm w podczerwieni dla dwóch grup konformerów związku 5HF6, różniących się położeniem atomu fluoru w pozycji 3 w pierścieniu fenyłowym względem sąsiadującej grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu. Na każdym widmie widoczne są dwa pasma. Pasma występujące poniżej  $1800\text{ cm}^{-1}$  pochodzą od drgań rozciągających grupy C=O położonej pomiędzy sztywnym rdzeniem a centrum



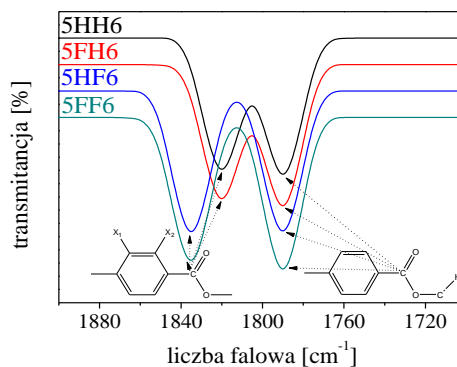
chiralnym. Położenie tego pasma jest takie samo dla obu grup konformerów. Drugie pasmo, występujące powyżej  $1800\text{ cm}^{-1}$ , pochodzi od drgań rozciągających grupy karbonylowej ulokowanej pomiędzy pierścieniami fenyłowymi. Maksimum tego pasma występuje przy większych wartościach liczb falowych dla grupy konformerów, w których atom fluoru w pierścieniu fenylowym jest skierowany w tę samą stronę co atom tlenu z grupy estrowej w sztywnym rdzeniu.

Przeanalizowano także wpływ podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru na charakter widm IR w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup  $\text{C}=\text{O}$ , na przykładzie związków szeregu  $5X_1X_26$  (gdzie  $X_1X_2=HH, FH, HF, FF$ ), Rys. 55b. Dla wszystkich związków położenie pasma absorpcji pochodzącego od grupy  $\text{C}=\text{O}$  sąsiadującej z centrum chiralnym jest takie samo. Natomiast dla związków posiadających w swej strukturze atom fluoru w pozycji 3 w pierścieniu fenylowym (związki 5HF6 i 5FF6), czyli w bezpośrednim sąsiedztwie grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu, pasmo absorpcji pochodzące od drgań tej grupy występuje przy większych wartościach liczb falowych niż dla związków posiadających atom wodoru w pozycji 3 w pierścieniu fenylowym (związki 5HH6 i 5FH6).

a)



b)



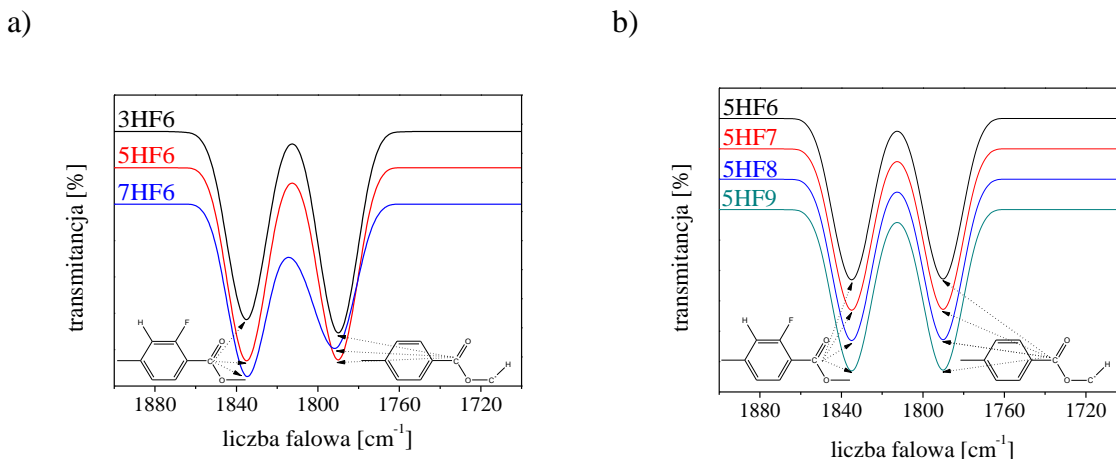
Rys. 55. Fragment obliczonych widm IR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla: a) dwóch grup konformerów związku 5HF6; b) związków szeregu  $5X_1X_26$ .

Na Rys. 56a pokazano fragment widm w podczerwieni w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu  $m\text{HF}6$  (gdzie  $m=3,5,7$ ). Nie obserwuje się znacznych zmian w położeniu obu pasm absorpcji pochodzących od drgań grup  $\text{C}=\text{O}$  przy centrum chiralnym oraz w sztywnym rdzeniu wraz ze zmianą długości łącznika oligometylenowego ( $m$ ).

Zbadano również wpływ długości chiralnego łańcucha na charakter widm w podczerwieni w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych, na przykładzie związków szeregu  $5\text{HF}r$ , różniących się



liczbą atomów węgla w chiralnym łańcuchu ( $r=6-9$ ), Rys. 56b. Tak jak w przypadku długości łącznika oligometylenowego tak i tutaj nie obserwuje się zmian w położeniu obu pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup C=O przy centrum chiralnym oraz w sztywnym rdzeniu wraz ze zmianą długości chiralnego łańcucha ( $r$ ).



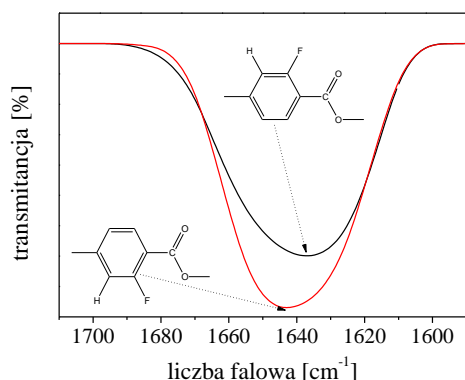
Rys. 56. Fragment obliczonych widm IR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu: a) mHF6; b) 5HF6.

Analiza obliczonych widm w podczerwieni wybranych związków ciekłokrystalicznych pokazuje, iż największe zmiany położenia pasm absorpcji były obserwowane dla pasm pochodzących od drgań rozciągających grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu. Wpływ na te zmiany ma typ podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru. Na charakter widm IR w analizowanym zakresie miał także wpływ obrót wokół wiązania między pierścieniem fenyłowym a grupą karbonylową w sztywnym rdzeniu, co skutkowało występowaniem dwóch grup konformerów.

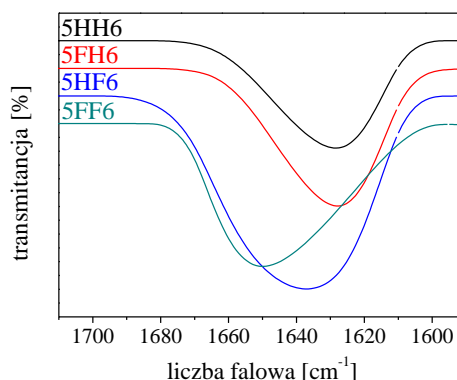
### V-3.1.2. Zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych

Na Rys. 57a przedstawiono fragment widm IR w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych dla dwóch grup konformerów związku 5HF6. Można zauważyć, iż maksimum tego pasma występuje przy większych wartościach liczb falowych dla grupy konformerów, w których atom fluoru w pierścieniu fenyłowym jest skierowany w przeciwnym kierunku niż atom tlenu z grupy estrowej w sztywnym rdzeniu. Obecność atomu fluoru w pierścieniu fenyłowym w pozycji 3 (związki 5HF6 i 5FF6) powoduje, iż pasmo absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych występuje przy wyższych wartościach liczb falowych aniżeli dla związków posiadających w tej pozycji atom wodoru (związki 5HH6 i 5FH6), Rys. 57b.

a)



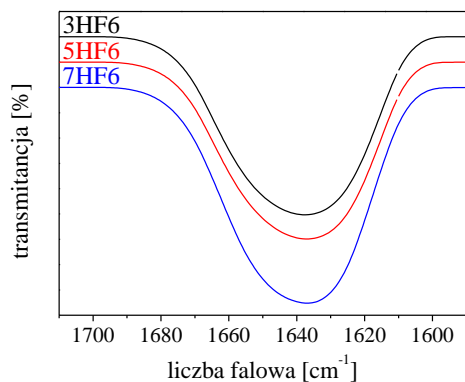
b)



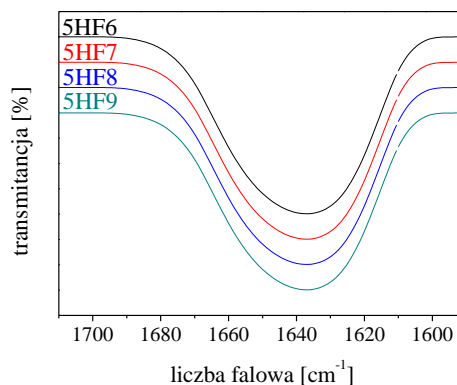
Rys. 57. Fragment obliczonych widm IR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla: a) dwóch grup konformerów związku 5HF6; b) związków szeregu 5X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>6.

Natomiast zmiana długości łącznika oligometylenowego ( $m=3,5,7$ ) przy tym samym typie podstawienia pierścienia fenyloвого atomem fluoru w pozycji 3 ( $X_1X_2=HF$ ) oraz tej samej długości chiralnego łańcucha ( $r=6$ ) nie powoduje zmiany położenia pasma absorpcji pochodzącego od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych na widmach IR (Rys. 58a). Podobny efekt obserwuje się dla związków szeregu 5HF<sub>r</sub>, różniących się długością łańcucha chiralnego ( $r=6-9$ ), Rys. 58b.

a)



b)

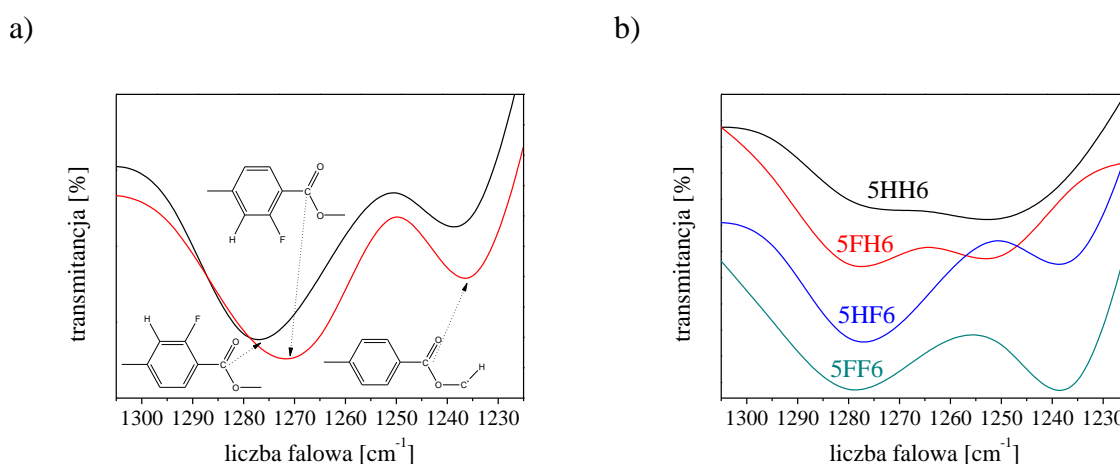


Rys. 58. Fragment obliczonych widm IR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla związków szeregu: a) mHF<sub>6</sub>; b) 5HF<sub>r</sub>.

### V-3.1.3. Zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C

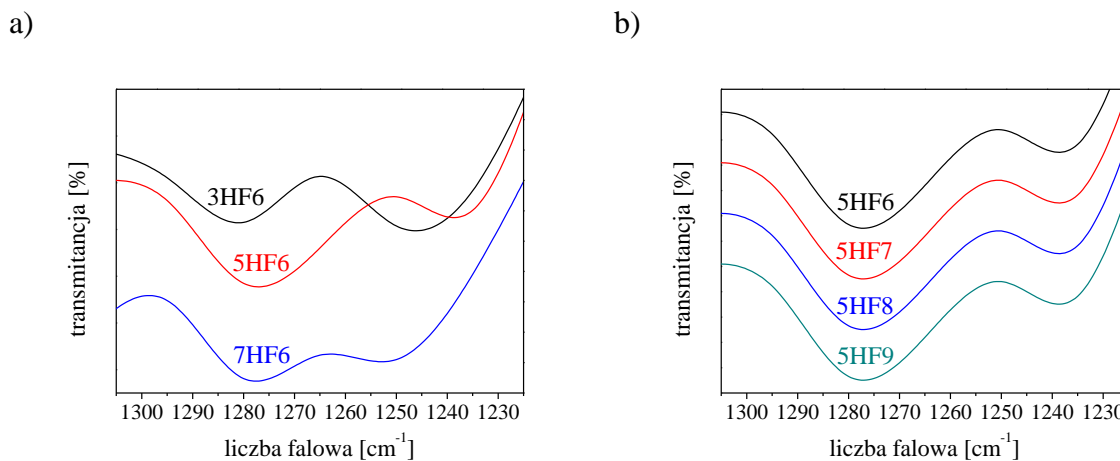
Na widmach IR w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań grup C-O-C można wyróżnić dwa pasma: jedno przy 1270 cm<sup>-1</sup> pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających C-O-C w grupie estrowej w sztywnym rdzeniu, drugie przy 1230 cm<sup>-1</sup> pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających C-O-C w grupie estrowej przy centrum chiralnym. Dla grupy konformerów związku 5HF6, w których atom fluoru w pierścieniu

fenylowym jest skierowany w tym samym kierunku co atom tlenu z grupy estrowej w sztywnym rdzeniu maksimum obu pasm absorpcji występuje przy większych wartościach liczb falowych, aniżeli dla drugiej grupy konformerów (Rys. 59a). Dla związków posiadających przynajmniej jeden atom fluoru w pierścieniu fenylowym maksimum pasma absorpcji pochodzącego od drgań rozciągających grupy C-O-C w sztywnym rdzeniu występuje przy większych wartościach liczb falowych niż dla związku z niepodstawionym pierścieniem fenylowym (Rys. 59b). Natomiast dla związków posiadających atom fluoru w pozycji 3 w pierścieniu fenylowym (związki 5HF6 i 5FF6) maksimum pasma absorpcji pochodzącego od drgań rozciągających grupy C-O-C przy centrum chiralnym występuje przy niższych wartościach liczb falowych aniżeli dla pozostałych związków (związki 5HH6 i 5FH6).



Rys. 59. Fragment obliczonych widm IR zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C dla: a) dwóch grup konformerów związku 5HF6; b) związków szeregu 5X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>6.

Zmiana długości łącznika oligometylenowego ( $m=3,5,7$ ) powoduje nieregularne zmiany położenia maksimum obu analizowanych pasm absorpcji (Rys. 60a), natomiast w przypadku zmiany długości chiralnego łańcucha ( $r=6-9$ ) położenie obu pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup C-O-C nie zmienia się (Rys. 60b)



Rys. 60. Fragment obliczonych widm IR zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C dla związków szeregu: a) mHF6; b) 5HF<sub>r</sub>.

## V-3.2. Zmierzone widma w podczerwieni

Przyporządkowanie pasm absorpcji odpowiednim grupom funkcyjnym pokazano na przykładzie związku 5HF7 (Tab. 5).

Tab. 5. Interpretacja widma IR związku 5HF7.

Położenie pasma [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Typ drgań
3085; 3035	drżania rozciągające C-H w pierścieniu fenyłowym
2931; 2860	asymetryczne i symetryczne drżania rozciągające C-H w grupach $-\text{CH}_3$ , $-\text{CH}_2$
1741; 1721	drżania rozciągające C=O w grupie karbonyłowej w sztywnym rdzeniu
1707	drżania rozciągające C=O w grupie karbonyłowej przy centrum chiralnym
1622; 1522	drżania szkieletowe C-C w pierścieniu fenyłowym
1468	drżania zginające nożycowe grupy $-\text{CH}_2$
1440	asymetryczne drżania zginające C-H w grupie $-\text{CH}_3$
1343	symetryczne drżania zginające C-H w grupie $-\text{CH}_3$
1272	asymetryczne drżania rozciągające C-O-C w grupie estrowej w sztywnym rdzeniu
1223	asymetryczne drżania rozciągające C-O-C w grupie eterowej przy centrum chiralnym
1213	drżania rozciągające C-F w grupie $-\text{CF}_3$
1210	drżania rozciągające C-F w grupie $-\text{CF}_2$
1199	symetryczne drżania rozciągające C-O-C w grupie estrowej przy centrum chiralnym
1177	symetryczne drżania rozciągające C-O-C w grupie eterowej w łańcuchu alifatycznym
1166; 1109	drżania rozciągające C-C w łańcuchu alifatycznym
1050	symetryczne drżania rozciągające C-O-C w grupie estrowej w sztywnym rdzeniu
1005	drżania zginające C-H w płaszczyźnie w pierścieniu fenyłowym
900-675	drżania zginające C-H poza płaszczyzną w pierścieniu fenyłowym
760	drżania rozciągające C-F w pierścieniu fenyłowym
734	drżania zginające wahadłowe grupy $-\text{CH}_2$

### V-3.2.1. Zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych

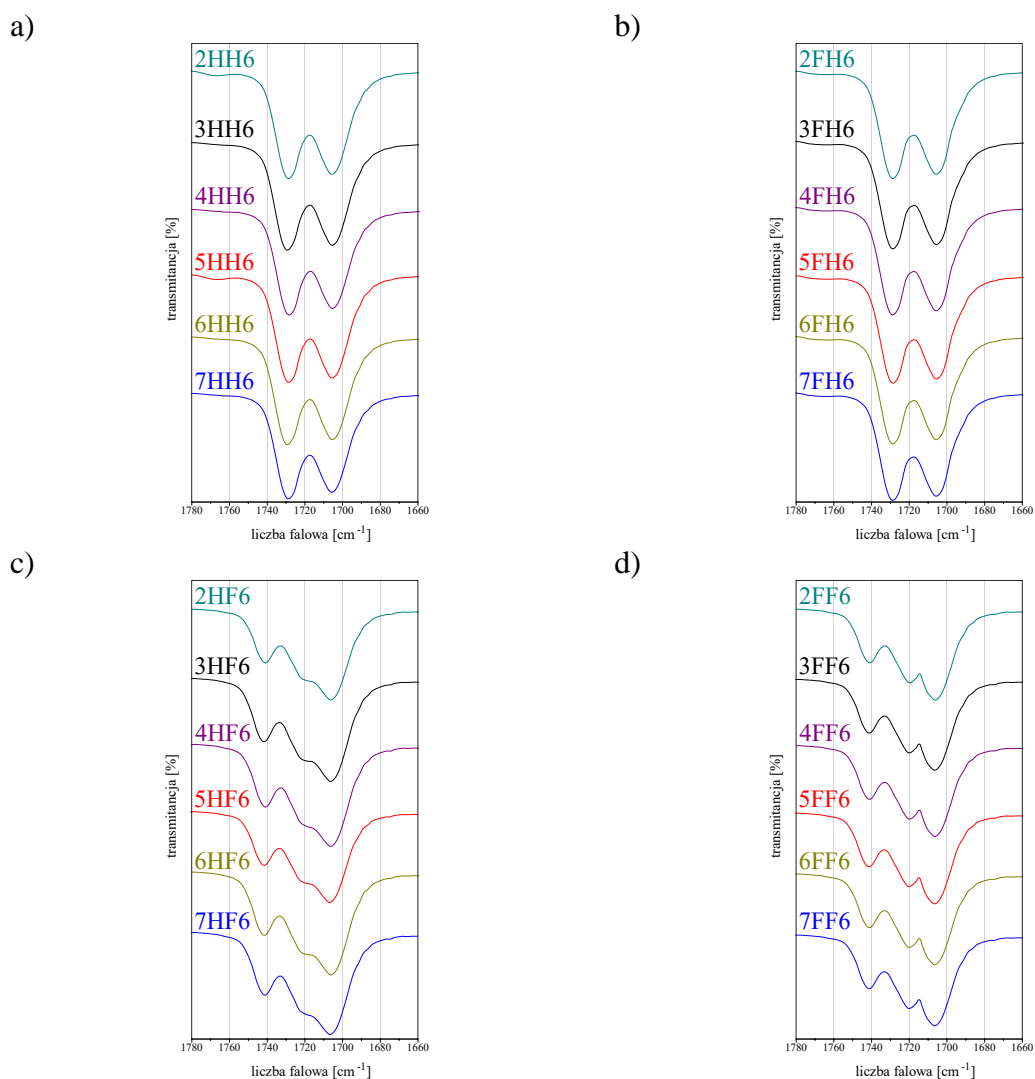
W przypadku zmierzonych widm w podczerwieni pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grupy karbonylowej położonej pomiędzy pierścieniem fenylowym a centrum chiralnym pojawiają się w zakresie 1700-1710  $\text{cm}^{-1}$ , zaś pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy karbonylowej położonej pomiędzy pierścieniami fenyłowymi występują w zakresie 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$ . Dlatego też w kolejnych podrozdziałach prezentowane będą widma IR w zakresie 1660-1780  $\text{cm}^{-1}$  [192,193].

#### V-3.2.1.1. Wpływ podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru

Efekt podstawienia sztywnego rdzenia atomami fluoru jest najlepiej widoczny na widmach w podczerwieni uzyskanych techniką w roztworze  $\text{CCl}_4$ . Na Rys. 61 zostały przedstawione fragmenty widm zawierające pasma pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregów: mHH6 (Rys. 61a), mFH6 (Rys. 61b), mHF6 (Rys. 61c) oraz mFF6 (Rys. 61d). Charakter widm związków mających ten sam typ podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru, ale inną długość łącznika oligometylenowego ( $m=2-7$ ) jest podobny. Natomiast różnice widoczne są dla związków posiadających tę samą długość alkilowego łańcucha, a różniących się podstawieniem sztywnego rdzenia przez atomy fluoru.

Widma dla związków z typem podstawienia HH i FH mają podobny charakter. Dla wszystkich tych związków obserwuje się dwa pasma absorpcji, jedno (przy ok. 1715  $\text{cm}^{-1}$ ) pochodzące od drgań rozciągających grupy karbonylowej znajdującej się w sąsiedztwie centrum chiralnego, a drugie (przy ok. 1740  $\text{cm}^{-1}$ ) pochodzące od drgań rozciągających grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu. Atom fluoru w pozycji 2 znajduje się w pewnym oddaleniu od grupy estrowej pomiędzy pierścieniami fenyłowymi i nie wpływa na zmianę położenia pasma absorpcji pochodzącego od tej grupy.

Widma dla związków z typem podstawienia HF i FF również mają podobny charakter. Ponadto pasmo absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu zostało rozszczepione na dwa pasma (przy ok. 1734 i 1755  $\text{cm}^{-1}$ ) o zróżnicowanych intensywnościach. Atom fluoru w pozycji 3 w pierścieniu fenyłowym znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie analizowanej grupy karbonylowej, co powoduje zahamowanie rotacji tej grupy i pojawienie się dwóch grup konformerów, których pasma absorpcji są przesunięte o  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  w stosunku do pasm związków z typem podstawienia HH i FH.



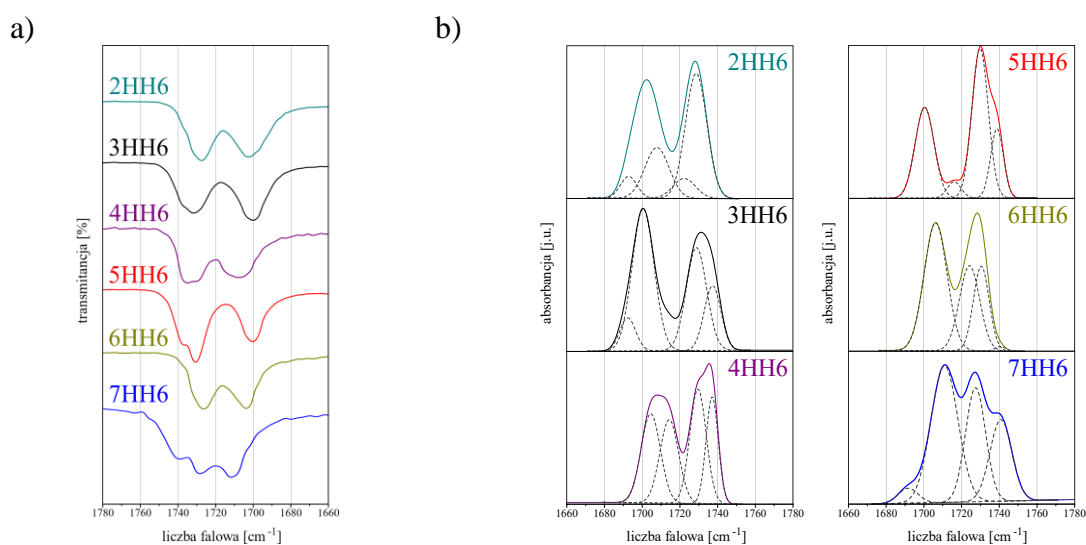
Rys. 61. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą w roztworze CCl<sub>4</sub> zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków: a) mHH6; b) mFH6; c) mHF6; d) mFF6.

### V-3.2.1.2. Wpływ długości łącznika oligometylenowego

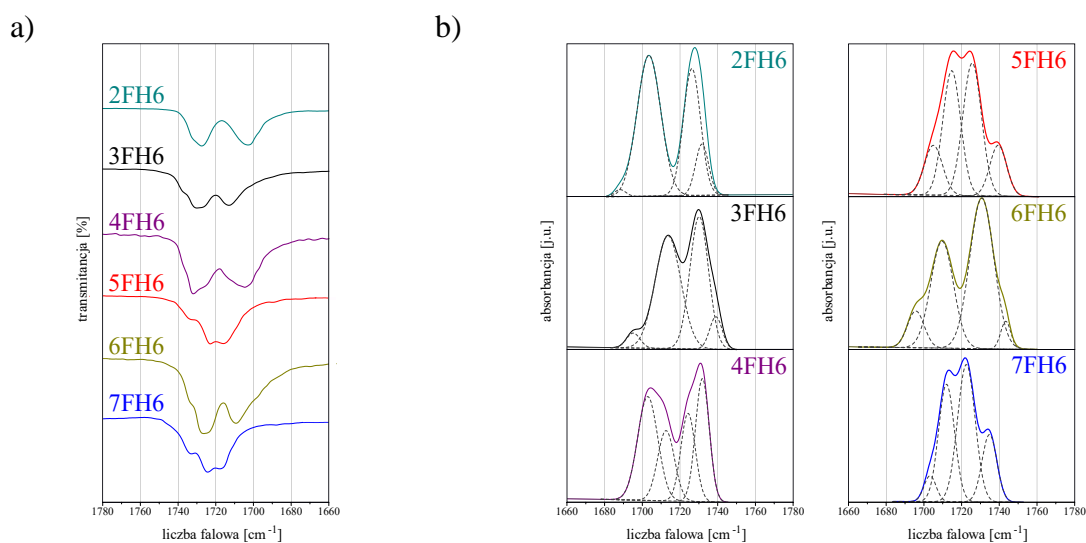
Na Rys. 62-65 przedstawiono fragmenty widm w podczerwieni zarejestrowanych techniką ATR w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregów: mHH6 (Rys. 62a), mFH6 (Rys. 63a), mHF6 (Rys. 64a) oraz mFF6 (Rys. 65a). Związki różnią się długością łącznika oligometylenowego ( $m=2-7$ ). Pomiary były przeprowadzone w temperaturze pokojowej, zatem badane związki znajdowały się w fazie krystalicznej. Jednakże w fazie SmC<sub>A</sub>\* sześć z nich tworzy strukturę lewoskrętną, zaś pozostałe tworzą strukturę prawoskrętną (związki wykazujące zjawisko inwersji skrętności helisy w niskich temperaturach tworzą strukturę prawoskrętną w tej fazie). Widoczny jest wpływ długości łącznika oligometylenowego na położenie pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy C=O w sztywnym rdzeniu. Dla związków tworzących strukturę prawoskrętną to pasmo ulega przesunięciu w kierunku większych

wartości liczb falowych wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych w niechiralnym łańcuchu. Natomiast dla związków tworzących strukturę lewoskrętną analizowane pasmo występuje przy mniejszych wartościach liczb falowych w przeciwieństwie do pozostałych związków w danym szeregu. Podsumowując, nawet jeśli badane związki znajdują się w fazie krystalicznej, obserwuje się różnice na widmach pochodzących od populacji różnych konformerów.

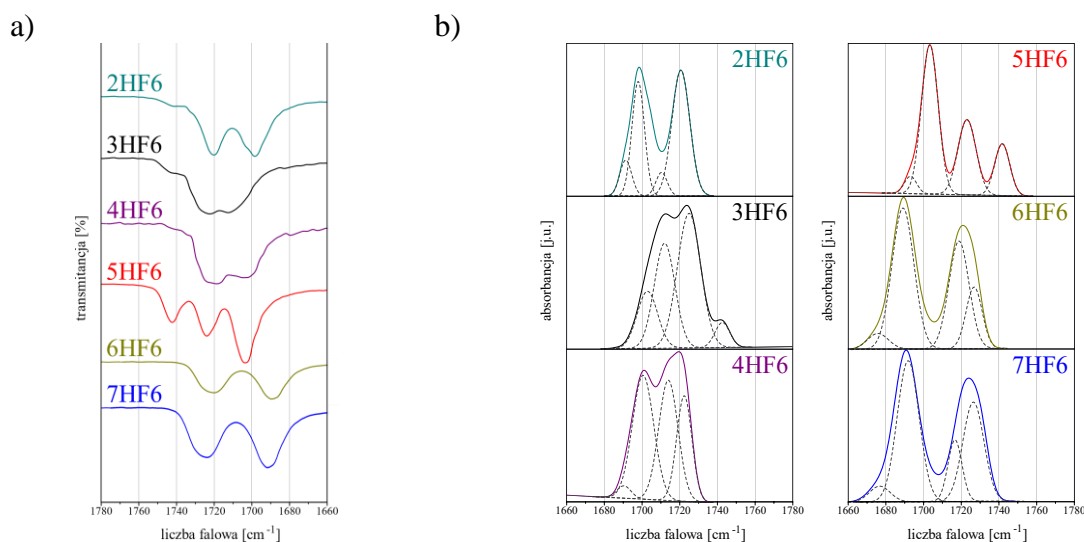
Widma w podczerwieni badanych związków po dekonwolucji zostały przedstawione dla związków szeregów: mHH6 (Rys. 62b), mFH6 (Rys. 63b), mHF6 (Rys. 64b) oraz mFF6 (Rys. 65b). Każde z pasm absorpcji zostało rozszczepione w wyniku dekonwolucji na dwa pasma o zróżnicowanych intensywnościach.



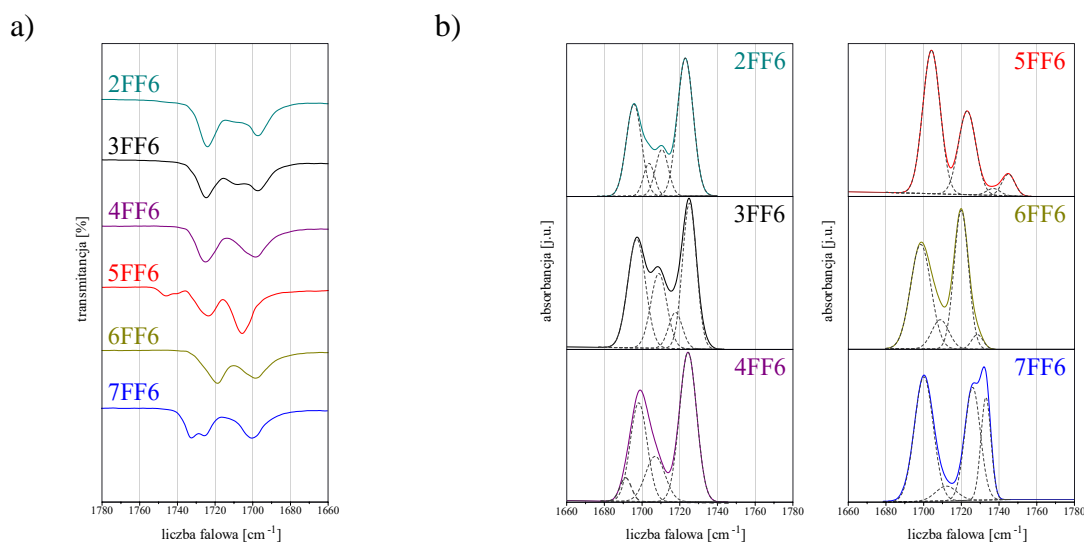
Rys. 62. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mHH6: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.



Rys. 63. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mFH6: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.



Rys. 64. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mHF6: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.



Rys. 65. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mFF6: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.

Obliczenia kwantowo-mechaniczne pokazały, że podobna sytuacja była obserwowana tylko w przypadku grupy C=O położonej między pierścieniami fenyłowymi, z powodu różnic w wartościach energii bariery energetycznej rotacji. Ale w fazie krystalicznej również efekt upakowania wpływa na zahamowanie rotacji i wytworzenie konformerów także w przypadku obrotu grupy C=O położonej pomiędzy pierścieniem fenyłowym a centrum chiralnym. Najwyraźniejszy efekt rozdzielania pasm jest obserwowany dla związków zawierających pięć grup metylenowych w łańcuchu węglowym ( $m=5$ ), atom fluoru w pozycji 3 w pierścieniu fenyłowym ( $X_1X_2=HF,FF$ ) oraz wykazujących zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ , czyli dla związków 5HF6 i 5FF6. Chociaż obliczenia pokazały, że długość niechiralnego łańcucha nie wpływa na charakter widm IR, to wyniki pomiarów dowiodły, iż ten fragment cząsteczki ma duży wpływ na rodzaj pojawiających się konformerów.

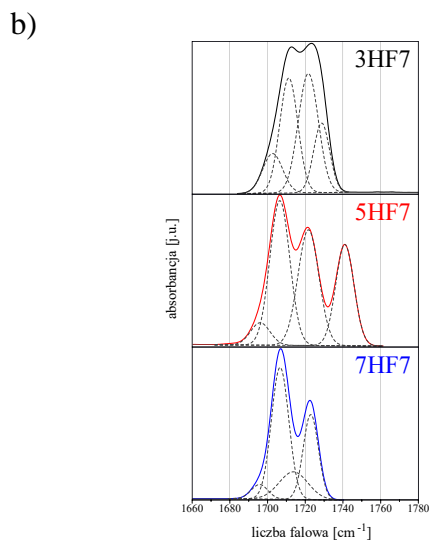
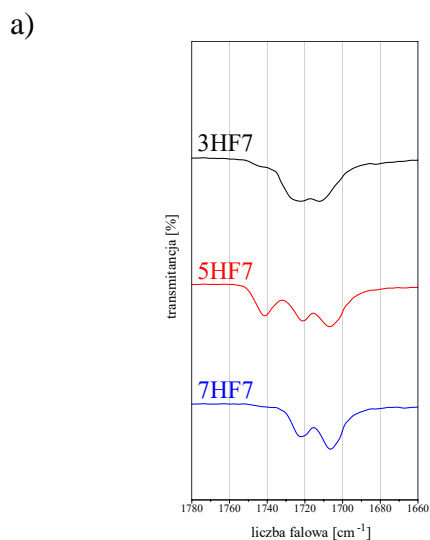


### V-3.2.1.3. Wpływ długości chiralnego łańcucha

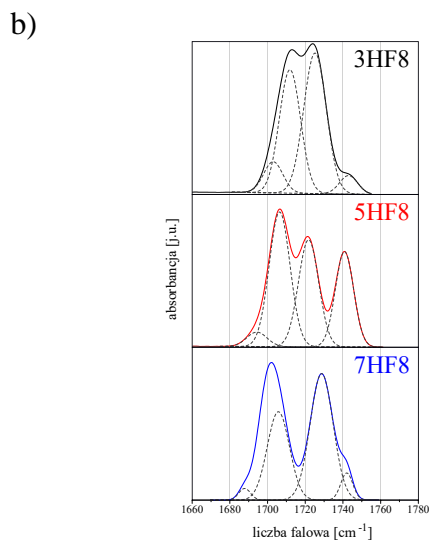
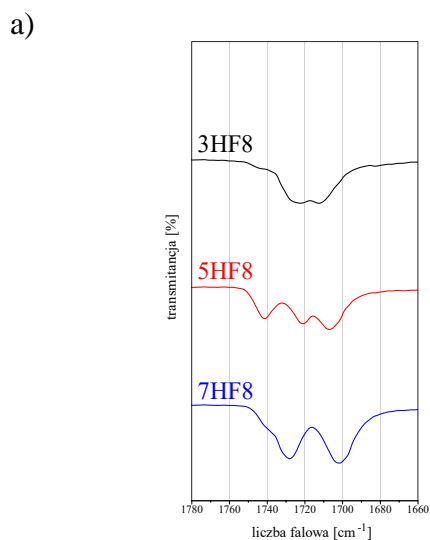
Wpływ długości łańcucha przy centrum chiralnym został pokazany na przykładzie związków mHF $r$  ( $m=3,5,7$ ), różniących się liczbą atomów węgla w łańcuchu chiralnym ( $r=6-9$ ). Na Rys. 66-68 pokazano fragmenty widm w podczerwieni zarejestrowanych metodą ATR w fazie krystalicznej w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregow: mHF7 (Rys. 66a), mHF8 (Rys. 67a) oraz mHF9 (Rys. 68a). Wyniki pomiarów dla związków szeregu mHF6 omówiono w rozdziale V-3.2.1.2.

Związki posiadające tę samą ilość atomów węgla w łączniku oligometylenowym charakteryzują się tym samym typem skrętności helisy w fazie SmC $_A^*$ , bez względu na długość łańcucha chiralnego. Zatem związki z najkrótszym łańcuchem węglowym ( $m=3$ ) tworzą strukturę prawoskrętną, związki z najdłuższym łańcuchem alkilowym ( $m=7$ ) tworzą strukturę lewoskrętną, zaś związki z pięcioma atomami węgla w łączniku oligometylenowym ( $m=5$ ) wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie SmC $_A^*$ . Podobny kierunek przesunięcia pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu jest obserwowany dla związków o różnej długości chiralnego łańcucha ( $r$ ), zgodnie z typem skrętności helisy. Zatem długość chiralnego łańcucha nie wpływa na charakter widm IR w analizowanym zakresie. To raczej długość łącznika oligometylenowego jest ważnym parametrem wpływającym na położenie i kształt pasm pochodzących od drgań grup karbonylowych, co zostało pokazane w poprzednim rozdziale.

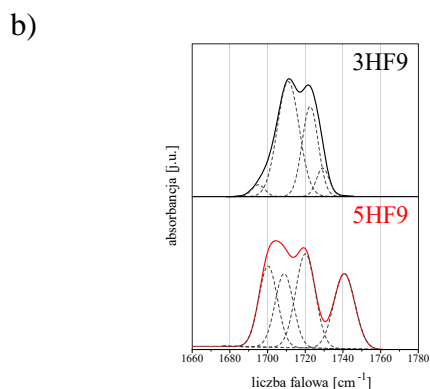
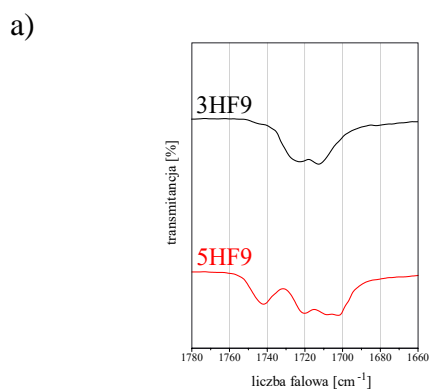
Widma w podczerwieni po dekonwolucji zostały przedstawione dla związków szeregow: mHF7 (Rys. 66b), mHF8 (Rys. 67b) oraz mHF9 (Rys. 68b). W wyniku dekonwolucji każde pasmo rozszczepia się na dwa pasma o zróżnicowanych intensywnościach. Tak jak w przypadku związków z sześcioma atomami węgla w chiralnym łańcuchu ( $r=6$ , Rys. 64b) tak i tutaj najwyraźniejszy efekt rozdzielenia pasm jest obserwowany dla związków z pięcioma grupami metylenowymi w niechiralnym łańcuchu ( $m=5$ ), czyli dla związków 5HF7, 5HF8 i 5HF9.



Rys. 66. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mHF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.



Rys. 67. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mHF8: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.



Rys. 68. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mHF9: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.

#### V-3.2.1.4. Wpływ temperatury

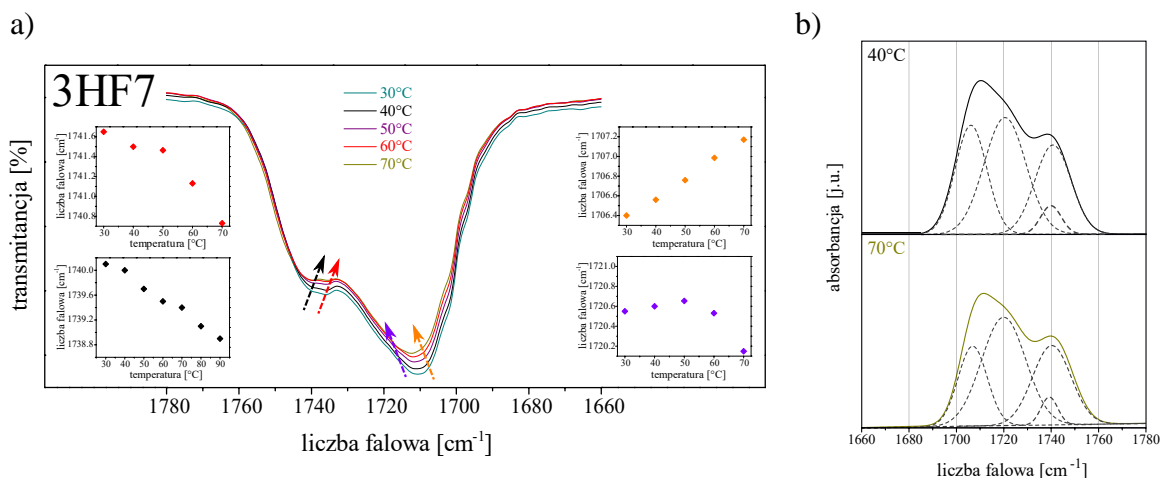
Widma w podczerwieni w funkcji temperatury zostały zarejestrowane metodą cienkiej warstwy na płycie wykonanej z ZnSe dla związków szeregu mHF7 ( $m=3,5,7$ ), różniących się skrętnością helisy w fazie  $SmC_A^*$ .

Na Rys. 69a przedstawiono fragment widm IR zarejestrowanych w zakresie temperatur od 30 do 70°C (z krokiem co 10°C) w obszarze występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związku 3HF7, tworzącego strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ . Dla wszystkich widm wykonano dekonwolucję, a przykładowe wyniki pokazano dla dwóch temperatur (40 i 70°C) na Rys. 69b. W wyniku dekonwolucji każde pasmo obserwowane w analizowanym zakresie rozszczepia się na dwa pasma. Maksima pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy C=O znajdującej się w sąsiedztwie centrum chiralnego ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem temperatury (wykresy na Rys. 69a). Natomiast maksima pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu ulegają przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem temperatury.

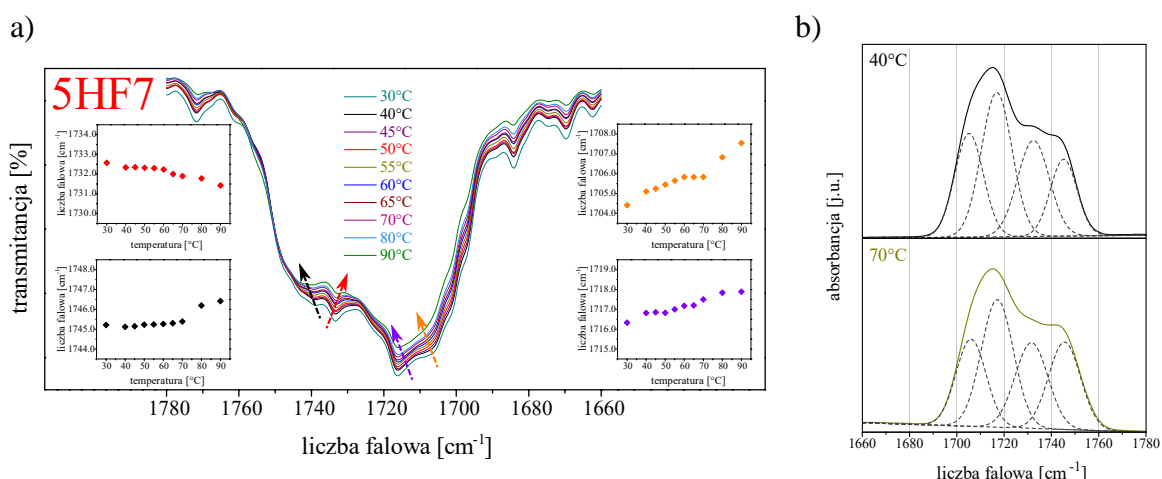
Dla związku 7HF7, który tworzy strukturę lewoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , widma IR zarejestrowano w zakresie temperatur 30-90°C z krokiem co 10°C (Rys. 71a). W przypadku tego związku w wyniku dekonwolucji także obserwuje się rozdzielenie każdego z widocznych pasm absorpcji na dwa pasma (Rys. 71b), ale wszystkie ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem temperatury (wykresy na Rys. 71a).

Widma w podczerwieni w funkcji temperatury zarejestrowano również dla związku 5HF7, wykazującego zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  ( $T_{inw}^{5HF7} = 63^\circ C$ ). Widma wykonano w zakresie temperatur od 30 do 90°C z krokiem co 10°C, a w pobliżu temperatury inwersji skrętności helisy z krokiem co 5°C (Rys. 70a). W wyniku dekonwolucji obserwowane pasma absorpcji rozdzielają się na dwa pasma, tak samo jak w przypadku związków 3HF7 i 7HF7 (Rys. 70b). Maksima pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy karbonylowej znajdującej się w sąsiedztwie centrum chiralnego ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem temperatury, tak jak dla wcześniej omówionych związków. Natomiast w przypadku pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy C=O w sztywnym rdzeniu jedno z pasm (przy ok.  $1730\text{ cm}^{-1}$ ) ulega przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych wraz z ogrzewaniem (wykresy na Rys. 70a), tak jak dla związku 3HF7, podczas gdy drugie z nich (przy ok.  $1750\text{ cm}^{-1}$ ) ulega przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz

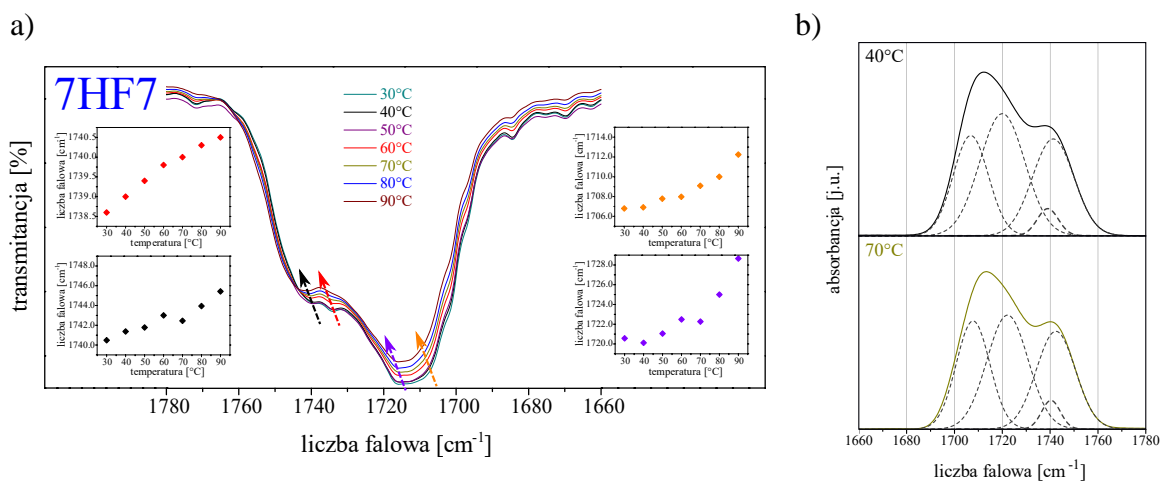
ze wzrostem temperatury (wykresy na Rys. 70a), tak jak dla związku 7HF7. Uzyskane wyniki mogą potwierdzić obecność różnych konformerów promujących przeciwną skrętność helisy w fazie  $SmC_A^*$ , których stężenie może zmieniać się z temperaturą.



Rys. 69. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związku 3HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.



Rys. 70. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związku 5HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.



Rys. 71. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związku 7HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.

### V-3.2.2. Zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych

Analizie poddano również pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych, położone przy ok.  $1620\text{ cm}^{-1}$ .

#### V-3.2.2.1. Wpływ podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru

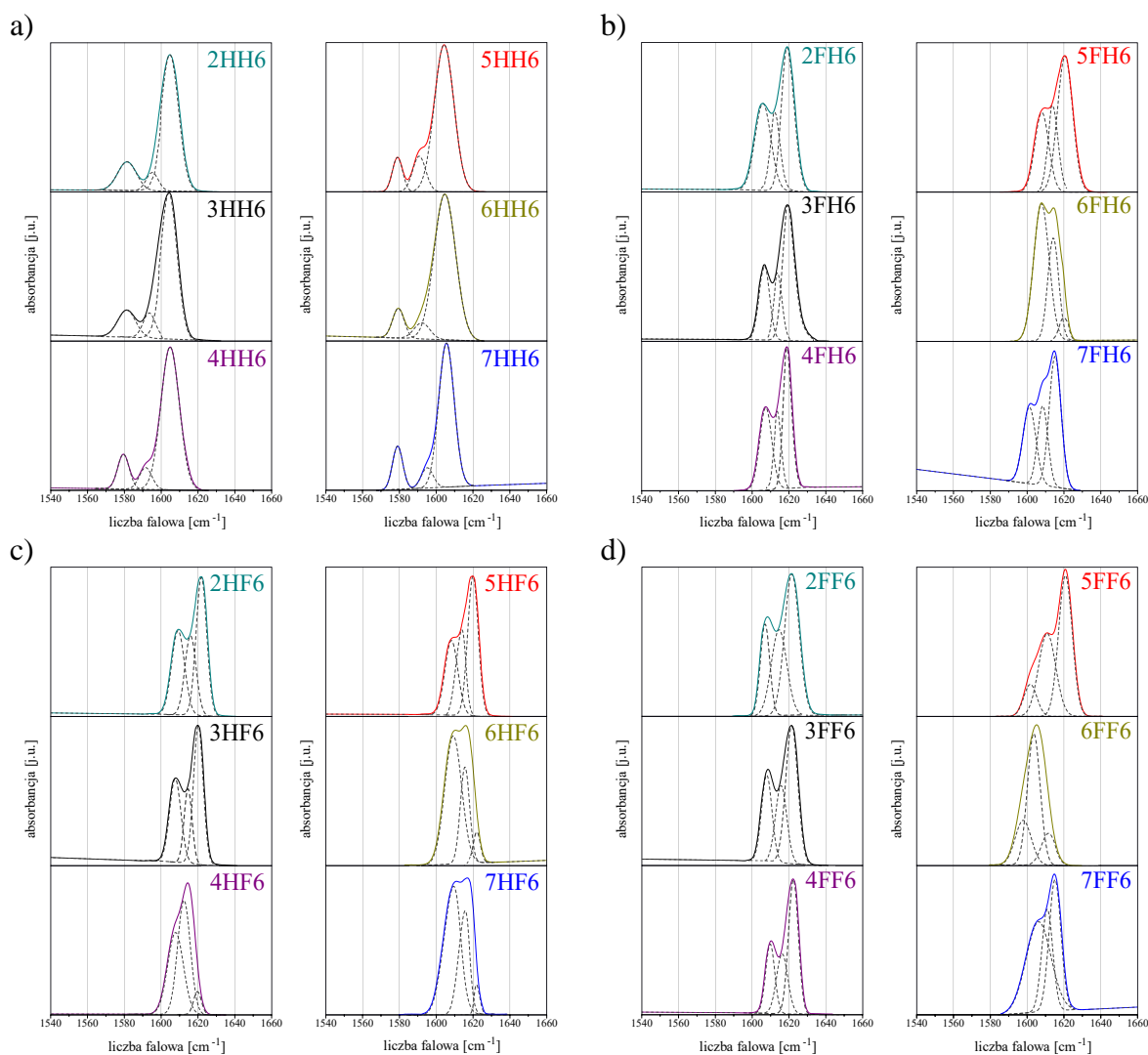
Efekt podstawienia sztywnego rdzenia atomami fluoru przeanalizowano dla związków szeregu  $mX_1X_26$  ( $m=2-7$ ) różniących się typem podstawienia pierścienia fenyłowego ( $X_1X_2=HH, FH, HF, FF$ ). Fragmenty widm IR w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych pokazano dla związków szeregów: mHH6 (Rys. 72a), mFH6 (Rys. 72b), mHF6 (Rys. 72c) oraz mFF6 (Rys. 72d).

Analizując charakter pasm dla związków o tej samej liczbie grup metylenowych można zauważyć odmienny kształt widm dla związków z niepodstawionym pierścieniem fenyłowym w odniesieniu do związków z przynajmniej jednym atomem fluoru w sztywnym rdzeniu, tak jak się tego spodziewano. Natomiast liczba atomów fluoru w pierścieniu fenyłowym nie powoduje zmiany kształtu analizowanych pasm. Jednakże biorąc pod uwagę typ skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  na charakter pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych można zauważyć, iż wśród związków z czterema atomami węgla w łączniku oligometylenowym ( $m=4$ ) i z podstawionym przez atom/atomy fluoru sztywnym rdzeniem pasma mają podobny przebieg dla związków 4FH6 i 4FF6 posiadających atom fluoru w pozycji 2 w pierścieniu fenyłowym (o prawoskrętnej strukturze w fazie  $SmC_A^*$ ), natomiast odmienny przebieg widoczny jest dla związku 4HF6 posiadającego atom fluoru w pozycji 3 w sztywnym rdzeniu (o lewoskrętnej strukturze). Podobną sytuację obserwuje się dla związków z najdłuższym łańcuchem alkilowym ( $m=7$ ). Związki 7FH6 i 7FF6, posiadające atom fluoru w pozycji 2 w pierścieniu fenyłowym, wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ , ale w niższych temperaturach tworzą strukturę prawoskrętną, podczas gdy związek 7HF6, posiadający atom fluoru w pozycji 3 w sztywnym rdzeniu, tworzy strukturę lewoskrętną. O wpływie typu skrętności helisy na charakter analizowanych pasm absorpcji na widmach IR świadczy jeszcze jeden czynnik. Dla wszystkich związków tworzących lewoskrętną strukturę w fazie  $SmC_A^*$  oraz posiadających przynajmniej jeden atom fluoru w sztywnym rdzeniu (związki 6FH6, 4HF6, 6HF6, 7HF6, 6FF6) pasma mają podobny charakter, ale odmienny niż obserwowany dla pozostałych związków tworzących prawoskrętną strukturę.

### V-3.2.2.2. Wpływ długości łącznika oligometylenowego

Dla związków szeregów  $mX_1X_26$  przeanalizowano także wpływ liczby grup metylenowych na charakter widm IR w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenyloych. Związki różniły się długością alkilowego łańcucha ( $m=2-7$ ). Fragmenty widm IR pokazano na Rys. 72.

Wśród związków z niepodstawionym pierścieniem fenyloyym (mHH6, Rys. 72a) pasma absorpcji w analizowanym zakresie nie zmieniają swojego położenia wraz ze zmianą długości łącznika oligometylenowego ( $m$ ). Natomiast dla związków szeregów mFH6 (Rys. 72b), mHF6 (Rys. 72c) oraz mFF6 (Rys. 72d) pasma absorpcji ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego dla związków o prawoskrętnej strukturze w fazie  $SmC_A^*$ , zaś dla związków tworzących lewoskrętą strukturę pasma te ulegają przesunięciu w kierunku przeciwnym.

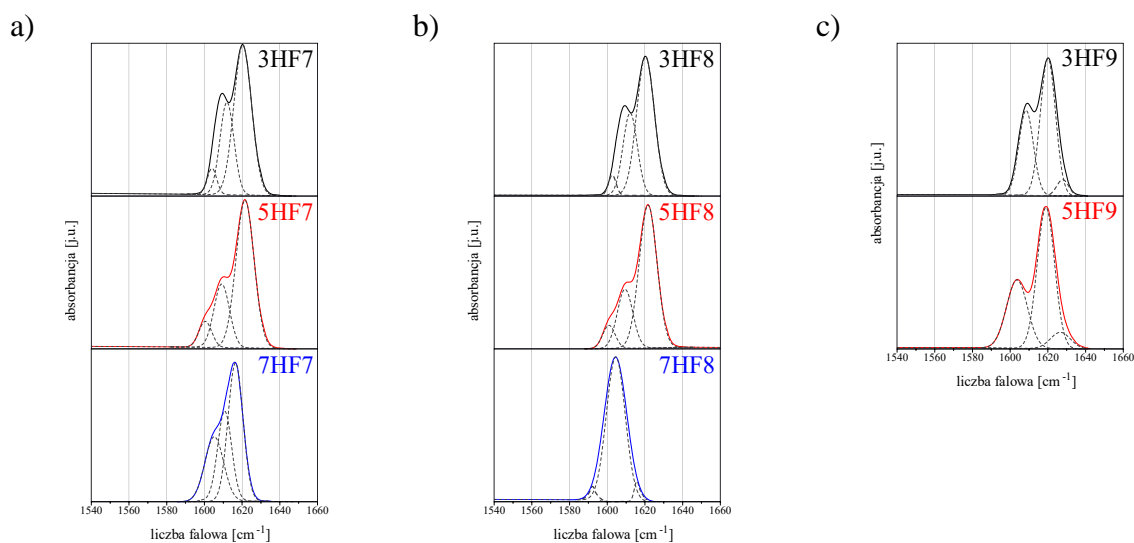


Rys. 72. Fragment widm IR po dekonwolucji zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenyloych dla związków szeregu: a) mHH6; b) mFH6; c) mHF6; d) mFF6.

### V-3.2.2.3. Wpływ długości chiralnego łańcucha

Na Rys. 73 przedstawiono fragmenty widm w podczerwieni w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla związków szeregów mHF $r$  ( $m=3,5,7$ ), różniących się długością chiralnego łańcucha ( $r=7-9$ ): mHF7 (Rys. 73a), mHF8 (Rys. 73b), mHF9 (Rys. 73c). Wyniki pomiarów dla związków szeregu mHF6 omówiono w rozdziale V-3.2.2.2.

Związki o tej samej długości łącznika oligometylenowego posiadają ten sam typ skrętności helisy w fazie SmC $_A^*$ : związki z  $m=3$  tworzą strukturę prawoskrętną, związki z  $m=7$  tworzą strukturę lewoskrętną, zaś związki z  $m=5$  wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy. Tak jak w przypadku związków szeregu mHF6 tak i tutaj widoczny jest efekt zmiany położenia pasm absorpcji w analizowanym zakresie w zależności od długości alkilowego niechiralnego łańcucha oraz typu skrętności helisy w fazie SmC $_A^*$ . Zatem długość chiralnego łańcucha nie wpływa na charakter widm IR w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych, tak jak to zaobserwowano w przypadku pasm pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych.



Rys. 73. Fragment widm IR po dekonwulcji zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla związków szeregu: a) mHF7; b) mHF8; c) mHF9.



#### V-3.2.2.4. Wpływ temperatury

Wpływ temperatury na charakter widm IR w analizowanym zakresie  $1590-1650\text{ cm}^{-1}$  zbadano na przykładzie związków szeregu mHF7 ( $m=3,5,7$ ), różniących się skrętnością helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ .

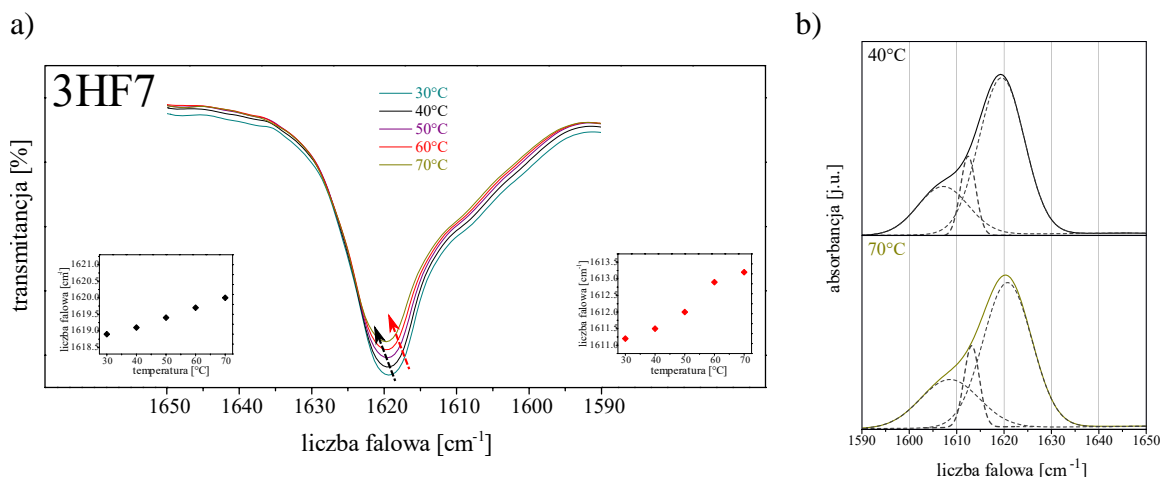
Na Rys. 74a pokazano fragment widm IR zarejestrowanych w zakresie temperatur od  $30$  do  $70^\circ\text{C}$  (z krokiem co  $10^\circ\text{C}$ ) dla związku 3HF7, tworzącego strukturę prawoskrętną w fazie  $\text{SmC}_A^*$ . Dla wszystkich widm wykonano dekonwolucję, a przykładowe wyniki przedstawiono dla dwóch temperatur ( $40$  i  $70^\circ\text{C}$ ) na Rys. 74b. Maksima pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem temperatury w całym analizowanym zakresie temperaturowym (wykresy na Rys. 74a).

Dla związku 7HF7 o strukturze lewoskrętnej w fazie  $\text{SmC}_A^*$  widma IR zarejestrowano w zakresie temperatur  $30-90^\circ\text{C}$ , z krokiem co  $10^\circ\text{C}$  (Rys. 76a,b). Zaobserwowano, iż maksima analizowanych pasm absorpcji ulegają przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych wraz z ogrzewaniem (wykresy na Rys. 76a).

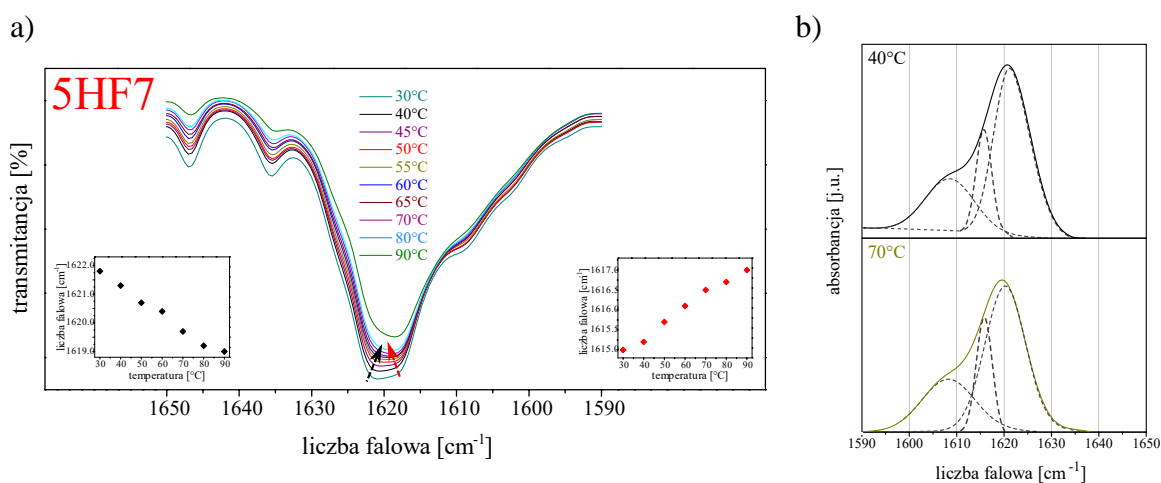
Ostatni z badanych związków to związek 5HF7, który wykazuje zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ . Widma IR wykonano w zakresie temperatur od  $30$  do  $90^\circ\text{C}$ , z krokiem co  $10^\circ\text{C}$  (a w pobliżu temperatury inwersji z krokiem co  $5^\circ\text{C}$ , Rys. 75a). W wyniku dekonwolucji pasmo absorpcji przy ok.  $1620\text{ cm}^{-1}$  rozszczepia się na dwa pasma (Rys. 75b). Maksimum jednego z tych pasm ulega przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem temperatury (wykresy na Rys. 75a), tak jak dla związku 3HF7, o prawoskrętnej strukturze. Natomiast maksimum drugiego z tych pasm ulega przesunięciu w odwrotnym kierunku (wykresy na Rys. 75a), tak jak dla związku 7HF7, o lewoskrętnej strukturze.

Podobny efekt zmiany położenia pasm absorpcji na skutek zmian temperatury, a co za tym idzie zmian typu skrętności helisy, zaobserwowano dla tych samych związków w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych (szczegółowe omówienie znajduje się w rozdziale V-3.2.1.4). Uzyskane wyniki mogą potwierdzić obecność różnych konformerów promujących przeciwną skrętność helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ , których stężenie może zmieniać się z temperaturą.

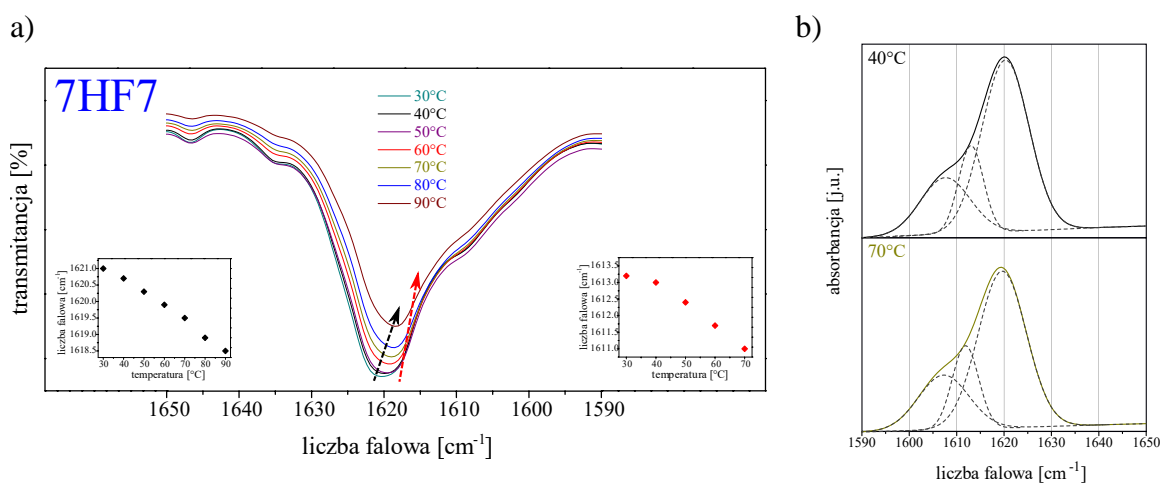




Rys. 74. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla związku 3HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwulcji.



Rys. 75. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla związku 5HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwulcji.



Rys. 76. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla związku 7HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwulcji.

### V-3.2.3. Zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C

Przeanalizowano również zmianę położenia pasm absorpcji pochodzących od asymetrycznych drgań rozciągających grup C–O–C, znajdujących się w zakresie 1200-1300  $\text{cm}^{-1}$ . Ze względu na nakładanie się kilku pasm w tym obszarze, co skutkuje problemami podczas dekonwolucji, zbadano jedynie wpływ temperatury na charakter widm IR w analizowanym zakresie. Zrobiono to na przykładzie związków szeregu mHF7 ( $m=3,5,7$ ), różniących się skrętnością helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ .

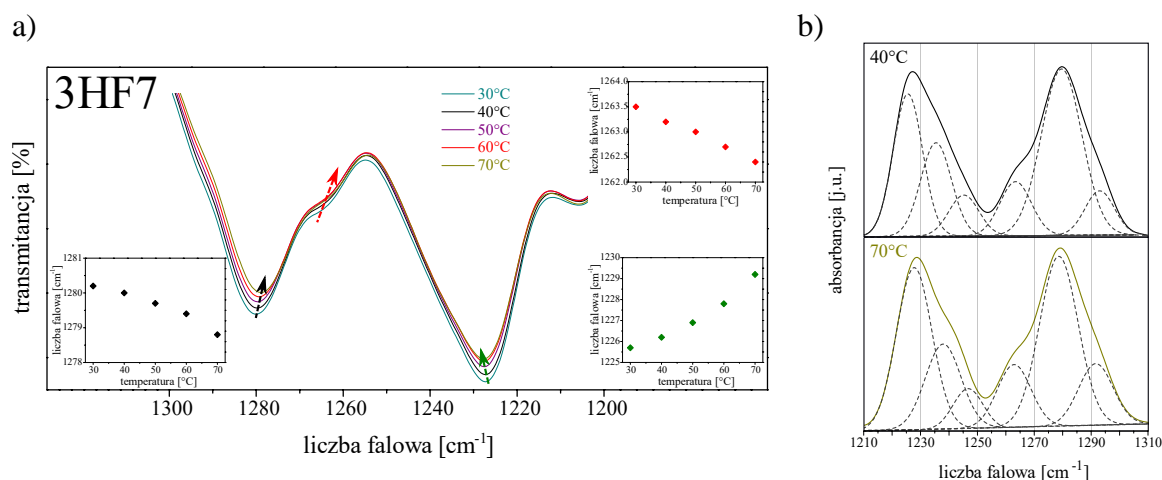
Dla wszystkich związków w analizowanym zakresie widoczne są dwa pasma. Jedno, przy ok. 1280  $\text{cm}^{-1}$ , pochodzi od asymetrycznych drgań rozciągających C-O-C w grupie estrowej w sztywnym rdzeniu, natomiast drugie, przy ok. 1230  $\text{cm}^{-1}$ , pochodzi od asymetrycznych drgań rozciągających C-O-C w grupie estrowej przy centrum chiralnym.

Na Rys. 77a pokazano fragment widm IR dla związku 3HF7, tworzącego strukturę prawoskrętną w fazie  $\text{SmC}_A^*$ . Dla wszystkich widm wykonano dekonwolucję, a przykładowe wyniki przedstawiono dla dwóch temperatur (40 i 70°C) na Rys. 77b. W wyniku dekonwolucji analizowane pasma rozszczepiają się na trzy pasma. Maksimum pasm absorpcji pochodzących od drgań grupy C-O-C przy centrum chiralnym ulega przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych, zaś maksimum pasm absorpcji pochodzących od drgań grupy C-O-C w sztywnym rdzeniu ulega przesunięciu w przeciwnym kierunku wraz ze wzrostem temperatury (wykresy na Rys. 77a).

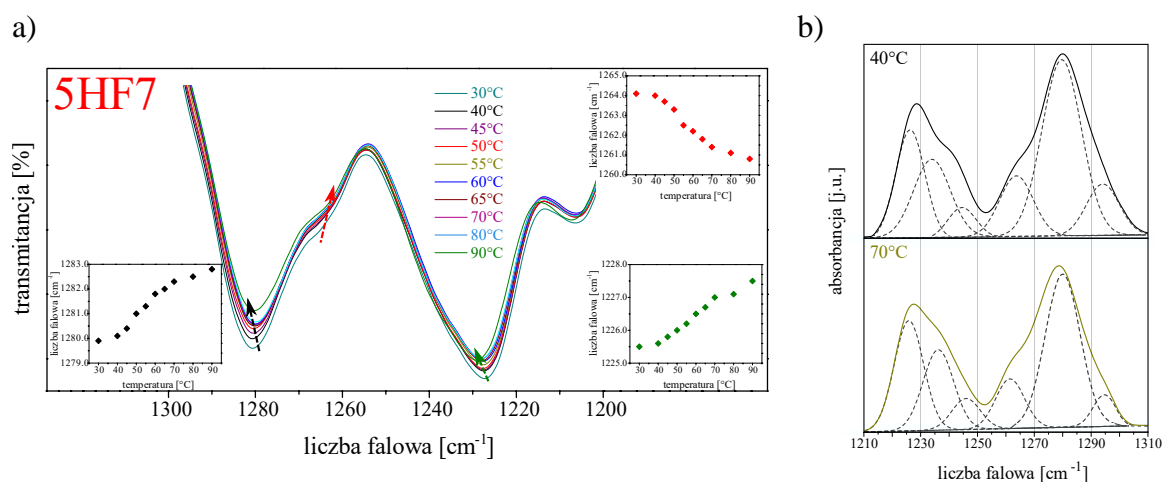
Fragment widm IR dla związku 7HF7, o strukturze lewoskrętnej w fazie  $\text{SmC}_A^*$ , przedstawiono na Rys. 79a. Po dekonwolucji również obserwuje się rozszczepienie każdego z pasm na trzy pasma (Rys. 79b), a ich maksimum ulega przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych wraz z ogrzewaniem (wykresy na Rys. 79a).

Związek 5HF7 wykazuje zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ , a fragment widm IR tego związku pokazano na Rys. 78a. W wyniku dekonwolucji każde z pasm rozszczepia się na trzy pasma (Rys. 78b). Maksimum pasm absorpcji pochodzących od drgań grupy C-O-C w sąsiedztwie centrum chiralnego ulega przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz z ogrzewaniem (wykresy na Rys. 78a), tak jak dla pozostałych związków. Natomiast jedno z pasm absorpcji pochodzących od drgań grupy C-O-C w sztywnym rdzeniu (przy ok. 1260  $\text{cm}^{-1}$ ) ulega przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem temperatury (wykresy na Rys. 78a), tak jak dla związku 3HF7, o prawoskrętnej strukturze, zaś drugie z pasm (przy ok. 1280  $\text{cm}^{-1}$ ) ulega przesunięciu w odwrotnym kierunku (wykresy na Rys. 78a), tak jak dla związku 7HF7, o lewoskrętnej

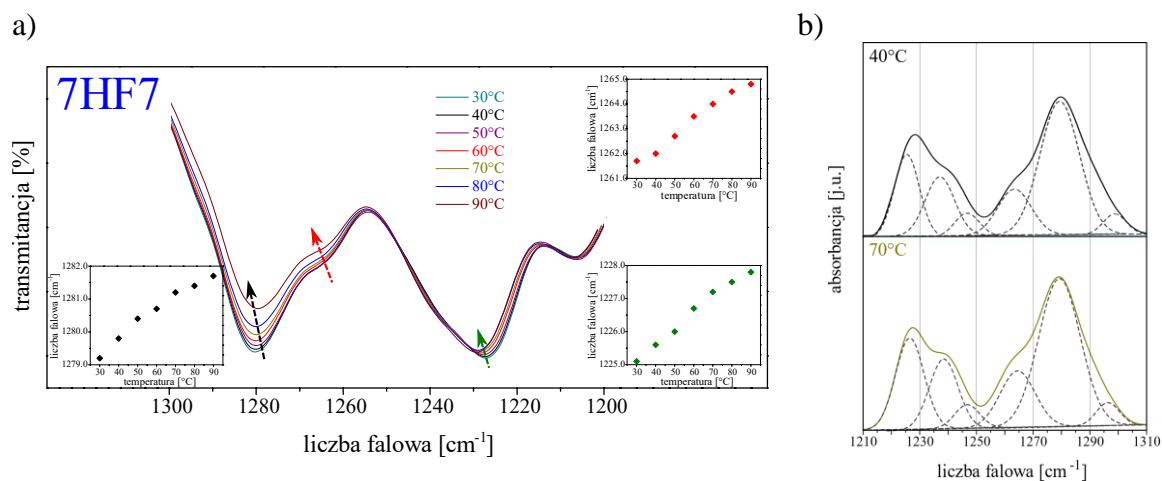
strukturze. Analogiczny efekt obserwowany był dla pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych (rozdział V-3.2.1.4) oraz od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych (rozdział V-3.2.2.4) analizowanych związków.



Rys. 77. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C dla związku 3HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.



Rys. 78. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C dla związku 5HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.



Rys. 79. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C dla związku 7HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji.

### V-3.3. Zmierzone widma Ramana

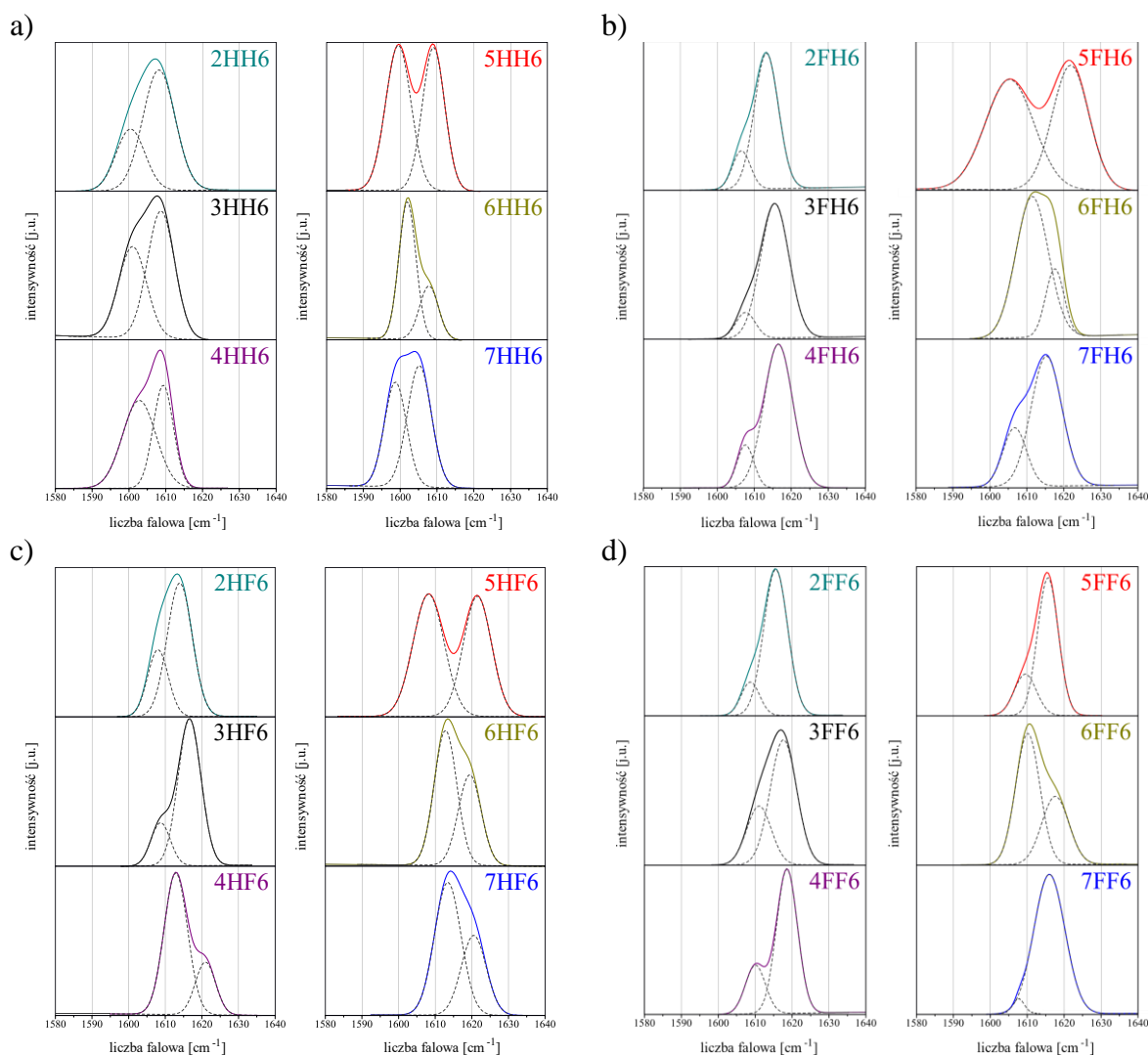
Największą intensywnością na widmach Ramana charakteryzowały się pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych, występujące w zakresie 1580-1640  $\text{cm}^{-1}$ , zatem ten zakres widm Ramana poddano analizie.

#### V-3.3.1. Wpływ długości łącznika oligometylenowego

Na Rys. 80 przedstawiono fragment widm Ramana po dekonwolucji w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla związków szeregów  $mX_1X_26$  ( $X_1X_2=HH, FH, HF, FF$ ), różniących się długością łącznika oligometylenowego ( $m=2-7$ ): mHH6 (Rys. 80a), mFH6 (Rys. 80b), mHF6 (Rys. 80c) oraz mFF6 (Rys. 80d). Widma zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej, zatem analizowane związki znajdowały się w fazie krystalicznej.

Obserwuje się, iż dla związków o strukturze prawoskrętnej w fazie  $\text{SmC}_A^*$  pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych w łączniku oligometylenowym, podczas gdy dla związków tworzących strukturę lewoskrętną w fazie  $\text{SmC}_A^*$  te pasma ulegają przesunięciu w przeciwnym kierunku, tak jak było to obserwowane na widmach IR dla pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych grup fenylowych.

Po dekonwolucji pasma absorpcji rozszczepiają się na dwa pasma dla wszystkich badanych związków. W przypadku związków tworzących strukturę prawoskrętną w fazie  $\text{SmC}_A^*$  pasmo pojawiające się przy większych wartościach liczb falowych charakteryzuje się wyższą intensywnością, zaś dla związków o strukturze lewoskrętnej w fazie  $\text{SmC}_A^*$  dominuje pasmo występujące przy mniejszych wartościach liczb falowych. Natomiast dla związków wykazujących zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$  pasma po podziale mają podobną intensywność lub przeważa pasmo występujące przy wyższych wartościach liczb falowych, tak jak jest to obserwowane dla związków o strukturze prawoskrętnej. Jedynym wyjątkiem jest związek 7FF6, prawdopodobnie z powodu najniższej wartości temperatury inwersji skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ .



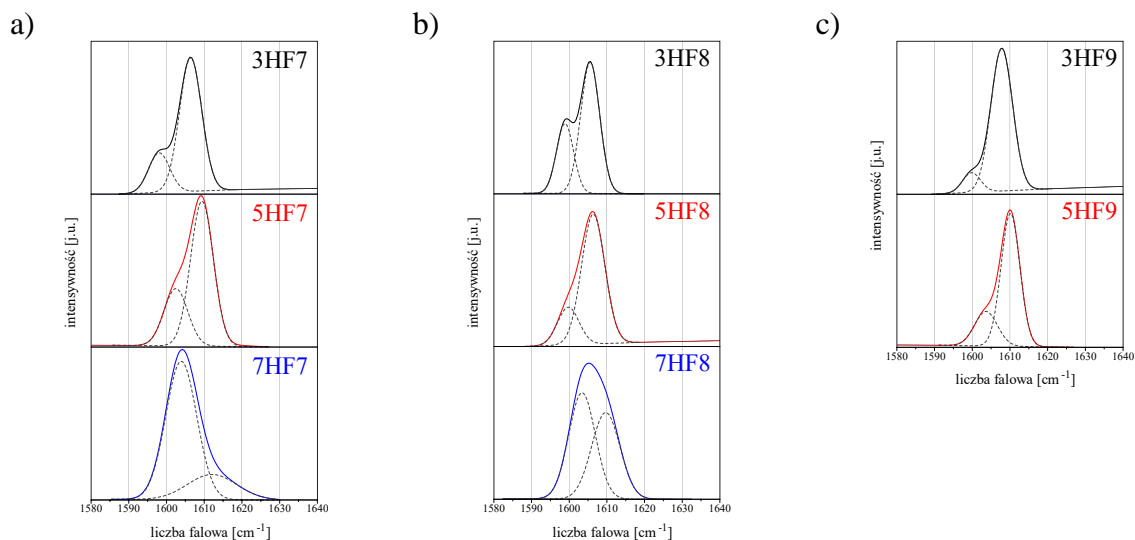
Rys. 80. Fragment widm Ramana po dekonwolucji zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla związków szeregu: a) mHH6; b) mFH6; c) mHF6; d) mFF6.

### V-3.3.2. Wpływ długości chiralnego łańcucha

Wpływ długości chiralnego łańcucha na charakter widm Ramana pokazano na przykładzie związków mHF $r$  ( $m=3,5,7$ ), różniących się długością łańcucha chiralnego ( $r=6-9$ ). Widma Ramana w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla związków z sześcioma atomami węgla w chiralnym łańcuchu ( $r=6$ ) zostały omówione w rozdziale V-3.3.1. Na Rys. 81 zostały pokazane widma Ramana odpowiednio dla związków szeregów mHF7 (Rys. 81a), mHF8 (Rys. 81b) oraz mHF9 (Rys. 81c). Widma zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej, zatem związki znajdowały się w fazie krystalicznej.

Po dekonwolucji analizowane pasma absorpcji rozszczepiają się na dwa pasma. Dla związków o strukturze prawoskrętnej w fazie SmC $_A^*$  ( $m=3,5$ ) większą intensywność przejawia pasmo pojawiające się przy wyższych wartościach liczb falowych, zaś dla związków

o strukturze lewoskrętnej w fazie  $\text{SmC}_A^*$  ( $m=7$ ) dominuje pasmo występujące przy niższych wartościach liczb falowych. Taka sytuacja jest obserwowana bez względu na długość chiralnego łańcucha. Oznacza to, że ten fragment cząsteczki nie wpływa na charakter widm Ramana w analizowanym zakresie, tak jak było to obserwowane na widmach IR.



Rys. 81. Fragment widm Ramana po dekonwolucji zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla związków szeregu: a) mHF7; b) mHF8; c) mHF9.

### V-3.4. Podsumowanie

Zarejestrowano widma oscylacyjne dla związków o akronimie  $mX_1X_2r$  (gdzie  $m=2-7$ ;  $X_1X_2=HH, FH, HF, FF$ ;  $r=6-9$ ). W przypadku widm IR najbardziej wrażliwe na zmiany struktury było położenie pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych, ale również pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych i od asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O-C grupy estrowej w sztywnym rdzeniu, natomiast w przypadku widm Ramana były to pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych.

Zaobserwowano, iż typ podstawienia sztywnego rdzenia atomami fluoru powoduje zmiany w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych. Efekt ten jest widoczny na obliczonych widmach IR. Natomiast wpływ innych czynników strukturalnych, jak długość łańcucha węglowego, nie jest obserwowany na obliczonych widmach IR. Jednakże w przypadku zmierzonych widm IR widoczne są zmiany w położeniu oraz kształcie pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych na skutek zmian długości łącznika oligometylenowego (większe dla grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu, zaś mniejsze dla grupy karbonylowej znajdującej się w sąsiedztwie centrum chiralnego). Natomiast nie obserwowano wpływu długości chiralnego łańcucha na te zmiany. Zaobserwowano także wpływ długości łącznika oligometylenowego

oraz podstawienia sztywnego rdzenia atomami fluoru, a także brak wpływu długości chiralnego łańcucha na charakter pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych oraz od asymetrycznych drgań rozciągających grupy estrowej C-O-C pomiędzy pierścieniami fenyłowymi na widmach IR. Analizowane związki charakteryzowały się różną skrętnością helisy w fazie  $SmC_A^*$ . Część z nich tworzy prawoskrętną strukturę, a część lewoskrętną. Można wyróżnić także związki, które wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ . Zgodnie z teorią Gray'a i McDonnell [88] to struktura centrum chiralnego ma największy wpływ na typ skrętności helisy w danej fazie ciekłokrystalicznej. Jest to niewątpliwie istotny czynnik, ale należy wziąć pod uwagę także inne elementy struktury. Zjawisko inwersji skrętności helisy w obrębie pojedynczej fazy ciekłokrystalicznej jest wyjaśniane poprzez obecność różnych konformerów promujących przeciwną skrętność helisy i zmianę ich stężenia w funkcji temperatury. Charakter pasm oscylacyjnych jest podobny dla związków o tej samej skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ , co świadczy o obecności tylko jednego rodzaju konformerów. Zatem wyniki uzyskane dzięki analizie widm IR i Ramana wykazały obecność różnych konformerów w badanych związkach. Uzyskane rezultaty pokazują, iż połączenie w sztywnym rdzeniu jest głównym mechanizmem zmian konformacyjnych, który jest odpowiedzialny za typ skrętności helisy. Obecność dwóch pasm absorpcji w zakresie występowania drgań rozciągających grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu, zmiany ich położenia oraz zmiany ich intensywności w funkcji temperatury, tak samo jak zmiany położenia pasm absorpcji w zakresie występowania drgań szkieletowych pierścieni fenylowych i asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O-C grupy estrowej w sztywnym rdzeniu w funkcji temperatury mogą potwierdzić to założenie. Analiza widm oscylacyjnych pokazała, że największy wpływ na te zmiany ma długość łącznika oligometylenowego. Natomiast zmiany w położeniu pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy karbonylowej oraz od asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O-C grupy estrowej znajdujących się w sąsiedztwie centrum chiralnego są mniej widoczne. Pomijalny jest też wpływ długości łańcucha chiralnego na widma oscylacyjne w analizowanych zakresach.



## V-4. Dwuskładnikowe mieszaniny

Na bazie wybranych związków należących do szeregów  $mX_1X_2r$  (gdzie  $m=3,5,7$ ;  $X_1X_2=HH,HF$ ;  $r=4,5,7-9$ ) przygotowano dwuskładnikowe mieszaniny. Celem było sprawdzenie, w jaki sposób poszczególne fragmenty struktury cząsteczek związków wyjściowych, a także typ skrętności helisy związków w fazie  $SmC_A^*$  wpływają na zmiany parametrów struktury helikoidalnej (skok helisy i jej skrętność) w analizowanej fazie w otrzymanych mieszaninach. W każdym z układów w fazie  $SmC^*$  widoczny jest brak wpływu temperatury na wartość skoku helisy, a badane związki oraz ich mieszaniny tworzą strukturę prawoskrętną. Przeanalizowano również wpływ wymienionych wcześniej elementów strukturalnych cząsteczek na charakter widm w podczerwieni w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych, od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych oraz od asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O-C grup estrowych. W kolejnych podrozdziałach zostaną pokazane wykresy równowagi fazowej badanych układów dwuskładnikowych, wyniki pomiarów skoku i skrętności helisy oraz fragmenty widm IR wykonanych techniką ATR dla odpowiednich mieszanin. Szczegółowa analiza zależności skoku helisy od temperatury dla części omawianych mieszanin znajduje się w pracy [194].

### V-4.1. Wpływ długości łącznika oligometylenowego

Wpływ liczby grup metylenowych w łączniku oligometylenowym na mieszalność, zależność skoku helisy od temperatury oraz na charakter widm w podczerwieni zbadano na przykładzie mieszanin związków szeregów  $mHH5$  (gdzie  $m=3,5,7$ ) oraz  $mHFr$  (gdzie  $m=3,5,7$ ;  $r=7,8,9$ ). Związki różniły się typem skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ . Zestawienie mieszanin zostało przedstawione w Tab. 6.

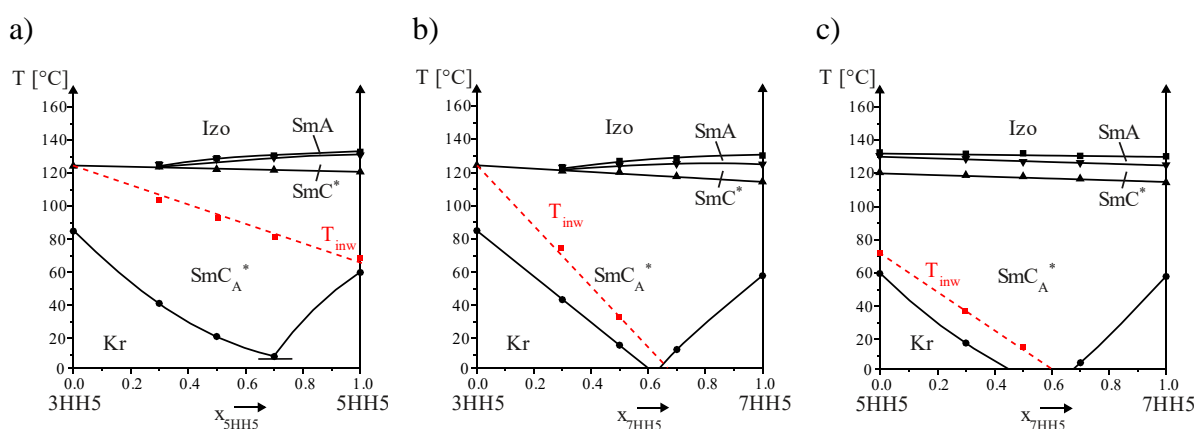
Tab. 6. Zestawienie mieszanin związków szeregów  $mHH5$  i  $mHFr$ .

Zestawienie mieszanin			
Mieszaniny <b>mHH5</b>	Mieszaniny <b>3HFr+5HFr</b>	Mieszaniny <b>3HFr+7HFr</b>	Mieszaniny <b>5HFr+7HFr</b>
3HH5+5HH5	3HF7+5HF7	3HF7+7HF7	5HF7+7HF7
3HH5+7HH5	3HF8+5HF8	3HF8+7HF8	5HF8+7HF8
5HH5+7HH5	3HF9+5HF9		



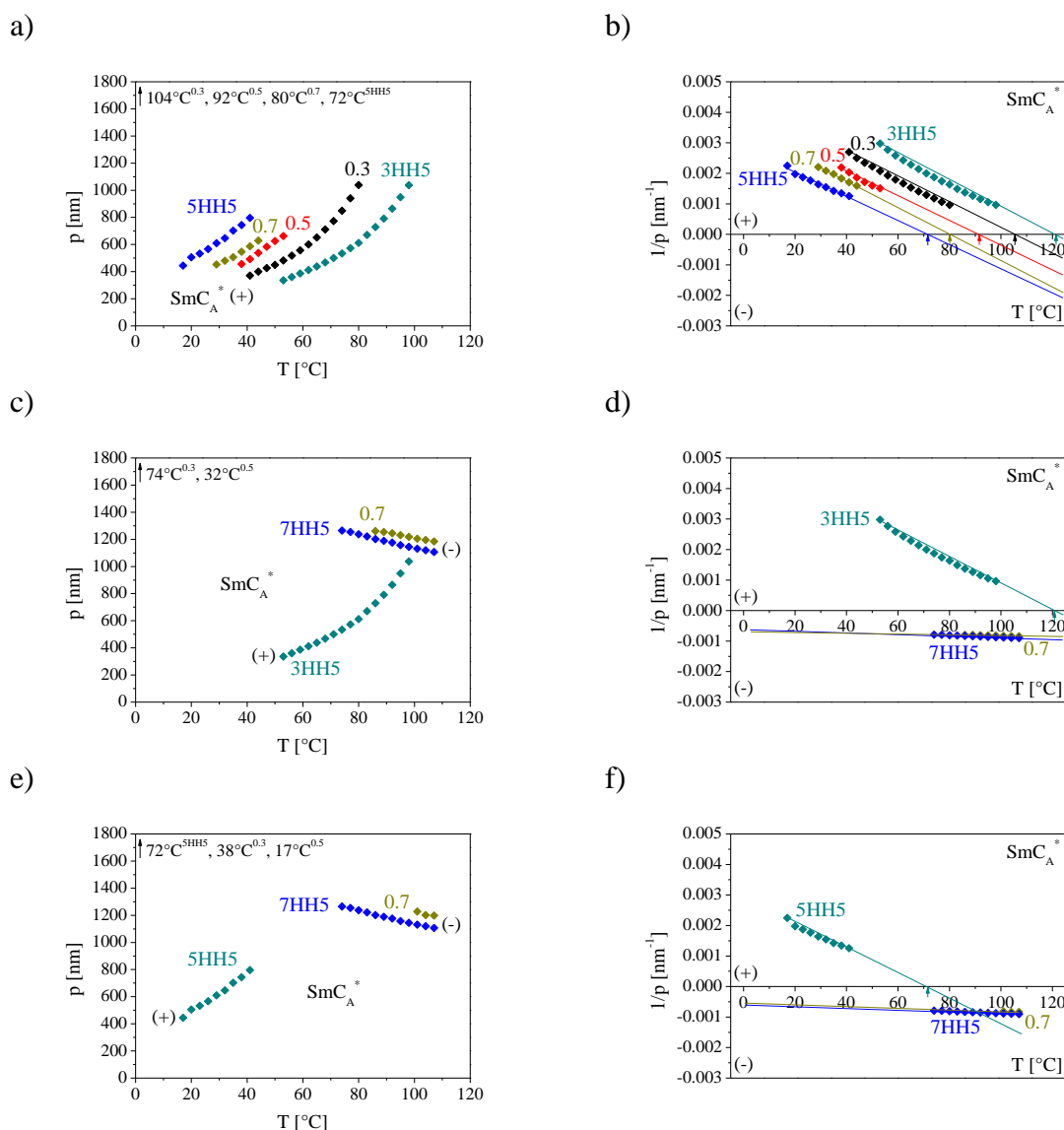
### V-4.1.1. Mieszanki związków mHH5

Dla mieszanin związków szeregu mHH5 wykreślono zależności temperatur przemian fazowych w funkcji stężenia i przedstawiono je na wykresach równowagi fazowej. W układzie 3HH5+5HH5 (Rys. 82a) obserwuje się całkowitą mieszalność w fazie  $SmC_A^*$ , natomiast ograniczoną mieszalność w fazach SmA oraz  $SmC^*$ . Mieszanina eutektyczna tworzy się przy zawartości ok. 0,7 uł. mol. związku 5HH5. Podobnie w układzie 3HH5+7HH5 (Rys. 82b) faza  $SmC_A^*$  występuje w całym zakresie stężeń, podczas gdy fazy SmA oraz  $SmC^*$  pojawiają się w ograniczonym zakresie stężeń. W układzie 5HH5+7HH5 (Rys. 82c) związki mieszają się całkowicie w fazach SmA,  $SmC^*$  oraz  $SmC_A^*$ .



Rys. 82. Wykresy równowagi fazowej dla układów: a) 3HH5+5HH5; b) 3HH5+7HH5; c) 5HH5+7HH5. Czerwonymi punktami zaznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy wyznaczone z pomiarów spektrofotometrycznych.

Wyznaczono zależności skoku helisy od temperatury dla mieszanin związków 3HH5 (o prawoskrętnej strukturze w fazie  $SmC_A^*$ ) oraz 5HH5 (wykazującego zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ ), Rys. 83a. Zaobserwowano, iż dodatek związku o prawoskrętnej strukturze 3HH5 do związku 5HH5 powoduje podtrzymanie zjawiska inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  w mieszaninach, a temperatury inwersji rosną wraz ze wzrostem ilości związku 3HH5 w mieszaninach. Ponadto zwiększenie ułamka molowego związku 3HH5 w mieszaninach skutkuje skręcaniem struktury prawoskrętnej w fazie  $SmC_A^*$ . Efektem połączenia związku 3HH5 (o prawoskrętnej strukturze w fazie  $SmC_A^*$ ) oraz 7HH7 (o lewoskrętnej strukturze w fazie  $SmC_A^*$ ) jest pojawienie się zjawiska inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  w mieszaninach, a temperatury inwersji maleją wraz ze zwiększaniem ilości związku 7HH5 (Rys. 83c). Również dodatek związku o lewoskrętnej strukturze 7HH5 do związku 5HH5 powoduje podtrzymanie zjawiska inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  w mieszaninach, a temperatury inwersji maleją wraz ze wzrostem ilości związku 7HH5 w mieszaninach (Rys. 83e).



Rys. 83. Zależność  $p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$  dla układów: a) 3HH5+5HH5; c) 3HH5+7HH5; e) 5HH5+7HH5. Zależność  $l/p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$  dla układów: b) 3HH5+5HH5; d) 3HH5+7HH5; f) 5HH5+7HH5.

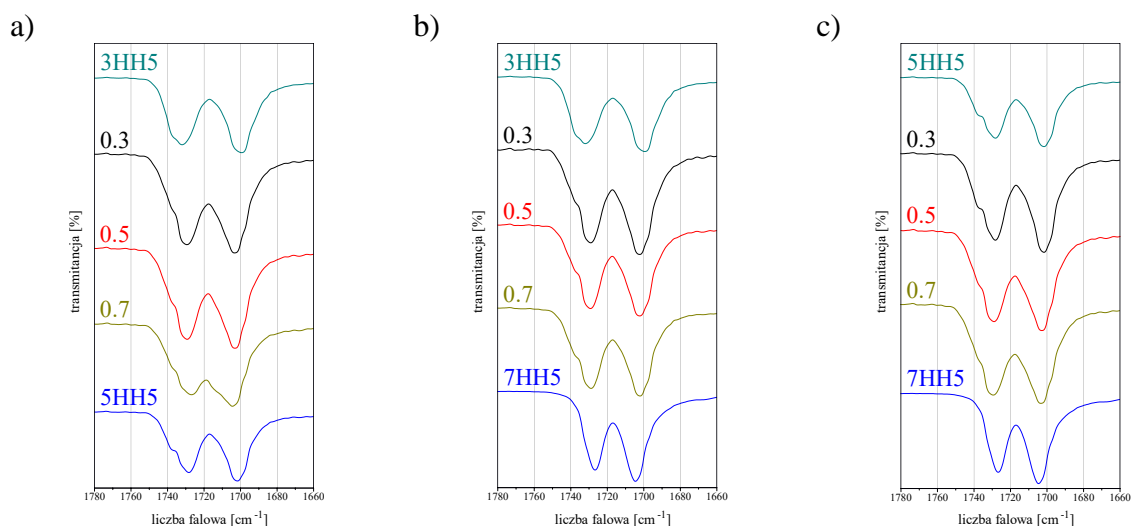
Przedstawiono zależności odwrotności skoku helisy od temperatury ( $l/p=f(T)$ ) dla układów: 3HH5+5HH5 (Rys. 83b), 3HH5+7HH5 (Rys. 83d) oraz 5HH5+7HH5 (Rys. 83f) i na ich podstawie wyznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy dla badanych związków oraz ich mieszanin. Temperatury inwersji dla związków 3HH5 i 7HH5 określono także przez ekstrapolację wyników uzyskanych z pomiarów spektrofotometrycznych dla związku 5HH5 oraz dla badanych mieszanin (czerwone przerywane linie zamieszczone na wykresach równowagi fazowej, Rys. 82). Zaobserwowano, iż wartość temperatury inwersji skrętności helisy dla związku 3HH5 otrzymana tymi metodami jest porównywalna (Tab. 7) i występuje w temperaturze wyższej niż istnieje faza  $\text{SmC}_A^*$ , co oznacza, że związek 3HH5 tworzy grupę stabilnych konformerów w całym zakresie temperaturowym występowania fazy  $\text{SmC}_A^*$ . Natomiast dla związku 7HH5 wartość temperatury inwersji skrętności helisy występuje

w temperaturze niższej niż 0°C, co oznacza, że związek 7HH5 również tworzy grupę stabilnych konformerów w całym zakresie temperaturowym występowania fazy  $SmC_A^*$ .

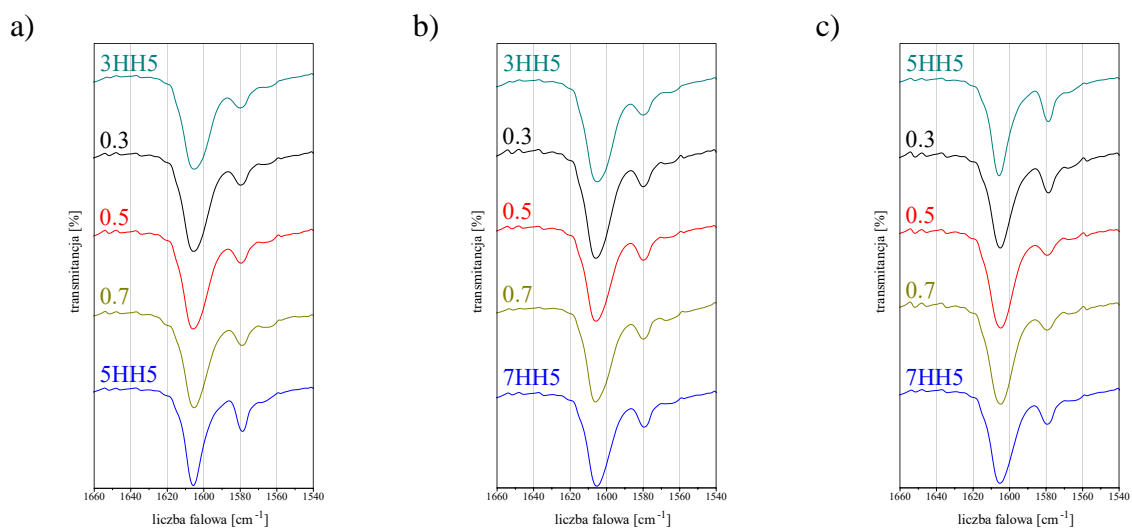
Tab. 7. Wartości temperatur inwersji dla związku 3HH5 uzyskane na podstawie badań układów 3HH5+5HH5 oraz 3HH5+7HH5.

Mieszaniny	$T_{inw}$ [°C] związku 3HH5 wyznaczona z ekstrapolacji wyników pomiarów spektrofotometrycznych	$T_{inw}$ [°C] związku 3HH5 wyznaczona z zależności odwrotności skoku helisy od temperatury
3HH5+5HH5	122	121
3HH5+7HH5	121	

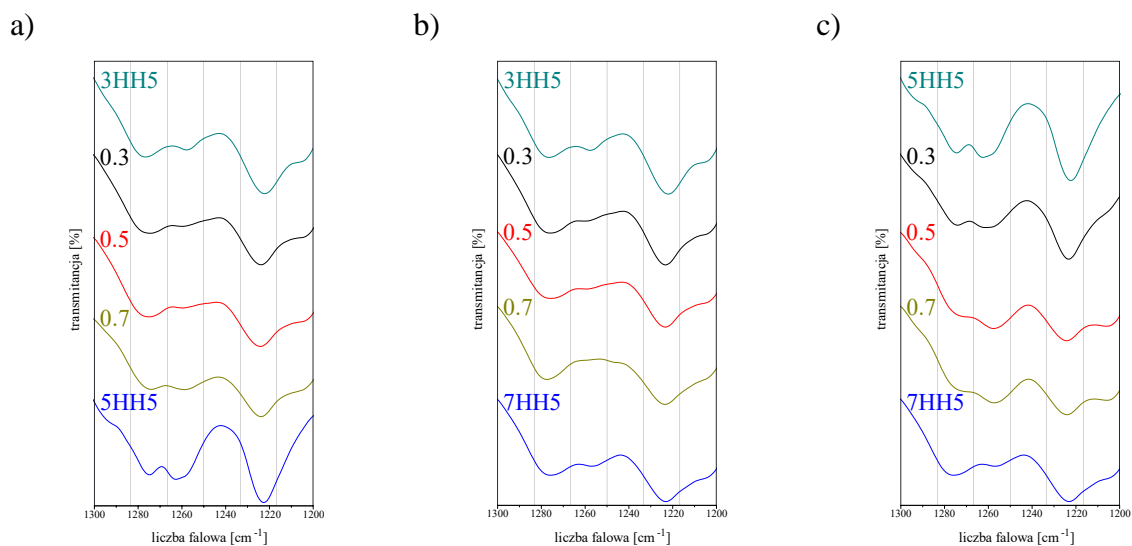
Dla analizowanych układów zarejestrowano widma IR techniką ATR w fazie krystalicznej. Obserwuje się, iż maksimum pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu ulega przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych w układzie 3HH5+5HH5 wraz ze wzrostem ilości związku 5HH5 w mieszaninie (Rys. 84a), natomiast w układach 3HH5+7HH5 (Rys. 84b) oraz 5HH5+7HH5 (Rys. 84c) to pasmo ulega przesunięciu w przeciwnym kierunku wraz ze zwiększeniem zawartości związku 7HH5 (o lewoskrętnej strukturze w fazie  $SmC_A^*$ ) w mieszaninie. Dla wszystkich układów położenie pasma absorpcji pochodzącego od drgań rozciągających grupy C=O przy centrum chiralnym nie zmienia się. Ponadto dla mieszanin wykazujących zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  zauważyć można rozszczepienie pasma absorpcji od grupy C=O pomiędzy pierścieniami fenyłowymi na dwa pasma o zróżnicowanych intensywnościach, tak jak dla związku 5HH5. W kierunku większych wartości liczb falowych ulega przesunięciu także maksimum pasma absorpcji pochodzącego od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych dla układu 3HH5+5HH5 wraz ze zwiększeniem ułamka molowego związku 5HH5 w mieszaninie (Rys. 85a), podczas gdy dla układów zawierających związek 7HH5 pasmo to ulega przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem zawartości związku 7HH5 w mieszaninie (Rys. 85b,c). Dla wszystkich badanych układów maksimum pasm absorpcji pochodzących od asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O-C grupy estrowej w sztywnym rdzeniu ulega przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych wraz ze zwiększeniem zawartości związku 5HH5 (Rys. 86a) bądź 7HH5 (Rys. 86b,c) w mieszaninie, zaś położenie pasma absorpcji pochodzącego od asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O-C grupy estrowej w sąsiedztwie centrum chiralnego jest stałe.



Rys. 84. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla układów: a) 3HH5+5HH5; b) 3HH5+7HH5; c) 5HH5+7HH5.



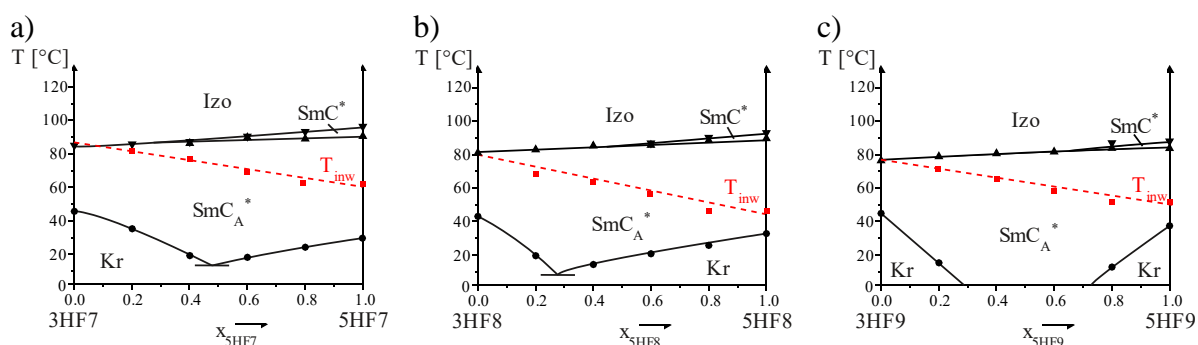
Rys. 85. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla układów: a) 3HH5+5HH5; b) 3HH5+7HH5; c) 5HH5+7HH5.



Rys. 86. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grupy C-O-C dla układów: a) 3HH5+5HH5; b) 3HH5+7HH5; c) 5HH5+7HH5.

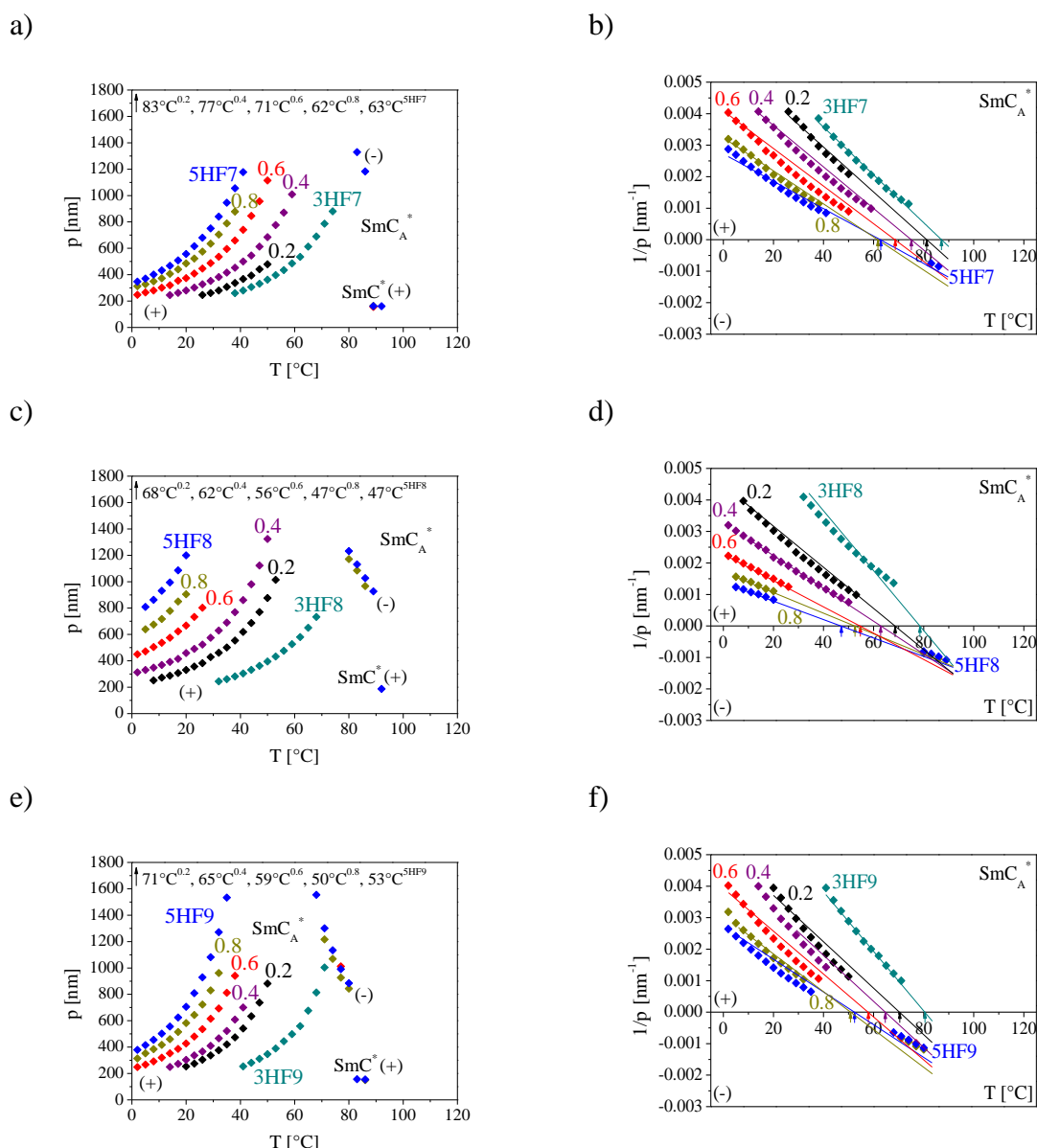
### V-4.1.2. Mieszanki związków 3HFr+5HFr

Dla mieszanin związków 3HFr+5HFr wyznaczono temperatury przemian fazowych w funkcji stężenia i przedstawiono je na wykresach równowagi fazowej. Dla układu 3HF7+5HF7 (Rys. 87a) przy zawartości ok. 0,5 uł. mol. związku 5HF7 obserwuje się tworzenie mieszaniny eutektycznej w fazie krystalicznej. Wraz ze wzrostem stężenia związku 5HF7 w mieszaninie zwiększa się zakres temperaturowy występowania fazy  $SmC^*$ , która to faza nie występuje w mieszaninach o niskim stężeniu tego związku. Faza  $SmC_A^*$  występuje w całym zakresie stężeń. W przypadku układu 3HF8+5HF8 (Rys. 87b) mieszanina eutektyczna w fazie krystalicznej występuje przy zawartości ok. 0,3 uł. mol. związku 5HF8. Podobnie jak w poprzednim układzie obserwuje się występowanie fazy  $SmC^*$  w ograniczonym zakresie stężeń, a fazy  $SmC_A^*$  w całym zakresie stężeń. Dla układu 3HF9+5HF9 (Rys. 87c) faza  $SmC^*$  występuje jedynie przy wysokich stężeniach związku 5HF9, podczas gdy faza  $SmC_A^*$  pojawia się w całym zakresie stężeń.



Rys. 87. Wykresy równowagi fazowej dla układów: a) 3HF7+5HF7; b) 3HF8+5HF8; c) 3HF9+5HF9. Czerwonymi punktami zaznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy wyznaczone z pomiarów spektrofotometrycznych.

Przedstawiono wykresy zależności skoku helisy od temperatury dla mieszanin związków 3HFr (o prawoskrętnej strukturze w fazie  $SmC_A^*$ ) oraz 5HFr (wykazujących zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ ) odpowiednio dla:  $r=7$  (Rys. 88a),  $r=8$  (Rys. 88c) oraz  $r=9$  (Rys. 88e). We wszystkich badanych układach obserwuje się, iż dodatek związku o prawoskrętnej strukturze 3HFr do związku 5HFr powoduje podtrzymanie zjawiska inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  w mieszaninach, a temperatury inwersji rosną wraz ze zwiększeniem ilości związku 3HFr w mieszaninach. Ponadto zwiększenie stężenia związku 3HFr w mieszaninach skutkuje skręcaniem struktury prawoskrętnej w fazie  $SmC_A^*$ .



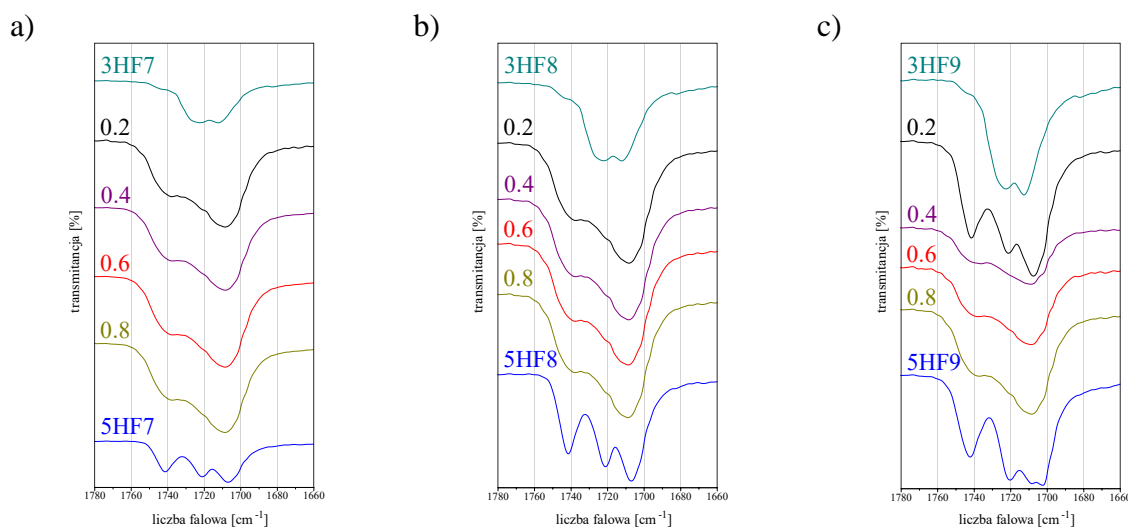
Rys. 88. Zależność  $p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$  i  $SmC^*$  dla układów: a) 3HF7+5HF7; c) 3HF8+5HF8; e) 3HF9+5HF9. Zależność  $1/p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$  dla układów: b) 3HF7+5HF7; d) 3HF8+5HF8; f) 3HF9+5HF9.

Zamieszczono zależności odwrotności skoku helisy od temperatury dla układów: 3HF7+5HF7 (Rys. 88b), 3HF8+5HF8 (Rys. 88d) oraz 3HF9+5HF9 (Rys. 88f); na podstawie których wyznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy dla badanych związków oraz ich mieszanin. Temperatury inwersji dla związków 3HFr określono także przez ekstrapolację wyników uzyskanych z pomiarów spektrofotometrycznych dla związków 5HFr oraz dla mieszanin (czerwone przerywane linie zamieszczone na diagramach fazowych, Rys. 87). Zaobserwowano, iż wartości temperatur inwersji skrętności helisy dla związków 3HFr otrzymane tymi dwiema metodami są porównywalne (Tab. 8) i występują w temperaturach wyższych niż istnieje faza  $SmC_A^*$ , co oznacza, że związki 3HFr tworzą grupę stabilnych konformerów w całym zakresie temperaturowym występowania fazy  $SmC_A^*$ .

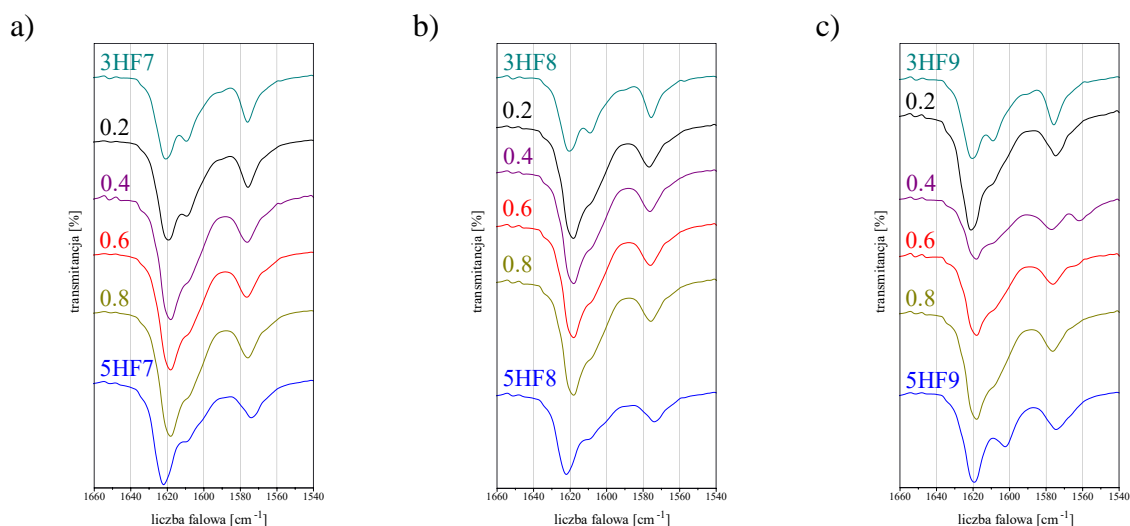
Tab. 8. Wartości temperatur inwersji dla związków 3HFr uzyskane na podstawie badań układów 3HFr+5HFr ( $r=7,8,9$ ).

Związek	$T_{inw}$ [°C] wyznaczona z ekstrapolacji wyników pomiarów spektrofotometrycznych	$T_{inw}$ [°C] wyznaczona z zależności odwrotności skoku helisy od temperatury
3HF7	86	87
3HF8	80	79
3HF9	78	80

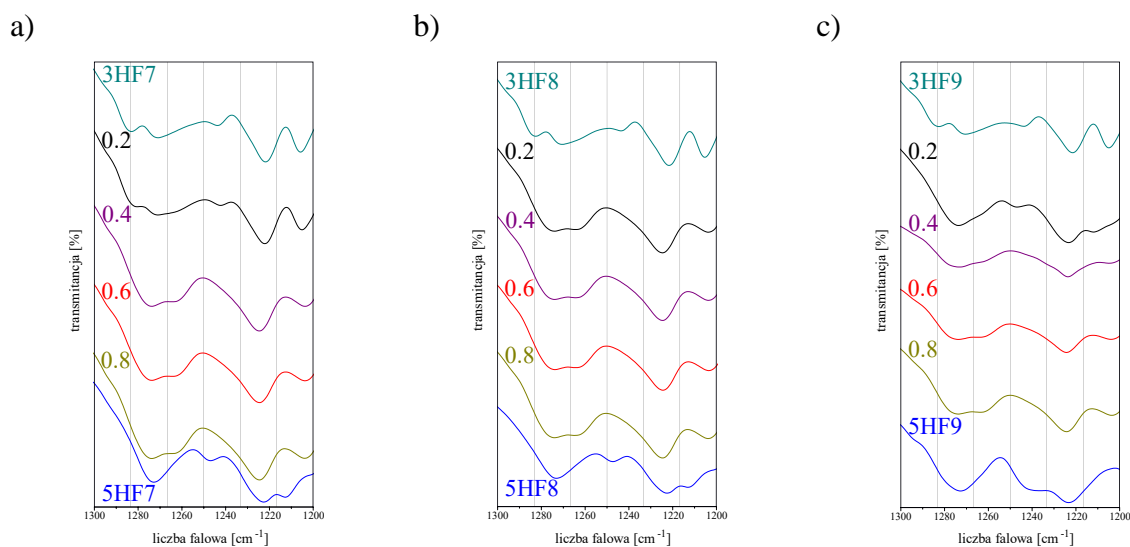
Dla analizowanych układów 3HFr+5HFr zarejestrowano widma w podczerwieni techniką ATR. Zaobserwowano, iż maksimum pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu ulega przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem ilości związku 5HFr w mieszaninach, natomiast położenie pasma absorpcji pochodzącego od drgań rozciągających grupy C=O przy centrum chiralnym nie zmienia się (Rys. 89a,b,c). Ponadto dla mieszanin wykazujących zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  można zauważyć rozszczepienie pasma absorpcji pochodzącego od drgań rozciągających grupy C=O pomiędzy pierścieniami fenyłowymi na dwa pasma o zróżnicowanych intensywnościach, tak jak dla związków 5HFr. Maksimum pasma absorpcji pochodzącego od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych ulega przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz ze zwiększeniem ułamka molowego związku 5HFr w mieszaninach (Rys. 90a,b,c), aczkolwiek zmiany te są nieznaczne. Natomiast maksimum pasm absorpcji pochodzących od asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O-C grupy estrowej w sztywnym rdzeniu ulega przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych wraz ze zwiększeniem zawartości związku 5HFr w mieszaninach (Rys. 91a,b,c), podczas gdy położenie pasma absorpcji pochodzącego od drgań tego samego wiązania grupy estrowej, ale położonej w sąsiedztwie centrum chiralnego jest stałe.



Rys. 89. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla układów: a) 3HF7+5HF7; b) 3HF8+5HF8; c) 3HF9+5HF9.



Rys. 90. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla układów: a) 3HF7+5HF7; b) 3HF8+5HF8; c) 3HF9+5HF9.

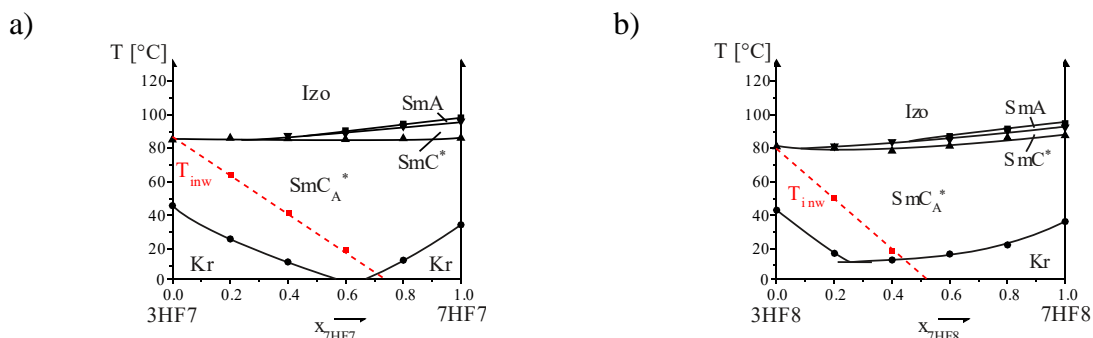


Rys. 91. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grupy C-O-C dla układów: a) 3HF7+5HF7; b) 3HF8+5HF8; c) 3HF9+5HF9.

### V-4.1.3. Mieszanki związków 3HF<sub>r</sub>+7HF<sub>r</sub>

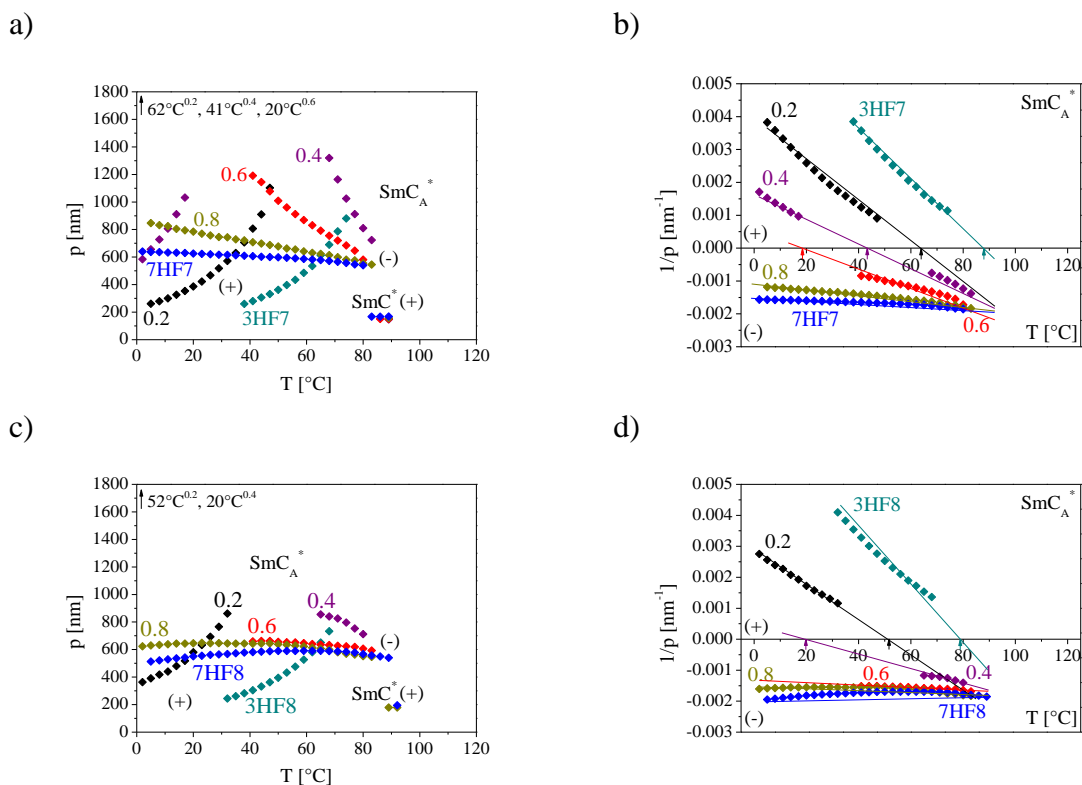
Z wykresu równowagi fazowej dla układu 3HF7+7HF7 (Rys. 92a) wynika, iż związki te mieszają się całkowicie w fazie  $SmC_A^*$ , natomiast zakres stężeniowy występowania fazy  $SmA$  oraz fazy  $SmC^*$  jest ograniczony. Podobna sytuacja ma miejsce dla układu 3HF8+7HF8 (Rys. 92b). Tutaj dodatkowo można zaobserwować tworzenie mieszaniny eutektycznej w fazie krystalicznej przy zawartości ok. 0,3 uł. mol. związku 7HF8.





Rys. 92. Wykresy równowagi fazowej dla układów: a) 3HF7+7HF7; b) 3HF8+7HF8. Czerwonymi punktami zaznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy wyznaczone z pomiarów spektrofotometrycznych.

Dla układów związków 3HF*r* (o strukturze prawoskrętnej w fazie  $SmC_A^*$ ) oraz 7HF*r* (o strukturze lewoskrętnej w fazie  $SmC_A^*$ ) wyznaczono wykresy zależności skoku helisy od temperatury ( $r=7$ , Rys. 93a;  $r=8$ , Rys. 93c). Dla mieszanin o niewielkim dodatku związku 7HF*r* obserwuje się zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ , a temperatury inwersji maleją wraz ze zwiększeniem ilości związku 7HF*r* w danej mieszaninie. Ponadto wraz z dodatkiem związku 7HF*r* widoczne jest rozkręcanie struktury prawoskrętnej, a skręcanie struktury lewoskrętnej w fazie  $SmC_A^*$ .



Rys. 93. Zależność  $p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$  i  $SmC^*$  dla układów: a) 3HF7+7HF7; c) 3HF8+7HF8. Zależność  $1/p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$  dla układów: b) 3HF7+7HF7; d) 3HF8+7HF8.

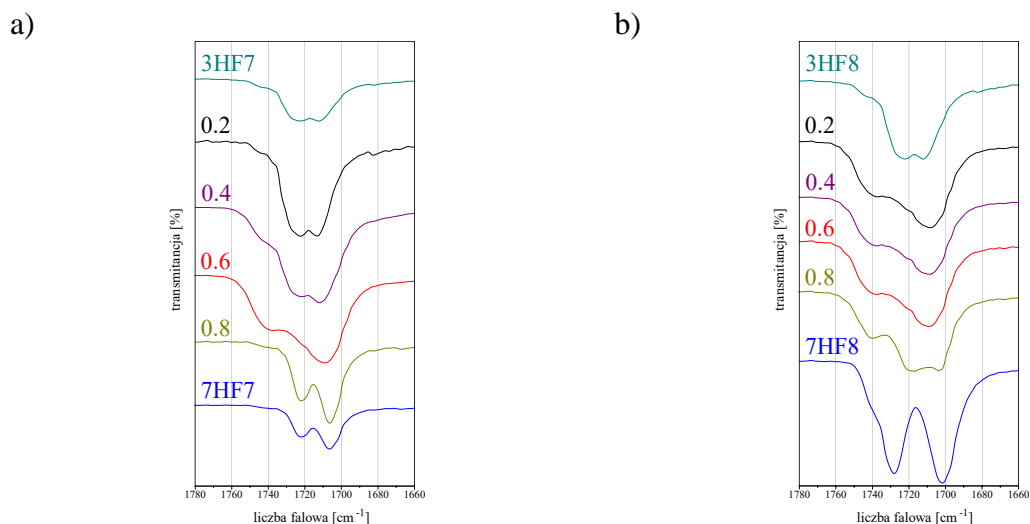
Zamieszczono zależności odwrotności skoku helisy od temperatury dla układów: 3HF7+7HF7 (Rys. 93b) oraz 3HF8+7HF8 (Rys. 93d). Na ich podstawie wyznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy dla badanych związków oraz ich mieszanin. Temperatury

inwersji dla związków 3HFr i 7HFr określono także przez ekstrapolację wyników uzyskanych z pomiarów spektrofotometrycznych dla mieszanin (czerwone przerywane linie zamieszczone na diagramach fazowych, Rys. 92). Dla związków 3HFr ( $r=7,8$ ) otrzymane wartości temperatur inwersji skrętności helisy (Tab. 9) są podobne do wartości uzyskanych na podstawie wyników badań układów 3HFr+5HFr (Tab. 8). Przede wszystkim to czynniki strukturalne związków bazowych mają wpływ na inwersję skrętności helisy w mieszaninach. Dla związków 7HFr wartości temperatur inwersji skrętności helisy występują w temperaturach niższych niż 0°C, co oznacza, że związki 7HFr tworzą grupy stabilnych konformerów w całym zakresie temperaturowym występowania fazy  $SmC_A^*$ .

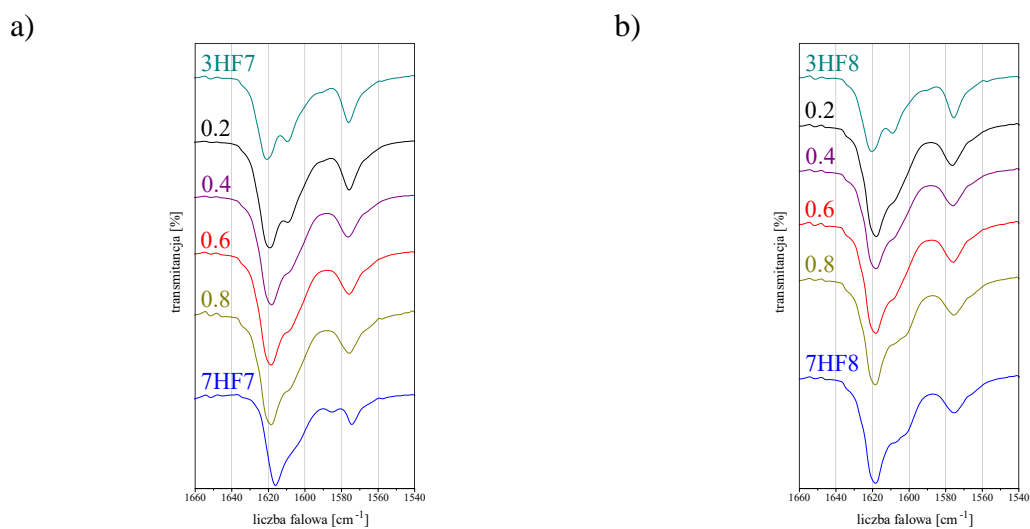
Tab. 9. Wartości temperatur inwersji dla związków 3HFr uzyskane na podstawie badań układów 3HFr+7HFr ( $r=7,8$ ).

Związek	$T_{inw}$ [°C] wyznaczona z ekstrapolacji wyników pomiarów spektrofotometrycznych	$T_{inw}$ [°C] wyznaczona z zależności odwrotności skoku helisy od temperatury
3HF7	85	87
3HF8	80	79

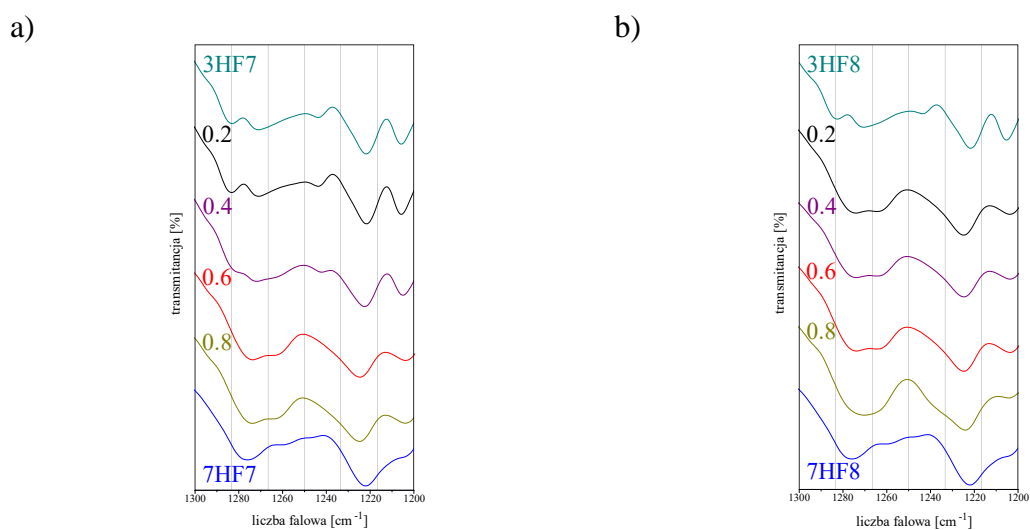
Na zarejestrowanych widmach IR można zauważyć, iż maksimum pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu ulega przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem ilości związku 7HFr w mieszaninach, natomiast położenie pasma absorpcji pochodzącego od drgań rozciągających grupy C=O przy centrum chiralnym nie zmienia się (Rys. 94a,b). Dla mieszanin wykazujących zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  można zauważyć, że pasmo absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grupy C=O pomiędzy pierścieniami fenyłowymi ulega rozszczepieniu na dwa pasma o zróżnicowanych intensywnościach. Maksimum pasma absorpcji pochodzącego od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych (Rys. 95a,b) oraz maksimum pasm absorpcji pochodzących od asymetrycznych drgań rozciągających grupy C-O-C w sztywnym rdzeniu (Rys. 96a,b) ulegają przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych wraz ze zwiększeniem ilości związku 7HFr w mieszaninach, podczas gdy położenie pasma absorpcji pochodzącego od asymetrycznych drgań rozciągających grupy C-O-C przy centrum chiralnym jest stałe.



Rys. 94. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla układów: a) 3HF7+7HF7; b) 3HF8+7HF8.



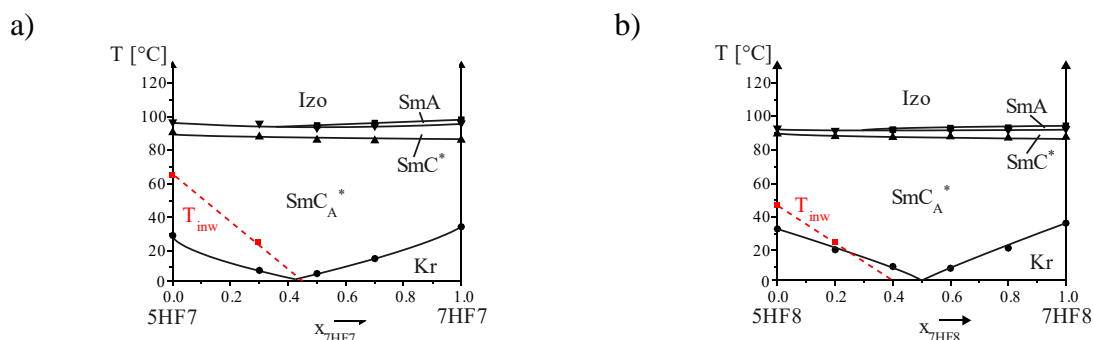
Rys. 95. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla układów: a) 3HF7+7HF7; b) 3HF8+7HF8.



Rys. 96. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grupy C-O-C dla układów: a) 3HF7+7HF7; b) 3HF8+7HF8.

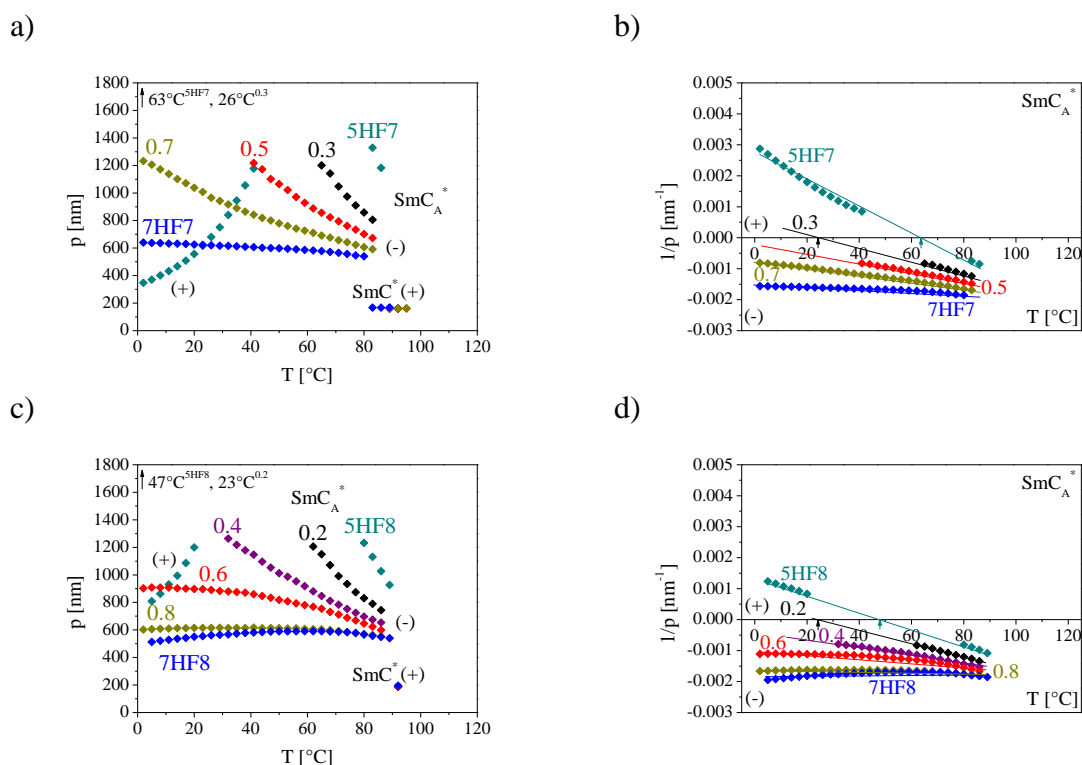
### V-4.1.4. Mieszanki związków 5HFr+7HFr

W układzie 5HF7+7HF7 (Rys. 97a) związki charakteryzują się ograniczoną mieszalnością w fazie SmA, zaś nieograniczoną w fazach SmC\* oraz SmC<sub>A</sub>\*. Analogiczną sytuację obserwuje się dla układu 5HF8+7HF8 (Rys. 97b).



Rys. 97. Wykresy równowagi fazowej dla układów: a) 5HF7+7HF7; b) 5HF8+7HF8. Czerwonymi punktami zaznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy wyznaczone z pomiarów spektrofotometrycznych.

Z zależności skoku helisy od temperatury dla układów 5HFr+7HFr ( $r=7$ , Rys. 98a;  $r=8$ , Rys. 98c) wynika, iż dodatek związku 7HFr o lewoskrętnej strukturze do związku 5HFr powoduje skręcanie lewoskrętnej struktury w fazie SmC<sub>A</sub>\*.

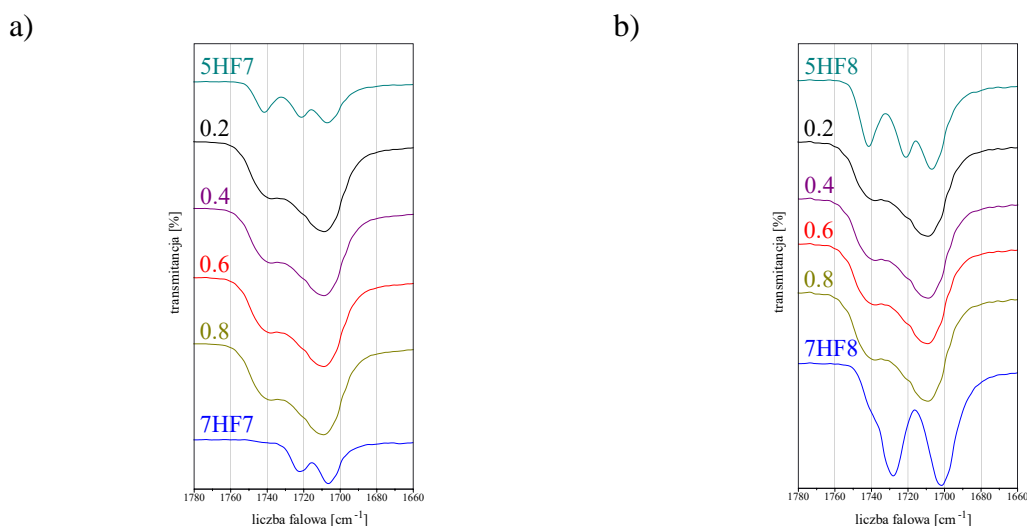


Rys. 98. Zależność  $p=f(T)$  w fazie SmC<sub>A</sub>\* i SmC\* dla układów: a) 5HF7+7HF7; c) 5HF8+7HF8. Zależność  $l/p=f(T)$  w fazie SmC<sub>A</sub>\* dla układów: b) 5HF7+7HF7; d) 5HF8+7HF8.

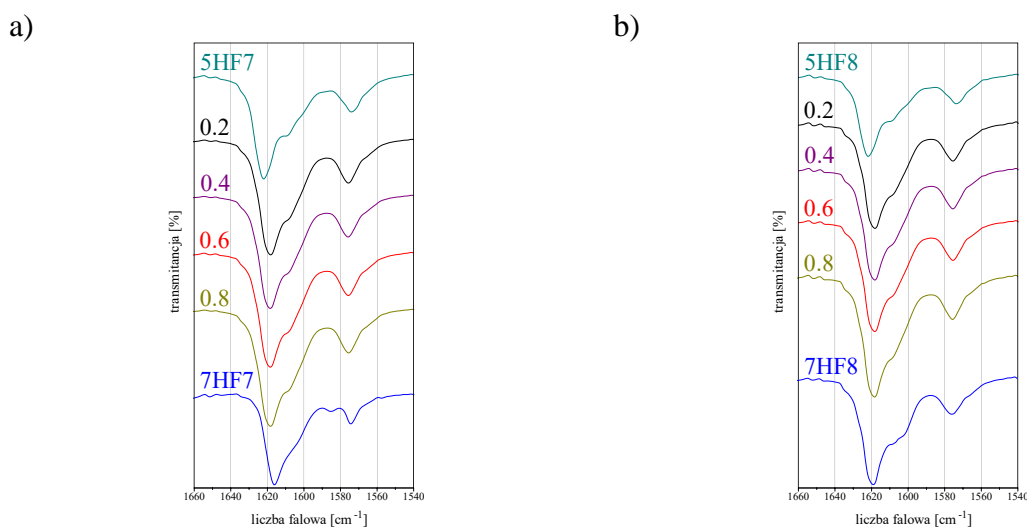
Na podstawie zależności  $l/p=f(T)$  dla układów: 5HF7+7HF7 (Rys. 98b) oraz 5HF8+7HF8 (Rys. 98d) wyznaczono wartości temperatur inwersji dla badanych związków oraz ich mieszanin. Temperatury inwersji dla związków 7HFr określono także z wykorzystaniem

wyników uzyskanych z pomiarów spektrofotometrycznych dla mieszanin (czerwone przerywane linie na diagramach fazowych, Rys. 97). Podobnie jak w przypadku układów 3HF<sub>r</sub>+7HF<sub>r</sub> tak i tutaj temperatury inwersji dla związków 7HF<sub>r</sub> występują poniżej niż 0°C.

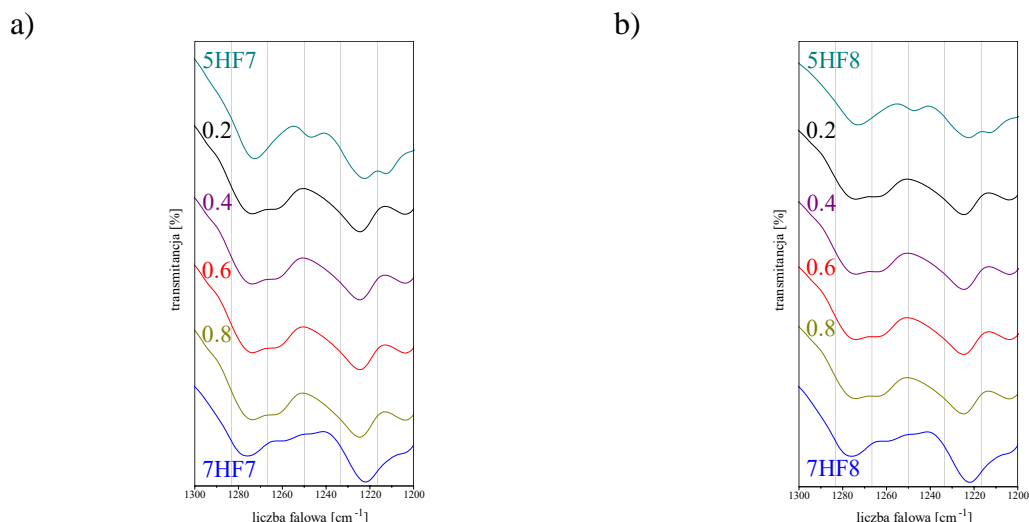
Na zarejestrowanych widmach IR można zauważyć, że maksimum pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy C=O w sztywnym rdzeniu (Rys. 99a,b), pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych (Rys. 100a,b) oraz pochodzących od asymetrycznych drgań rozciągających grupy C-O-C pomiędzy pierścieniami fenyłowymi (Rys. 101a,b) ulegają przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem ilości związku 7HF<sub>r</sub> w mieszaninie, zaś położenie pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy C=O w sąsiedztwie centrum chiralnego oraz od asymetrycznych drgań rozciągających grupy C-O-C przy centrum chiralnym nie zmienia się.



Rys. 99. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla układów: a) 5HF<sub>7</sub>+7HF<sub>7</sub>; b) 5HF<sub>8</sub>+7HF<sub>8</sub>.



Rys. 100. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla układów: a) 5HF<sub>7</sub>+7HF<sub>7</sub>; b) 5HF<sub>8</sub>+7HF<sub>8</sub>.

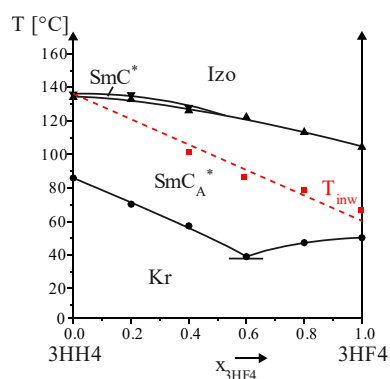


Rys. 101. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grupy C-O-C dla układów: a) 5HF7+7HF7; b) 5HF8+7HF8.

## V-4.2. Wpływ podstawienia pierścienia fenyłowego

Wpływ podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru na mieszalność, zależność skoku helisy od temperatury oraz na charakter widm IR zbadano na przykładzie mieszanin związków  $3X_1X_24$ , różniących się podstawieniem sztywnego rdzenia atomami fluoru ( $X_1X_2=HH, HF$ ), a także skrętnością helisy w fazie  $SmC_A^*$ .

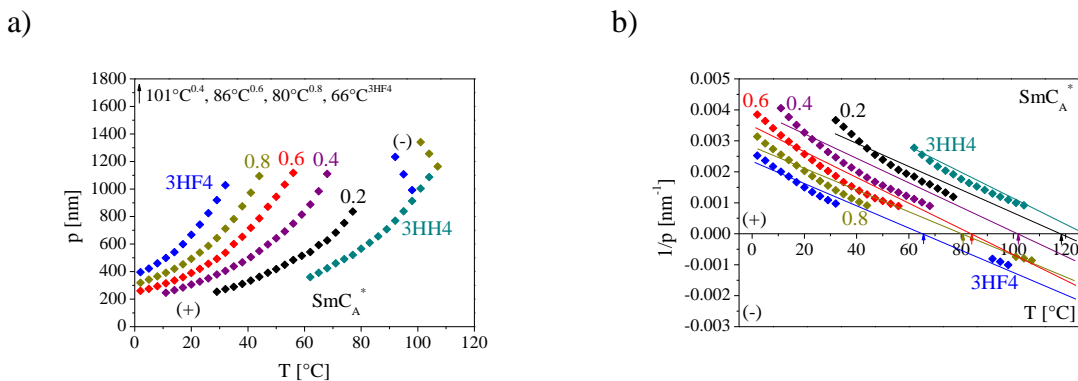
Z wykresu równowagi fazowej dla układu 3HH4+3HF4 (Rys. 102) wynika, iż związki charakteryzują się całkowitą mieszalnością w fazie  $SmC_A^*$ , zaś ograniczoną w fazie  $SmC^*$ . Ponadto mieszanina eutektyczna w fazie krystalicznej występuje przy zawartości ok. 0,6 uł. mol. związku 3HF4.



Rys. 102. Wykres równowagi fazowej dla układu 3HH4+3HF4. Czerwonymi punktami zaznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy wyznaczone z pomiarów spektrofotometrycznych.

Na Rys. 103a przedstawiono zależność skoku helisy od temperatury dla mieszanin związku 3HH4 (o strukturze prawoskrętnej w fazie  $SmC_A^*$ ) oraz związku 3HF4 (wykazującego zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ ). Obserwuje się, iż dodatek związku 3HH4 do związku 3HF4 powoduje podtrzymanie zjawiska inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$

w mieszaninach, a temperatury inwersji rosną wraz ze zwiększaniem ilości związku 3HH4 w mieszaninie. Zwiększenie ułamka molowego związku 3HF4 skutkuje wzrostem skoku helisy dla struktury prawoskrętnej w mieszaninach w określonej temperaturze w odniesieniu do związku 3HH4.



Rys. 103. a) Zależność  $p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$  dla układu 3HH4+3HF4;  
b) Zależność  $1/p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$  dla układu 3HH4+3HF4.

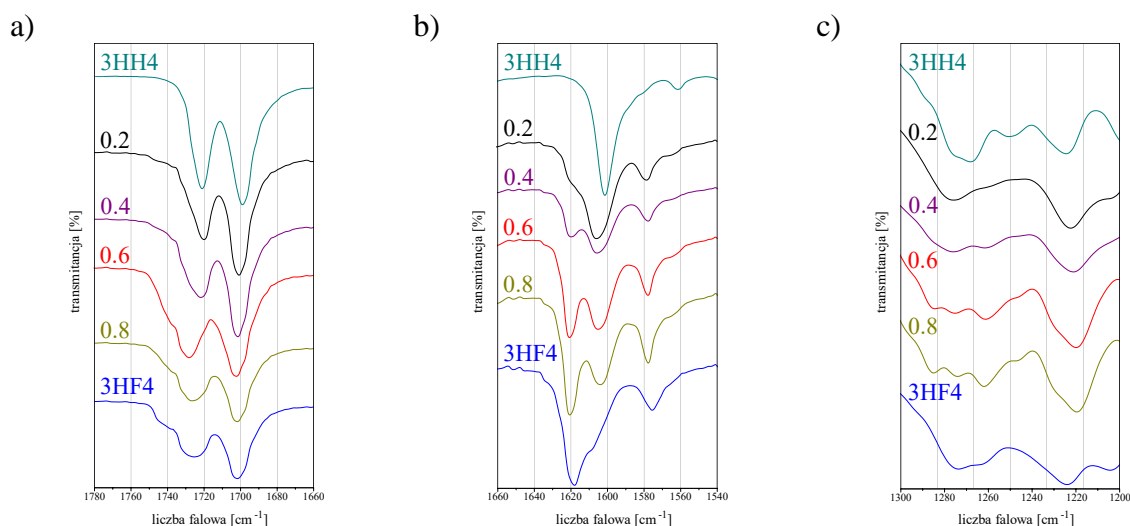
Na podstawie zależności odwrotności skoku helisy od temperatury dla układu 3HH4+3HF4 (Rys. 103b) wyznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy dla badanych związków oraz ich mieszanin. Temperaturę inwersji dla związku 3HH4 określono także przez ekstrapolację wyników uzyskanych z pomiarów spektrofotometrycznych dla związku 3HF4 oraz dla mieszanin (czerwone przerywane linie zamieszczone na diagramach fazowych, Rys. 102). Zaobserwowano, iż wartości temperatur inwersji skrętności helisy dla związku 3HH4 otrzymane tymi dwiema metodami są porównywalne (Tab. 10) i występują w temperaturach wyższych niż istnieje faza  $SmC_A^*$ , co oznacza, że związek 3HH4 tworzy grupę stabilnych konformerów w całym zakresie temperaturowym występowania fazy  $SmC_A^*$ .

Tab. 10. Wartości temperatury inwersji dla związku 3HH4 uzyskane na podstawie badań układu 3HH4+3HF4.

Związek	$T_{inw}$ [°C] wyznaczona z ekstrapolacji wyników pomiarów spektrofotometrycznych	$T_{inw}$ [°C] wyznaczona z zależności odwrotności skoku helisy od temperatury
3HH4	135	133

Na widmach IR obserwuje się, iż maksimum pasma absorpcji pochodzącego od drgań rozciągających grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu ulega przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem ilości związku 3HF4 w mieszaninie, natomiast położenie pasma absorpcji pochodzącego od drgań rozciągających grupy C=O przy centrum chiralnym nie zmienia się (Rys. 104a). Ponadto dla mieszanin wykazujących zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  zauważyć można rozszczepienie pasma absorpcji pochodzącego od drgań rozciągających grupy C=O pomiędzy pierścieniami fenyłowymi na dwa pasma o zróżnicowanych intensywnościach, przy czym im więcej związku 3HF4

w mieszaninie, tym rozszczepienie jest wyraźniejsze. Odmienne charakter widm IR związków 3HH4 i 3HF4 w analizowanym zakresie jest spowodowany przede wszystkim występowaniem dodatkowego atomu fluoru w pierścieniu fenylowym w związku 3HF4. Na skutek obrotu grupy karbonylowej znajdującej się w sąsiedztwie tego atomu fluoru dochodzi do rozdzielania pasm absorpcji, czego nie obserwuje się dla związku 3HH4. Kształt widm IR otrzymanych dla mieszanin jest wynikiem sumowania widm czystych związków. W kierunku większych wartości liczb falowych ulega przesunięciu także maksimum pasma absorpcji pochodzącego od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych wraz ze zwiększeniem ułamka molowego związku 3HF4 w mieszaninie (Rys. 104b). Natomiast maksimum pasm absorpcji pochodzących od asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O-C grupy estrowej w sztywnym rdzeniu ulega przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych wraz ze zwiększeniem zawartości związku 3HF4 w mieszaninie (Rys. 104c), podczas gdy położenie pasma absorpcji pochodzącego od asymetrycznych drgań rozciągających tego samego wiązania grupy estrowej, ale położonej w sąsiedztwie centrum chiralnego jest stałe.



Rys. 104. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań: a) grup karbonylowych; b) pierścieni fenylowych; c) grupy C-O-C dla układu 3HH4+3HF4.



### V-4.3. Podsumowanie

Wybrano szereg związków o akronimie  $mX_1X_2r$ , różniących się liczbą grup metylenowych w łączniku oligometylenowym ( $m=3,5,7$ ), podstawieniem pierścienia fenyłowego atomami fluoru ( $X_1X_2=HH, HF$ ) oraz długością chiralnego łańcucha ( $r=4,5,7-9$ ). Na ich bazie przygotowano 11 dwuskładnikowych mieszanin, dla których wyznaczono zależności skoku i skrętności helisy w funkcji temperatury oraz zarejestrowano widma IR techniką ATR.

Zaobserwowano, iż mieszanie dwóch związków różniących się typem skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  skutkuje pojawieniem się zjawiska inwersji skrętności helisy w mieszaninach (np. układy 3HH5+7HH5, 3HF7+7HF7, 3HF8+7HF8). Dodatek związku o strukturze prawolub lub lewoskrętnej w fazie  $SmC_A^*$  do związku wykazującego zjawisko inwersji skrętności helisy powoduje podtrzymanie zjawiska inwersji w mieszaninach (np. układy 3HH5+5HH5, 5HH5+7HH5, 3HF7+5HF7, 3HF8+5HF8, 3HF9+5HF9, 5HF7+7HF7, 5HF8+7HF8, 3HH4+3HF4).

Wyznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  dla badanych związków oraz ich mieszanin, wykorzystując dwie metody: na podstawie wyników uzyskanych z widm spektrofotometrycznych otrzymanych w różnych temperaturach podczas pomiaru skoku helisy oraz na podstawie zależności odwrotności skoku helisy od temperatury. Dla obu zastosowanych metod zaobserwowano liniową zależność temperatury inwersji skrętności helisy od składu mieszaniny we wszystkich badanych układach, w których mieszaniny wykazywały zjawisko inwersji skrętności helisy. Poprzez ekstrapolację wyników uzyskanych z pomiarów spektrofotometrycznych określono „teoretyczne” wartości temperatury inwersji dla tych związków, które wykazują tylko jeden typ skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ . Okazało się, iż wartości temperatury inwersji skrętności helisy otrzymane tymi dwiema metodami dla czystych związków są porównywalne. Ponadto dla związków o prawoskrętnej strukturze w fazie  $SmC_A^*$  (związki 3HH5, 3HF7, 3HF8, 3HF9, 3HH4) oszacowana wartość temperatury inwersji występuje w temperaturze wyższej niż istnieje faza  $SmC_A^*$ , co oznacza, że związki te tworzą grupę stabilnych konformerów w całym zakresie temperaturowym występowania fazy  $SmC_A^*$ . Natomiast dla związków o lewoskrętnej strukturze w fazie  $SmC_A^*$  (związki 7HH5, 7HF7, 7HF8) oszacowana wartość temperatury inwersji skrętności helisy występuje w temperaturze niższej niż  $0^\circ\text{C}$ , co oznacza, że związki te również tworzą grupę stabilnych konformerów w całym zakresie temperaturowym występowania fazy  $SmC_A^*$ . Warto także podkreślić, iż oszacowane wartości temperatur

inwersji skrętności helisy dla związków 3HH5, 3HF7 i 3HF8 są porównywalne, niezależnie od składu badanych mieszanin. Podobną wartość temperatury inwersji określono dla związku 3HH5 na podstawie wyników badań mieszanin 3HH5+5HH5 oraz 3HH5+7HH5. Analogiczny rezultat uzyskano w przypadku związków 3HF7 i 3HF8. Przede wszystkim to czynniki strukturalne związków bazowych mają wpływ na inwersję skrętności helisy w mieszaninach.

Dla badanych dwuskładnikowych mieszanin przeanalizowano także zmiany na widmach w podczerwieni w zakresie występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych, od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych oraz od asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O-C grup estrowych.

Dla związku 5HH5 (wykazującego zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ ) oraz w mieszaninach zawierających ten związek widoczne jest rozdzielenie pasma absorpcji pochodzącego od drgań grupy C=O w sztywnym rdzeniu na dwa pasma o zróżnicowanych intensywnościach. Tego efektu nie obserwuje się dla związków 3HH5 i 7HH5, jednakże jest on widoczny również dla mieszanin tych związków. Analizowane związki nie posiadają w swej strukturze atomu fluoru w pierścieniu fenylowym, a mimo to rozszczepienie pasma jest obserwowane, lecz wyłącznie dla materiałów wykazujących zjawisko inwersji skrętności helisy. Oznacza to, iż odpowiedzialne za ten efekt są konformery powodujące zmianę skrętności helisy.

Na widmach IR zarejestrowanych dla związków 5HF $r$  ( $r=7-9$ ) oraz ich mieszanin również obserwuje się rozdzielenie pasma absorpcji pochodzącego od drgań grupy karbonylowej pomiędzy pierścieniami fenyłowymi na dwa pasma o zróżnicowanych intensywnościach. Efekt ten jest spowodowany nie tylko występowaniem zjawiska inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  omawianych związków i ich mieszanin, ale przede wszystkim obecnością atomu fluoru w pierścieniu fenylowym (rozdzielenie pasm absorpcji następuje na skutek obrotu grupy karbonylowej znajdującej się w sąsiedztwie tego atomu fluoru).

Odmienne charakter widm IR w analizowanym zakresie związków 3HH4 i 3HF4 spowodowany jest występowaniem atomu fluoru w pierścieniu fenylowym w związku 3HF4. Kształt widm IR otrzymanych dla mieszanin tych związków jest wynikiem sumowania widm związków bazowych.

## V-5. Pomiary mikrokalorymetryczne

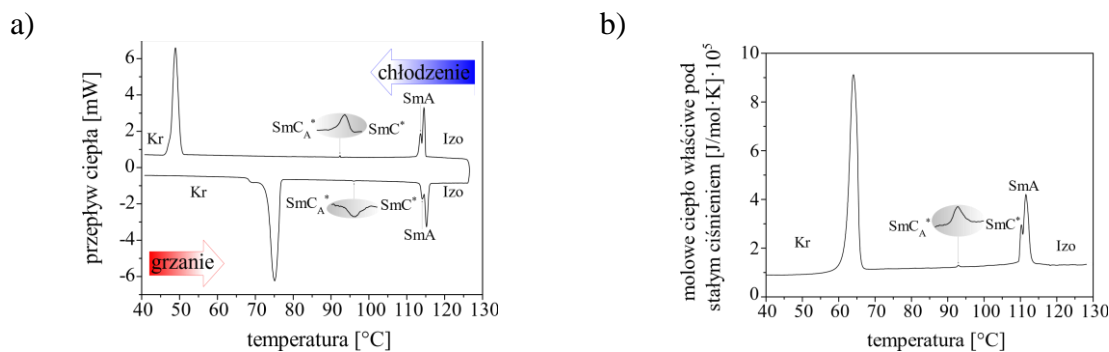
Badania mikrokalorymetryczne wykonano dla czystych związków  $mX_1X_26$  ( $X_1X_2=HH, FH, HF$ ) oraz dla przygotowanych na ich bazie dwuskładnikowych mieszanin. Związki posiadały przemianę fazową  $SmC_A^*-SmC^*$  oraz różniły się długością łącznika oligometylenowego ( $m=2,4,5,7$ ) i skrętnością helisy w fazie  $SmC_A^*$ . Zestawienie mieszanin przedstawiono w Tab. 11.

Tab. 11. Zestawienie mieszanin do badań kalorymetrycznych. (+) oznacza strukturę prawoskrętną, (-) oznacza strukturę lewoskrętną, (i) oznacza zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ .

Typy mieszanin	Składy mieszanin
(+) oraz (+)	2FH6+4FH6
(-) oraz (-)	4HF6+7HF6
(+) oraz (-)	2HF6+7HF6
(+) oraz (i)	4FH6+7FH6
(i) oraz (-)	5HF6+7HF6
(i) oraz (i)	5HH6+7HH6

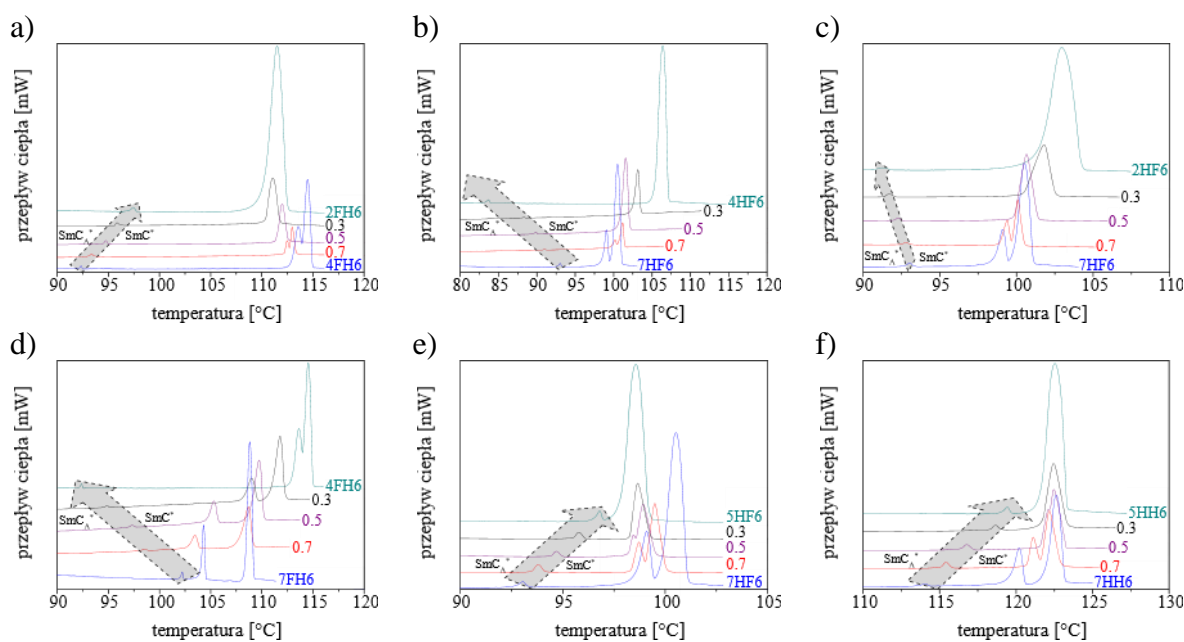
W wyniku pomiarów kalorymetrycznych otrzymano zależności przepływu ciepła w funkcji temperatury, zwane krzywymi DSC [195]. Przykładowy wykres został przedstawiony dla związku o akronimie 4FH6, Rys. 105a. W cyklu grzania przy temperaturach ok. 73°C i 114°C widoczne są charakterystyczne zmiany przepływu ciepła odpowiadające przemianie fazowej odpowiednio od fazy krystalicznej do fazy  $SmC_A^*$  oraz od fazy  $SmA$  do fazy izotropowej. W cyklu chłodzenia temperatura przemiany fazowej Izo- $SmA$  jest zbliżona do temperatury tej przemiany w cyklu grzania, zaś w przypadku przemiany fazowej  $SmC_A^*-Kr$  następuje znaczne przechładzanie tej fazy, co skutkuje niższą temperaturą krystalizacji niż topnienia. Taki efekt histerezy bardzo często jest obserwowany podczas chłodzenia związków ciekłokrystalicznych. W obu cyklach widoczne są również: przemiana  $SmC_A^*-SmC^*$  (przy ok. 95°C w cyklu grzania i ok. 92°C w cyklu chłodzenia) o najmniejszej energii (dlatego pokazano ją w powiększeniu) oraz przemiana  $SmC^*-SmA$  (przy ok. 113°C w obu cyklach).

Na Rys. 105b przedstawiono wykres zależności zmiany molowego ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem ( $\Delta C_p$ ) od temperatury ( $T$ ) dla związku 4FH6. Duże zmiany wartości ciepła właściwego odpowiadają przemianom fazowym, a temperatury tych przemian są zgodne z wcześniejszymi pomiarami zależności przepływu ciepła od temperatury. Na wykresie widoczne są wszystkie przemiany fazowe badanego związku; są to przemiany pierwszego rodzaju wg klasyfikacji przemian fazowych Ehrenfesta.



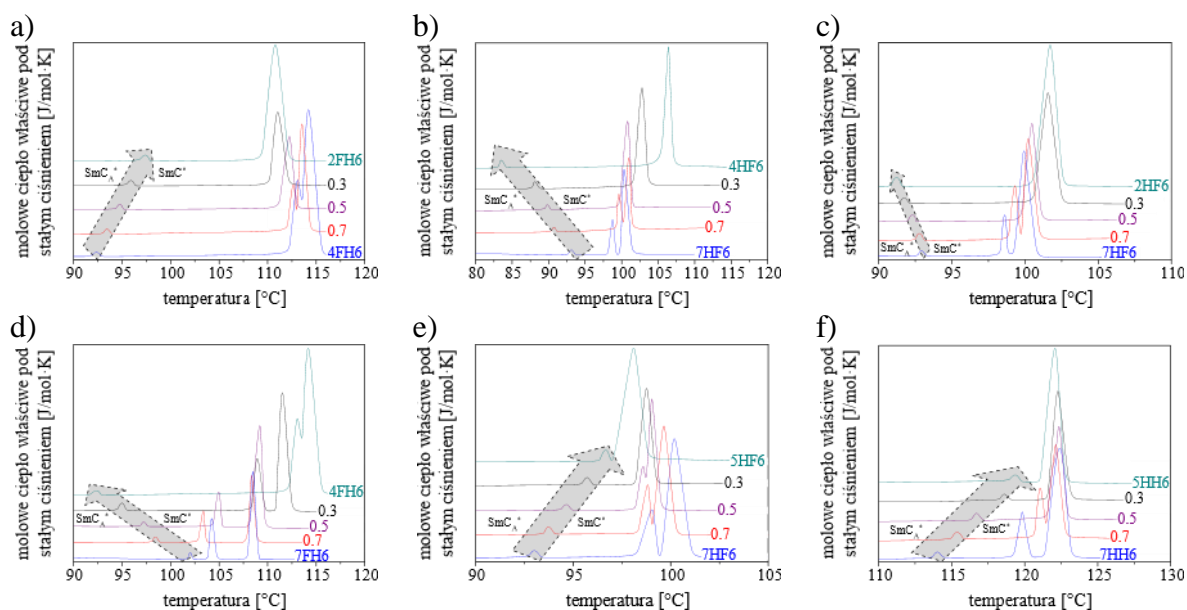
Rys. 105. a) Krzywa DSC dla związku 4FH6;  
b) Zależność molowego ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu od temperatury dla związku 4FH6.

Wykresy zależności przepływu ciepła w funkcji temperatury dla czystych związków oraz przygotowanych na ich bazie mieszanin przedstawiono na Rys. 106. W celu lepszego zobrazowania pokazano jedynie wyniki badań mikrokalorymetrycznych w cyklu chłodzenia, z pominięciem krystalizacji. Dla wszystkich badanych mieszanin w całym zakresie stosowanych stężeń widoczna jest przemiana  $\text{SmC}_A^*$ - $\text{SmC}^*$  (oznaczona strzałką) charakteryzująca się najmniejszą wartością energii spośród występujących przemian. Największą energię obserwuje się dla bezpośredniego przejścia od fazy  $\text{SmC}^*$  do fazy izotropowej, które występuje dla związków 2FH6 (Rys. 106a), 2HF6 (Rys. 106c), 4HF6 (Rys. 106b), 5HH6 (Rys. 106f) oraz dla mieszanin o znacznej zawartości tych związków. Dla części związków i ich mieszanin można także wyróżnić przemiany  $\text{SmC}^*$ - $\text{SmA}$  oraz  $\text{SmA}$ -Izo, np. dla związków 4FH6 (Rys. 106a,d), 5HF6 (Rys. 106e), 7HH6 (Rys. 106f), 7FH6 (Rys. 106d), 7HF6 (Rys. 106b,c,e) oraz dla mieszanin o znacznej zawartości tych związków.



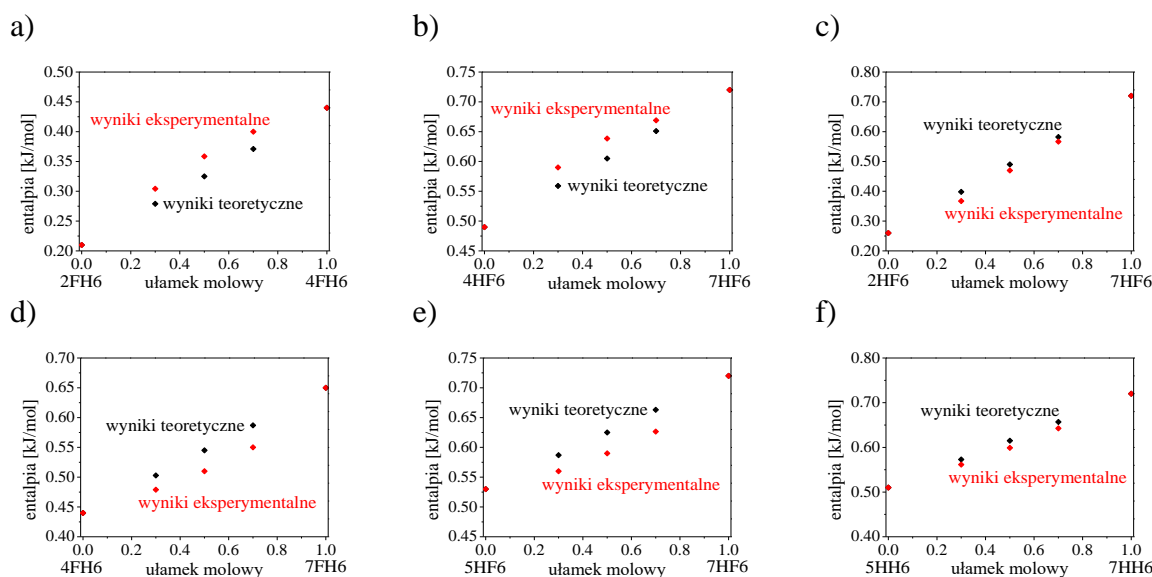
Rys. 106. Zależności przepływu ciepła od temperatury dla mieszanin związków:  
a) 2FH6+4FH6; b) 4HF6+7HF6; c) 2HF6+7HF6; d) 4FH6+7FH6; e) 5HF6+7HF6; f) 5HH6+7HH6.

W analogiczny sposób przedstawiono zależności ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu ( $\Delta C_p$ ) w funkcji temperatury ( $T$ ) dla badanych związków oraz ich dwuskładnikowych mieszanin, Rys. 107a-f. Przemianę  $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}^*$ , o najniższej energii, zaznaczono strzałką.

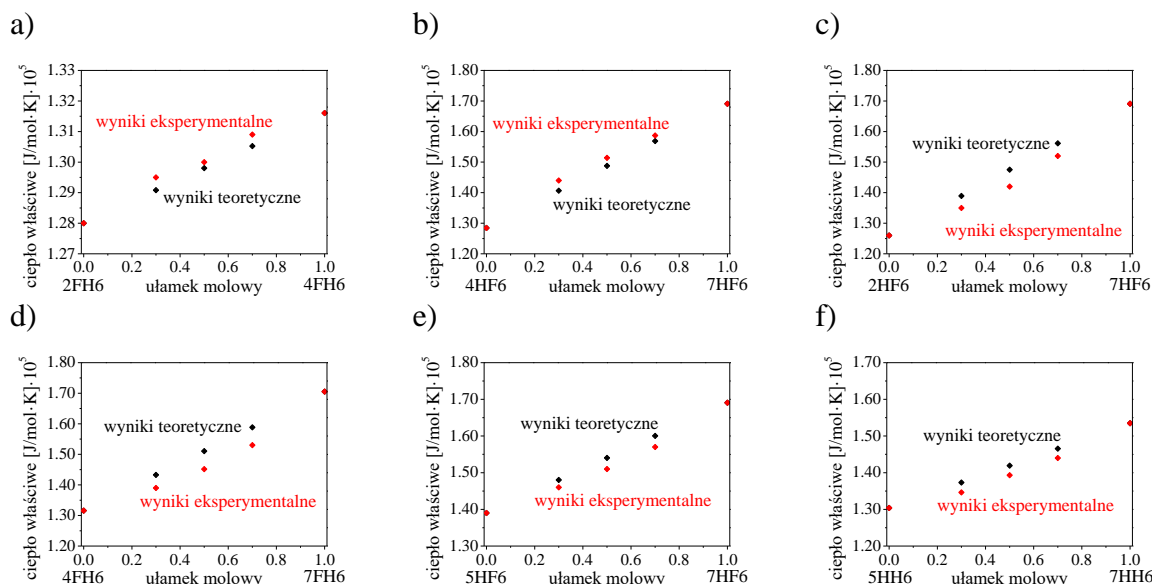


Rys. 107. Zależności ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu od temperatury dla mieszanin związków: a) 2FH6+4FH6; b) 4HF6+7HF6; c) 2HF6+7HF6; d) 4FH6+7FH6; e) 5HF6+7HF6; f) 5HH6+7HH6.

Na podstawie wykonanych pomiarów mikrokalorymetrycznych wykreślono zależności molowej entalpii przemiany fazowej  $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}^*$  ( $\Delta H_{p,f}$ ) od stężenia ( $x$ ) dla wszystkich badanych mieszanin w cyklu grzania, Rys. 108. Na wykresach zaznaczono również wyniki obliczeń entalpii przemiany  $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}^*$  dla mieszaniny traktowanej jako roztwór doskonały ( $\Delta H_{p,f}^{obl}$ ). Zaobserwowano, iż w przypadku mieszanin związków o tym samym typie skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$  (układy 2FH6+4FH6, Rys. 108a; 4HF6+7HF6, Rys. 108b) wartości  $\Delta H_{p,f}$  wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych dla mieszanin są większe niżeli wartości obliczone  $\Delta H_{p,f}^{obl}$ . Mieszaniny te mają ten sam typ skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ . Natomiast dla mieszanin związków różniących się typem skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$  (układy 2HF6+7HF6, Rys. 108c; 4FH6+7FH6, Rys. 108d; 5HF6+7HF6, Rys. 108e; 5HH6+7HH6, Rys. 108f) stwierdzono, że wartości  $\Delta H_{p,f}$  wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych dla mieszanin znajdują się poniżej wartości obliczonych  $\Delta H_{p,f}^{obl}$ . Mieszaniny dwóch związków o odmiennym typie skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$  również wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy w analizowanej fazie.



Rys. 108. Zależności molowej entalpii mieszania przemiany  $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}^*$  ( $\Delta H_{p.f.}$ ) od ułamka molowego ( $x$ ) w mieszaninach związków: a) 2FH6+4FH6; b) 4HF6+7HF6; c) 2HF6+7HF6; d) 4FH6+7FH6; e) 5HF6+7HF6; f) 5HH6+7HH6. Czarnymi punktami zaznaczono wartości teoretyczne, zaś czerwonymi – wartości eksperymentalne.



Rys. 109. Zależności molowego ciepła właściwego mieszania pod stałym ciśnieniem w temperaturze  $5^\circ\text{C}$  poniżej przemiany  $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}^*$  ( $\Delta C_p$ ) od ułamka molowego ( $x$ ) w mieszaninach związków: a) 2FH6+4FH6; b) 4HF6+7HF6; c) 2HF6+7HF6; d) 4FH6+7FH6; e) 5HF6+7HF6; f) 5HH6+7HH6. Czarnymi punktami zaznaczono wartości teoretyczne, zaś czerwonymi – wartości eksperymentalne.

Na Rys. 109 przedstawiono wykresy zależności molowego ciepła właściwego mieszania pod stałym ciśnieniem ( $\Delta C_p$ ) wyznaczone w fazie  $\text{SmC}_A^*$  dla temperatury  $5^\circ\text{C}$  poniżej temperatury przemiany  $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}^*$  od stężenia ( $x$ ) dla wszystkich badanych mieszanin. Na wykresach zaznaczono również wyniki obliczeń molowego ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem fazy  $\text{SmC}_A^*$  dla mieszaniny traktowanej jako roztwór doskonały ( $\Delta C_p^{obl}$ ). Podobnie jak w przypadku zmian  $\Delta H_{p.f.}$  tak i tutaj zaobserwowano, iż w przypadku mieszanin związków o tym samym typie skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$  (układy 2FH6+4FH6, Rys. 109a; 4HF6+7HF6, Rys. 109b) eksperymentalne wartości  $\Delta C_p$  dla mieszanin są większe

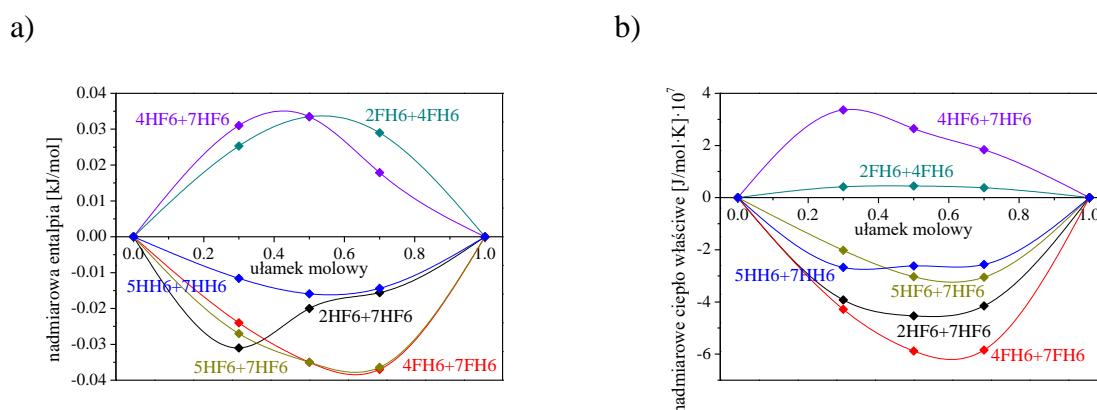
niż wartości obliczone  $\Delta C_p^{obl}$ . Natomiast dla mieszanin związków różniących się typem skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  (układy 2HF6+7HF6, Rys. 109c; 4FH6+7FH6, Rys. 109d; 5HF6+7HF6, Rys. 109e; 5HH6+7HH6, Rys. 109f) widoczna jest odwrotna zależność, wartości  $\Delta C_p$  wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych dla mieszanin znajdują się poniżej wartości obliczonych  $\Delta C_p^{obl}$ .

Na podstawie przedstawionych wyników wyliczone zostały nadmiarowe funkcje termodynamiczne, tj. nadmiarowa molowa entalpia mieszania ( $\Delta H^E$ ) przemiany  $SmC_A^*-SmC^*$  (wzór 13) oraz nadmiarowe molowe ciepło właściwe mieszania pod stałym ciśnieniem ( $\Delta C_p^E$ ) w fazie  $SmC_A^*$  w temperaturze o  $5^\circ C$  niższej od temperatury przemiany fazowej  $SmC_A^*-SmC^*$  (wzór 14).

$$\Delta H^E = \Delta H_{p.f.} - \Delta H_{p.f.}^{obl} \quad (13)$$

$$\Delta C_p^E = \Delta C_p - \Delta C_p^{obl} \quad (14)$$

Wykresy zależności nadmiarowej molowej entalpii przemiany  $SmC_A^*-SmC^*$  ( $\Delta H^E$ ) od stężenia ( $x$ ) oraz nadmiarowego molowego ciepła właściwego mieszania pod stałym ciśnieniem w fazie  $SmC_A^*$  ( $\Delta C_p^E$ ) w temperaturze o  $5^\circ C$  niższej od temperatury przemiany fazowej  $SmC_A^*-SmC^*$  od stężenia ( $x$ ) dla wszystkich badanych mieszanin przedstawiono na Rys. 110.



Rys. 110. Zależności: a) nadmiarowej entalpii mieszania ( $\Delta H^E$ ) od ułamka molowego ( $x$ ) w badanych mieszaninach; b) nadmiarowego molowego ciepła właściwego mieszania pod stałym ciśnieniem w temperaturze  $5^\circ C$  poniżej przemiany  $SmC_A^*-SmC^*$  ( $\Delta C_p^E$ ) od ułamka molowego ( $x$ ) w badanych mieszaninach.

Otrzymane wartości są porównywalne, różnią się znakiem. Krzywe wklęsłe występują dla mieszanin związków o jednakowej skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ , co świadczy o tym, że średnie wartości energii oddziaływań między cząsteczkami w mieszaninie są większe niż w czystych związkach. Natomiast krzywe wypukłe występują dla mieszanin związków różniących się skrętnością helisy w fazie  $SmC_A^*$ , tj. dla 2HF6(+)+7HF6(-), 4FH6(+)+7FH6(i), 5HF6(i)+7HF6(-), 5HH6(i)+7HH6(i), co świadczy o tym, że średnie wartości energii oddziaływań między cząsteczkami w mieszaninie są mniejsze niż w czystych związkach.

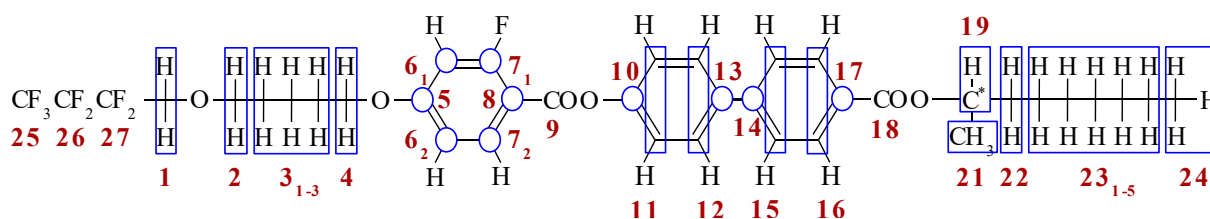


## V-6. Widma NMR

Ostatnim krokiem podjętym w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej była analiza widm NMR wybranych związków ciekłokrystalicznych pod kątem określenia, na których elementach strukturalnych zmiany konformacji są istotne dla zmian skrętności helisy [196,197]. Widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  oraz korelacyjne NMR zarejestrowano dla związków szeregu mHF7 (gdzie  $m=3,5,7$ ). Celem było przypisanie poszczególnych sygnałów na widmach do odpowiednich atomów węgla i wodoru oraz przeanalizowanie, w jaki sposób sygnały pochodzące od odpowiednich fragmentów struktury cząsteczek zmieniają swoje położenie. To pozwoliło na określenie możliwości występowania różnych struktur konformacyjnych w związkach charakteryzujących się odmiennym typem skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ . Dodatkowo, w ramach stażu zagranicznego na Uniwersytecie w Pizie, zarejestrowano także widma  $^2\text{H}$  NMR dla związku 7HF8 celem wyznaczenia parametru porządku oraz kąta pochylenia direktora w warstwach smektycznych.

### V-6.1. Analiza widm $^1\text{H}$ oraz $^{13}\text{C}$ NMR związku 5HF7

Szczegółowa analiza eksperymentalnych widm  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR zostanie pokazana na przykładzie związku 5HF7 (Rys. 111).



Rys. 111. Wzór ogólny związku 5HF7;  
kolorem czerwonym podano numerację atomów węgla i wodoru.

W strukturze tego związku można wyróżnić trzy grupy atomów wodoru: w łańcuchu alifatycznym (protony nr 3<sub>1-3</sub>, 21, 22, 23<sub>1-5</sub> i 24), związane z atomem węgla bezpośrednio połączonym z atomem tlenu (protony nr 1, 2, 4 i 19), a także występujące w pierścieniach fenylowych (protony nr 6<sub>1</sub>, 6<sub>2</sub>, 7<sub>2</sub>, 11, 12, 15 i 16). Sygnały pochodzące od pierwszej grupy protonów pojawiają się na widmie  $^1\text{H}$  NMR w zakresie do 2 ppm, od drugiej grupy w zakresie 3,5-5,5 ppm, natomiast od trzeciej grupy w zakresie 6,5-8,5 ppm. Całościowa analiza eksperymentalnego widma protonowego badanego związku zarejestrowanego w temperaturze pokojowej została przedstawiona w Tab. 12.



Tab. 12. Analiza widma <sup>1</sup>H NMR związku 5HF7.

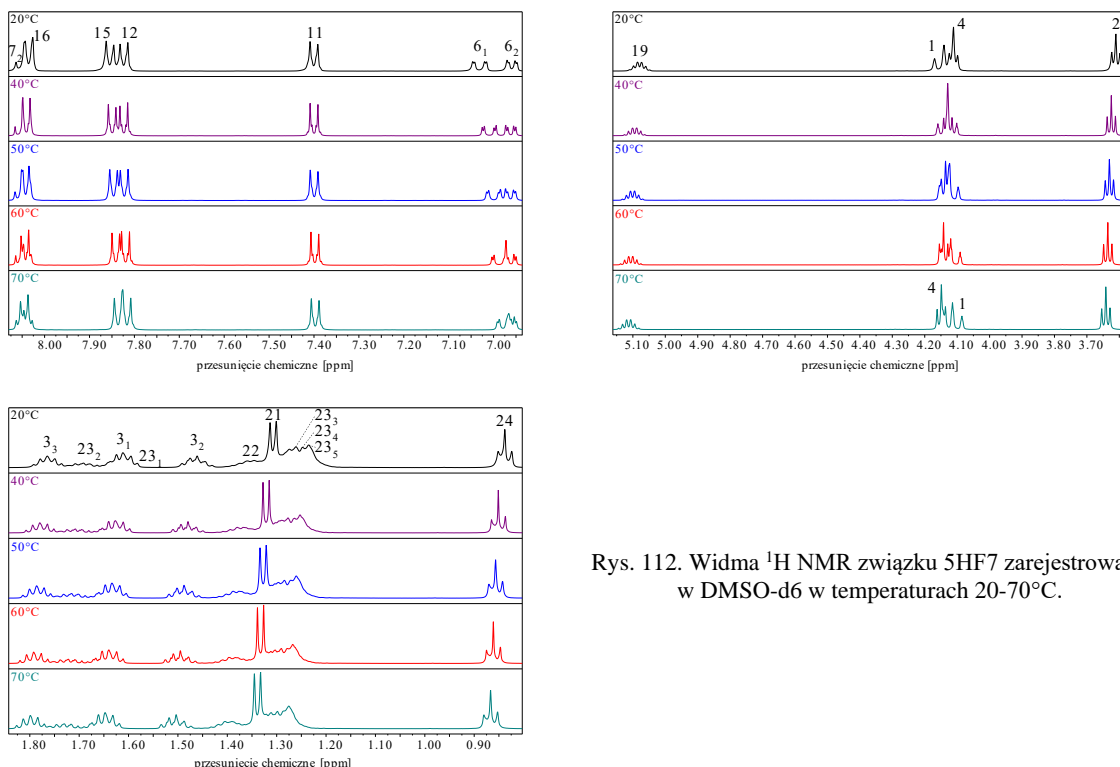
Nr atomu wodoru	δ [ppm]; J [Hz]	Nr atomu wodoru	δ [ppm]; J [Hz]	Nr atomu wodoru	δ [ppm]; J [Hz]	Nr atomu wodoru	δ [ppm]; J [Hz]
7 <sub>2</sub>	8,046 (t, 1H); J=8,60	11	7,400 (d, 2H); J=8,65	1	4,155 (t, 2H); J=14,50	22	1,461 (m, 2H); J=5,75
16	8,034 (d, 2H); J=8,35	6 <sub>1</sub>	7,031 (dd, 2H); J=13,20	4	4,111 (t, 2H); J=6,35	23 <sub>1-5</sub>	1,376- 1,228 (m, 10H)
15	7,854 (d, 2H); J=8,50	6 <sub>2</sub>	6,959 (dd, 1H); J=8,85	2	3,611 (t, 2H); J=6,30	21	1,307 (d, 3H); J=6,20
12	7,823 (d, 2H); J=8,60	19	5,079 (m, 1H); J=6,25	3 <sub>1-3</sub>	1,792- 1,582 (m, 6H)	24	0,837 (t, 3H); J=6,75

W analizowanym związku można również wyróżnić trzy grupy atomów węgla. Sygnały pochodzące od atomów węgla w łańcuchu alifatycznym (atomy nr 3<sub>1-3</sub>, 21, 22, 23<sub>1-5</sub> i 24) pojawiają się w zakresie do 40 ppm na widmie <sup>13</sup>C NMR, pochodzące od atomów węgla bezpośrednio związanych z atomami tlenu (atomy nr 1, 2, 4 i 19) w zakresie 60-80 ppm, natomiast pochodzące od atomów węgla w pierścieniach fenyłowych (atomy nr 5-8 i 10-17) i od atomów węgla z grup karbonylowych (atomy nr 9 i 18) w zakresie 100-170 ppm. Sygnały pochodzące od atomów węgla w grupie C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>- (atomy nr 25-27) występują w zakresie 105-120 ppm i charakteryzują się niską intensywnością oraz dużą multipletowością [198]. Całościowa analiza widma <sup>13</sup>C NMR badanego związku zarejestrowanego w temperaturze pokojowej została zaprezentowana w Tab. 13.

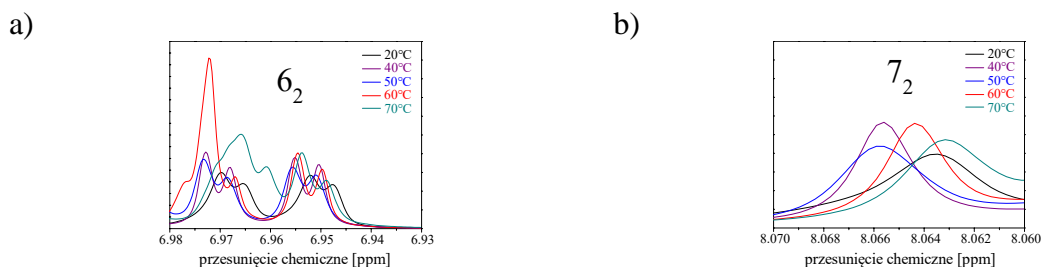
Tab. 13. Analiza widma <sup>13</sup>C NMR związku 5HF7.

Nr atomu węgla	δ [ppm]	Nr atomu węgla	δ [ppm]	Nr atomu węgla	δ [ppm]	Nr atomu węgla	δ [ppm]
18	165,62 (d)	17	129,55	6 <sub>1</sub>	103,46 (d)	23 <sub>4</sub>	29,05
5	165,10 (d)	12	128,59	2	72,33	22	28,96
7 <sub>1</sub>	164,75; 162,69 (d)	15	127,35	19	71,72	3 <sub>3</sub>	28,47
9	162,00 (d)	11	123,03	4	69,02	23 <sub>3</sub>	25,33
10	151,09	25	117,73 (qt)	1	66,83 (t)	23 <sub>5</sub>	22,51
14	144,17	27	115,65 (tt)	3 <sub>1</sub>	35,79	3 <sub>2</sub>	22,25
13	137,08	6 <sub>2</sub>	111,92 (d)	23 <sub>2</sub>	31,66	21	20,26
7 <sub>2</sub>	134,10 (d)	8	109,43 (d)	23 <sub>1</sub>	29,26	24	14,32
16	130,18	26	108,83 (ts)				

Na Rys. 112 przedstawiono widma protonowe związku 5HF7 zarejestrowane w DMSO-d<sub>6</sub> w temperaturach od 20 do 70°C. Omawiany związek wykazuje zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie SmC<sub>A</sub>\* ( $T_{inw}^{5HF7} = 63^\circ\text{C}$ ). Można zauważyć, iż sygnały pochodzące od protonów alifatycznych (nr 3<sub>1-3</sub>, 21, 22, 23<sub>1-5</sub> i 24) oraz sygnały pochodzące od protonów związanych z atomem węgla bezpośrednio połączonym z atomem tlenu (nr 2, 4 i 19) ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem temperatury w całym zakresie temperatur. W przeciwnym kierunku ulegają przesunięciu sygnały pochodzące od protonów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie atomów fluoru (nr 1 i 6<sub>1</sub>) oraz sygnały pochodzące od protonów w sztywnym rdzeniu (nr 11, 12, 15 i 16), również w całym zakresie temperatur. Natomiast sygnały pochodzące od pozostałych protonów w pierścieniach fenylowych (nr 6<sub>2</sub>, 7<sub>2</sub>) ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem temperatury dla zakresu temperatur poniżej temperatury inwersji skrętności helisy badanego związku (gdy związek 5HF7 tworzy strukturę prawoskrętną), zaś powyżej temperatury inwersji (gdy związek 5HF7 tworzy strukturę lewoskrętną) sygnały te ulegają przesunięciu w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych (Rys. 113a,b).

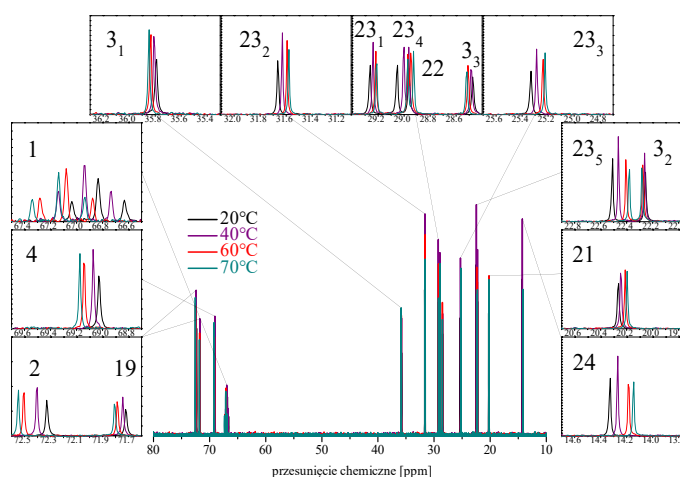


Rys. 112. Widma <sup>1</sup>H NMR związku 5HF7 zarejestrowane w DMSO-d<sub>6</sub> w temperaturach 20-70°C.

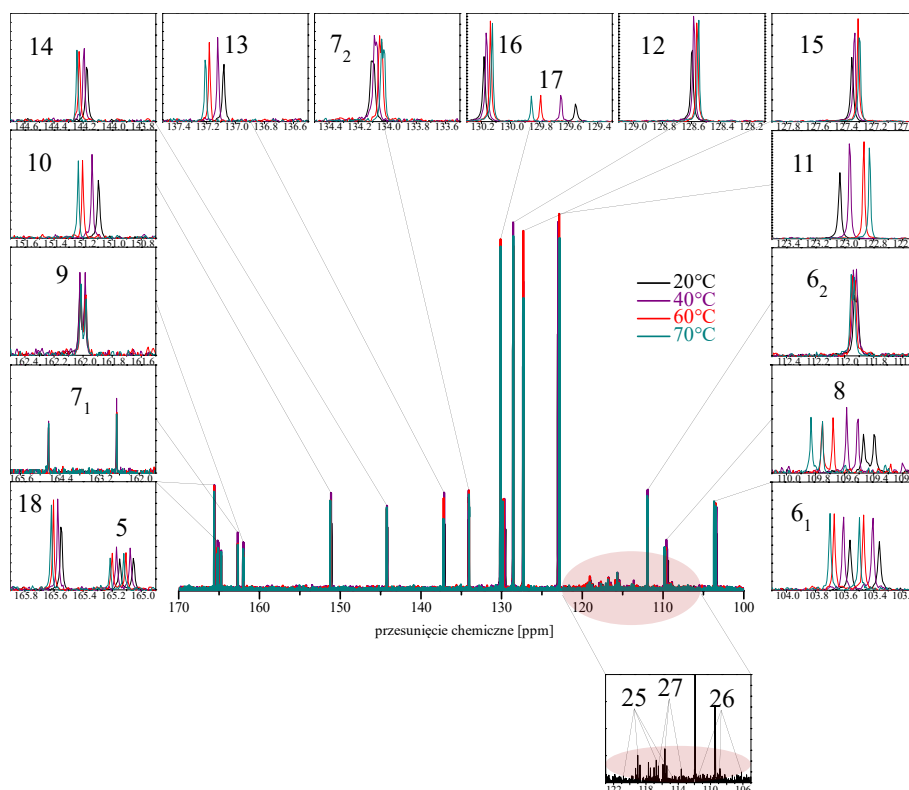


Rys. 113. Fragment widm  $^1\text{H}$  NMR związku 5HF7 zarejestrowanych w DMSO- $d_6$  w temperaturach 20-70°C zawierający sygnały pochodzące od protonu nr: a) 6<sub>2</sub>; b) 7<sub>2</sub>.

Widma węglowe związku 5HF7, również zarejestrowane w DMSO- $d_6$  w temperaturach od 20 do 70°C pokazano na Rys. 114,115. Zaobserwowano, iż sygnały pochodzące od atomów węgla w chiralnym łańcuchu (nr 21-24) oraz od większości aromatycznych atomów węgla związanych z atomem wodoru bądź fluoru (nr 7<sub>1</sub>, 7<sub>2</sub>, 11, 12, 15 i 16) ulegają przesunięciu w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem temperatury w całym zakresie temperatur. W przeciwnym kierunku ulegają przesunięciu sygnały pochodzące od atomów węgla w niechiralnym łańcuchu terminalnym (nr 1-4), od aromatycznych atomów węgla niezwiązanych z atomem wodoru (nr 5, 8, 10, 13, 14 i 17), od atomu węgla nr 6<sub>1</sub> w pierścieniu fenylowym, od atomu węgla nr 18 z grupy karbonylowej przy centrum chiralnym oraz od atomu węgla nr 19 przy centrum chiralnym, także w całym zakresie temperatur. Natomiast sygnały pochodzące od pozostałych atomów węgla (nr 6<sub>2</sub> i 9) ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem temperatury dla zakresu temperatur poniżej temperatury inwersji skrętności helisy badanego związku, zaś powyżej temperatury inwersji te sygnały ulegają przesunięciu w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych.



Rys. 114. Widma  $^{13}\text{C}$  NMR związku 5HF7 zarejestrowane w DMSO- $d_6$  w temperaturach 20-70°C w zakresie 10-80 ppm.



Rys. 115. Widma  $^{13}\text{C}$  NMR związku 5HF7 zarejestrowane w DMSO- $d_6$  w temperaturach 20-70°C w zakresie 100-170 ppm.

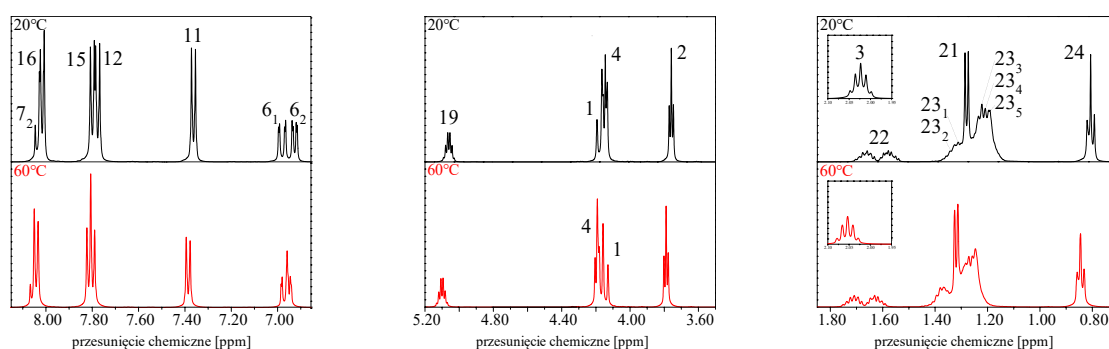
W badanym związku 5HF7 obserwowany jest niemonotoniczny kierunek zmian wartości przesunięć chemicznych pod wpływem temperatury, zarówno na widmach protonowych jak i węglowych. Część sygnałów w znacznym stopniu zmienia swoje położenie w wyniku ogrzewania (np. sygnały pochodzące od atomów węgla i wodoru w łączniku oligometylenowym), zaś niektóre sygnały w minimalnym stopniu ulegają przesunięciu w funkcji temperatury (np. sygnały pochodzące od atomu węgla nr 7<sub>1</sub>). Ponadto niektóre sygnały ulegały przesunięciu w różnych kierunkach dla temperatur poniżej i powyżej temperatury inwersji skrętności helisy. W związku z tym w rozdziałach V-6.2 i V-6.3 przeanalizowano zmianę położenia sygnałów na widmach  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR dla pozostałych związków szeregu mHF7, tj. związku 3HF7 (o strukturze prawoskrętnej w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ) oraz związku 7HF7 (o strukturze lewoskrętnej).

## V-6.2. Analiza widm $^1\text{H}$ NMR związków mHF7

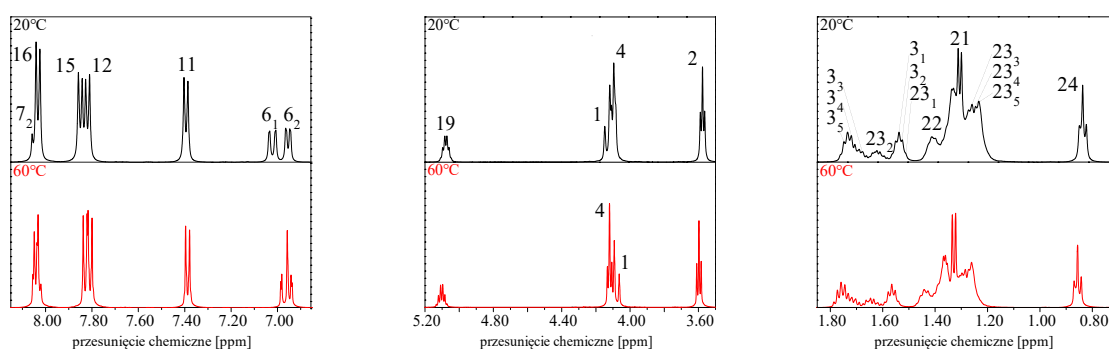
Na Rys. 116 zaprezentowano widma protonowe związku 3HF7 zarejestrowane w DMSO- $d_6$  w dwóch temperaturach, tj. 20 oraz 60°C. Jedynie sygnały pochodzące od protonów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie atomów fluoru (nr 1 i 6<sub>1</sub>) ulegają przesunięciu w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem

temperatury w całym zakresie temperatur, zaś sygnały pochodzące od pozostałych protonów ulegają przesunięciu w przeciwnym kierunku.

Widma protonowe związku 7HF7 zamieszczono na Rys. 117. Sygnały pochodzące od protonów w łączniku oligometylenowych (nr 2-4) oraz od protonów w chiralnym łańcuchu alifatycznym (nr 19-24) ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem temperatury w całym zakresie temperatur, zaś sygnały pochodzące od protonów w pierścieniach fenylowych (nr 6<sub>1</sub>, 6<sub>2</sub>, 7<sub>2</sub>, 11, 12, 15 i 16) oraz od protonów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>- (nr 1) ulegają przesunięciu w przeciwnym kierunku, również w całym zakresie temperatur.



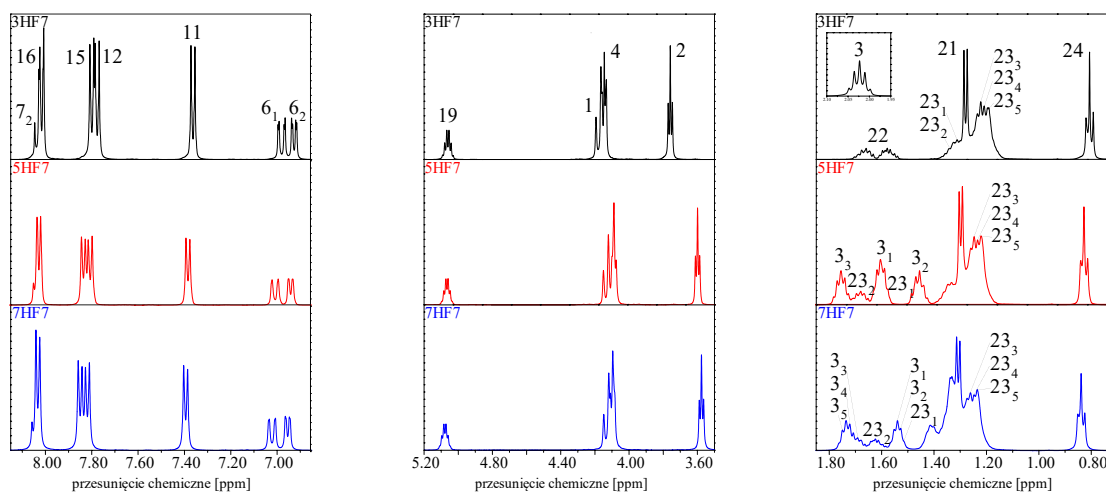
Rys. 116. Widma <sup>1</sup>H NMR związku 3HF7 zarejestrowane w DMSO-d<sub>6</sub> w temperaturach 20 i 60°C.



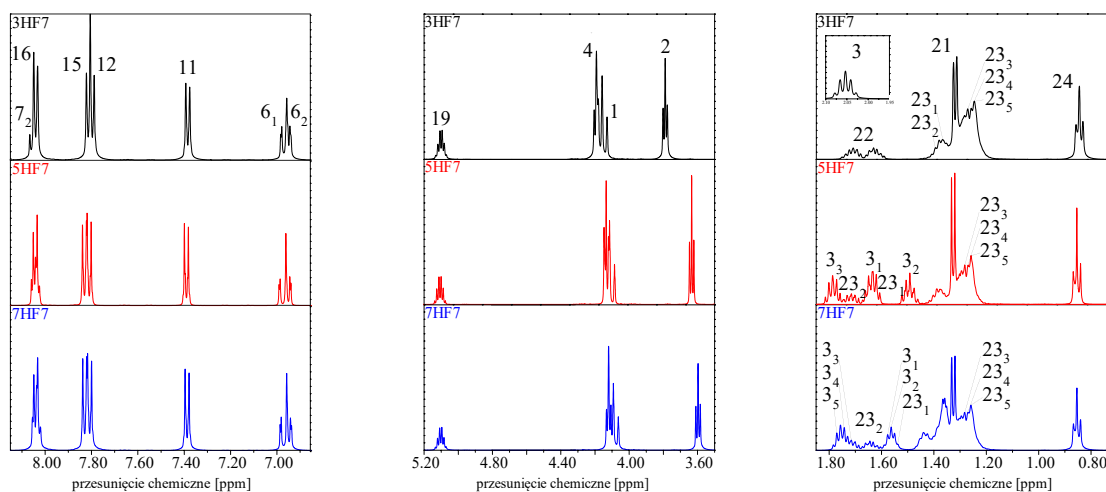
Rys. 117. Widma <sup>1</sup>H NMR związku 7HF7 zarejestrowane w DMSO-d<sub>6</sub> w temperaturach 20 i 60°C.

Zbadano również, w jaki sposób zmienia się położenie poszczególnych sygnałów pochodzących od atomów wodoru w zależności od długości łącznika oligometylenowego (*m*) związków szeregu mHF7 w dwóch temperaturach, tj. w 20°C (Rys. 118) oraz w 60°C (Rys. 119). Tak jak się spodziewano największe zmiany obserwowane były dla sygnałów pochodzących od protonów w łączniku oligometylenowym, aczkolwiek charakter tych zmian jest różny w zależności od rozpatrywanej temperatury. W temperaturze 20°C położenie sygnałów pochodzących od protonów nr 1, 2 i 4 jest zbliżone we wszystkich badanych związkach, natomiast w temperaturze 60°C sygnały te ulegają znacznemu przesunięciu w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego. W przypadku pozostałych sygnałów nie obserwuje się znaczących zmian w ich

położeniu w zależności od zmiany liczby atomów węgla w niechiralnym łańcuchu alifatycznym.



Rys. 118. Widma  $^1\text{H}$  NMR związków mHF7 zarejestrowane w DMSO- $d_6$  w temperaturze 20°C.

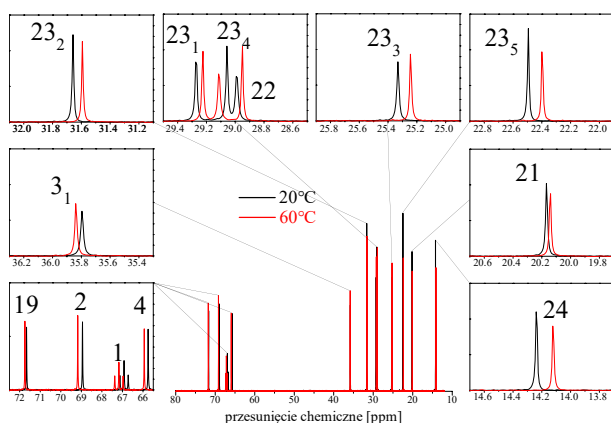


Rys. 119. Widma  $^1\text{H}$  NMR związków mHF7 zarejestrowane w DMSO- $d_6$  w temperaturze 60°C.

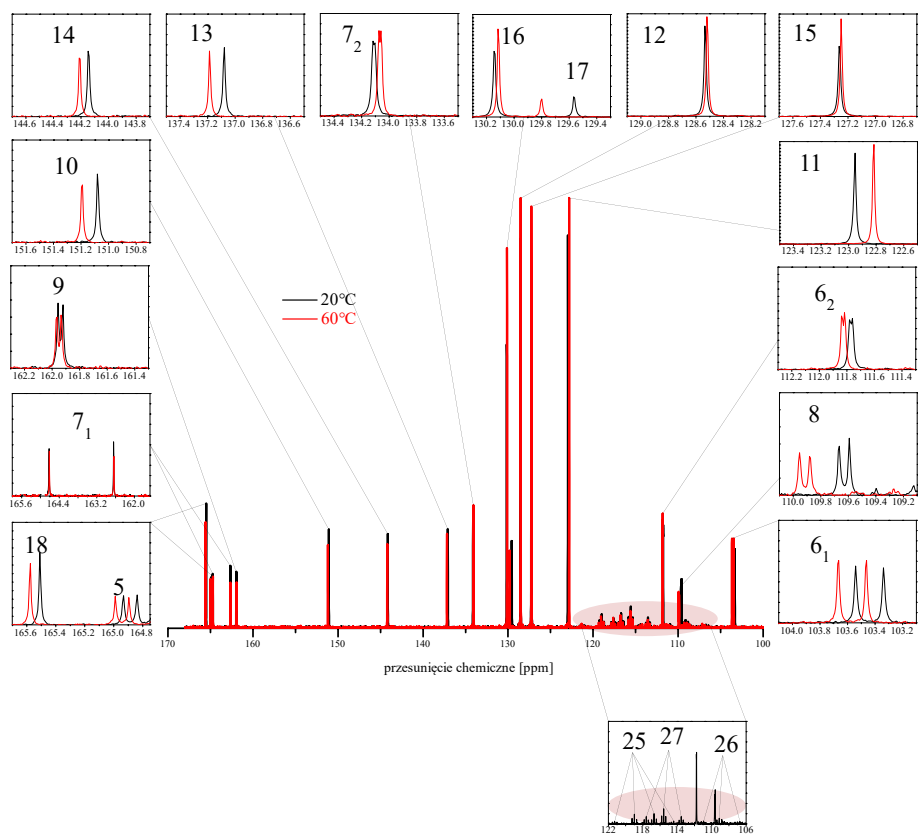
### V-6.3. Analiza widm $^{13}\text{C}$ NMR związków mHF7

W analogiczny sposób przeanalizowano widma węglowe związku 3HF7 (Rys. 120,121), zarejestrowane w DMSO- $d_6$  w temperaturach 20 oraz 60°C. W przypadku związku 3HF7 sygnały pochodzące od atomów węgla w łączniku oligometylenowym (nr 1-4), od atomów węgla nr 6<sub>1</sub> i 6<sub>2</sub> w pierścieniu fenyowym, od aromatycznych atomów węgla niezwiązanych z atomem wodoru (nr 5, 8, 10, 13, 14 i 17), od atomów węgla z grup karbonylowych (nr 9 i 18) oraz od atomu węgla nr 19 przy centrum chiralnym ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem temperatury w całym zakresie temperatur. Natomiast w przeciwnym kierunku ulegają przesunięciu sygnały pochodzące od pozostałych atomów węgla w pierścieniach fenyowych

(nr 7<sub>1</sub>, 7<sub>2</sub>, 11, 12, 15 i 16) oraz od atomów węgla w chiralnym łańcuchu alifatycznym (nr 21-24).

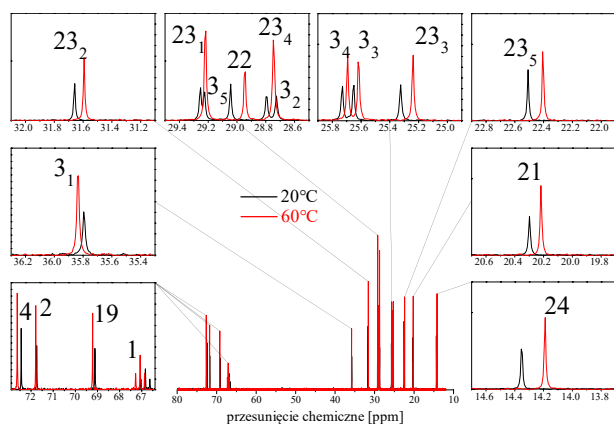


Rys. 120. Widma <sup>13</sup>C NMR związku 3HF7 zarejestrowane w DMSO-d<sub>6</sub> w temperaturach 20-70°C w zakresie 10-80 ppm.

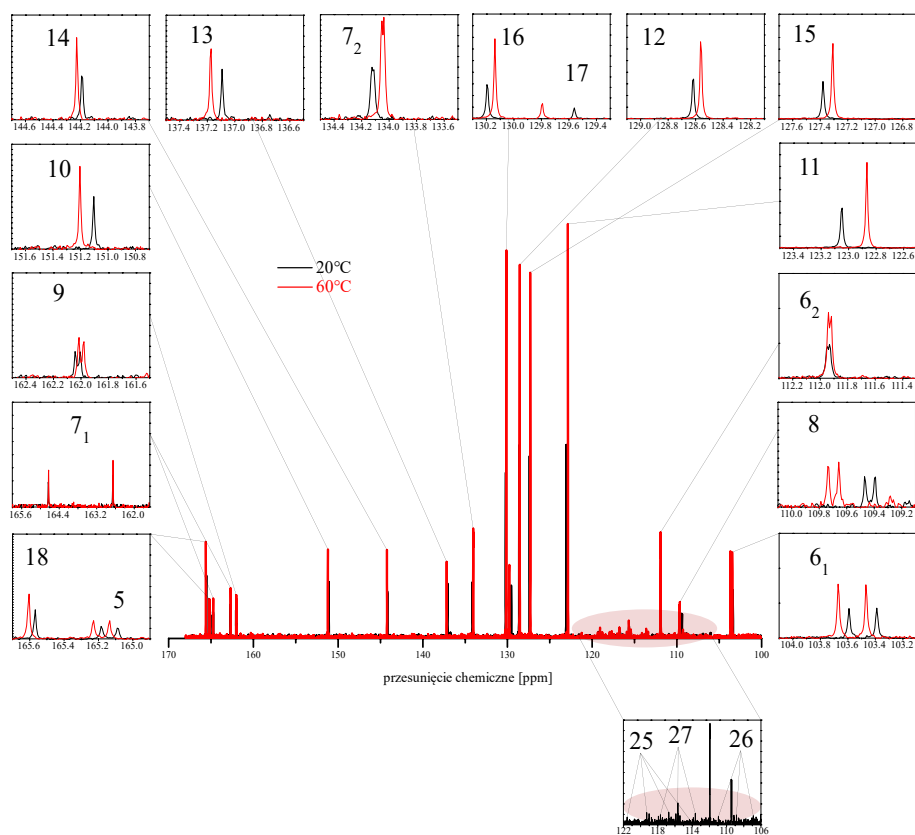


Rys. 121. Widma <sup>13</sup>C NMR związku 3HF7 zarejestrowane w DMSO-d<sub>6</sub> w temperaturach 20-70°C w zakresie 100-170 ppm

Przeanalizowano również widma węglowe związku 7HF7 (Rys. 122,123), zarejestrowane w DMSO-d<sub>6</sub> w temperaturach 20 oraz 60°C. Dla związku 7HF7 sygnały pochodzące od atomów węgla nr 6<sub>2</sub> i 9 ulegają przesunięciu w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem temperatury w całym zakresie temperatur, w przeciwieństwie do związku 3HF7, zaś dla sygnałów pochodzących od pozostałych atomów węgla kierunek przesuwania jest taki sam jak w przypadku związku 3HF7.



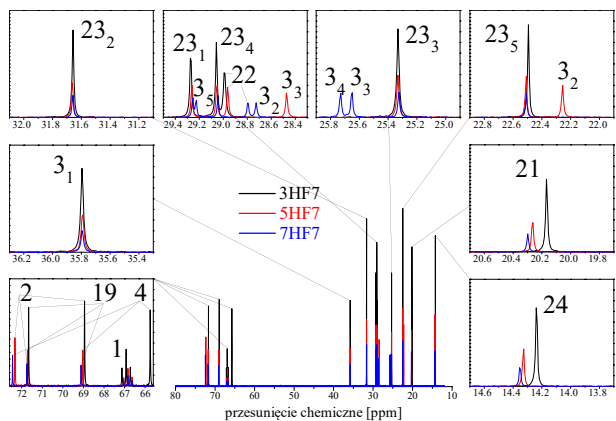
Rys. 122. Widma  $^{13}\text{C}$  NMR związku 7HF7 zarejestrowane w DMSO- $d_6$  w temperaturach 20-70°C w zakresie 10-80 ppm.



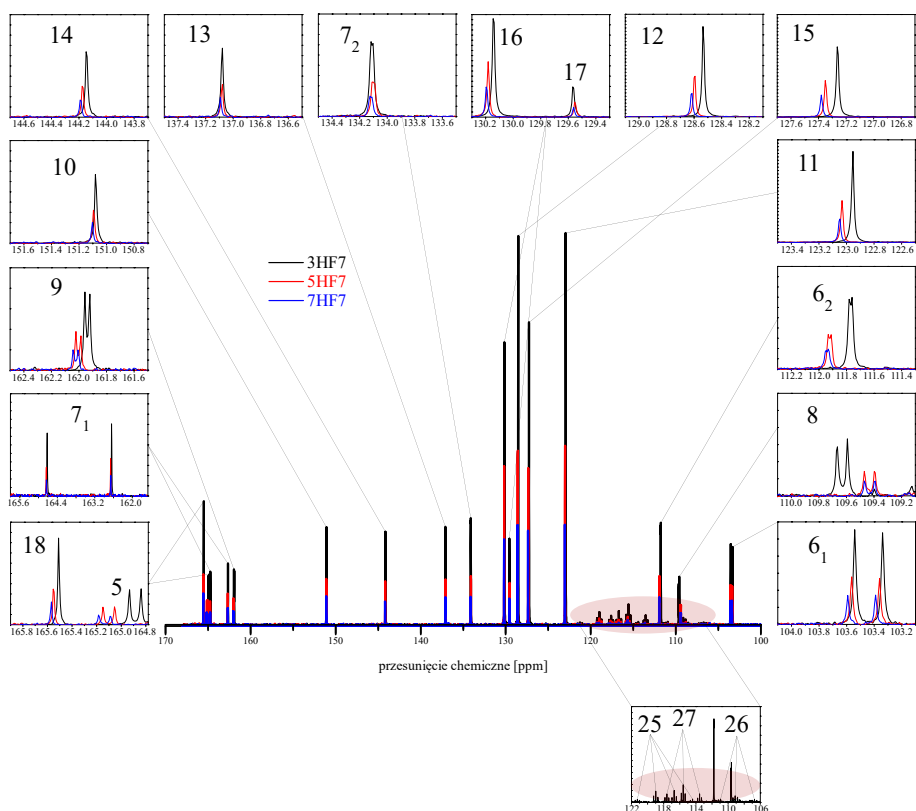
Rys. 123. Widma  $^{13}\text{C}$  NMR związku 7HF7 zarejestrowane w DMSO- $d_6$  w temperaturach 20-70°C w zakresie 100-170 ppm

Zbadano także wpływ długości łącznika oligometylenowego ( $m$ ) związków szeregu mHF7 na charakter zmian położenia poszczególnych sygnałów pochodzących od atomów węgla w dwóch temperaturach, tj. w 20°C (Rys. 124,125) oraz w 60°C (Rys. 126,127).





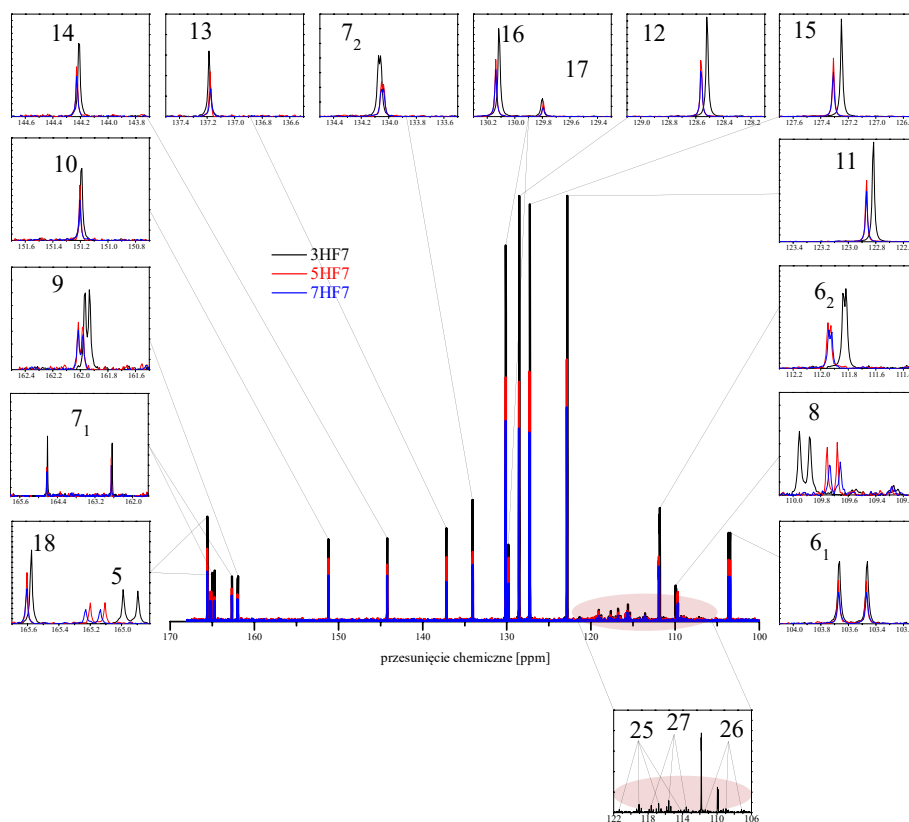
Rys. 124. Widma  $^{13}\text{C}$  NMR związków mHF7 zarejestrowane w DMSO-d<sub>6</sub> w temperaturze 20°C w zakresie 10-80 ppm.



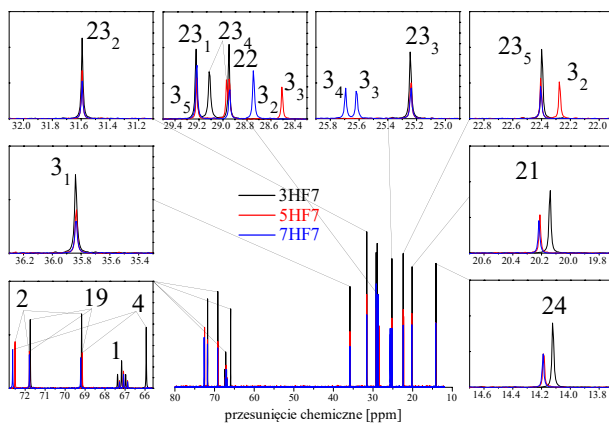
Rys. 125. Widma  $^{13}\text{C}$  NMR związków mHF7 zarejestrowane w DMSO-d<sub>6</sub> w temperaturze 20°C w zakresie 100-170 ppm.

Największe zmiany przesunięć sygnałów zaobserwowano dla atomów węgla w łańcuchu oligometylenowym (atomy nr 2 i 4), przy czym charakter tych zmian był różny dla poszczególnych atomów. W obu analizowanych temperaturach sygnał pochodzący od atomu węgla nr 2 w związku 5HF7 występował przy największych wartościach przesunięć chemicznych, a w związku 3HF7 przy najmniejszych. Natomiast sygnał pochodzący od atomu węgla nr 4 w związku 7HF7 występował przy największych wartościach przesunięć chemicznych, a w związku 3HF7 przy najmniejszych. Dużą zmianę przesunięcia zarejestrowano także dla sygnału pochodzącego od chiralnego atomu węgla nr 19, który to sygnał występował przy największych wartościach przesunięć chemicznych dla związku 5HF7,

a przy najmniejszych dla związku 7HF7, dla obu temperatur. Można również zauważyć, iż sygnały pochodzące od atomów węgla nr 1 i 8 ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych wraz z wydłużaniem łącznika oligometylenowego w obu temperaturach, zaś pozostałe sygnały ulegają przesunięciu w odwrotnym kierunku. Ponadto jedynie dla atomu węgla nr 7<sub>2</sub> zaobserwowano, iż w temperaturze 20°C sygnał pochodzący od tego atomu występuje przy największych wartościach przesunięć chemicznych dla związku 7HF7, a przy najmniejszych dla związku 3HF7, zaś w temperaturze 60°C sytuacja jest odwrotna.



Rys. 126. Widma <sup>13</sup>C NMR związków mHF7 zarejestrowane w DMSO-d<sub>6</sub> w temperaturze 60°C w zakresie 100-170 ppm.

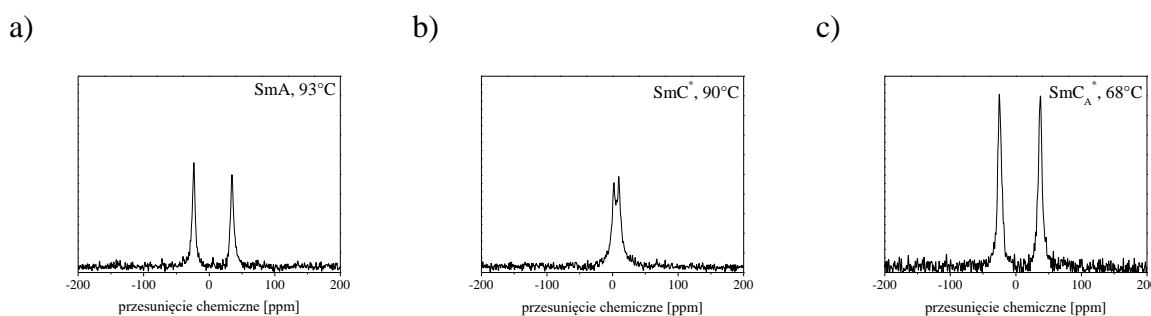


Rys. 127. Widma <sup>13</sup>C NMR związków mHF7 zarejestrowane w DMSO-d<sub>6</sub> w temperaturze 60°C w zakresie 10-80 ppm.

## V-6.4. Analiza widm $^2\text{H}$ NMR związku 7HF8

Szczegółowa analiza eksperymentalnych widm  $^2\text{H}$  NMR zostanie pokazana na przykładzie związku 7HF8, o sekwencji fazowej  $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}^*-\text{SmA}$  oraz o strukturze lewoskrętnej w fazie  $\text{SmC}_A^*$ .

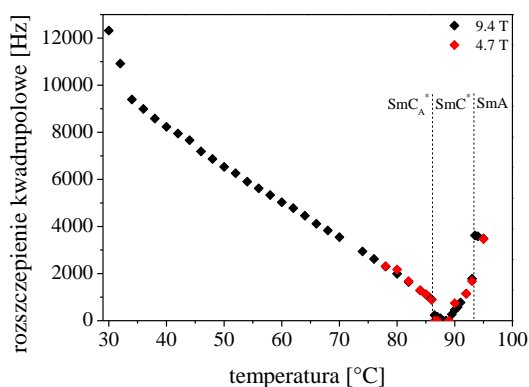
Aby możliwe było zarejestrowanie widm  $^2\text{H}$  NMR należało do związku wyjściowego dodać niewielką ilość (ok. 1% masowy) związku BIFD4, który zawiera cztery atomy deuteru podstawione w pozycji *meta* względem siebie w dwóch pierścieniach fenyłowych (Rys. 41). Atomy deuteru są parami równoważne w wyniku szybkiej rotacji deuterowanego fragmentu aromatycznego wokół jego osi *para* i należy oczekiwać, że jeden kwadropolowy dublet będzie orientowany w polu magnetycznym, a cząsteczka związku BIFD4 będzie ustawiała się równoległe do sztywnego rdzenia analizowanego związku, dzięki czemu sygnały zarejestrowane na widmie  $^2\text{H}$  NMR będzie można odnieść do związku 7HF8. Wybrane widma deuterowe związku BIFD4 (w mieszaninie ze związkiem 7HF8) zmierzone w różnych fazach ciekłokrystalicznych przedstawiono na Rys. 128.



Rys. 128. Wybrane widma  $^2\text{H}$  NMR związku BIFD4 (w mieszaninie ze związkiem 7HF8) w fazie: a)  $\text{SmA}$ ; b)  $\text{SmC}^*$ ; c)  $\text{SmC}_A^*$ .

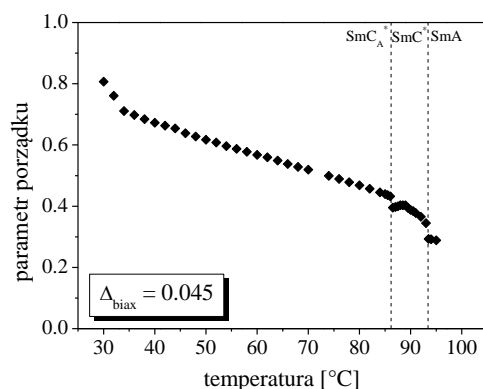
Na widmach zarejestrowanych dla różnych temperatur w funkcji chłodzenia można rozpoznać mezomorficzne zachowanie próbki ciekłokrystalicznej. Temperatury przejść fazowych odpowiadają nieciągłościom w charakterystyce rozszczepienia kwadropolowego ( $\Delta\nu_q$ ). Na Rys. 129 pokazano zależność rozszczepienia kwadropolowego ( $\Delta\nu_q$ ) w funkcji temperatury ( $T$ ) wyznaczone dla związku BIFD4 (w mieszaninie ze związkiem 7HF8) dla całego badanego zakresu temperatur i dla dwóch różnych wartości pól magnetycznych 9,4 oraz 4,7 T. W fazie  $\text{SmA}$  wielkość rozszczepienia kwadropolowego rośnie wraz z obniżaniem temperatury ze względu na rosnące uporządkowanie. Przejście z fazy  $\text{SmA}$  do fazy  $\text{SmC}^*$  charakteryzuje się nagłym spadkiem wartości rozszczepienia kwadropolowego oraz wzrostem szerokości linii (Rys. 128a,b), a poniżej tego przejścia następuje stopniowe zmniejszanie wielkości rozszczepienia kwadropolowego w funkcji chłodzenia, co wskazuje na stopniowe pochylenie się lokalnych dyrektorów względem pola magnetycznego. Podczas przejścia z fazy

$\text{SmC}^*$  do fazy  $\text{SmC}_A^*$  obserwuje się gwałtowny wzrost rozszczepienia kwadrupolowego, które następnie stopniowo rośnie w fazie  $\text{SmC}_A^*$  w wyniku zmniejszania temperatury. Ponadto w fazie  $\text{SmC}_A^*$  linie widmowe są znacznie węższe niż w fazie  $\text{SmC}^*$ , co wskazuje na brak znaczących fluktuacji pola magnetycznego lub bardziej jednorodne uporządkowanie cząsteczek w warstwach aniżeli na szybszy proces uśredniania fluktuacji (Rys. 128c). Asymetria pojawia się u podstawy linii, ujawniając nie do końca uśredniony rozkład orientacji wewnątrz próbki; rozkład ten może wynikać z mniej wydajnej wymiany cząsteczek między warstwami [199]. Omawiane zależności są jednakowe dla obu wartości pól magnetycznych.



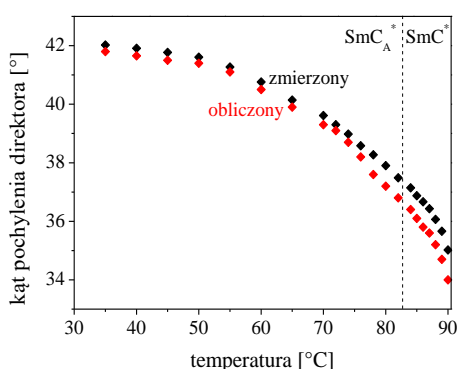
Rys. 129. Zależność rozszczepienia kwadrupolowego ( $\Delta\nu_q$ ) w funkcji temperatury ( $T$ ) dla związku BIFD4 (w mieszaninie ze związkiem 7HF8) przy wartości pola magnetycznego równego 9,4 T (czarne punkty) bądź 4,7 T (czerwone punkty).

Na podstawie uzyskanych zależności rozszczepienia kwadrupolowego w funkcji temperatury obliczono wartość parametru porządku, korzystając ze wzoru 11. Uzyskana temperaturowa zależność parametru porządku ( $S_{zz}$ ) odnosi się do deuterowanych pierścieni aromatycznych związku BIFD4, a więc i do sztywnego rdzenia cząsteczki związku 7HF8 (Rys. 130). Wartość parametru dwuosiowości ( $\Delta_{biax}$ ) ustalono na poziomie 0,045 (powinno to być wartość poniżej 0,06 w przypadku asymetrycznego podstawienia pierścienia fenylogo) [200].



Rys. 130. Zależność parametru porządku ( $S_{zz}$ ) w funkcji temperatury ( $T$ ) dla fragmentu cząsteczki związku 7HF8 zawierającego sztywny rdzeń przy wartości parametru dwuosiowości ( $\Delta_{biax}$ ) równego 0,045.

Następnie wyznaczono zależność kąta pochylenia direktora ( $\theta$ ) w funkcji temperatury ( $T$ ) dla związku 7HF8, zarówno na podstawie wyników uzyskanych z widm  $^2\text{H}$  NMR, korzystając ze wzoru 12, ale również na podstawie pomiaru kąta ( $\theta$ ) metodą optyczną (Rys. 131). W fazie  $\text{SmC}_A^*$  wartości kąta pochylenia direktora wyznaczone obiema metodami są do siebie zbliżone, podczas gdy w fazie  $\text{SmC}^*$  oraz w pobliżu przejścia fazowego  $\text{SmC}^* - \text{SmC}_A^*$  wyższe wartości kąta pochylenia direktora uzyskano za pomocą metody optycznej, aczkolwiek różnice są niewielkie. Ponadto nie stwierdzono żadnej nieciągłości w charakterystyce kąta pochylenia direktora między badanymi fazami smektycznymi.



Rys. 131. Zależność kąta pochylenia direktora ( $\theta$ ) w funkcji temperatury ( $T$ ) dla związku 7HF8: obliczona na podstawie widm  $^2\text{H}$  NMR (czerwone punkty) oraz zmierzona za pomocą metody optycznej (czarne punkty).

## V-6.5. Podsumowanie

Przeprowadzono analizę widm  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR zarejestrowanych w wybranych temperaturach dla trzech trójpierścieniowych ciekłokrystalicznych estrów należących do szeregu mHF7 (gdzie  $m=3,5,7$ ), różniących się skrętnością helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ .

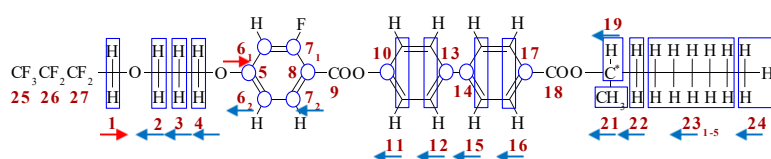
Zmiana temperatury w największym stopniu wpływa na sygnały pochodzące od tych grup, które są zaangażowane w różnego typu oddziaływania. W przypadku braku istotnych oddziaływań czy zmian konformacyjnych zmiana przesunięcia jest niewielka i zachodzi w tym samym kierunku, a wynika jedynie ze zmiany geometrii chmur elektronowych, które indukuje temperatura. Natomiast w przypadku badanych związków zaobserwowano, że część sygnałów ulega przesunięciu w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem temperatury, część sygnałów w przeciwnym kierunku, a dla niektórych sygnałów kierunek przesuwania jest różny w zależności od temperatury. Ponadto część sygnałów w znacznym stopniu zmieniała swoje położenie w wyniku ogrzewania, podczas gdy dla innych sygnałów zmiany położenia były minimalne.

Zaobserwowano, że kierunek przesuwania poszczególnych sygnałów na widmach  $^1\text{H}$  NMR (protony nr 6<sub>2</sub> i 7<sub>2</sub>; Rys. 132) i  $^{13}\text{C}$  NMR (atomy węgla nr 6<sub>2</sub> i 9; Rys. 133) jest tożsamy

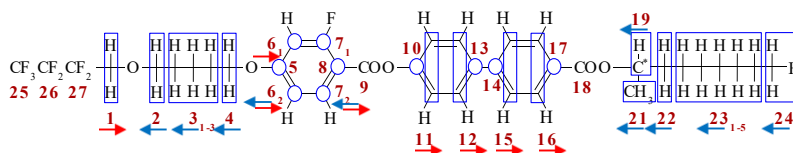
dla związków o jednakowym typie skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  w danej temperaturze, tj. dla związku 3HF7 (Rys. 132a, Rys. 133a) o strukturze prawoskrętnej i związku 5HF7, który w temperaturach poniżej temperatury inwersji skrętności helisy również wykazuje strukturę prawoskrętną (Rys. 132b, Rys. 133b) oraz dla związku 7HF7 (Rys. 132c, Rys. 133c) o strukturze lewoskrętnej i związku 5HF7, który w temperaturach powyżej temperatury inwersji skrętności helisy również wykazuje strukturę lewoskrętną (Rys. 132b, Rys. 133b).

Na podstawie uzyskanych wyników określono, iż za zmiany konformacji istotne dla zmian skrętności helisy w największym stopniu odpowiadają sztywny rdzeń cząsteczek (przede wszystkim grupa karbonylowa w sztywnym rdzeniu) oraz łącznik oligometylenowy.

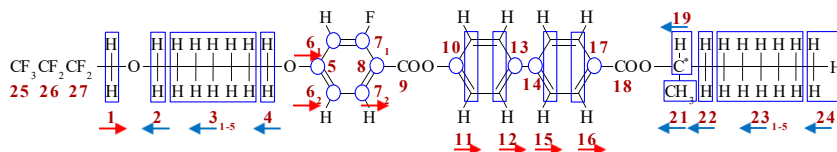
a)



b)



c)

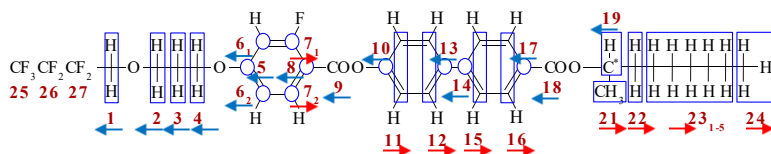


Rys. 132. Kierunek przesuwania sygnałów na widmach  $^1H$  NMR dla związków: a) 3HF7; b) 5HF7; c) 7HF7.

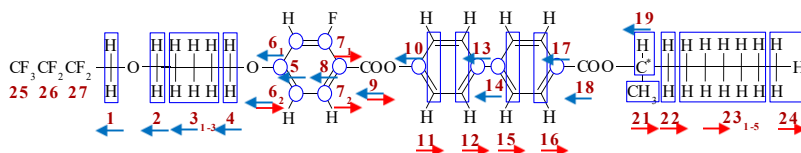
( $\rightarrow$ ) oznacza przesuwanie sygnałów w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem T,

( $\leftarrow$ ) oznacza przesuwanie sygnałów w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem T.

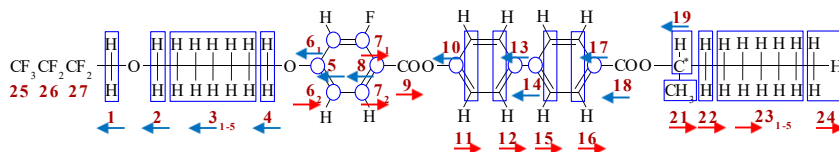
a)



b)



c)



Rys. 133. Kierunek przesuwania sygnałów na widmach  $^{13}C$  NMR dla związków: a) 3HF7; b) 5HF7; c) 7HF7.

( $\rightarrow$ ) oznacza przesuwanie sygnałów w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem T,

( $\leftarrow$ ) oznacza przesuwanie sygnałów w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem T.

## VI. Podsumowanie i wnioski końcowe

Analiza literatury dotycząca przyczyn odpowiedzialnych za typ skrętności helisy związków ciekłokrystalicznych w fazie  $SmC_A^*$  oraz za zjawisko inwersji skrętności helisy była czynnikiem motywującym do podjęcia próby zbadania wpływu struktury związków na skrętność helisy ciekłokrystalicznej fazy smektycznej  $SmC_A^*$ . W tym celu przeprowadzono badania parametrów struktury helikoidalnej (skoku helisy, jej skrętności oraz temperatury inwersji skrętności helisy) w fazach  $SmC_A^*$  i/lub  $SmC^*$  dla związków ciekłokrystalicznych (oraz przygotowanych na ich bazie dwuskładnikowych mieszanin) należących do szeregów  $mX_1X_2r$ , różniących się długością łącznika oligometylenowego ( $m=2-7$ ), podstawieniem pierścienia fenyloвого atomami fluoru ( $X_1X_2=HH, FH, HF, FF$ ) oraz długością chiralnego łańcucha ( $r=4-9$ ). Następnie dla wybranych związków nie tylko zarejestrowano, ale również zasymulowano widma w podczerwieni oraz zmierzono widma Ramana. Na bazie wybranych związków wykonano dwuskładnikowe mieszaniny, dla których wyznaczono wykresy równowagi fazowej, zbadano parametry struktury helikoidalnej oraz przeprowadzono pomiary widm w podczerwieni. Dodatkowo wykonano pomiary mikrokalorymetryczne wybranych związków i ich mieszanin. Dla niektórych związków zarejestrowano widma NMR w wybranych temperaturach.

Na podstawie przeprowadzonych badań poczyniono następujące obserwacje:

### I. Obserwacje dotyczące skoku i skrętności helisy badanych związków:

1. Badane związki charakteryzują się trzema typami skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ : strukturą prawoskrętną, lewoskrętną bądź obiema tymi zależnościami, którym jednocześnie towarzyszy zjawisko inwersji skrętności helisy.
2. Wśród związków  $mHHr$  (gdzie  $m=3,5,7$ ;  $r=4-9$ ) związki z najkrótszym łącznikiem oligometylenowym ( $m=3$ ) tworzą strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$  bez względu na długość chiralnego łańcucha ( $r$ ), związki z pięcioma atomami węgla w niechiralnym łańcuchu ( $m=5$ ) i z krótkim chiralnym łańcuchem ( $r=4-6$ ) wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy, podczas gdy z długim chiralnym łańcuchem ( $r=7-9$ ) również tworzą strukturę prawoskrętną, natomiast związki z najdłuższym alkilowym terminalnym łańcuchem ( $m=7$ ) wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy bez względu na długość chiralnego łańcucha (za wyjątkiem związku z  $r=5$ , który tworzy strukturę lewoskrętną). Ponadto dłuższym skokiem helisy charakteryzują się związki z większą liczbą grup

- metylenowych w łączniku oligometylenowym ( $m=5$ ), ale z krótszym chiralnym łańcuchem ( $r=4-6$ ).
3. Wśród związków  $mHFr$  (gdzie  $m=3,5,7$ ;  $r=4-9$ ) związki z najkrótszym łącznikiem oligometylenowym ( $m=3$ ) i z najkrótszym chiralnym łańcuchem ( $r=4-5$ ) wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ , a z dłuższym chiralnym łańcuchem ( $r=6-9$ ) tworzą strukturę prawoskrętną, zaś związki z pięcioma atomami węgla w niechiralnym łańcuchu ( $m=5$ ) i z krótkim chiralnym łańcuchem ( $r=4-5$ ) tworzą strukturę lewoskrętną, a z dłuższym chiralnym łańcuchem ( $r=6-9$ ) wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy, natomiast związki z najdłuższym alkilowym terminalnym łańcuchem ( $m=7$ ) tworzą strukturę lewoskrętną bez względu na długość chiralnego łańcucha ( $r$ ). Ponadto wśród związków  $3HFr$  i  $5HFr$  dłuższym skokiem helisy charakteryzują się związki z dłuższym chiralnym łańcuchem ( $r=6-9$ ), podczas gdy dla związków  $7HFr$  wartość skoku helisy nie zmienia się znacznie z temperaturą.
  4. Wśród związków  $mX_1X_26$  (gdzie  $m=2-7$ ;  $X_1X_2=HH, FH, HF, FF$ ) związki z najkrótszym łącznikiem oligometylenowym ( $m=2-4$ ) tworzą strukturę prawoskrętną w fazie  $SmC_A^*$ , zaś związki z pięcioma bądź siedmioma atomami węgla w niechiralnym łańcuchu ( $m=5,7$ ) wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy, natomiast związki z sześcioma grupami metylenowymi w terminalnym łańcuchu ( $m=6$ ) tworzą strukturę lewoskrętną bez względu na typ podstawienia pierścienia fenyłowego atomami fluoru (za wyjątkiem związków  $4HF6$  i  $7HF6$  o strukturze lewoskrętnej). Wśród analizowanych związków  $mX_1X_26$  najdłuższym skokiem helisy charakteryzują się związki z atomem fluoru w pozycji 3 w pierścieniu fenyłowym ( $X_1X_2=HF$ ) bez względu na długość łącznika oligometylenowego. Ponadto zaobserwowano efekt parzysto-nieparzysty (dla  $m$ -parzystych i  $m$ -nieparzystych) dla zależności odwrotności skoku helisy od długości łańcucha węglowego oraz dla zależności  $\text{tg}$  kąta najlepszego liniowego dopasowania w funkcji długości łącznika oligometylenowego.

## II. Obserwacje dotyczące analizy konformacyjnej wybranych związków:

1. Dla związków z atomem wodoru w pozycji 3 w pierścieniu fenyłowym ( $X_1X_2=HH, FH$ ) obserwowana jest jedna bariera energetyczna i dwa minima, zatem obie grupy konformerów są preferowane. Natomiast dla związków z atomem fluoru w pozycji 3 w pierścieniu fenyłowym ( $X_1X_2=HF, FF$ ) widoczne są dwie bariery energetyczne, a niższą energią charakteryzuje się grupa konformerów, w których atom tlenu z grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu jest skierowany w przeciwnym kierunku niż atom fluoru w pierścieniu fenyłowym.



### III. Obserwacje dotyczące widm oscylacyjnych badanych związków:

1. W przypadku widm IR wrażliwe na zmiany struktury było położenie pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grup karbonylowych, od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych oraz od asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O-C grupy estrowej, natomiast w przypadku widm Ramana były to położenie pasm absorpcji pochodzących od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych. Największy wpływ na te zmiany miała długość łącznika oligometylenowego ( $m$ ) oraz podstawienie pierścienia fenyłowego atomami fluoru ( $X_1X_2$ ).
2. Charakter pasm oscylacyjnych jest podobny dla związków o tej samej skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ , co świadczy o obecności tylko jednego rodzaju konformerów. Zatem wyniki uzyskane dzięki analizie widm IR i Ramana wykazały obecność różnych konformerów promujących przeciwną skrętność helisy w badanych związkach. Zaobserwowano, iż połączenie w sztywnym rdzeniu jest głównym mechanizmem zmian konformacyjnych, który jest odpowiedzialny za typ skrętności helisy, o czym świadczy m.in. obecność dwóch pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu, zmiany ich położenia oraz zmiany ich intensywności w funkcji temperatury.

### IV. Obserwacje dotyczące dwuskładnikowych mieszanin:

1. Mieszanie związków różniących się typem skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  skutkuje pojawieniem się zjawiska inwersji skrętności helisy w mieszaninach, zaś dodatek związku o strukturze prawo- lub lewoskrętnej w fazie  $SmC_A^*$  do związku wykazującego zjawisko inwersji skrętności helisy powoduje podtrzymanie zjawiska inwersji w mieszaninach.
2. Zaobserwowano liniową zależność temperatury inwersji skrętności helisy (określoną na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych oraz z zależności odwrotności skoku helisy od temperatury) od składu mieszaniny we wszystkich badanych układach, w których mieszaniny wykazywały zjawisko inwersji skrętności helisy. Oszacowane dwiema metodami wartości temperatur inwersji dla tych związków, które wykazują tylko jeden typ skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$  są porównywalne, niezależnie od składu badanych mieszanin.
3. Dla związków o prawoskrętnej strukturze w fazie  $SmC_A^*$  oszacowana wartość temperatury inwersji występuje w temperaturze wyższej niż istnieje faza  $SmC_A^*$ , często nawet w fazie izotropowej, natomiast dla związków o lewoskrętnej strukturze oszacowana wartość temperatury inwersji występuje w temperaturze niższej niż  $0^\circ\text{C}$ , przy czym występująca w tych warunkach faza krystaliczna uniemożliwia potwierdzenie istnienia fazy  $SmC_A^*$ .

4. Niektóre związki nie posiadają w swej strukturze atomu fluoru w pierścieniu fenyłowym, a mimo to rozszczenie pasma absorpcji pochodzącego od drgań grupy C=O w sztywnym rdzeniu jest obserwowane, lecz wyłącznie dla związków i mieszanin wykazujących zjawisko inwersji skrętności helisy. Oznacza to, iż odpowiedzialne za ten efekt są konformery powodujące zmianę skrętności helisy.
5. Odmienny charakter widm IR w analizowanym zakresie dla związków różniących się podstawieniem pierścienia fenyłowego atomami fluoru spowodowany jest przede wszystkim występowaniem atomu fluoru w sąsiedztwie grupy karbonylowej. Rozdzielenie pasm absorpcji następuje na skutek obrotu grupy karbonylowej znajdującej się w sąsiedztwie tego atomu fluoru. Kształt widm IR otrzymanych dla mieszanin tych związków jest wynikiem sumowania widm związków bazowych.

#### V. Obserwacje dotyczące pomiarów mikrokalorymetrycznych:

1. Stwierdzono, że wartości zmian nadmiarowej molowej entalpii przemiany  $\text{SmC}_A^* - \text{SmC}^*$  ( $\Delta H^E$ ) oraz nadmiarowego molowego ciepła właściwego mieszania pod stałym ciśnieniem w fazie  $\text{SmC}_A^*$  ( $\Delta C_p^E$ ) w temperaturze o  $5^\circ\text{C}$  niższej od temperatury przemiany fazowej  $\text{SmC}_A^* - \text{SmC}^*$  są porównywalne, różnią się znakiem. W przypadku mieszanin związków o jednakowej skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$  średnie wartości energii oddziaływań między cząsteczkami w mieszaninie są większe niż w czystych związkach. Natomiast w przypadku mieszanin związków różniących się skrętnością helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$  średnie wartości energii oddziaływań między cząsteczkami w mieszaninie są mniejsze niż w czystych związkach.

#### 1. Obserwacje dotyczące widm NMR wybranych związków:

1. Zmiana temperatury w największym stopniu wpływa na sygnały pochodzące od tych grup, które są zaangażowane w różnego typu oddziaływania. W przypadku braku istotnych oddziaływań czy zmian konformacyjnych zmiana przesunięcia jest niewielka i zachodzi w tym samym kierunku, a wynika jedynie ze zmiany geometrii chmur elektronowych, które indukuje temperatura. Natomiast w przypadku badanych związków zaobserwowano, iż część sygnałów ulega przesunięciu w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem temperatury, a część sygnałów w przeciwnym kierunku. Ponadto część sygnałów w znacznym stopniu zmienia swoje położenie w wyniku ogrzewania (np. sygnały pochodzące od atomów węgla i wodoru w łączniku

oligometylenowym), zaś niektóre sygnały w minimalnym stopniu ulegają przesunięciu w funkcji temperatury (np. sygnały pochodzące od atomu węgla nr 7<sub>1</sub>).

2. Dla związków mHF7 (gdzie  $m=3,5,7$ ) różniących się skrętnością helisy w fazie SmC<sub>A</sub>\* zaobserwowano na widmach <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR, iż kierunek przesuwania niektórych sygnałów jest tożsamy dla związków o jednakowym typie skrętności helisy w danej temperaturze. Sygnały pochodzące od atomów węgla nr 6<sub>2</sub> i 9 oraz od protonów nr 6<sub>2</sub>, 7<sub>2</sub> ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem temperatury dla związku 3HF7 oraz dla związku 5HF7 (dla zakresu temperatur poniżej temperatury inwersji skrętności helisy badanego związku, gdy związek 5HF7 tworzy strukturę prawoskrętną w fazie SmC<sub>A</sub>\*), natomiast dla związku 7HF7 oraz dla związku 5HF7 (dla zakresu temperatur powyżej temperatury inwersji badanego związku, gdy związek 5HF7 tworzy strukturę lewoskrętną) te sygnały ulegają przesunięciu w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Faza SmC<sub>A</sub>\* badanych związków może charakteryzować się makroskopową strukturą helikoidalną prawoskrętną lub lewoskrętną. Istnieją jednak związki, które wykazują zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie SmC<sub>A</sub>\*. Dla tych związków struktura prawoskrętna występuje w niższych temperaturach, a lewoskrętna w wyższych.
2. Głównym parametrem strukturalnym wpływającym na zmianę skrętności helisy jest długość łącznika oligometylenowego ( $m$ ) w niechiralnym podstawniku terminalnym. Inne czynniki strukturalne, jak np. długość chiralnego podstawnika terminalnego ( $r$ ) czy obecność atomów fluoru w sztywnym rdzeniu ( $X_1X_2$ ), mają mniejsze znaczenie.
3. W większości przypadków strukturę prawoskrętną tworzą związki z krótszymi podstawnikami terminalnymi, a strukturę lewoskrętną z dłuższymi.
4. Dla związków o strukturze prawoskrętnej w fazie SmC<sub>A</sub>\* oszacowana wartość temperatury inwersji występuje w temperaturze wyższej niż istnieje faza SmC<sub>A</sub>\*, natomiast dla związków o strukturze lewoskrętnej oszacowana wartość temperatury inwersji występuje w temperaturze niższej niż 0°C. Świadczy to o występowaniu jednego rodzaju populacji konformerów w całym zakresie temperaturowym występowania tej fazy w związkach o jednym typie skrętności helisy.
5. W mieszaninach, w których występuje zjawisko inwersji skrętności helisy, temperatura inwersji zmienia się liniowo ze stężeniem składników.

6. Widma oscylacyjne i jądrowego rezonansu magnetycznego potwierdzają podobny charakter związków z inwersją skrętności helisy, w niskich temperaturach do związków tworzących strukturę prawoskrętną, a w wyższych do związków tworzących strukturę lewoskrętną.
7. Za zmianę skrętności helisy odpowiada zmiana stężenia populacji konformerów promujących przeciwne skrętności makroskopowej helisy w funkcji temperatury.
8. Za zmiany konformacji, istotne dla skrętności helisy w fazie  $SmC_A^*$ , odpowiada grupa estrowa znajdująca się w sztywnym rdzeniu cząsteczek. Głównym mechanizmem zmian konformacyjnych są obroty grupy karbonylowej względem sąsiadującego pierścienia fenyłowego w sztywnym rdzeniu cząsteczek. Natomiast mniejsze znaczenie dla zjawiska inwersji skrętności helisy ma centrum chiralne.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki oraz przedstawione powyżej wnioski można uznać, że postawiona w pracy teza została udowodniona.

## VII. Załączniki

### VII-1. Wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń

$Kr$	-	faza krystaliczna
$SmC$	-	synkliniczna faza smektyczna w związkach achiralnych
$SmC^*$	-	chiralna faza smektyczna o właściwościach ferroelektrycznych
$SmC_A$	-	antykliniczna faza smektyczna w związkach achiralnych
$SmC_A^*$	-	chiralna faza smektyczna o właściwościach antyferroelektrycznych
$N$	-	faza nematyczna
$N^*$	-	chiralna faza nematyczna (in. faza cholesteryczna)
$Izo$	-	faza izotropowa
$\hat{n}$	-	direktor, czyli średni kierunek ułożenia cząsteczek w fazie ciekłokrystalicznej
$S$	-	parametr uporządkowania cząsteczek
$\gamma$	-	kąt między długą osią cząsteczki a директором
$\theta$	-	kąt nachylenia direktora względem normalnej do warstw
$\varphi$	-	kąt zawarty między rzutem direktora na płaszczyznę danej warstwy a osią odciętych
$P_S$	-	polaryzacja spontaniczna
$k$	-	normalna do warstwy smektycznej
$A$	-	różnica fazowa
$\lambda$	-	długość fali elektromagnetycznej przechodzącej przez ośrodek dwójłomny
$d$	-	grubość ośrodka dwójłomnego
$n_e$	-	współczynnik załamania światła dla fali nadzwyczajnej
$n_o$	-	współczynnik załamania światła dla fali zwyczajnej
$\Delta n$	-	dwójłomność optyczna
$p$	-	skok helisy
$q$	-	wektor falowy
$r_1, r_2$	-	odległości między kolejnymi liniami dysklinacji
$R$	-	promień rozpórki klina
$m_l$	-	liczba linii dysklinacji
$\alpha_m$	-	kąt odbicia fali elektromagnetycznej

$m$	-	rzęd odbicia
$ORP$	-	skręcalność optyczna
$\varepsilon$	-	przenikalność elektryczna
$\beta$	-	kąt odbłyску
$\beta_p$	-	kąt padania
$K_3$	-	stała elastyczna
$\mu$	-	stała fleksoelektryczna
$\lambda_s$	-	długość fali światła selektywnie odbitej
(+)	-	prawoskrętna struktura helikoidalna
(-)	-	lewoskrętna struktura helikoidalna
$\Delta\varepsilon$	-	anizotropia dielektryczna
$\Delta\chi$	-	anizotropia podatności magnetycznej
$T_{inw}, \uparrow$	-	temperatura inwersji skrętności helisy
$ECD$	-	elektronowy dichroizm kołowy
$VCD$	-	oscylacyjny dichroizm kołowy
$S_{ZZ}$	-	parametr porządku
$\Delta_{biax}$	-	dwuosiowość
$\Delta\nu_q$	-	rozszerzenie kwadrupolowe $^1H-^2H$
$q_{bb}$	-	stała sprzężenia kwadrupolowego
$\eta$	-	parametr asymetrii
$\phi$	-	kąt pomiędzy wiązaniem węgiel-deuter a osią z w sztywnym rdzeniu
$S_{ZZ}^{SmC^*}$	-	parametr porządku zmierzony w fazie $SmC^*$
$S_{ZZ}^{\hat{n}}$	-	parametr porządku w odniesieniu do direktora
$DSC$	-	skaningowa kalorymetria różnicowa
$\Delta H_{p.f.}$	-	molowa entalpia przemiany fazowej $SmC_A^*-SmC^*$
$\Delta H_{p.f.}^{obl}$	-	obliczona molowa entalpia przemiany fazowej $SmC_A^*-SmC^*$ dla mieszaniny traktowanej jako roztwór doskonały
$\Delta H_{p.f.}^E$	-	nadmiarowa molowa entalpia przemiany fazowej $SmC_A^*-SmC^*$
$\Delta C_p$	-	molowe ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem
$\Delta C_p^{obl}$	-	obliczone molowe ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem dla mieszaniny traktowanej jako roztwór doskonały
$\Delta C_p^E$	-	nadmiarowe molowe ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem

## VII-2. Spis rysunków

Rys. 1. Schematyczne ułożenie cząsteczek w stanie: a) ciekłym, b,c) ciekłokrystalicznym, d) stałym.....	21
Rys. 2. Kształty cząsteczek tworzących fazy ciekłokrystaliczne: a) prętopodobne, b) dyskopodobne, c) deskopodobne, d) bananowe.....	21
Rys. 3. Przykładowy schemat zmian faz ciekłokrystalicznych przy przejściu od stałego kryształu do cieczy izotropowej.....	21
Rys. 4. Schematyczna struktura prętopodobnego mezogenu, gdzie: A,B - rdzeń; X,Y,Z - łączniki; I,J - podstawniki lateralne; R,R' - grupy terminalne [24]. .....	22
Rys. 5. Uporządkowanie cząsteczek w fazie nematycznej.....	22
Rys. 6. Rodzaje faz smektycznych.....	23
Rys. 7. Sekwencja występowania faz w funkcji temperatury.....	24
Rys. 8. Wzór ogólny związku DOBAMBC.....	25
Rys. 9. Schemat układu współrzędnych opisujący fazę $SmC^*$ .....	26
Rys. 10. Schematyczne ułożenie cząsteczek w: a) fazie synklinicznej $SmC$ , b) chiralnej fazie smektycznej o właściwościach ferroelektrycznych $SmC^*$ (z zaznaczonym skokiem helisy p).....	26
Rys. 11. Wzór ogólny związku: a) MHPOBC; b) MHTAC; c) 10B1M5.....	27
Rys. 12. Schematyczne ułożenie cząsteczek w: a) fazie antyklinicznej $SmC_A$ , b) chiralnej fazie smektycznej o właściwościach antyferroelektrycznych $SmC_A^*$ (z zaznaczonym skokiem helisy p).....	28
Rys. 13. Schematyczne ułożenie cząsteczek w fazach $SmC^*$ i $SmC_A^*$ oraz w subfazach $SmC_\alpha^*$ , $SmC_\beta^*$ i $SmC_\gamma^*$ (cyframi oznaczono kolejne warstwy smektyczne).....	28
Rys. 14. Typy tekstur ciekłokrystalicznych: a) tekstura homeotropowa; b) tekstura homogeniczna (planarna); c) tekstura bez dodatkowego uporządkowania.....	29
Rys. 15. Schemat układu do pomiaru tekstur ciekłokrystalicznych w mikroskopie polaryzacyjnym: a) z pustą komórką; b) z komórką wypełnioną dwójłomnym materiałem.....	30
Rys. 16. Schemat komórki pomiarowej w metodzie klina wykorzystującej: a) dwie płytki, b) płytkę i sferyczną powierzchnię.....	32
Rys. 17. Schemat układu pomiarowego w metodzie dyfrakcyjnej.....	32
Rys. 18. Schemat układu do pomiarów długości fali selektywnie odbitej.....	33
Rys. 19. Schemat budowy chiralnej cząsteczki ciekłokrystalicznej.....	34
Rys. 20. Schemat zależności skoku helisy (p) od temperatury (T) dla związku: a) (S)-DOBAMBC; b) (R)-MHPOCBC.....	35
Rys. 21. Schemat zależności skoku helisy (p) od temperatury (T) dla związku: a) (R)-TFMHPOBC; b) (R)-TFMHPDOPB.....	36
Rys. 22. Schemat zależności skoku helisy (p) od temperatury (T) dla materiałów: a) (R:S=7:3)-TFMNPOBC; b) (R:S=3:1)-TFMHPDOPB; c) (S)-MOPBIC.....	36
Rys. 23. Schemat zależności skoku helisy (p) od temperatury (T) dla związku 11OTBBB1M7.....	37
Rys. 24. Schemat zależności skoku helisy (p) od temperatury (T) dla związku (S)-MHPOBC.....	37
Rys. 25. Schematyczne ułożenie cząsteczek w fazie $SmC_A^*$ o strukturze: a) lewoskrętnej; b) prawoskrętnej.....	38
Rys. 26. Schemat zależności kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła ( $\alpha_s$ ) od stosunku długości fali elektromagnetycznej ( $\lambda$ ) i długości fali selektywnie odbitej ( $\lambda_s$ ) dla struktury prawoskrętnej.....	39

Rys. 27. Schemat układu do pomiaru skrętności helisy metodą polarymetryczną. ....	40
Rys. 28. Przykładowe tekstury materiału ciekłokrystalicznego obserwowane w różnych temperaturach. ....	42
Rys. 29. a) Przykładowe widmo spektrofotometryczne materiału ciekłokrystalicznego w różnych temperaturach; b) Przykładowy wykres zależności odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) dla fazy $SmC_A^*$ wraz z zaznaczoną temperaturą inwersji skrętności helisy ( $T_{inv}$ ). ....	42
Rys. 30. Wzór ogólny związków szeregu $nH6Bi$ [106]. ....	43
Rys. 31. Wzór ogólny związków szeregu $nF6Bi$ [108,109]. ....	43
Rys. 32. Wzór ogólny związków szeregu $nH6Bi(3F)$ [110]. ....	44
Rys. 33. Wzór ogólny związków szeregu $3FmHPhF$ [112-115]. ....	44
Rys. 34. Struktury związków: a) $3F6HPhH$ [114,115]; b) $3F6B$ [107,109]. ....	44
Rys. 35. Wykres obrazujący zmiany liczby publikacji zawierających w tytule „Liquid crystal” (niebieski diagram) oraz zmiany liczby publikacji zawierających w tytule „Liquid crystal” i „IR” (czarny diagram) na przestrzeni lat 1970-2019 (dane zaczerpnięte z Web of Science na dzień 05.09.2019). ....	46
Rys. 36. Wykres obrazujący zmiany liczby publikacji zawierających w tytule „Liquid crystal” (czerwony diagram) oraz zmiany liczby publikacji zawierających w tytule „Liquid crystal” i „NMR” (czarny diagram) na przestrzeni lat 1970-2019 (dane zaczerpnięte z Web of Science na dzień 05.09.2019). ....	47
Rys. 37. Schemat działania efektu SSAFLC: a) stan jasny uzyskuje się dzięki przyłożonemu napięciu różnych znaków; b) stan ciemny uzyskuje się poprzez brak przyłożonego napięcia. ....	51
Rys. 38. Trzy typy zależności skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie $SmC_A^*$ : a) dla struktury prawoskrętnej (dla związku $3HF7$ ); b) dla struktury lewoskrętnej (dla związku $7HF7$ ); c) dla struktury prawo- i lewoskrętnej (dla związku $5HF7$ ). ....	53
Rys. 39. Wzór ogólny badanych chiralnych ciekłokrystalicznych estrów o akronimie $mX_1X_2r$ ( $m=2-7$ ; $X_1, X_2=H, F$ ; $r=4-9$ ). ....	56
Rys. 40. Temperatry przemian fazowych związków o akronimie: a) $mHH4$ [188]; b) $mHF4$ [117,188]; c) $mHH5$ [188]; d) $mHF5$ [117,188]; e) $mHH6$ [112-115]; f) $mFH6$ [112-115]; g) $mHF6$ [112-115]; h) $mFF6$ [112-115]; i) $mHH7$ [188]; j) $mHF7$ [117,188]; k) $mHH8$ [188]; l) $mHF8$ [117,188]; m) $mHH9$ [188]; n) $mHF9$ [117,188]. .	57
Rys. 41. Wzór ogólny związku BIFD4. ....	61
Rys. 42. Zależność: a) skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ ; b) odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie $SmC_A^*$ ; c) odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od długości łącznika oligometylenowego ( $m$ ) w $T=41^\circ C$ (czarne punkty) i $T=83^\circ C$ (czerwone punkty); d) $tg$ kąta nachylenia liniowego dopasowania ( $tg\alpha$ ) od długości łącznika oligometylenowego ( $m$ ) dla związków szeregu $mHF7$ . Otwarte punkty to wartości wyznaczone z ekstrapolacji. ....	64
Rys. 43. Zależność skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie $SmC_A^*$ i/lub $SmC^*$ dla związków szeregu: a) $mHH4$ ; b) $mHH5$ ; c) $mHH6$ ; d) $mHH7$ ; e) $mHH8$ ; f) $mHH9$ . ....	66
Rys. 44. Zależność skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie $SmC_A^*$ i/lub $SmC^*$ dla związków szeregu: a) $mHF4$ ; b) $mHF5$ ; c) $mHF6$ ; d) $mHF7$ ; e) $mHF8$ ; f) $mHF9$ . ....	68
Rys. 45. Zależność skoku helisy ( $p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie $SmC_A^*$ i/lub $SmC^*$ dla związków szeregu: a) $mHH6$ ; b) $mFH6$ ; c) $mHF6$ ; d) $mFF6$ . ....	70
Rys. 46. Zależność odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie $SmC_A^*$ dla związków szeregów: a) $3HHr$ ; b) $5HHr$ . Znak „ $\uparrow$ ” oznacza temperaturę inwersji skrętności helisy. ....	71



Rys. 47. Zależność odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie $SmC_A^*$ dla związków szeregów: a) 3HFr; b) 5HFr; c) 7HFr. Znak „ $\uparrow$ ” oznacza temperaturę inwersji skrętności helisy. ....	72
Rys. 48. Zależność odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie $SmC_A^*$ dla związków: a) 3HF7 i 3HH7; b) 5HF7 i 5HH7. Znak „ $\uparrow$ ” oznacza temperaturę inwersji skrętności helisy. ....	73
Rys. 49. Zależność odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od temperatury ( $T$ ) w fazie $SmC_A^*$ dla związków szeregów: a) $3X_1X_26$ ; b) $5X_1X_26$ . Znak „ $\uparrow$ ” oznacza temperaturę inwersji skrętności helisy. ....	74
Rys. 50. Zależność odwrotności skoku helisy ( $1/p$ ) od długości łącznika oligometylenowego ( $m$ ) w wybranych temperaturach dla związków szeregów $mX_1X_26$ w fazie $SmC_A^*$ z: a) m-parzystym; b) m-nieparzystym. Otwartymi punktami zaznaczono wartości uzyskane w wyniku ekstrapolacji. ....	74
Rys. 51. Zależność $tg$ kąta nachylenia liniowego dopasowania ( $tga$ ) od długości łącznika oligometylenowego ( $m$ ) dla związków szeregów $mX_1X_26$ w fazie $SmC_A^*$ z: a) m-parzystym; b) m-nieparzystym. ....	75
Rys. 52. Wykresy energii potencjalnych w funkcji kąta dwuściennego dla poszczególnych fragmentów cząsteczki 6HF6: a) obrót wokół wiązania 8-9; b) obrót wokół wiązania 13-14; c) obrót wokół wiązania 17-18; d) kąt torsyjny 18-19. ....	76
Rys. 53. Konformer związku 6HF6 o najniższej energii; atomy fluoru - kolor zielony, atomy tlenu - kolor czerwony, atomy węgla - kolor szary, atomy wodoru - kolor żółty. ....	77
Rys. 54. Wykresy energii potencjalnej w funkcji kąta dwuściennego dla związków szeregu $5X_1X_26$ dla różnych podstawień pierścienia fenyloвого atomami fluoru: a) 5HH6; b) 5FH6; c) 5HF6; d) 5FF6. ....	78
Rys. 55. Fragment obliczonych widm IR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla: a) dwóch grup konformerów związku 5HF6; b) związków szeregu $5X_1X_26$ . ....	80
Rys. 56. Fragment obliczonych widm IR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu: a) mHF6; b) 5HFr. ....	81
Rys. 57. Fragment obliczonych widm IR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenyloowych dla: a) dwóch grup konformerów związku 5HF6; b) związków szeregu $5X_1X_26$ . ....	82
Rys. 58. Fragment obliczonych widm IR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenyloowych dla związków szeregu: a) mHF6; b) 5HFr. ....	82
Rys. 59. Fragment obliczonych widm IR zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C dla: a) dwóch grup konformerów związku 5HF6; b) związków szeregu $5X_1X_26$ . ....	83
Rys. 60. Fragment obliczonych widm IR zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C dla związków szeregu: a) mHF6; b) 5HFr. ....	83
Rys. 61. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą w roztworze $CCl_4$ zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków: a) mHH6; b) mFH6; c) mHF6; d) mFF6. ....	86
Rys. 62. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mHH6: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	87
Rys. 63. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mFH6: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	87
Rys. 64. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mHF6: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	88
Rys. 65. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mFF6: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	88

Rys. 66. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mHF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	90
Rys. 67. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mHF8: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	90
Rys. 68. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związków szeregu mHF9: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	90
Rys. 69. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związku 3HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	92
Rys. 70. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związku 5HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	92
Rys. 71. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla związku 7HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	92
Rys. 72. Fragment widm IR po dekonwolucji zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych dla związków szeregu: a) mHH6; b) mFH6; c) mHF6; d) mFF6. ....	94
Rys. 73. Fragment widm IR po dekonwolucji zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych dla związków szeregu: a) mHF7; b) mHF8; c) mHF9. ....	95
Rys. 74. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych dla związku 3HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	97
Rys. 75. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych dla związku 5HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	97
Rys. 76. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych dla związku 7HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ....	97
Rys. 77. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C dla związku 3HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ...	99
Rys. 78. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C dla związku 5HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ...	99
Rys. 79. Fragment widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grup C-O-C dla związku 7HF7: a) zmierzonych; b) po dekonwolucji. ...	99
Rys. 80. Fragment widm Ramana po dekonwolucji zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych dla związków szeregu: a) mHH6; b) mFH6; c) mHF6; d) mFF6. ....	101
Rys. 81. Fragment widm Ramana po dekonwolucji zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenyłowych dla związków szeregu: a) mHF7; b) mHF8; c) mHF9. ....	102
Rys. 82. Wykresy równowagi fazowej dla układów: a) 3HH5+5HH5; b) 3HH5+7HH5; c) 5HH5+7HH5. Czerwonymi punktami zaznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy wyznaczone z pomiarów spektrofotometrycznych. ....	105
Rys. 83. Zależność $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ dla układów: a) 3HH5+5HH5; c) 3HH5+7HH5; e) 5HH5+7HH5. Zależność $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ dla układów: b) 3HH5+5HH5; d) 3HH5+7HH5; f) 5HH5+7HH5. ....	106

Rys. 84. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla układów: a) 3HH5+5HH5; b) 3HH5+7HH5; c) 5HH5+7HH5. ....	108
Rys. 85. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla układów: a) 3HH5+5HH5; b) 3HH5+7HH5; c) 5HH5+7HH5. ....	108
Rys. 86. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grupy C-O-C dla układów: a) 3HH5+5HH5; b) 3HH5+7HH5; c) 5HH5+7HH5.....	108
Rys. 87. Wykresy równowagi fazowej dla układów: a) 3HF7+5HF7; b) 3HF8+5HF8; c) 3HF9+5HF9. Czerwonymi punktami zaznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy wyznaczone z pomiarów spektrofotometrycznych.....	109
Rys. 88. Zależność $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ dla układów: a) 3HF7+5HF7; c) 3HF8+5HF8; e) 3HF9+5HF9. Zależność $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ dla układów: b) 3HF7+5HF7; d) 3HF8+5HF8; f) 3HF9+5HF9.....	110
Rys. 89. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla układów: a) 3HF7+5HF7; b) 3HF8+5HF8; c) 3HF9+5HF9. ....	111
Rys. 90. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla układów: a) 3HF7+5HF7; b) 3HF8+5HF8; c) 3HF9+5HF9. ....	112
Rys. 91. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grupy C-O-C dla układów: a) 3HF7+5HF7; b) 3HF8+5HF8; c) 3HF9+5HF9.....	112
Rys. 92. Wykresy równowagi fazowej dla układów: a) 3HF7+7HF7; b) 3HF8+7HF8. Czerwonymi punktami zaznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy wyznaczone z pomiarów spektrofotometrycznych. ....	113
Rys. 93. Zależność $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ dla układów: a) 3HF7+7HF7; c) 3HF8+7HF8. Zależność $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ dla układów: b) 3HF7+7HF7; d) 3HF8+7HF8. ....	113
Rys. 94. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla układów: a) 3HF7+7HF7; b) 3HF8+7HF8.....	115
Rys. 95. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla układów: a) 3HF7+7HF7; b) 3HF8+7HF8.....	115
Rys. 96. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grupy C-O-C dla układów: a) 3HF7+7HF7; b) 3HF8+7HF8. ....	115
Rys. 97. Wykresy równowagi fazowej dla układów: a) 5HF7+7HF7; b) 5HF8+7HF8. Czerwonymi punktami zaznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy wyznaczone z pomiarów spektrofotometrycznych. ....	116
Rys. 98. Zależność $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ dla układów: a) 5HF7+7HF7; c) 5HF8+7HF8. Zależność $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ dla układów: b) 5HF7+7HF7; d) 5HF8+7HF8. ....	116
Rys. 99. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych dla układów: a) 5HF7+7HF7; b) 5HF8+7HF8.....	117
Rys. 100. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań szkieletowych pierścieni fenylowych dla układów: a) 5HF7+7HF7; b) 5HF8+7HF8.....	117
Rys. 101. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grupy C-O-C dla układów: a) 5HF7+7HF7; b) 5HF8+7HF8.....	118

Rys. 102. Wykres równowagi fazowej dla układu 3HH4+3HF4. Czerwonymi punktami zaznaczono wartości temperatur inwersji skrętności helisy wyznaczone z pomiarów spektrofotometrycznych. ....	118
Rys. 103. a) Zależność $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ dla układu 3HH4+3HF4; b) Zależność $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ dla układu 3HH4+3HF4. ....	119
Rys. 104. Fragment widm IR zarejestrowanych metodą ATR zawierający pasma absorpcji pochodzące od drgań: a) grup karbonylowych; b) pierścieni fenylowych; c) grupy C-O-C dla układu 3HH4+3HF4. ....	120
Rys. 105. a) Krzywa DSC dla związku 4FH6; b) Zależność molowego ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu od temperatury dla związku 4FH6. ....	124
Rys. 106. Zależności przepływu ciepła od temperatury dla mieszanin związków: a) 2FH6+4FH6; b) 4HF6+7HF6; c) 2HF6+7HF6; d) 4FH6+7FH6; e) 5HF6+7HF6; f) 5HH6+7HH6. ....	124
Rys. 107. Zależności ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu od temperatury dla mieszanin związków: a) 2FH6+4FH6; b) 4HF6+7HF6; c) 2HF6+7HF6; d) 4FH6+7FH6; e) 5HF6+7HF6; f) 5HH6+7HH6. ....	125
Rys. 108. Zależności molowej entalpii mieszania przemiany $SmC_A^*-SmC^*$ ( $\Delta H_{p.f.}$ ) od ułamka molowego (x) w mieszaninach związków: a) 2FH6+4FH6; b) 4HF6+7HF6; c) 2HF6+7HF6; d) 4FH6+7FH6; e) 5HF6+7HF6; f) 5HH6+7HH6. Czarnymi punktami zaznaczono wartości teoretyczne, zaś czerwonymi – wartości eksperymentalne. ....	126
Rys. 109. Zależności molowego ciepła właściwego mieszania pod stałym ciśnieniem w temperaturze 5°C poniżej przemiany $SmC_A^*-SmC^*$ ( $\Delta C_p$ ) od ułamka molowego (x) w mieszaninach związków: a) 2FH6+4FH6; b) 4HF6+7HF6; c) 2HF6+7HF6; d) 4FH6+7FH6; e) 5HF6+7HF6; f) 5HH6+7HH6. Czarnymi punktami zaznaczono wartości teoretyczne, zaś czerwonymi – wartości eksperymentalne. ....	126
Rys. 110. Zależności: a) nadmiarowej entalpii mieszania ( $\Delta H^E$ ) od ułamka molowego (x) w badanych mieszaninach; b) nadmiarowego molowego ciepła właściwego mieszania pod stałym ciśnieniem w temperaturze 5°C poniżej przemiany $SmC_A^*-SmC^*$ ( $\Delta C_p^E$ ) od ułamka molowego (x) w badanych mieszaninach. ....	127
Rys. 111. Wzór ogólny związku 5HF7; kolorem czerwonym podano numerację atomów węgla i wodoru. ....	128
Rys. 112. Widma $^1H$ NMR związku 5HF7 zarejestrowane w DMSO-d6 w temperaturach 20-70°C. ....	130
Rys. 113. Fragment widm $^1H$ NMR związku 5HF7 zarejestrowanych w DMSO-d6 w temperaturach 20-70°C zawierający sygnały pochodzące od protonu nr: a) 6 <sub>2</sub> ; b) 7 <sub>2</sub> . ....	131
Rys. 114. Widma $^{13}C$ NMR związku 5HF7 zarejestrowane w DMSO-d6 w temperaturach 20-70°C w zakresie 10-80 ppm. ....	131
Rys. 115. Widma $^{13}C$ NMR związku 5HF7 zarejestrowane w DMSO-d6 w temperaturach 20-70°C w zakresie 100-170 ppm. ....	132
Rys. 116. Widma $^1H$ NMR związku 3HF7 zarejestrowane w DMSO-d6 w temperaturach 20 i 60°C. ....	133
Rys. 117. Widma $^1H$ NMR związku 7HF7 zarejestrowane w DMSO-d6 w temperaturach 20 i 60°C. ....	133
Rys. 118. Widma $^1H$ NMR związków mHF7 zarejestrowane w DMSO-d6 w temperaturze 20°C. ....	134
Rys. 119. Widma $^1H$ NMR związków mHF7 zarejestrowane w DMSO-d6 w temperaturze 60°C. ....	134
Rys. 120. Widma $^{13}C$ NMR związku 3HF7 zarejestrowane w DMSO-d6 w temperaturach 20-70°C w zakresie 10-80 ppm. ....	135
Rys. 121. Widma $^{13}C$ NMR związku 3HF7 zarejestrowane w DMSO-d6 w temperaturach 20-70°C w zakresie 100-170 ppm. ....	135

Rys. 122. Widma $^{13}\text{C}$ NMR związku 7HF7 zarejestrowane w DMSO-d <sub>6</sub> w temperaturach 20-70°C w zakresie 10-80 ppm. ....	136
Rys. 123. Widma $^{13}\text{C}$ NMR związku 7HF7 zarejestrowane w DMSO-d <sub>6</sub> w temperaturach 20-70°C w zakresie 100-170 ppm. ....	136
Rys. 124. Widma $^{13}\text{C}$ NMR związków mHF7 zarejestrowane w DMSO-d <sub>6</sub> w temperaturze 20°C w zakresie 10-80 ppm. ....	137
Rys. 125. Widma $^{13}\text{C}$ NMR związków mHF7 zarejestrowane w DMSO-d <sub>6</sub> w temperaturze 20°C w zakresie 100-170 ppm. ....	137
Rys. 126. Widma $^{13}\text{C}$ NMR związków mHF7 zarejestrowane w DMSO-d <sub>6</sub> w temperaturze 60°C w zakresie 100-170 ppm. ....	138
Rys. 127. Widma $^{13}\text{C}$ NMR związków mHF7 zarejestrowane w DMSO-d <sub>6</sub> w temperaturze 60°C w zakresie 10-80 ppm. ....	138
Rys. 128. Wybrane widma $^2\text{H}$ NMR związku BIFD4 (w mieszaninie ze związkiem 7HF8) w fazie: a) SmA; b) SmC <sup>*</sup> ; c) SmC <sub>A</sub> <sup>*</sup> .....	139
Rys. 129. Zależność rozszczepienia kwadrupolowego ( $\Delta\nu_q$ ) w funkcji temperatury (T) dla związku BIFD4 (w mieszaninie ze związkiem 7HF8) przy wartości pola magnetycznego równego 9,4 T (czarne punkty) bądź 4,7 T (czerwone punkty). ....	140
Rys. 130. Zależność parametru porządku ( $S_{zz}$ ) w funkcji temperatury (T) dla fragmentu cząsteczki związku 7HF8 zawierającego sztywny rdzeń przy wartości parametru dwuosiowości ( $\Delta_{\text{biax}}$ ) równego 0,045. ....	140
Rys. 131. Zależność kąta pochylenia direktora ( $\theta$ ) w funkcji temperatury (T) dla związku 7HF8: obliczona na podstawie widm $^2\text{H}$ NMR (czerwone punkty) oraz zmierzona za pomocą metody optycznej (czarne punkty). .	141
Rys. 132. Kierunek przesuwania sygnałów na widmach $^1\text{H}$ NMR dla związków: a) 3HF7; b) 5HF7; c) 7HF7. (→) oznacza przesuwanie sygnałów w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem T, (←) oznacza przesuwanie sygnałów w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem T. ....	142
Rys. 133. Kierunek przesuwania sygnałów na widmach $^{13}\text{C}$ NMR dla związków: a) 3HF7; b) 5HF7; c) 7HF7. (→) oznacza przesuwanie sygnałów w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem T, (←) oznacza przesuwanie sygnałów w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych wraz ze wzrostem T. ....	142
Rys. 134. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie SmC <sub>A</sub> <sup>*</sup> ; b) $1/p=f(T)$ w fazie SmC <sub>A</sub> <sup>*</sup> ; c) $1/p=f(m)$ w T=47°C; d) $\text{tg}\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mHH4. ....	172
Rys. 135. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie SmC <sub>A</sub> <sup>*</sup> i SmC <sup>*</sup> ; b) $1/p=f(T)$ w fazie SmC <sub>A</sub> <sup>*</sup> ; c) $1/p=f(m)$ w T=32°C (czarne punkty) i T=92°C (czerwone punkty); d) $\text{tg}\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mHF4. ....	172
Rys. 136. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie SmC <sub>A</sub> <sup>*</sup> ; b) $1/p=f(T)$ w fazie SmC <sub>A</sub> <sup>*</sup> ; c) $1/p=f(m)$ w T=41°C (czarne punkty) i T=80°C (czerwone punkty); d) $\text{tg}\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mHH5. ....	173
Rys. 137. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie SmC <sub>A</sub> <sup>*</sup> i SmC <sup>*</sup> ; b) $1/p=f(T)$ w fazie SmC <sub>A</sub> <sup>*</sup> ; c) $1/p=f(m)$ w T=44°C (czarne punkty) i T=71°C (czerwone punkty); d) $\text{tg}\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mHF5. ....	173
Rys. 138. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie SmC <sub>A</sub> <sup>*</sup> i SmC <sup>*</sup> ; b) $1/p=f(T)$ w fazie SmC <sub>A</sub> <sup>*</sup> ; c) $1/p=f(m)$ w T=65°C; d) $\text{tg}\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mHH6. ....	174

Rys. 139. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ ; b) $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ ; c) $1/p=f(m)$ w $T=59^\circ C$ ; d) $tg\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mFH6. ....	174
Rys. 140. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ ; b) $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ ; c) $1/p=f(m)$ w $T=53^\circ C$ ; d) $tg\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mHF6. ....	175
Rys. 141. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ ; b) $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ ; c) $1/p=f(m)$ w $T=62^\circ C$ ; d) $tg\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mFF6. ....	175
Rys. 142. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ ; b) $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ ; c) $1/p=f(m)$ w $T=41^\circ C$ ; d) $tg\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mHH7. ....	176
Rys. 143. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ ; b) $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ ; c) $1/p=f(m)$ w $T=41^\circ C$ (czarne punkty) i $T=83^\circ C$ (czerwone punkty); d) $tg\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mHF7. ....	176
Rys. 144. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ ; b) $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ ; c) $1/p=f(m)$ w $T=62^\circ C$ ; d) $tg\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mHH8. ....	177
Rys. 145. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ ; b) $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ ; c) $1/p=f(m)$ w $T=32^\circ C$ (czarne punkty) i $T=83^\circ C$ (czerwone punkty); d) $tg\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mHF8. ....	177
Rys. 146. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ ; b) $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ ; c) $1/p=f(m)$ w $T=65^\circ C$ ; d) $tg\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mHH9. ....	178
Rys. 147. Zależność: a) $p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ i $SmC^*$ ; b) $1/p=f(T)$ w fazie $SmC_A^*$ ; c) $1/p=f(m)$ w $T=38^\circ C$ (czarne punkty) i $T=71^\circ C$ (czerwone punkty); d) $tg\alpha=f(m)$ dla związków szeregu mHF9. ....	178

## VII-3. Spis tabel

Tab. 1. Zależność między parametrami mikroskopowymi i makroskopowymi w fazie $\text{SmC}^*$ .....	39
Tab. 2. Przykłady związków ciekłokrystalicznych, dla których występuje zjawisko inwersji skrętności helisy...41	
Tab. 3. Zestawienie typów skrętności helisy w fazie $\text{SmC}_A^*$ dla związków szeregów $\text{mX}_1\text{X}_2\text{r}$ ; czerwonym kolorem zaznaczono związki wybrane do dalszych badań. ....	71
Tab. 4. Wartości minimum energii potencjalnej dla określonego kąta dwuściennego otrzymane w wyniku przeprowadzonej analizy konformacyjnej związku 6HF6. ....	77
Tab. 5. Interpretacja widma IR związku 5HF7. ....	84
Tab. 6. Zestawienie mieszanin związków szeregów mHH5 i mHFr. ....	104
Tab. 7. Wartości temperatur inwersji dla związku 3HH5 uzyskane na podstawie badań układów 3HH5+5HH5 oraz 3HH5+7HH5.....	107
Tab. 8. Wartości temperatur inwersji dla związków 3HFr uzyskane na podstawie badań układów 3HFr+5HFr ( $r=7,8,9$ ). ....	111
Tab. 9. Wartości temperatur inwersji dla związków 3HFr uzyskane na podstawie badań układów 3HFr+7HFr ( $r=7,8$ ). ....	114
Tab. 10. Wartości temperatur inwersji dla związku 3HH4 uzyskane na podstawie badań układu 3HH4+3HF4. ....	119
Tab. 11. Zestawienie mieszanin do badań kalorymetrycznych. (+) oznacza strukturę prawoskrętną, (-) oznacza strukturę lewoskrętną, (i) oznacza zjawisko inwersji skrętności helisy w fazie $\text{SmC}_A^*$ . ....	123
Tab. 12. Analiza widma $^1\text{H}$ NMR związku 5HF7. ....	129
Tab. 13. Analiza widma $^{13}\text{C}$ NMR związku 5HF7. ....	129
Tab. 14. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHH4 [188].....	169
Tab. 15. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHF4 [117,188]. ....	169
Tab. 16. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHH5 [188].....	169
Tab. 17. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHF5 [117,188]. ....	169
Tab. 18. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHH6 [112-115]. ....	170
Tab. 19. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mFH6 [112-115].....	170
Tab. 20. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHF6 [112-115].....	170
Tab. 21. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mFF6 [112-115].....	170
Tab. 22. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHH7 [188].....	171
Tab. 23. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHF7 [117,188]. ....	171
Tab. 24. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHH8 [188].....	171
Tab. 25. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHF8 [117,188]. ....	171
Tab. 26. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHH9 [188].....	171
Tab. 27. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHF9 [117,188]. ....	171

## VII-4. Osiągnięcia naukowe

Publikacje naukowe:

---

1. M. Tykarska, M. Czerwiński, A. Drzewicz, Effect of molecular structure and temperature on the helical pitch and handedness in Antiferroelectric liquid crystalline phase, *Journal of Molecular Liquids*, **2019**, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.148.
2. A. Drzewicz, A. Bombalska, M. Tykarska, Impact of molecular structure of smectogenic chiral esters (3FmX<sub>1</sub>X<sub>2</sub>r) on vibrational dynamics as seen by IR and Raman spectroscopy, *Liquid Crystals*, **2018**, 46(5):754-771.
3. M. Tykarska, A. Drzewicz, M. Szala, M. Żurowska, NMR spectra of chiral smectic liquid crystals differing in helical parameters, *Liquid Crystals*, **2018**, 49(9):1385-1395.
4. K. Kurp, M. Tykarska, A. Drzewicz, V. Lapanik, G. Sasnouski, Effect of ferroelectric liquid crystalline quaterphenyl structure and handedness on helical pitch length in bicomponent mixtures, *Liquid Crystals*, **2017**, 44(4):618-627.
5. A. Drzewicz, M. Tykarska, M. Żurowska, Wpływ długości łącznika alkilowego oraz podstawienia atomami fluoru na charakter widm w podczerwieni chiralnych estrów ciekłokrystalicznych, *Biuletyn WAT*, **2017**, LXVI(3):63-74.
6. A. Drzewicz, M. Tykarska, M. Szala, M. Żurowska, Wpływ struktury molekularnej na strukturę helikoidalną i na charakter widm NMR chiralnych estrów ciekłokrystalicznych, *Biuletyn WAT*, **2017**, LXVI(2):25-35.

Wystąpienia ustne na konferencjach:

---

1. A. Drzewicz, *Wpływ budowy związków na skrętność struktury ciekłokrystalicznej fazy smektycznej SmC<sub>A</sub>\**, Seminarium IFJ PAN, Kraków, 19.03.2019.
2. A. Drzewicz, M. Tykarska, A. Bombalska, M. Żurowska, *Vibrational spectra of chiral smectic liquid crystals differing in the molecular and helicoidal structure*, XXII Conference on Liquid Crystals: Chemistry, Physics and Applications CLC'2018, Jastrzębia Góra, 17-21.09.2018.
3. M. Tykarska, A. Drzewicz, M. Czerwiński, *Twist sense inversion of helical structure in liquid crystals by spectroscopy methods*, XIV<sup>th</sup> International Conference on Molecular Spectroscopy: From Molecules to Functional Materials, Białka Tatrzańska, 03-07.09.2017.



4. A. Drzewicz, M. Tykarska, M. Czerwiński, M. Żurowska, *Wpływ struktury związków na położenie pasm absorpcji grup karbonylowych na widmach IR*, Seminarium Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego PTC, Warszawa, 25.05.2017.
5. A. Drzewicz, P. Zieja, M. Tykarska, K. Strójwąs, *Temperature dependence of helical pitch in liquid crystalline mixtures of compounds differing in the length of chiral chain*, COST IC1208 Joint 9th Management Committee Meeting (MCM9) and Meetings of Working Groups WG1-WG4, Luksemburg, 16-17.03.2017.
6. A. Drzewicz, M. Tykarska, M. Czerwiński, M. Żurowska, *Wpływ długości łącznika alkilowego oraz podstawienia atomami fluoru na charakter widm IR dla chiralnych estrów ciekłokrystalicznych*, IV Konferencja Młodych Naukowców Wiedza i Innowacje wiWAT 2016, Warszawa, 06-08.12.2016.
7. A. Drzewicz, M. Tykarska, *DSC, IR spectrophotometry and helical pitch measurements of bicomponent mixtures composed of three antiferroelectric liquid crystals*, COST Action IC1208 „Integrating devices and materials: A challenge for new instrumentation in ICT”, Warszawa, 8-9.09.2016.

Wystąpienia posterowe na konferencjach:

---

1. A. Drzewicz, M. Tykarska, V. Domenici, M. Cifelli, *The conformational changes of molecules in the  $SmC_A^*$  phase by  $^2H$  NMR*, 15<sup>th</sup> European Conference on Liquid Crystals ECLC, Wrocław, 30.06-05.07.2019.
2. A. Drzewicz, M. Tykarska, M. Szala, M. Żurowska, *NMR analysis of chiral center of antiferroelectric liquid crystals*, XIV<sup>th</sup> International Conference on Molecular Spectroscopy: From Molecules to Functional Materials, Białka Tatrzańska, 03-07.09.2017.
3. A. Drzewicz, M. Tykarska, *Bicomponent systems with helical twist sense inversion tested by DSC and IR spectrophotometry*, XXI Conference on Liquid Crystals “Chemistry, Physics and Applications CLC’16”, Krynica Zdrój, 18-23.09.2016.

#### Stypendia, nagrody, wyróżnienia:

---

1. I miejsce za najlepsze wystąpienie ustne na międzynarodowej konferencji XXII Conference on Liquid Crystals – Chemistry, Physics and Applications CLC'2018.
2. Nagroda Rektora za organizację międzynarodowej konferencji XXI Conference on Liquid Crystals – Chemistry, Physics and Applications CLC'16.
3. I miejsce w kategorii doktorantów na IV Konferencji Młodych Naukowców „Wiedza i Innowacje” wiWAT 2016.
4. Laureat Stypendium Dla Najlepszych Doktorantów Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w latach 2015-2016, 2016-2017, 2017-2018 i 2018-2019.
5. Nagroda Stowarzyszenia Przyjaciół Wojskowej Akademii Technicznej dla najlepszego absolwenta studiów cywilnych II stopnia Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej.
6. Uzyskanie stopnia magistra na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej na kierunku Chemia z oceną bardzo dobry z wyróżnieniem.

#### Staże naukowe:

---

1. Staż w Soft Matter Spectroscopy Laboratory, Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Pisa, Włochy (10-12.2018).
2. Staż w Liquid Crystals and Photonics Group, Electronics and Information Systems Department, Ghent University, Belgia (04.2017).

#### Prace badawcze:

---

1. Kierownik projektu RMN nr 08-687 „Skrętność helisy ciekłokrystalicznych mieszanin smektycznych” (2016-2018).
2. Wykonawca projektu PBS nr 23-651 „Nowe materiały ciekłokrystaliczne dla efektów elektrooptycznych o krótkich czasach przełączania” (2016-2018).
3. Wykonawca projektu PUM 09-429 ZEDELEF PtyLtd „Opracowanie oraz dostarczenie materiałów ciekłokrystalicznych” (2016-2017).

## VIII. Bibliografia

- [1] B. Maune, M. Lončar, J. Witzens, M. Hochberg, T. Baehr-Jones, D. Psaltis, A. Scherer, *Applied Physics Letters*, **2004**, 85(3):360-362
- [2] Z. Witkiewicz, J. Kałużna-Czaplińska, *Podstawy chromatografii i technik elektromigracyjnych*, PWN, Warszawa, **2017**
- [3] Y. Han, K. Pacheco, CWM. Bastiaansen, DJ. Broer, RP. Sijbesma, *Journal of American Chemical Society*, **2010**, 132:2961-2967
- [4] W. Pisula, X. Feng, K. Mullen, *Advanced Materials*, **2010**, 22(33):3634-3649
- [5] M. Tasinkevych, D. Andrienko, *Condensed Matter Physics*, **2010**, 13(3):33603/1-20
- [6] JPF. Lagerwall, G. Scalia, *Current Applied Physics*, **2012**, 12(6):1387-1412
- [7] D. Demus, J. Goodby, GW. Gray, HW. Spiess, V. Vill, *Physical Properties of Liquid Crystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1999**
- [8] D. Dunmur, T. Sluckin, *Soap, Science and Flat-screen TVs: A History of Liquid Crystals*, OUP Oxford, **2010**
- [9] F. Reinitzer, *Monatshefte fur Chemie*, **1888**, 9:421-441
- [10] O. Lehmann, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, **1889**, 4:462-472
- [11] D. Vorländer, A. Apel, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1929**, 62,,:831-2835
- [12] W. Maier, A. Saupe, *Zeitschrift fur Naturforschung*, **1958**, 13a:564-566
- [13] H. Kelker, B. Scheurle, *Angewandte Chemie International*, **1969**, 8:884-885
- [14] GW. Gray, KJ. Harrison, JA. Nash, *Electronics Letters*, **1973**, 9:130-131
- [15] NA. Clark, ST. Lagerwall, *Applied Physics Letters*, **1980**, 36:899-901
- [16] ADL. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Japanese Journal of Applied Physics*, **1988**, 27:L729-L732
- [17] PG. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1993**
- [18] D. Demus, J. Goodby, GW. Gray, HW. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley – VCH, Weinheim, **1998**
- [19] A. Adamczyk, *Niezwykły stan materii- Ciekłe kryształy*, WP, Warszawa, **1981**
- [20] H. Nadasi, W. Weissflog, A. Eremin, G. Pelzl, S. Diele, B. Das, S. Grande, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12:1316-1324
- [21] J. Matraszek, J. Mieczkowski, J. Szydłowska, E. Górecka, *Liquid Crystals*, **2000**, 27(3):429-436
- [22] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect Formation of Micelles and Biological Membranes*, John Wiley and Sons, Ltd, New York, **1980**
- [23] A. Adamczyk, *Proceedings of SPIE*, **1993**, 1845:2-15
- [24] PJ. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals – Chemistry and Physics*, Taylor & Francis Ltd, London, **1997**
- [25] GZZ. Vertogen, WH. De Jeu, *Termtropic liquid crystals. Fundamentals*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New6York, London, Paris, Tokyo, **1987**
- [26] G. Friedel, *Annales de Physique (Fr.)*, **1922**, 18:272-273
- [27] V. Tsvetkov, *Acta Physicochimica (USSR)*, **1942**, 16:132-133
- [28] PG. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, University Press, Oxford, **1974**
- [29] H. Sackmann, D. Demus, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1966**, 2:81-102
- [30] D. Dunmur, *Liquid Crystals Today*, **2013**, 22(4):82–86
- [31] WL. McMillan, *Physical Review A*, **1971**, 4:1238-1246
- [32] GW. Gray, JE. Lydon, *Nature*, **1974**, 252:221-222
- [33] JE. Lydon, CJ. Coakley, *Journal de Physique Colloques*, **1975**, 36:C1-C45
- [34] PE. Cladis, RK. Bogardus, D. Aadsen, *Physical Review A*, **1978**, 18:2292-2306
- [35] RS. Cahn, CK. Ingold, V. Prelog, *Experimenta*, **1956**, 12(2):81-94

- [36] D. Demus, *Types and classification of liquid crystals: Liquid Crystals Applications and Uses*, Utopia Press, Singapore, **1990**
- [37] W. Helfrich, CS. Oh, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1971**, 14:289-292
- [38] RB. Meyer, *5<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference*, Sztokholm, **1974**
- [39] RB. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *Journal de Physique Lettres*, **1975**, 36:69-71
- [40] T. Inukai, K. Furukawa, K. Terashima, S. Saito, M. Isogai, T. Kitamura, A. Mukoh, *Abstract Book of Japan Domestic Liquid Crystal Meeting*, 172, Kanazawa, **1985**
- [41] AM. Levelut, C. Germain, P. Keller, L. Liebert, J. Billard, *Journal de Physique*, **1983**, 44:623-629
- [42] JW. Goodby, E. Chin, *Liquid Crystals*, **1988**, 3:1245-1254
- [43] K. Furakawa, K. Terashima, M. Ichihashi, S. Saitoh, K. Miyazawa, T. Inukai, *Ferroelectrics*, **1988**, 85:451-459
- [44] H. Takeoze, ADL. Chandani, E. Górecka, Y. Ouchi, A. Fukuda, *Abstract Book of Second International Conference Ferroelectric Liquid Crystal*, P108, **1989**
- [45] N. Hiji, ADL. Chandani, S. Nishiyama, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Ferroelectrics*, **1988**, 85:99-109
- [46] ADL. Chandani, E. Górecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Japanese Journal of Applied Physics*, **1989**, 28:L2248-L2250
- [47] Y. Galerne, L. Liebert, *Abstract Book of Second International Conference Ferroelectric Liquid Crystal*, O27, **1989**
- [48] JW. Goodby, JS. Patel, E. Chin, *Journal of Materials Chemistry*, **1992**, 2:197-207
- [49] H. Takezoe, Y. Takanishi, *Smectic Liquid Crystals: Antiferroelectric and Ferrielectric Phases, w: Chirality in Liquid Crystals. Partially Ordered Systems*, Springer, New York, **2001**
- [50] H. Takezoe, E. Górecka, M. Cepic, *Reviews of Modern Physics*, **2010**, 82:897-937
- [51] M. Tykarska, *Faza antyferroelektryczna indukowana i rozszerzona*, WAT, **2010**
- [52] T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takeoze, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki, I. Kawamura, *Physical Review B*, **1993**, 48:13439-13450
- [53] JPF. Lagerwall, F. Giesselmann, *ChemPhysChem*, **2006**, 7:20-45
- [54] M. Čepič, E. Górecka, D. Pocięcha, B. Žekš, H. Nguyen, *Journal of Chemical Physics*, **2002**, 117:1817-1826
- [55] G. Friedel, *Zeitschrift fur Kristallographie*, **1931**, 79:1-80
- [56] G. Friedel, E. Friedel, *Journal de Physique et Le Radium*, **1931**, 2:133-138
- [57] D. Demus, L. Richter, *Textures of liquid crystals*, VEB Verlag, Leipzig, **1980**
- [58] F. Ratajczyk, *Dwójłomność i polaryzacja optyczna*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, **2000**
- [59] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH Weinheim, **2003**
- [60] A. Dahlgren, M. Buivydas, F. Gouda, L. Komitov, M. Matuszczyk, ST. Lagerwall, *Liquid Crystals*, **1998**, 25(5):553-560
- [61] M. Tykarska, Z. Stolarz, J. Dziaduszek, *Ferroelectrics*, **2004**, 311:51-57
- [62] U. Singh, HF. Gleeson, JW. Goodby, M. Hird, *Ferroelectrics*, **2002**, 277:153-167
- [63] M. Krueger, F. Giesselmann, *Journal of Applied Physics*, **2007**, 101:094102/1-8
- [64] W. Kuczyński, *Physical Review E*, **2010**, 81:021708/1-6
- [65] M. Brunet, N. Isaert, *Ferroelectrics*, **1988**, 84:25-52
- [66] J. Kędzierski, P. Perkowski, Z. Raszewski, J. Rutkowska, W. Piecek, L. Lipińska, *Proceedings of SPIE*, **1998**, 3318:142-147
- [67] M. Brunet, *Journal de Physique*, **1975**, 36:321-324
- [68] I. Mušević, M. Škarabot, G. Heppke, HT. Nguyen, *Liquid Crystals*, **2002**, 29:1565-1568
- [69] V. Laux, *Liquid Crystals*, **1999**, 26:361-373
- [70] NM. Shtykov, JK. Vij, RA. Lewis, M. Hird, JW. Goodby, *Liquid Crystals*, **2001**, 28:1699-1704
- [71] SA. Różański, *Physica Status Solidi*, **1983**, 79:309-312

- [72] I. Mušević, R. Blinc, B. Žekš, *The Physics of Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, World Scientific Publishing Co., Hong Kong, Singapore, New Jersey, London, **2000**
- [73] JW. Goodby, I. Nishiyama, AJ. Slaney, CJ. Booth, KJ. Toyne, *Liquid Crystals*, **1993**, 14:37-66
- [74] J. Li, H. Takezoe, A. Fukuda, *Japanese Journal of Applied Physics*, **1991**, 30:532-536
- [75] Ph. Marino-Lagarde, R. Duke, G. Durand, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1981**, 75:249-286
- [76] H. Takezoe, K. Kondo, A. Fukuda, E. Kuze, *Japanese Journal of Applied Physics*, **1982**, 21:L627-L629
- [77] B. Žekš, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1984**, 114:259-270
- [78] M. Nakagawa, *Liquid Crystals*, **1988**, 3:573-582
- [79] M. Yamashita, H. Kimura, *Journal of the Physical Society of Japan*, **1982**, 51:2419-2423
- [80] MA. Osipov, SA. Pikin, *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, **1982**, 82:774-776
- [81] R. Blinc, B. Žekš, I. Mušević, L. Levstik, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1984**, 114:189-206
- [82] VP. Panov, SS. Seomun, NM. Shtykov, JK. Vij, HT. Nguyen, *Ferroelectrics*, **2002**, 278:47-55
- [83] H. Takezoe, J. Lee, Y. Ouchi, A. Fukuda, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1991**, 202:85-90
- [84] M. Tykarska, K. Skrzypek, E. Ścibior, A. Samsel, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2006**, 449:71-77
- [85] J. Hemine, C. Legrand, N. Isaert, A. El Kaaouachi, HT. Nguyen, *Physica B*, **2007**, 390:34-39
- [86] K. Kurp, M. Tykarska, A. Drzewicz, V. Lapanik, G. Sasnouski, *Liquid Crystals*, **2017**, 44(4):618-627
- [87] M. Tykarska, M. Czerwiński, A. Drzewicz, *Journal of Molecular Liquids*, **2019**, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.148
- [88] GW. Gray, DG. McDonnell, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Letters*, **1977**, 34:211-217
- [89] RS. Cahn, CK. Ingold, V. Prelog, *Angewandte Chemie*, **1966**, 78:413-447
- [90] JW. Goodby, *Science*, **1986**, 231:350-355
- [91] G. Hepke, F. Oestreicher, *Zeitschrift für Naturforschung*, **1977**, 32a:899-901
- [92] W. Kuczyński, ST. Lagerwall, M. Matuszczyk, K. Skarp, B. Stebler, J. Wahl, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1987**, 146:173-187
- [93] M. Glogarová, V. Novotná, M. Kašpar, V. Hamplová, *Opto-Electronics Review*, **2002**, 10:47-52
- [94] JPF. Lagerwall, F. Giesselmann, M. Osipov, *Liquid Crystals*, **2006**, 33(6):625-633
- [95] SS. Seomun, T. Gouda, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Liquid Crystals*, **1999**, 26:151-161
- [96] V. Laux, N. Isaert, G. Joly, HT. Nguyen, *Liquid Crystals*, **1999**, 26(3):361-373
- [97] E. Dzik, J. Mieczkowski, E. Górecka, D. Pocięcha, *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 12, 1255-1262
- [98] B. Cieplak, A. Kocot, K. Merkel, R. Wrzalik, R. Praniuk, *Ferroelectrics*, **2004**, 311:83-95
- [99] M. Kašpar, E. Górecka, H. Sverenyák, V. Hamplová, M. Glogarová, SA. Pakhomov, *Liquid Crystals*, **1995**, 19(5):589-594
- [100] G. Barbero, W. Zheng, B. Zappone, *Journal of Molecular Liquids*, **2018**, 267:242-248
- [101] X. Zhang, W. Huang, Z. Bian, G. Yang, X. Wu, X. Zhao, G. Ma, H. Zhang, H. Yang, *Liquid Crystals*, **2009**, 36(5):531-540
- [102] AJ. Slaney, I. Nishiyama, P. Styring, JW. Goodby, *Journal of Materials Chemistry*, **1992**, 2:805-810
- [103] MJ. Watson, MK. Horsburgh, JW. Goodby, K. Takatoh, AJ. Slaney, JS. Patel, P. Styring, *Journal of Materials Chemistry*, **1998**, 8:1963-1969
- [104] AV. Emelyanenko, MA. Osipov, DS. Dunmur, *Physical Review E*, **2000**, 62(2):2340-2352
- [105] M. Tykarska, M. Czerwiński, J. Miszkurka, *Liquid Crystals*, **2010**, 37(4):487-495
- [106] J. Gąsowska, R. Dąbrowski, W. Drzewiński, M. Filipowicz, J. Przedmojski, K. Kenig, *Ferroelectrics*, **2004**, 309:83-93
- [107] M. Tykarska, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2006**, 449:79-86
- [108] J. Gąsowska, W. Drzewiński, R. Dąbrowski, J. Przedmojski, K. Czupryński, K. Kenig, M. Tykarska, *Proceedings of SPIE*, **2002**, 4759:39-45

- [109] R. Dąbrowski, W. Drzewiński, J. Dziaduszek, J. Gąsowska, P.A. Henderson, P. Kula, JM. Otón, N. Bennis, *Opto-Electronics Review*, **2007**, 15:32–36
- [110] J. Gąsowska, J. Dziaduszek, W. Drzewiński, M. Filipowicz, R. Dąbrowski, J. Przedmojski, K. Kenig, *Proceedings of SPIE*, **2004**, 5565:72-78
- [111] M. Tykarska, M. Czerwiński, M. Żurowska, *Liquid Crystals*, **2011**, 38(5): 561–566
- [112] M. Żurowska, R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, K. Czupryński, K. Skrzypek, M. Filipowicz, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2008**, 495:145-157
- [113] M. Żurowska, R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, K. Czupryński, K. Skrzypek, M. Filipowicz, N. Bennis, JM. Otón, *Opto-Electronics Review*, **2008**, 16(3):251-256
- [114] R. Dąbrowski, P. Kula, Z. Raszewski, W. Piecek, JM. Otón, A. Spadło, *Ferroelectrics*, **2010**, 395:116-132
- [115] M. Żurowska, R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, K. Skrzypek, M. Filipowicz, W. Rejmer, K. Czupryński, N. Bennis, JM. Otón, *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21(7):2144–2153
- [116] M. Czerwiński, *Antyferroelektryczne mieszaniny ciekłokrystaliczne o długim skoku helisy*, praca doktorska, WAT, **2013**
- [117] K. Milewska, W. Drzewiński, M. Czerwiński, R. Dąbrowski, W. Piecek, *Materials Chemistry and Physics*, **2016**, 171:33-38
- [118] VD. Neff, LW. Gulrich, GH. Brown, *Liquid Crystals*, Gordon Brown, New York, **1967**
- [119] W. Maier, AZ. Saupe, *Zeitschrift fur Naturforschung*, **1961**, 16a:816–816
- [120] MP. Fontana, B. Rosi, N. Kirov, I. Dozov, *Physical Review A*, **1986**, 33:4132–4142
- [121] JA. Janik, M. Godlewska, T. Grochulski, A. Kocot, E. Sciesinska, J. Sciesinski, W. Witko, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1983**, 98:67–81
- [122] A. Kocot, R. Wrzalik, JK. Vij, *Liquid Crystals*, **1996**, 21:147–151
- [123] KH. Kim, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *Physical Review E*, **1995**, 51:2166–2175
- [124] AA. Sigarev, JK. Vij, AW. Hall, S. Cowling, JW. Goodby, *Ferroelectrics*, **2006**, 343:167–175
- [125] N. Hayashi, A. Kocot, MJ. Linehan, A. Fukuda, JK. Vij, G. Heppke, J. Naciri, S. Kawada, S. Kondoh, *Physical Review E*, **2006**, 74:051706/1-11
- [126] K. Merkel, M. Nagaraj, A. Kocot, A. Kohlmeier, GH. Mehl, JK. Vij, *Journal of Chemical Physics*, **2012**, 136:094513–094522
- [127] A. Fukuda, JK. Vij, R. Korlacki, A. Kocot, B. Jin, Y. Takanishi, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2005**, 437:269/[1513]-278/ [1522]
- [128] C. Wan, J. Kuo, *Liquid Crystals*, **2001**, 28(4):535–548
- [129] M. Thomas, H. Richardson, *Vibrational Spectroscopy*, **2000**, 24:137–146
- [130] T. Bezrodna, V. Nesprava, S. Tomylo, *Journal of Applied Spectroscopy*, **2013**, 80(2):232–239
- [131] F. Pi, H. Shinzawa, M. Czarnecki M, *Journal of Molecular Structure*, **2010**, 974:40–45
- [132] J. Cheng, Y. Cheng, W. Ruan, W. Xu, B. Zhao, G. Zhang, *Journal of Chemical Physics*, **2005**, 122:214913/1-8
- [133] M. Sorai, K. Saito, *Chemical Record*, **2003**, 3:29–39
- [134] R. Wrzalik, K. Merkel, A. Kocot, B. Cieplak, *Journal of Chemical Physics*, **2002**, 117:4889-4895
- [135] N. Osiecka, M. Czarnecki, Z. Galewski, *Journal of Physical Chemistry*, **2013**, 117(36):10612–10618
- [136] N. Osiecka, Z. Galewski, E. Juszyńska-Gałązka, *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, 224:677–683
- [137] Y. Nagasaki, T. Yoshihara, Y. Ozaki, *Liquid Crystals*, **2001**, 28(3):327–331
- [138] K. Druźbicki, A. Kocot, E. Mikuli, MD. Ossowska-Chruściel, J. Chruściel, *Journal of Physical Chemistry B*, **2012**, 116:11332-11343
- [139] BKP. Scaife, JK. Vij, *Journal of Chemical Physics*, **2005**, 122:174901/1-11
- [140] A. Kocot, JK. Vij, T. Perova, *Advances in Chemical Physics*, **2000**, 113:203-270
- [141] MA. Osipov, A. Fukuda, H. Hakoi, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2003**, 402:473-474

- [142] Z. Zhang, HF. Gleeson, *Liquid Crystals*, **2019**, 46(2):219-223
- [143] A. Kocot, JK. Vij, TS. Perova, K. Merkel, V. Swaminathan, SP. Sreenilayam, N. Yadav, VP. Panov, PJ. Stevenson, A. Panov, D. Rodriguez-Lojo, *Journal of Chemical Physics*, **2017**, 147:094903/1-11
- [144] A. Saupe, G. Englert, *Physical Review Letters*, **1963**, 11:462-464
- [145] JAB. Lohman, C. MacLean, *Chemical Physics*, **1978**, 35:269-274
- [146] RY. Dong, *Nuclear magnetic resonance of liquid crystals*, New York, Springer, **2009**
- [147] EE. Burnell, CA. de Lange, *NMR of ordered liquids*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, **2013**
- [148] M. Cifelli, V. Domenici, CA. Veracini, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2013**, 18:190-200
- [149] A. Sugimura, GR. Luckhurst, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **2016**, 94:37-74
- [150] A. Hoffmann, AG. Vanakaras, A. Kohlmeier, *Soft Matter*, **2015**, 11:850-855
- [151] P. Lesot, P. Berdague, P. Giraudeau, *Chemical Communications*, **2016**, 52:2122-2125
- [152] J. Karjalainen, J. Vaara, M. Straka, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, 17:7158-7171
- [153] L. Calucci, M. Geppi, S. Urban, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2014**, 52:625-639
- [154] DJ. Edwards, JW. Jones, O. Lozman, *Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, 112:14628-14636
- [155] AP. Manning, M. Giese, AS. Terpstra, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2014**, 52:532-539
- [156] G. Pellizer, F. Asaro, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2008**, 46:S80-S85
- [157] JP. Jokisaari, GR. Luckhurst, BA. Timimi, *Liquid Crystals*, **2015**, 42:708-721
- [158] A. Marini, B. Zupancic, V. Domenici, *ChemPhysChem*, **2012**, 13:3958-3965
- [159] M. Rajeswari, TR. Molugu, S. Dhara, *Chemical Physics Letters*, **2012**, 531:80-85
- [160] A. Pizzirusso, ME. Di Pietro, G. De Luca, *ChemPhysChem*, **2014**, 15:1356-1367
- [161] SV. Dvinskikh, H. Zimmermann, A. Maliniak, *Journal of Magnetic Resonance*, **2003**, 163:46-55
- [162] V. Domenici, CA. Veracini, V. Hamplova, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2008**, 495:485
- [163] J. Zhang, V. Domenici, CA. Veracini, *Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, 110:15193-15197
- [164] B. Zalar, A. Gregorovic, M. Simsic, A. Zidaznek, R. Blinc, *Physical Review Letters*, **1998**, 80:4458-61
- [165] D. Catalano, M. Cifelli, V. Domenici, K. Fodor-Csorba, R. Richardson, CA. Veracini, *Chemical Physics Letters*, **2001**, 346:259-66
- [166] V. Domenici, *Liquid Crystals Today*, **2017**, 26:2-10
- [167] A. Gradisek, V. Domenici, T. Apih, *Journal of Physical Chemistry B*, **2016**, 120:4706-4714
- [168] Y. Suzuki, T. Uta, T. Ida, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2010**, 71:389-393
- [169] Z. Serhan, A. Borgogno, I. Billault, A. Ferrarini, P. Lesot, *Chemistry - A European Journal*, **2012**, 18:117-26
- [170] CA. Veracini, *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*, Reidel, Dordrecht, **1985**
- [171] D. Catalano, M. Cifelli, K. Fodor-Csorba, EW. Gacs-Baitz, M. Geppi, A. Jakli, CA. Veracini, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2000**, 351:245-257
- [172] D. Catalano, L. Chiezzi, V. Domenici, M. Geppi, CA. Veracini, *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107:10104-10113
- [173] V. Domenici, A. Marini, CA. Veracini, RY. Dong, J. Zhang, *ChemPhysChem*, **2007**, 8:2575-2587
- [174] M. Schadt, W. Helfrich, *Applied Physics Letters*, **1971**, 18:127-128
- [175] H. Kawamoto, *Proceedings of the IEEE*, **2002**, 90(4):460-500
- [176] MA. Handschy, BF. Spanner, *Information Display*, **2008**, 24:16-20
- [177] E. Lueder, *Liquid crystal displays. Addressing schemes and electro-optical effects*, John Wiley & Sons, LTD, England, **2001**
- [178] DK. Yang, ST. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*, Wiley, Chichester, West Sussex, United Kingdom, **2014**
- [179] R. Dąbrowski, *Ferroelectrics*, **2000**, 243:1-18

- [180] K. D'Have, A. Dahlgren, P. Rudquist, JPF. Lagerwall, G. Andersson, M. Matuszczyk, ST. Lagerwall, R. Dąbrowski, W. Drzewiński, *Ferroelectrics*, **2000**, 244:415-428
- [181] ST. Lagerwall, A. Dahlgren, P. Jagemal, P. Rudquist, K. D'have, H. Pauwels, R. Dąbrowski, W. Drzewiński, *Advanced Functional Materials*, **2001**, 11:87-94
- [182] S. Zhang, B. Wen, SS. Keast, ME. Neubert, PL. Taylor, C. Rosenblatt, *Physical Review Letters*, **2000**, 84:4140-4143
- [183] K. D'Have, P. Rudquist, ST. Lagerwall, H. Pauwels, W. Drzewiński, R. Dąbrowski, *Applied Physics Letters*, **2000**, 76:3528–3530
- [184] N. Bennis, R. Dąbrowski, W. Rejmer, A. Spadło, X. Quintana, JM. Oton, *Opto-Electronics Review*, **2011**, 19:71–75
- [185] MB. Pandey, R. Dąbrowski, R. Dhar, *Advanced Energy Materials*, **2014**, 389-432
- [186] S. Lalik, A. Deptuch, P. Fryń, T. Jaworska-Gołąb, D. Dardas, D. Pocięcha, M. Urbańska, M. Tykarska, M. Marzec, *Liquid Crystals*, **2019**, DOI: 10.1080/02678292.2019.1622044
- [187] A. Deptuch, M. Marzec, T. Jaworska-Gołąb, M. Dziurka, J. Hooper, M. Srebro-Hooper, P. Fryń, J. Fitas, M. Urbańska, M. Tykarska, *Liquid Crystals*, **2019**, DOI: 10.1080/02678292.2019.1614685
- [188] K. Milewska, W. Drzewiński, M. Czerwiński, R. Dąbrowski, *Liquid Crystals*, **2015**, 42(11):1601-1611
- [189] Z. Raszewski, J. Kędzierski, P. Perkowski, W. Piecek, J. Rutkowska, S. Kłosowicz, J. Zieliński, *Ferroelectrics*, **2002**, 276:289-300
- [190] GK. White, ML. Mingos, *International Journal of Thermophysics*, **1997**, 18(5):1269-1327
- [191] M. Tykarska, M. Czerwiński, *Liquid Crystals*, **2016**, 43(4):462-472
- [192] A. Drzewicz, A. Bombalska, M. Tykarska, *Liquid Crystals*, **2018**, 46(5):754-771
- [193] A. Drzewicz, M. Tykarska, M. Żurowska, *Biuletyn WAT*, **2017**, LXVI(3):63-74
- [194] P. Zieja, *Zależność skoku helisy od temperatury w mieszaninach związków ciekłokrystalicznych różniących się długością łańcucha chiralnego*, praca dyplomowa, WAT, **2017**
- [195] *Materiały konferencyjne – uzupełnienie. Szkoła Analizy Termicznej SAT'96*, Zakopane, **1996**
- [196] M. Tykarska, A. Drzewicz, M. Szala, M. Żurowska, *Liquid Crystals*, **2018**, 49(9):1385-1395
- [197] A. Drzewicz, M. Tykarska, M. Szala, M. Żurowska, *Biuletyn WAT*, **2017**, LXVI(2):25-35
- [198] IS. Kondratov, VG. Dolovanyuk, NA. Tolmachova, IG. Gerus, K. Bergander, R. Frohlich, G. Haufe, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2012**, 10:8778–8785
- [199] M. Cifelli, V. Domenici, CA. Veracini, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2005**, 429:167-179
- [200] D. Catalano, L. Chiezzi, V. Domenici, M. Geppi, CA. Veracini, RY. Dong, K. Fodor-Csorba, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2002**, 203:1594-1601



## Dodatek A – temperatury przemian fazowych

Wartości temperatur przemian fazowych badanych związków szeregów  $mX_1X_2r$  zostały przedstawione w Tab. 14-27. W pierwszym wierszu znajduje się wartość temperatury wyznaczona metodą termomikroskopową w cyklu grzania ( $T_{mik}$ ), zaś w drugim wierszu – wartość temperatury zmierzona metodą DSC również w cyklu grzania ( $T_{DSC}$ ). Znak „\*” oznacza, że w związku występuje dana faza ciekłokrystaliczna, a znak „-” oznacza brak fazy.

Tab. 14. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHH4 [188].

mHH4	Kr	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	SmCA*	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	SmC*	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	SmA	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	Izo
3HH4	*	85,6 83,3	*	133,7 132,1	*	135,6 133,6	-		*
5HH4	*	58,1 56,9	*	129,8 127,3	*	137,6 135,5	*	144,3 141,1	*
7HH4	*	56,6 53,9	*	128,5 122,7	*	138,0 131,7	*	146,4 140,1	*

Tab. 15. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHF4 [117,188].

mHF4	Kr	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	SmCA*	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	SmC*	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	SmA	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	Izo
3HF4	*	50,5 48,7	*	104,9 103,0	-		-		*
5HF4	*	- 10,4	*	100,2 98,9	*	110,1 109,2	*	115,4 113,1	*
7HF4	*	45,0 43,6	*	101,0 98,7	*	109,5 109,8	*	118,5 116,5	*

Tab. 16. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHH5 [188].

mHH5	Kr	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	SmCA*	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	SmC*	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	SmA	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	Izo
3HH5	*	86,6 85,1	*	128,7 124,5	-		-		*
5HH5	*	62,0 60,1	*	126,2 122,0	*	133,6 131,4	*	135,4 133,2	*
7HH5	*	60,6 58,2	*	122,1 115,6	*	130,7 125,4	*	136,0 130,0	*

Tab. 17. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHF5 [117,188].

mHF5	Kr	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	SmCA*	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	SmC*	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	SmA	$T_{mik}$ [°C] $T_{DSC}$ [°C]	Izo
3HF5	*	43,1 40,3	*	96,2 94,3	-		-		*
5HF5	*	24,3 21,0	*	95,0 92,9	*	103,3 101,1	-		*
7HF5	*	30,2 28,5	*	91,9 90,4	*	105,2 103,9	*	108,3 107,0	*

Tab. 18. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHH6 [112-115].

mHH6	Kr	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmCA *	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmC*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmA	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	Izo
2HH6	*	70,0 69,0	*	115,7 114,9	*	128,8 127,8	-		*
3HH6	*	80,7 78,9	*	118,0 116,2	-		-		*
4HH6	*	62,7 60,3	*	108,4 109,5	*	130,5 130,0	-		*
5HH6	*	67,3 66,8	*	123,1 121,0	*	125,9 123,3	-		*
6HH6	*	62,0 60,5	*	95,7 94,7	*	126,7 124,8	*	128,2 126,3	*
7HH6	*	60,0 57,8	*	117,8 116,3	*	122,1 120,4	*	124,5 123,0	*

Tab. 19. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mFH6 [112-115].

mFH6	Kr	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmCA *	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmC*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmA	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	Izo
2FH6	*	67,6 69,5	*	101,0 100,1	*	110,8 111,4	-		*
3FH6	*	51,5 51,2	*	99,4 98,9	-		-		*
4FH6	*	75,1 73,1	*	96,9 95,5	*	114,6 113,4	*	115,6 114,5	*
5FH6	*	63,6 68,7	*	108,8 -	*	108,9 106,8	*	111,4 109,6	*
6FH6	*	57,5 57,3	*	81,7 80,1	*	110,4 108,5	*	114,4 112,7	*
7FH6	*	37,4 37,4	*	103,7 103,1	*	106,0 104,3	*	110,7 109,1	*

Tab. 20. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHF6 [112-115].

mHF6	Kr	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmCA *	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmC*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmA	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	Izo
2HF6	*	54,0 52,5	*	91,3 94,8	*	99,1 103,5	-		*
3HF6	*	41,8 39,1	*	87,4 87,8	-		-		*
4HF6	*	56,9 54,9	*	88,2 87,5	*	108,1 107,0	-		*
5HF6	*	28,1 28,1	*	99,0 97,0	*	100,2 -	*	101,0 99,0	*
6HF6	*	44,2 42,2	*	74,9 73,9	*	105,4 103,7	*	105,8 108,5	*
7HF6	*	25,1 25,1	*	96,3 94,7	*	100,9 99,2	*	102,7 100,9	*

Tab. 21. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mFF6 [112-115].

mFF6	Kr	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmCA *	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmC*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmA	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	Izo
2FF6	*	60,0 58,5	*	104,1 101,5	*	115,3 113,3	-		*
3FF6	*	75,6 74,0	*	97,8 97,0	-		-		*
4FF6	*	79,4 81,5	*	87,6 109,3	*	104,0 110,2	-		*
5FF6	*	53,5 53,5	*	109,7 106,7	*	110,2 107,7	*	111,5 109,2	*
6FF6	*	64,5 62,6	*	85,0 84,8	*	112,1 110,5	*	114,0 112,8	*
7FF6	*	50,2 50,2	*	106,3 104,6	*	107,6 105,9	*	110,8 109,1	*

Tab. 22. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHH7 [188].

mHH7	Kr	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmCA*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmC*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmA	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	Izo
3HH7	*	85,0 83,7	*	112,1 109,8	-		-		*
5HH7	*	64,6 63,0	*	113,2 110,0	*	117,6 115,6	-		*
7HH7	*	59,9 58,1	*	111,5 106,1	*	118,2 114,8	*	120,0 116,3	*

Tab. 23. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHF7 [117,188].

mHF7	Kr	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmCA*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmC*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmA	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	Izo
3HF7	*	45,4 43,4	*	84,7 82,5	-		-		*
5HF7	*	35,0 34,1	*	90,3 86,2	*	96,0 91,2	-		*
7HF7	*	34,0 32,8	*	85,8 82,2	*	95,8 92,4	*	97,7 93,7	*

Tab. 24. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHH8 [188].

mHH8	Kr	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmCA*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmC*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmA	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	Izo
3HH8	*	80,1 78,9	*	108,5 106,9	-		-		*
5HH8	*	54,6 52,8	*	112,8 111,5	*	117,1 115,5	*	118,9 117,2	*
7HH8	*	56,7 53,8	*	107,7 106,0	*	111,7 109,4	*	112,6 110,5	*

Tab. 25. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHF8 [117,188].

mHF8	Kr	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmCA*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmC*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmA	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	Izo
3HF8	*	42,8 35,2	*	80,6 78,1	-		-		*
5HF8	*	32,4 29,3	*	89,2 87,2	*	92,5 89,2	-		*
7HF8	*	36,0 34,2	*	87,3 85,1	*	92,2 89,9	*	94,1 91,5	*

Tab. 26. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHH9 [188].

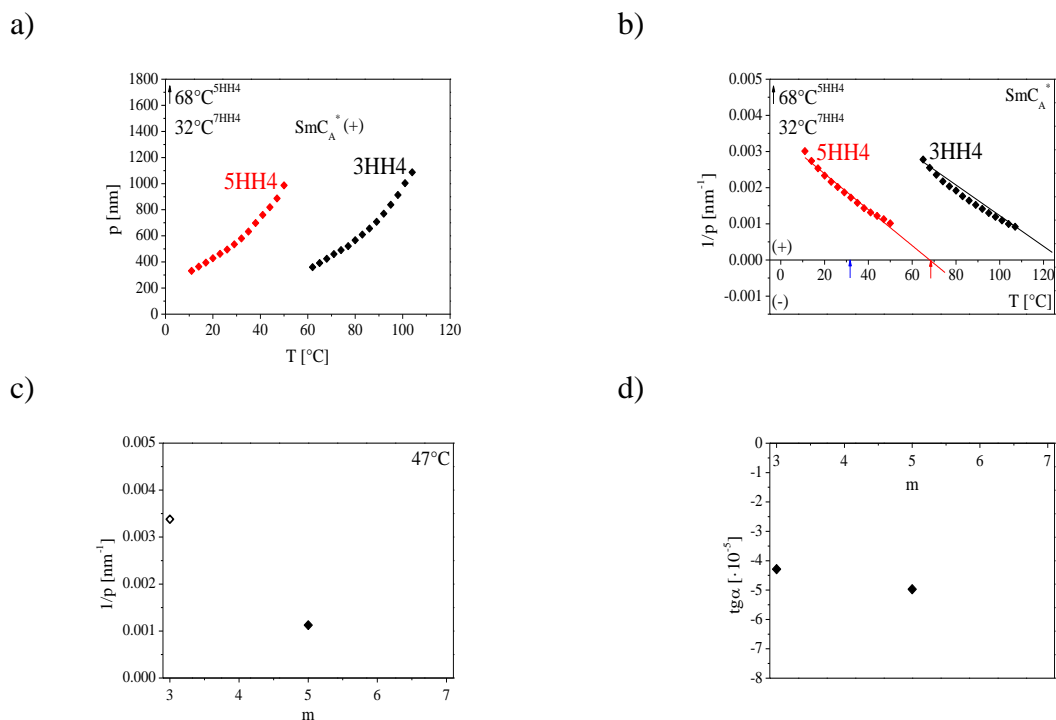
mHH9	Kr	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmCA*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmC*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmA	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	Izo
3HH9	*	82,3 80,6	*	103,0 99,2	-		-		*
5HH9	*	59,1 57,0	*	106,4 103,2	*	109,2 106,5	*	110,7 107,5	*
7HH9	*	58,4 56,0	*	108,3 98,1	*	109,8 105,3	*	111,5 106,8	*

Tab. 27. Struktura oraz temperatury przemian fazowych związków szeregu mHF9 [117,188].

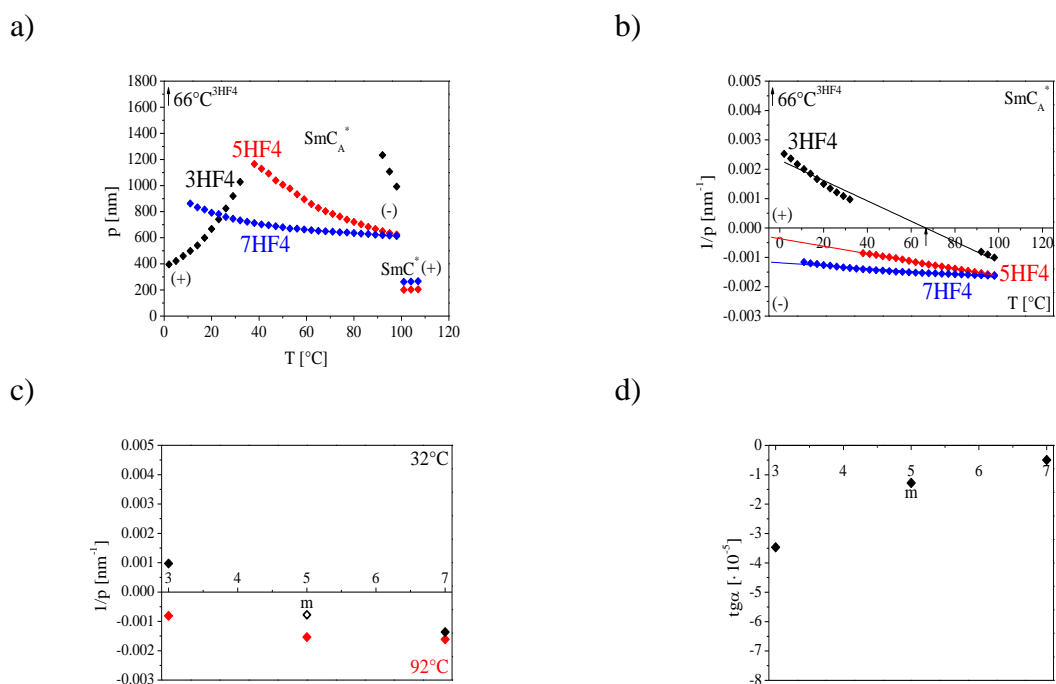
mHF9	Kr	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmCA*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmC*	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	SmA	T <sub>mik</sub> [°C] T <sub>DSC</sub> [°C]	Izo
3HF9	*	44,6 42,8	*	76,0 73,6	-		-		*
5HF9	*	37,1 35,7	*	83,3 81,2	*	87,6 85,3	-		*

## Dodatek B – parametry struktury helikoidalnej

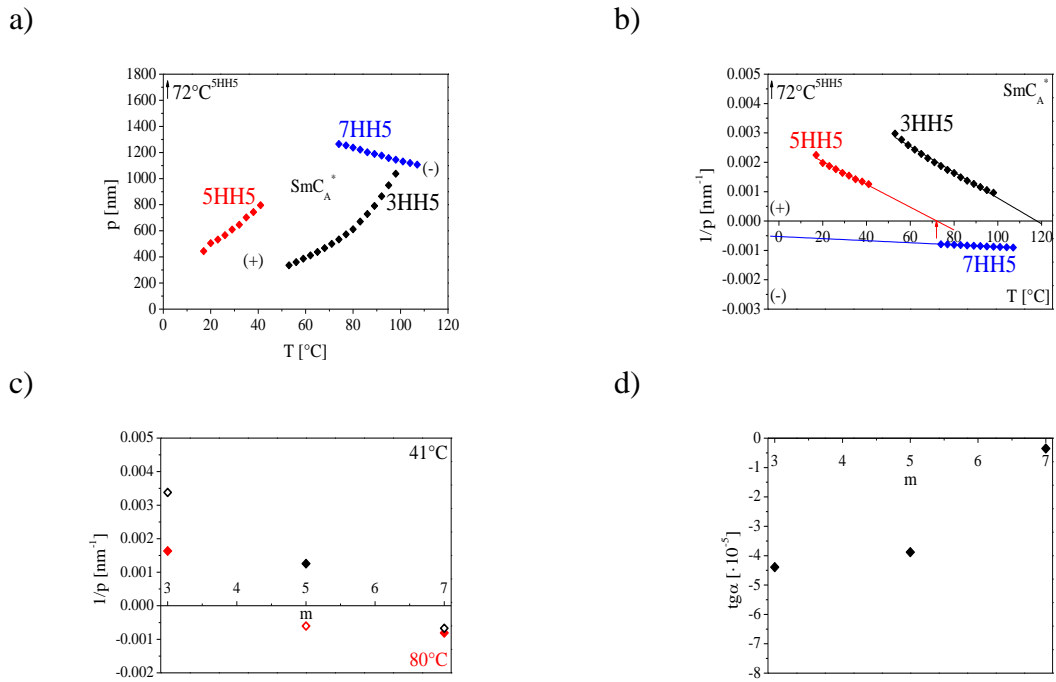
Na Rys. 134-147 przedstawiono zależności  $p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i/lub  $\text{SmC}^*$ ,  $1/p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ,  $1/p=f(m)$  w wybranych temperaturach oraz  $\text{tg}\alpha=f(m)$  dla związków szeregów  $mX_1X_{2r}$ . Otwarte punkty na wykresach to wartości wyznaczone z ekstrapolacji wyników.



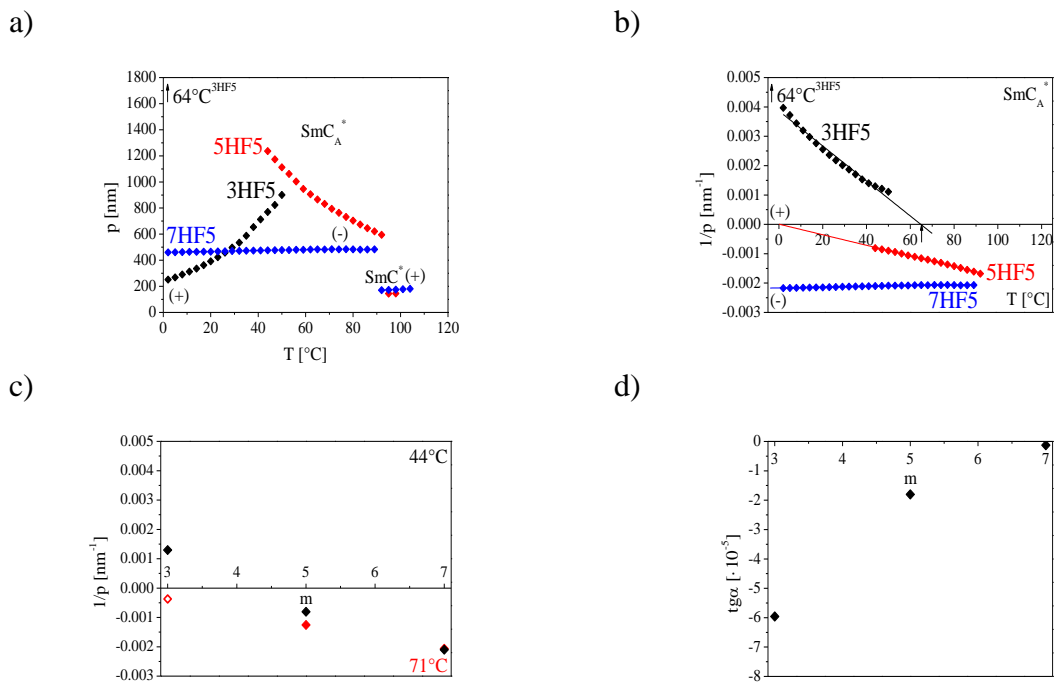
Rys. 134. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=47^\circ\text{C}$ ; d)  $\text{tg}\alpha=f(m)$  dla związków szeregu mHH4.



Rys. 135. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i  $\text{SmC}^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=32^\circ\text{C}$  (czarne punkty) i  $T=92^\circ\text{C}$  (czerwone punkty); d)  $\text{tg}\alpha=f(m)$  dla związków szeregu mHF4.

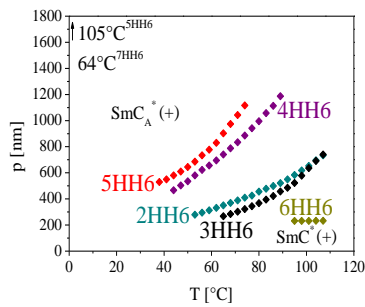


Rys. 136. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=41^\circ\text{C}$  (czarne punkty) i  $T=80^\circ\text{C}$  (czerwone punkty); d)  $\text{tg } \alpha=f(m)$  dla związków szeregu  $m\text{HH5}$ .

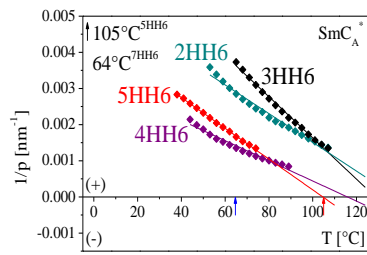


Rys. 137. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i  $\text{SmC}^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=44^\circ\text{C}$  (czarne punkty) i  $T=71^\circ\text{C}$  (czerwone punkty); d)  $\text{tg } \alpha=f(m)$  dla związków szeregu  $m\text{HF5}$ .

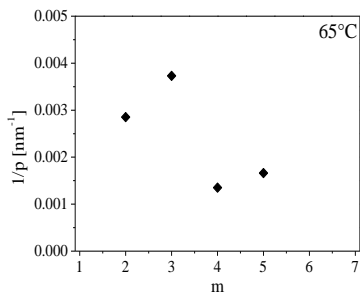
a)



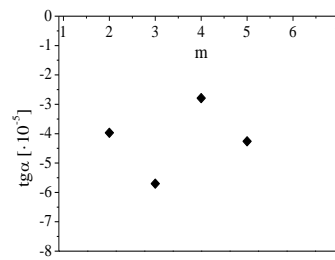
b)



c)

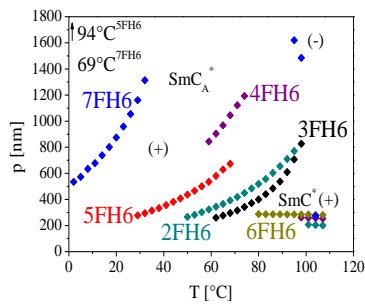


d)

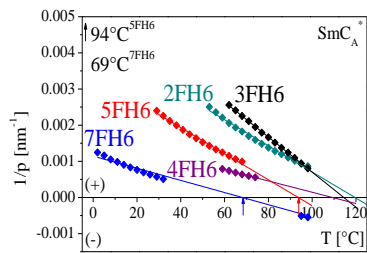


Rys. 138. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i  $\text{SmC}^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=65^\circ\text{C}$ ; d)  $\text{tg}\alpha=f(m)$  dla związków szeregu mHH6.

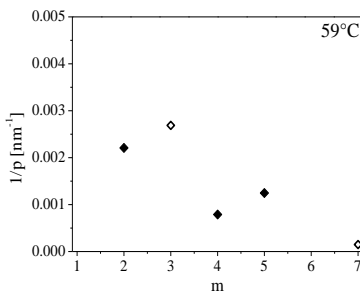
a)



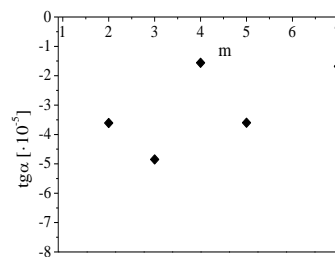
b)



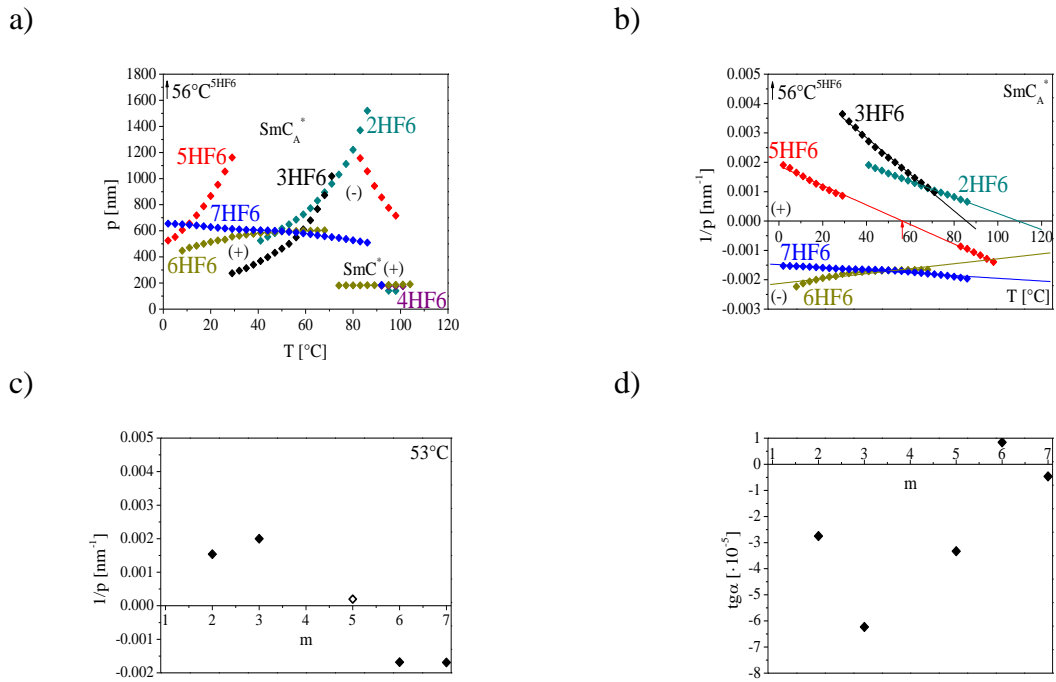
c)



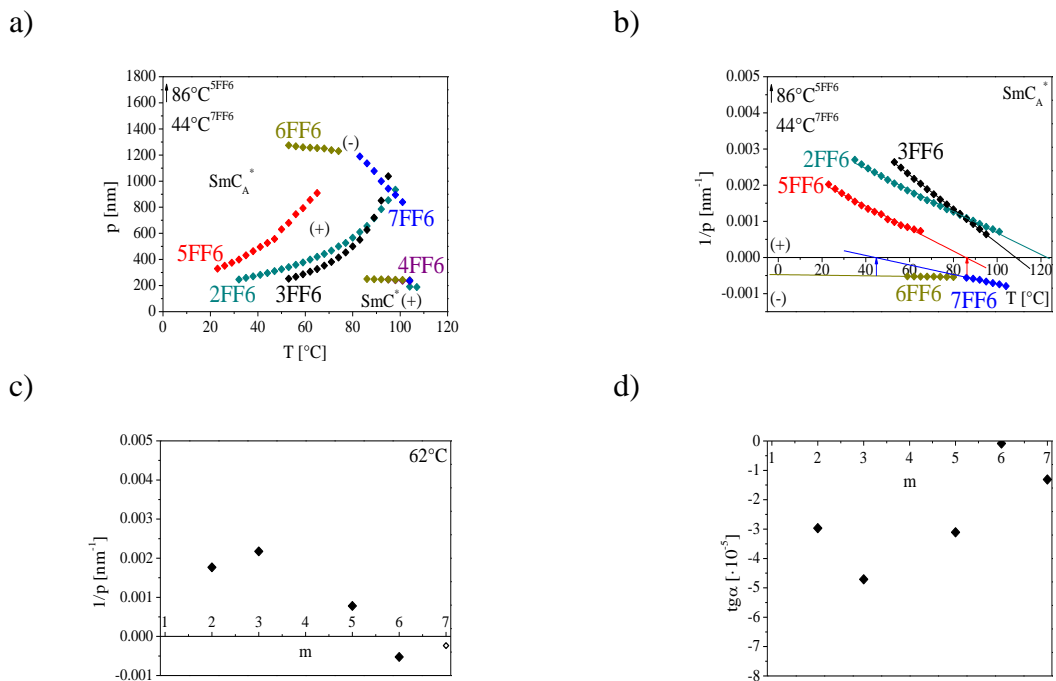
d)



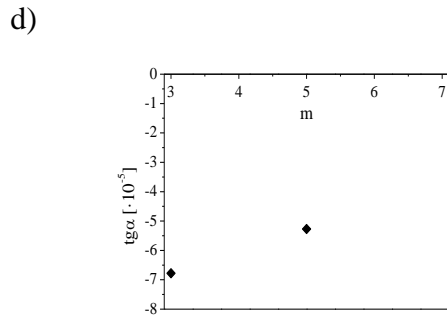
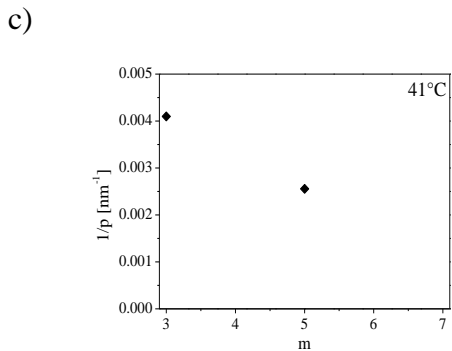
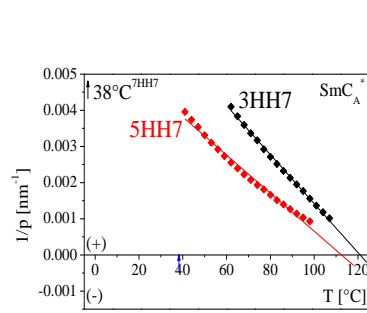
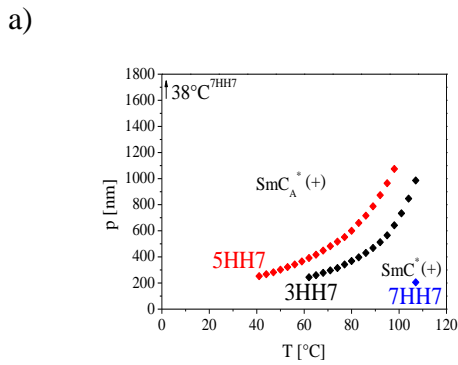
Rys. 139. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i  $\text{SmC}^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=59^\circ\text{C}$ ; d)  $\text{tg}\alpha=f(m)$  dla związków szeregu mFH6.



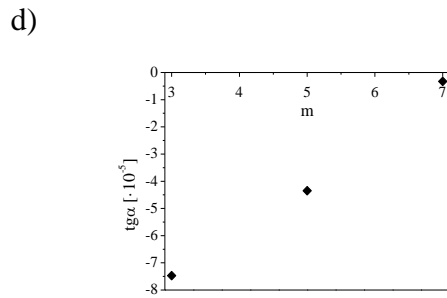
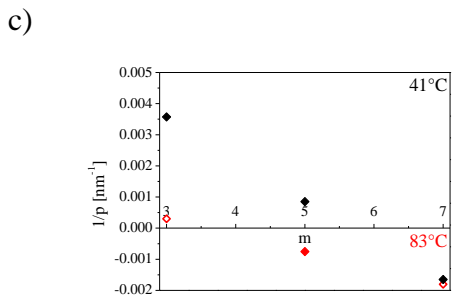
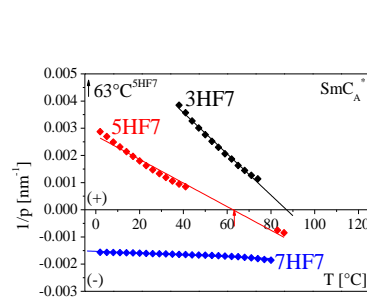
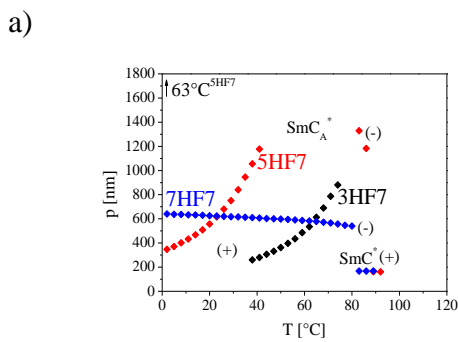
Rys. 140. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i  $\text{SmC}^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=53^\circ\text{C}$ ; d)  $\text{tg } \alpha=f(m)$  dla związków szeregu mHF6.



Rys. 141. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i  $\text{SmC}^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=62^\circ\text{C}$ ; d)  $\text{tg } \alpha=f(m)$  dla związków szeregu mFF6.



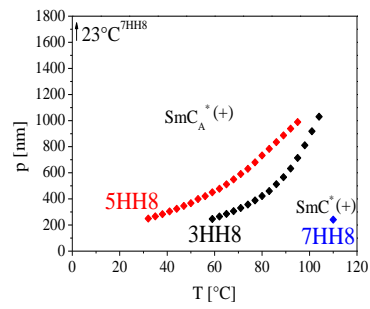
Rys. 142. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$  i  $SmC^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=41^\circ C$ ; d)  $tg\alpha=f(m)$  dla związków szeregu mHH7.



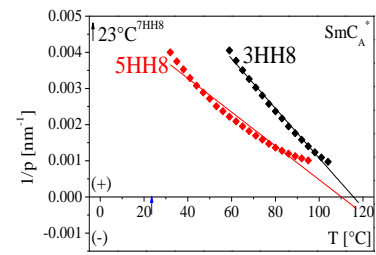
Rys. 143. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$  i  $SmC^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=41^\circ C$  (czarne punkty) i  $T=83^\circ C$  (czerwone punkty); d)  $tg\alpha=f(m)$  dla związków szeregu mHF7.



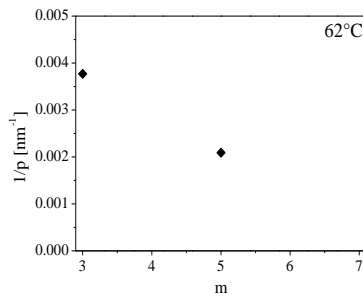
a)



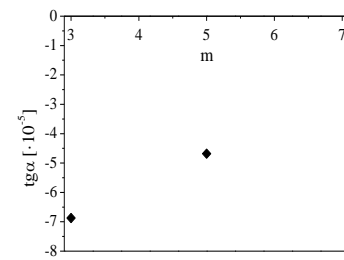
b)



c)

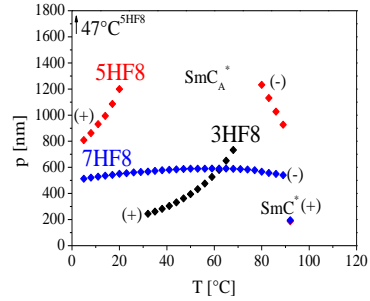


d)

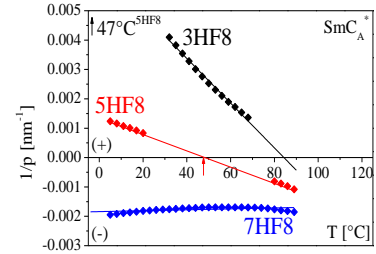


Rys. 144. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i  $\text{SmC}^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=62^\circ\text{C}$ ; d)  $\text{tg}\alpha=f(m)$  dla związków szeregu mHH8.

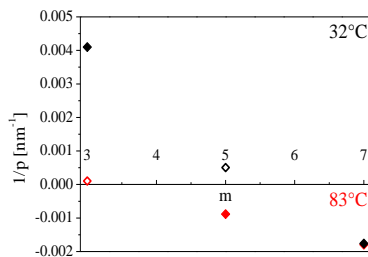
a)



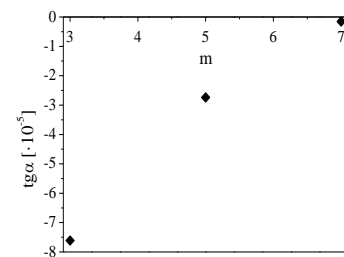
b)



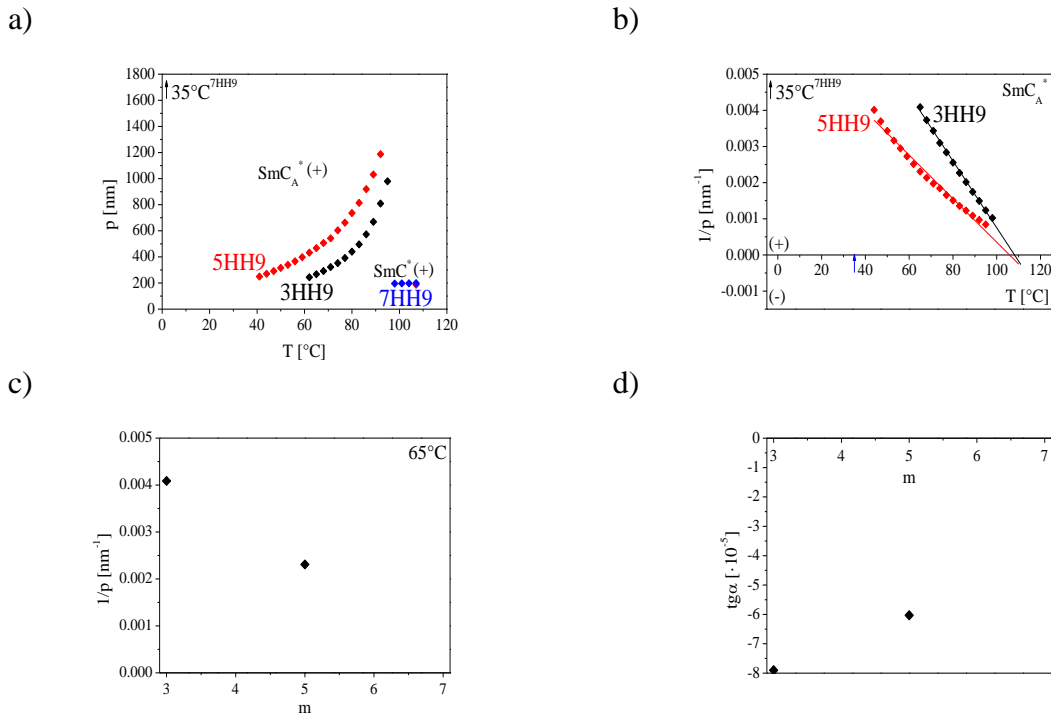
c)



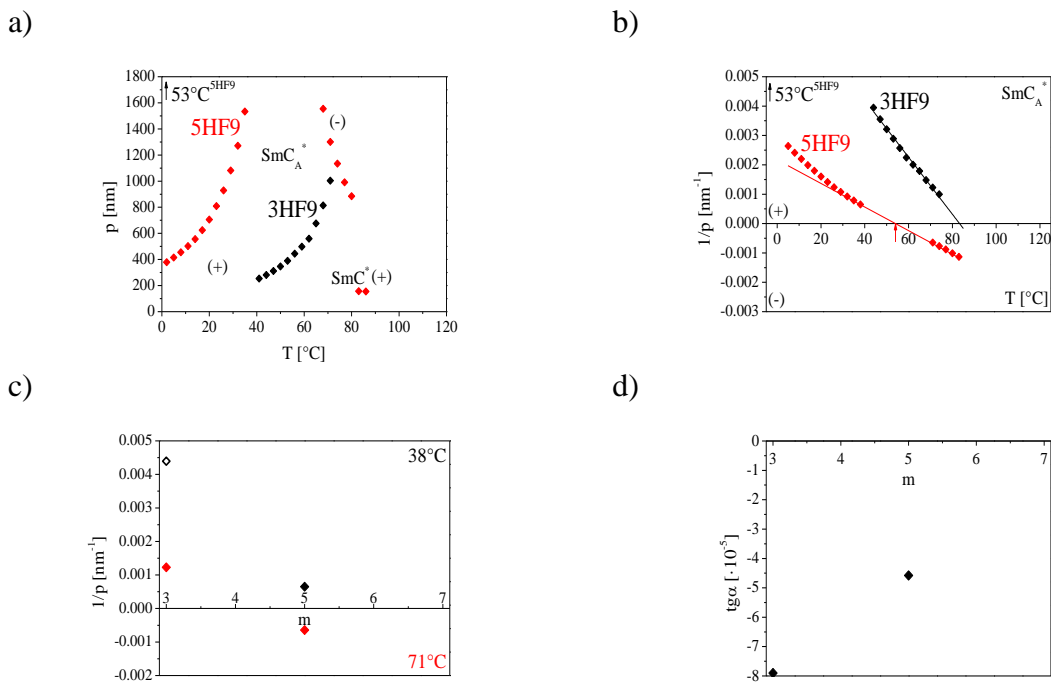
d)



Rys. 145. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$  i  $\text{SmC}^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $\text{SmC}_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=32^\circ\text{C}$  (czarne punkty) i  $T=83^\circ\text{C}$  (czerwone punkty); d)  $\text{tg}\alpha=f(m)$  dla związków szeregu mHF8.



Rys. 146. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$  i  $SmC^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=65^\circ C$ ; d)  $tg\alpha=f(m)$  dla związków szeregu mHH9.



Rys. 147. Zależność: a)  $p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$  i  $SmC^*$ ; b)  $1/p=f(T)$  w fazie  $SmC_A^*$ ; c)  $1/p=f(m)$  w  $T=38^\circ C$  (czarne punkty) i  $T=71^\circ C$  (czerwone punkty); d)  $tg\alpha=f(m)$  dla związków szeregu mHF9.