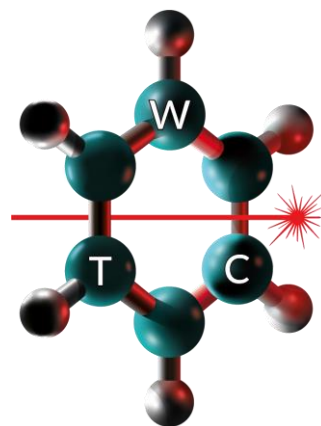


WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA

im. Jarosława Dąbrowskiego

WYDZIAŁ NOWYCH TECHNOLOGII I CHEMII



ROZPRAWA DOKTORSKA

**Synteza i badanie właściwości chiralnych
reaktywnych mezogenów oraz bimezogenów
o uporządkowaniu antyklinicznym**

mgr inż. Ewelina Dmochowska

Promotor: płk dr hab. inż. Przemysław Kula

Promotor pomocniczy: dr inż. Jakub Herman

WARSZAWA - 2022

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE.....	4
ABSTRACT	6
WSTĘP	7

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Ciekłe kryształy – zarys historyczny	9
2. Fazy ciekłokrystaliczne	10
2.1. Fazy nematyczna i cholesteryczna	13
2.2. Fazy smektyczne	14
3. Rodzaje chiralności.....	17
4. Smektyczne chiralne fazy ciekłokrystaliczne	19
4.1. Faza ferroelektryczna SmC*	21
4.2. Faza antyferroelektryczna SmC _A *	24
5. Zastosowanie i właściwości ciekłych kryształów.....	26
6. Polimerowe sieci ciekłokrystaliczne.....	29
6.1. Ciekłe kryształy stabilizowane polimerem	30
7. Reaktywne mezogeny	35
8. Dimery ciekłokrystaliczne	38
8.1. Zależności struktura-właściwość w dimerach ciekłokrystalicznych	40
8.2. Chiralne dimery ciekłokrystaliczne	44
8.3. Perspektywy wykorzystania chiralnych dimerów ciekłokrystalicznych	46

KONCEPCJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Problem badawczy	49
Hipoteza badawcza	52
Cel pracy	52

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Analiza strukturalna.....	55
Właściwości fizykochemiczne.....	56
Właściwości dielektryczne	56
9. Synteza dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów	57
9.1. Synteza serii RM1	58
9.2. Synteza serii RM2	62
9.3. Synteza serii RM3	65
10. Synteza czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów	73
11. Synteza dimerów ciekłokrystalicznych	75

11.1. Synteza DIMER 1	76
11.2. Synteza DIMER 2	77
11.3. Synteza DIMER 3	81
11.4. Synteza DIMER 4	82
11.5. Synteza DIMER 5	83
WYNIKI BADAŃ	85
12. Właściwości mezomorficzne dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów	85
13. Właściwości mezomorficzne czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów	90
14. Właściwości mezomorficzne dimerów ciekłokrystalicznych.....	92
15. Wpływ domieszek reaktywnych mezogenów na stabilność faz mieszanin bazowych .	97
PODSUMOWANIE I Dyskusja	104
Wnioski.....	108
Załączniki.....	110
A. PRZEPISY PREPARATYWNE	110
B. POMIARY DIELEKTRYCZNE.....	159
C. KRZYWE DSC I TEKSTURY OTRZYMANYCH ZWIĄZKÓW	162
D. WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH	174
Lista symboli i skrótów	177
Literatura.....	179

STRESZCZENIE

Antyferroelektryczne ciekłe kryształy (AFCK) ze względu na swoje właściwości mogłyby konkurować z powszechnie wykorzystywanymi materiałami nematycznymi w zastosowaniach elektrooptycznych. Główną wadą hamującą aplikacyjne zastosowanie tych materiałów jest obserwowana powszechnie znacząca asymetria czasów przełączania zewnętrznym polem elektrycznym. Jednym z pomysłów rozwiązania tego problemu było otrzymanie ciekłych kryształów stabilizowanych polimerem.

Reaktywne mezogeny (RM) są wykorzystywane do tworzenia sieci polimerowych w materiałach ciekłokrystalicznych, które służą stabilizacji położenia direktora w danej fazie ciekłokrystalicznej bądź w celu modyfikacji ich właściwości elektrooptycznych. Zazwyczaj w tym celu wykorzystuje się komercyjnie dostępne reaktywne mezogeny o właściwościach nematycznych, które w przypadku domieszkowania nimi materiałów antyferroelektrycznych mogą powodować destabilizację termiczną faz mieszaniny bazowej. Niniejsza praca przedstawia koncepcję eliminacji tego problemu. Podczas przeprowadzonych badań zsyntetyzowano nowe, chiralne, smektyczne dwufunkcyjne i czterofunkcyjne reaktywnych mezogeny dedykowane AFCK, które strukturalnie są kompatybilne ze strukturami znanych antyferroelektrycznych ciekłych kryształów. W niniejszej pracy przedstawiono syntezy, właściwości mezomorficzne oraz wpływ domieszek reaktywnych mezogenów na stabilność chiralnych, smektycznych faz mieszanin bazowych. Otrzymane dwufunkcyjne oraz czterofunkcyjne RM charakteryzowały się wysoką tendencją do tworzenia chiralnych faz smektycznych w szerokich zakresach temperaturowych, co zostało potwierdzone poprzez polaryzacyjną mikroskopię optyczną, różnicową kalorymetrię skaningową oraz szerokopasmową spektroskopię dielektryczną. Otrzymane wyniki pokazują, że za pomocą takich materiałów można skrócić, a także zsynchronizować czasy przełączania materiałów antyferroelektrycznych.

Alternatywną koncepcją jest domieszkowanie materiałów antyferroelektrycznych dimerami ciekłokrystalicznymi z mezofazami o właściwościach antyferroelektrycznych i/lub dimerami o wygiętym kształcie molekuly. W tym przypadku zwiększoną stabilizację fazy antyferroelektrycznej mieszaniny bazowej planuje się uzyskać poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe, pomiędzy molekułami wyjściowej mieszaniny – matrycy oraz wprowadzonymi do niej cząsteczkami dimerów, które promują uporządkowanie antykliniczne. W pracy przedstawiono syntezę oraz właściwości mezomorficzne

otrzymanych dimerów ciekłokrystalicznych, natomiast badania wpływu ich domieszek na właściwości mieszanin AFCK są w toku.

ABSTRACT

Antiferroelectric liquid crystals (AFLCs) can be an alternative to nematic liquid crystalline materials in electro-optical applications due to their properties. The asymmetry of switching times in the external electric field is the main drawback of these materials. One of the ideas to solve this problem was to obtain Polymer Stabilized Liquid Crystals (PSLCs).

Reactive mesogens (RMs) are used to create polymer networks in liquid crystals materials, which are used to stabilize the position of the director in a given liquid crystal phase or to modify their electro-optical properties. Commercially available reactive mesogens with nematic properties are usually used for this purpose. However, these RMs often cause thermal destabilization of the phases of the base mixture. This work presents the concept of eliminating this problem. The new chiral, smectic, bifunctional and tetrafunctional reactive mesogens dedicated to AFLCs were synthesized during the conducted research. The obtained RMs were structurally compatible with the structures of known antiferroelectric materials. This paper presents the paths of synthesis, mesomorphic properties and the influence of reactive mesogens admixtures on the stability of chiral, smectic phases of base mixtures. The obtained bifunctional and tetrafunctional RMs were characterized by a high tendency to create chiral smectic phases in wide temperature ranges, which was confirmed by polarizing optical microscopy, differential scanning calorimetry and broadband dielectric spectroscopy. The obtained results show that when using such materials, it is possible to shorten and synchronize the switching times of antiferroelectric materials.

An alternative concept is to dope antiferroelectric materials with liquid crystal dimers with mesophases having antiferroelectric properties or dimers with the bond shape molecules. In this case, an increased stabilization of the antiferroelectric phase of the base mixture is planned to be achieved through intermolecular interactions between the molecules of the base mixture and the dimers. This work presents the synthesis paths and mesomorphic properties of obtained liquid crystal dimers. The research on the influence of their admixtures on the properties of AFLC base mixtures is in progress.

WSTĘP

Wieloletnie prace badawcze w ramach krajowych i międzynarodowych projektów nad nowymi materiałami ciekłokrystalicznymi do zastosowań elektrooptycznych, prowadzone w Instytucie Chemii (ICH) i Instytucie Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej oraz innych ośrodkach badawczych zajmujących się tematyką ciekłokrystaliczną, doprowadziły do wytworzenia wielu nowych aplikacyjnych związków organicznych i wieloskładnikowych mieszanin o właściwościach antyferroelektrycznych. Na przestrzeni ostatnich dziesięciu lat w WAT przeprowadzone zostały szeroko zakrojone prace syntetyczne oraz badania nowo wytworzonych materiałów, dzięki którym wyeliminowano wiele pierwotnie obserwowanych, niekorzystnych cech fizycznych i elektrooptycznych materiałów antyferroelektrycznych i ferroelektrycznych oraz przetworników o nie opartych¹⁻³. Pierwotnie wąski zakres temperaturowy występowania fazy antyferroelektrycznej udało się poszerzyć do zakresu aplikacyjnego, skutecznie wyeliminowano takie pasożytnicze zjawiska jak efekty przedprzejściowe, widoczne defekty uporządkowania struktury oraz stwarzający wiele problemów aplikacyjnych krótki skok struktury helikoidalnej⁴⁻⁶. Dzięki przeprowadzonej w ICH WAT szerokiej serii syntez nowych grup związków mezogennych udało się zastąpić charakteryzujące się niską stabilnością chemiczną składniki wczesnych mieszanin antyferroelektrycznych, innymi bardziej trwałymi⁷. Jednocześnie, poprzez doskonalenie metod syntezy zredukowano znacznie przewodnictwo właściwe otrzymywanych materiałów ciekłokrystalicznych, powodujące degradację charakterystyk elektrooptycznych i obniżające trwałość elektrochemiczną materiału. Przełomowe znaczenie w rozwoju badań miało, dokonane we współpracy z grupą badawczą z Politechniki w Göteborgu – odkrycie ortokonicznych materiałów antyferroelektrycznych, które otworzyło drogę do uzyskania nowatorskich technologii zastosowań smektycznych materiałów ciekłokrystalicznych¹. Na obecnym, zaawansowanym etapie rozwoju badań nad nowoczesnymi materiałami antyferroelektrycznymi do zastosowań elektrooptycznych głównym problemem hamującym ich wykorzystanie aplikacyjne jest obserwowana powszechnie znacząca asymetria czasów przełączania zewnętrznym polem elektrycznym ($t_{on} \ll t_{off}$)⁸. Zjawisko to powoduje, że czas wymuszonego polem elektrycznym przeorientowania ze stanu antyklinicznego do jednego z dwóch stanów synklinicznych (o jednej z dwóch wymuszonych polem elektrycznym orientacji osi optycznej) jest nawet o rzędy wielkości krótszy od samoczynnego procesu powrotnego, następującego po zaniku pola elektrycznego.

Jedną z propozycji rozwiązania tego problemu jest stabilizowanie stanu antyklinicznego polimerem⁹. Utworzenie sieci polimerowej w strukturze ciekłego kryształu sprzyjałoby inklinowaniu stanu antyklinicznego, zatem wymuszonym uporządkowaniem molekuł byłoby uporządkowanie antykliczne, co pozwoliłoby na symetryzację bądź zmniejszenie różnicy pomiędzy czasami przełączania. W celu otrzymania sieci polimerowej w stabilizowanych polimerem ciekłych kryształach konieczne jest użycie odpowiednich reaktywnych mezogenów. Większość znanych, komercyjnie dostępnych reaktywnych mezogenów charakteryzuje się występowaniem faz nematycznych i/lub cholesterycznych, co wynika z ich pierwotnego zastosowania – stabilizacji faz nematycznych. Zastosowanie takich materiałów do stabilizacji stanu antyferroelektrycznego może powodować destabilizację temperaturową pożądaných faz smektycznych oraz ich parametrów. Chcąc uniknąć takich problemów, istotnym wydaje się zatem otrzymanie materiałów fotopolimeryzowalnych, które strukturalnie byłyby kompatybilne ze strukturami mezogenów wykorzystywanych w bazowych mieszaninach antyferroelektrycznych.

Kolejną koncepcją rozwiązania problemu asymetryzacji czasów przełączania jest otrzymanie i scharakteryzowanie właściwości mezogennych dimerów ciekłokrystalicznych o uporządkowaniu antyklinicznym oraz podobnie jak w przypadku reaktywnych mezogenów domieszkowanie nimi najlepszych znanych mieszanin antyferroelektrycznych. Otrzymane w taki sposób mieszaniny powinny charakteryzować się zredukowanym czasem relaksacji podczas powrotu ze stanu ferroelektrycznego do antyferroelektrycznego. Dodatkowo wyselekcjonowanie grup reaktywnych mezogenów oraz dimerów o uporządkowaniu synklinicznym, dużym kącie pochylenia direktora w warstwie oraz jego małej zależności temperaturowej, pozwoliłoby na domieszkowanie znanych mieszanin ferroelektrycznych w celu otrzymania wysokokątowych chiralnych materiałów synklinicznych.

Otrzymanie wyżej wymienionych materiałów, tj. reaktywnych mezogenów, dimerów ciekłokrystalicznych oraz ich implementacja do użytkowych mieszanin, umożliwić może wytworzenie alternatywnych technologii do obecnie stosowanych opartych o nematyczne ciekłe kryształy. Wciąż panuje przekonanie, że technologia obrazowania informacji wykorzystująca proste pasywne techniki sterowania (a taką jest technologia materiałów antyferroelektrycznych), która z zastosowaniem trybu „colour sequential” pozwoli na znaczne zwiększenie rozdzielczości wyświetlanego obrazu o dużej szybkości odświeżania i doprowadzi do poprawy słabnącej konkurencyjności materiałów ciekłokrystalicznych.

CZEŚĆ LITERATUROWA

1. Ciekłe kryształy – zarys historyczny

Ciekłe kryształy (CK) właściwie od początku ich odkrycia wzbudzały zainteresowanie dzięki swoim *niezwykłym* właściwościom. Jedną z pierwszych osób, która doświadczyła nietypowych właściwości tych materiałów, był austriacki botanik Friedrich Reinitzer, który prowadząc w 1888 roku swoje badania nad benzoesanem cholesterolu zaobserwował, że związek ów posiada dwie temperatury topnienia¹⁰. Przy pierwszej temperaturze topnienia związek ten z kryształu przechodził w mleczną ciecz, a dopiero osiągając drugą temperaturę topnienia przechodził w ciecz izotropową^{10,11}. Podobne zjawiska były opisywane wcześniej przez innych badaczy^{11,12}. Prace tych uczonych nie wyjaśniały jednak pełnego znaczenia tego fenomenu, dlatego też miano odkrywcy CK przypisuje się Reinitzerowi.

Początkowo zainteresowanie materiałami ciekłokrystalicznymi nie było zbyt duże, badania w tym obszarze były raczej niszowe i zajmowało się nimi stosunkowo niewielu naukowców¹¹. Dwie wojny światowe i związane z nimi konsekwencje, znacznie wpłynęły na zahamowanie rozwoju tej dziedziny nauki. Większe zainteresowanie tymi materiałami nastąpiło dopiero w latach sześćdziesiątych, kiedy to okazało się, że posiadają one interesujące właściwości, które umożliwiają ich zastosowanie technologiczne¹¹. W tym okresie znacznie pogłębiono wiedzę na temat struktur i defektów ciekłokrystalicznych faz, dokonano również klasyfikacji tych mezofaz, zwłaszcza zdecydowanie bardziej różnorodnych smektycznych faz ciekłokrystalicznych¹¹. Największy rozwój tej dziedziny nauki obserwowany był od końcówki lat 90. XX wieku, kiedy to nastąpił wzrost zastosowań termotropowych, nematycznych ciekłych kryształów w technologiach zobrazowania informacji, w których niepodzielną supremację wiodły rozwiązania kineskopowe. Znaczący postęp w zdobywaniu rynku poprzez technologie ciekłokrystaliczne nastąpił, kiedy rozpoczęto produkcję dużych wyświetlaczy pracujących w modzie (geometrii) STN (z ang. Super Twist Nematic), wykorzystujących aktywne matryce w technologii a-Si TFT. Płaskie wyświetlacze (z ang. FPDs – Flat Panel Displays) zdominowały rynek obrazowania informacji w 2002 roku, natomiast w 2007 roku ich udział w rynku osiągnął ok. 80%¹³. Dynamiczny rozwój technologii opartej na organicznych diodach elektroluminescencyjnych (z ang. OLEDs – Organic Light-Emitting Diodes)¹⁴ spowodował szczególnie w ostatnich dwóch latach spadek zainteresowania wyświetlaczami opartymi na technologii ciekłokrystalicznej, jednak CK cały czas stanowią interesujący obszar nauki, a badacze

nieustannie odkrywają nowe trendy w możliwościach ich zastosowania. Szczególnie duży potencjał aplikacyjny posiadają chiralne, smektyczne antyferroelektryczne i ferroelektryczne materiały ciekłokrystaliczne, które mogłyby stać się konkurencją dla powszechnie wykorzystywanych nematyków. Materiały te posiadają jednak pewne ograniczenia, które wciąż uniemożliwiają ich komercyjne zastosowanie i między innymi na eliminacji tych przeszkód skupiają się zespoły badawcze zajmujące się problematyką ciekłokrystaliczną.

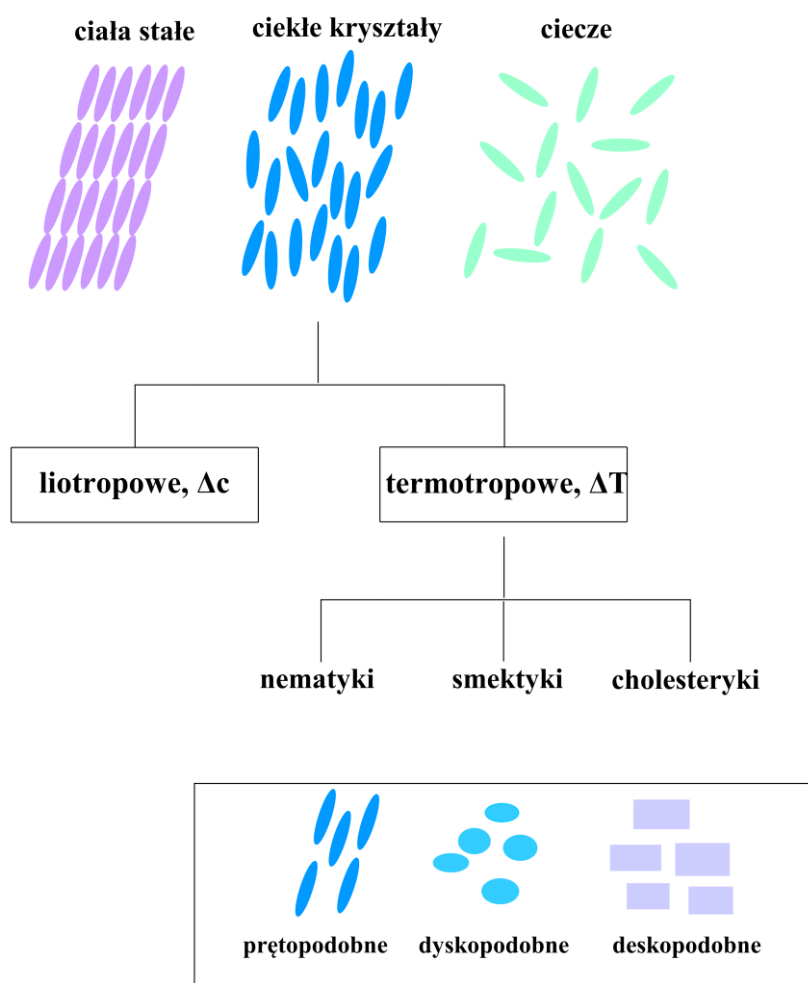
2. Fazy ciekłokrystaliczne

Ciekłe kryształy charakteryzuje się jako pośredni stan skupienia, pomiędzy krystalicznymi ciałami stałymi a cieczami izotropowymi. Bardzo często do charakterystyki tych materiałów wykorzystuje się pojęcie *mezofaza*, które pochodzi od greckiego słowa *mesophase* oznaczającego „fazę pośrednią”¹⁵. W krystalicznych ciałach stałych cząsteczki, atomy czy jony uporządkowane są w regularne układy – komórki elementarne, które powtarzają się we wszystkich trzech wymiarach przestrzennych, tworząc odpowiednią sieć krystaliczną. Ciecze izotropowe są natomiast stanem materii, w którym cząsteczki nie reprezentują żadnego uporządkowania. CK posiadają właściwości typowe dla cieczy takie, jak lepkość czy płynność, ale mają też pewne cechy charakteryzujące ciała krystaliczne, są to między innymi anizotropia właściwości optycznych, elektrycznych i magnetycznych oraz dalekozasięgowe uporządkowanie molekuł.

Zasadniczo ciekłe kryształy możemy podzielić na dwie grupy: termotropowe i liotropowe¹⁵. Materiały ciekłokrystaliczne, w których odpowiednie mezofazy obserwuje się poprzez topienie kryształu (Kr) w określonych przedziałach temperaturowych aż do osiągnięcia stanu cieczy izotropowej (Izo) nazywamy termotropowymi. Liotropowe ciekłe kryształy otrzymuje się poprzez rozpuszczenie substancji w określonym rozpuszczalniku o odpowiednim stężeniu oraz przy dobranych warunkach temperatury. Na Rysunku 1 przedstawiono schematycznie rodzaje ciekłych kryształów oraz ich podział na poszczególne fazy ciekłokrystaliczne.

Liotropowe ciekłe kryształy mają zdecydowanie mniejsze znaczenie aplikacyjne, niemniej jednak w ostatnich latach są one coraz częściej podejmowanym tematem badań przez wielu naukowców¹⁶. Stanowią one bardzo różnorodną grupę materiałów obejmującą

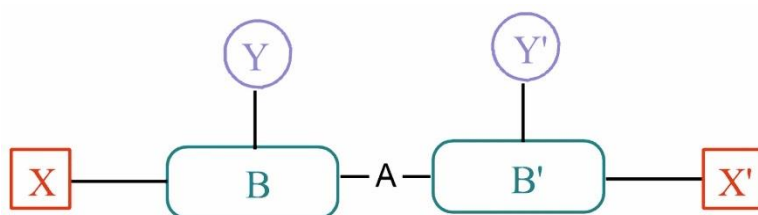
między innymi nieorganiczne CK, materiały biologiczne (glinki, wirusy, celuloza a także DNA) aż do materiałów silnie anizotropowych: nanorurki, nanoprzewody czy tlenek grafenu rozproszony w rozpuszczalnikach izotropowych¹⁶. W zależności od stężenia, samoorganizacja molekuł prowadzi do tworzenia różnych agregatów takich jak micelle, fazy heksagonalne czy struktury dwuwarstwowe (fazy lameralne)^{16,17}.



Rysunek 1. Schematyczne uporządkowanie molekuł w ciałach stałych, ciekłych kryształach oraz cieczy izotropowej. Podział ciekłych kryształów na liotropowe (mezofazy zależne od zmiany stężenia, Δc) oraz termotropowe (mezofazy zależne od zmiany temperatury, ΔT). Klasyfikacja termotropowych ciekłych kryształów oraz poglądowy podział CK ze względu na kształt molekuł.

Zdecydowanie bardziej rozpowszechnione są termotropowe ciekłe kryształy, które w 1922 roku zostały sklasyfikowane przez Georgesa Friedela do trzech głównych grup: nematyki, smektyki i cholesteryki¹⁸. Termotropowe CK mogą tworzyć zarówno pojedyncze

związki organiczne jak i mieszaniny związków, charakteryzuje je polimorfizm czyli wielopostaciowość faz mezomorficznych przy przejściu z kryształu do cieczy izotropowej¹⁶. Fazy ciekłokrystaliczne obserwowane zarówno w cyklu grzania jak ichłodzenia nazywamy *enancjotropowymi*, natomiast mezofazy obserwowane tylko w cyklu grzania lub tylko chłodzenia nazywamy *monotropowymi*. Ze względu na kształt molekuł tworzących termotropowe CK wyróżnić możemy cząsteczki prętopodobne, dyskopodobne, bananopodobne, deskopodobne i inne¹⁵. Poszczególne właściwości ciekłych kryształów są zależne od kształtu tworzących ich molekuł (dobór rdzenia, podstawników, łączników) a co za tym idzie również ich polaryzowalności (zdolności cząsteczki do zmiany rozkładu jej ładunków w zewnętrznym polu elektrycznym)¹⁹. Przeważająca część termotropowych ciekłych kryształów ma kształt prętopodobny, nazywany również kalamitycznym. Molekuły takie mają wydłużony kształt, a w ich strukturze wyróżnić możemy sztywny układ rdzeniowy oraz grupy funkcyjne w podstawieniu terminalnym. W zależności od budowy prętopodobne termotropowe ciekłe kryształy mogą charakteryzować się szerokim wachlarzem faz ciekłokrystalicznych, obserwowane są zarówno fazy nematyczna jak i smektyczne. W celu modyfikacji morfologii mezofaz oraz właściwości danego materiału ciekłokrystalicznego do struktury wprowadza się określone podstawniki lateralne i terminalne takie jak np. atomy fluoru, łańcuchy alkilowe czy perfluorowane. Schematyczna struktura prętopodobnych ciekłych kryształów została przedstawiona na Rysunku 2.



Rysunek 2. Schemat prętopodobnej molekuły ciekłokrystalicznej. Bloki *A, B, B'* stanowią sztywny układ rdzeniowy. Szablonowo jako *B, B'* przyjmuje się pierścienie aromatyczne bądź cykloalifatyczne; *A* jest to grupa łącząca np. wiązanie estrowe czy bezpośrednie wiązanie sp^2-sp^2 pomiędzy dwoma pierścieniami aromatycznymi; *X, X'* – terminalne grupy funkcyjne, zazwyczaj łańcuch alifatyczny bądź perfluorowany; *Y, Y'* – lateralne podstawniki np. atomy F czy Cl.

2.1. Fazy nematyczna i cholesteryczna

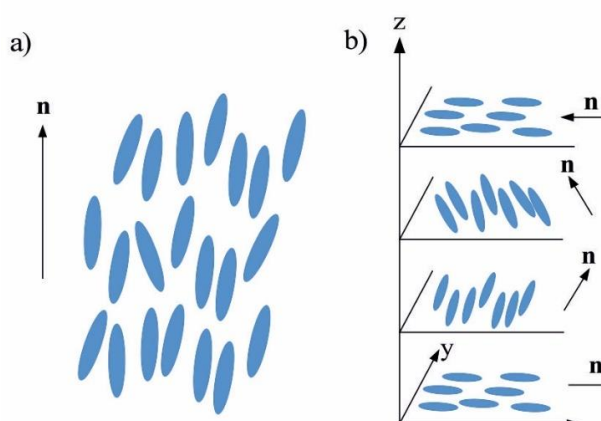
Faza nematyczna (N) jest najmniej uporządkowaną fazą ciekłokrystaliczną¹⁵. Ze względu na dużą mobilność tworzących ją molekuł charakteryzuje się ona małą lepkością, porównywalną z lepkością w cieczach izotropowych^{15,20}. Środki ciężkości molekuł rozmieszczone są przypadkowo w obrębie jej trzech wymiarów przestrzennych (wzdłuż osi x, y, z), ale cząsteczki w tej fazie zorientowane są długą osią wzdłuż wspólnego kierunku wyznaczonego przez wektor jednostkowy $\mathbf{n}$ zwany direktorem²⁰⁻²². Schematyczne uporządkowanie molekuł w tej fazie przedstawiono na Rysunku 3a. Równoległość długich osi molekuł warunkuje anizotropię wielu właściwości fizycznych, między innymi właściwości elektrooptycznych, lepkości, magnetyczności czy przewodnictwa elektrycznego i cieplnego^{20,23}.

Parametr określający stopień uporządkowania cząsteczek w fazie nematycznej (określenie odchylenia cząsteczek względem direktora) oznacza się symbolem S i wyznacza się za pomocą poniższego wzoru²⁴:

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

gdzie: γ to kąt pomiędzy długą osią cząsteczki a direktorem.

Parametr ten przyjmuje wartości z zakresu 0 – 1. Parametr $S = 0$ otrzymuje się dla cieczy izotropowych, dla ciał krystalicznych parametr S wynosi 1, natomiast dla nematycznych ciekłych kryształów parametr ten przyjmuje wartości od 0,3 do 0,6¹⁵.



Rysunek 3. Poglądowe uporządkowanie molekuł w fazie a) nematycznej
b) cholesterycznej.

Cholesteryczna mezofaza jest również nematycznym rodzajem ciekłych kryształów, z tym wyjątkiem, że tworzą ją optycznie czynne cząsteczki lub mieszaniny cząsteczek achiralnych i chiralnych²⁵. W konsekwencji struktura uzyskuje spontaniczne skręcenie wokół osi normalnej do warstwy względem preferowanych kierunków molekularnych, tworząc nadstrukturę w kształcie helisy (schematyczne uporządkowanie molekuł zostało przedstawione na Rys. 3b.)²⁵. Takie uporządkowanie w materiale cholesterycznym odpowiada za jego właściwości optyczne, między innymi takie jak selektywne odbicie światła spolaryzowanego^{25,26}.

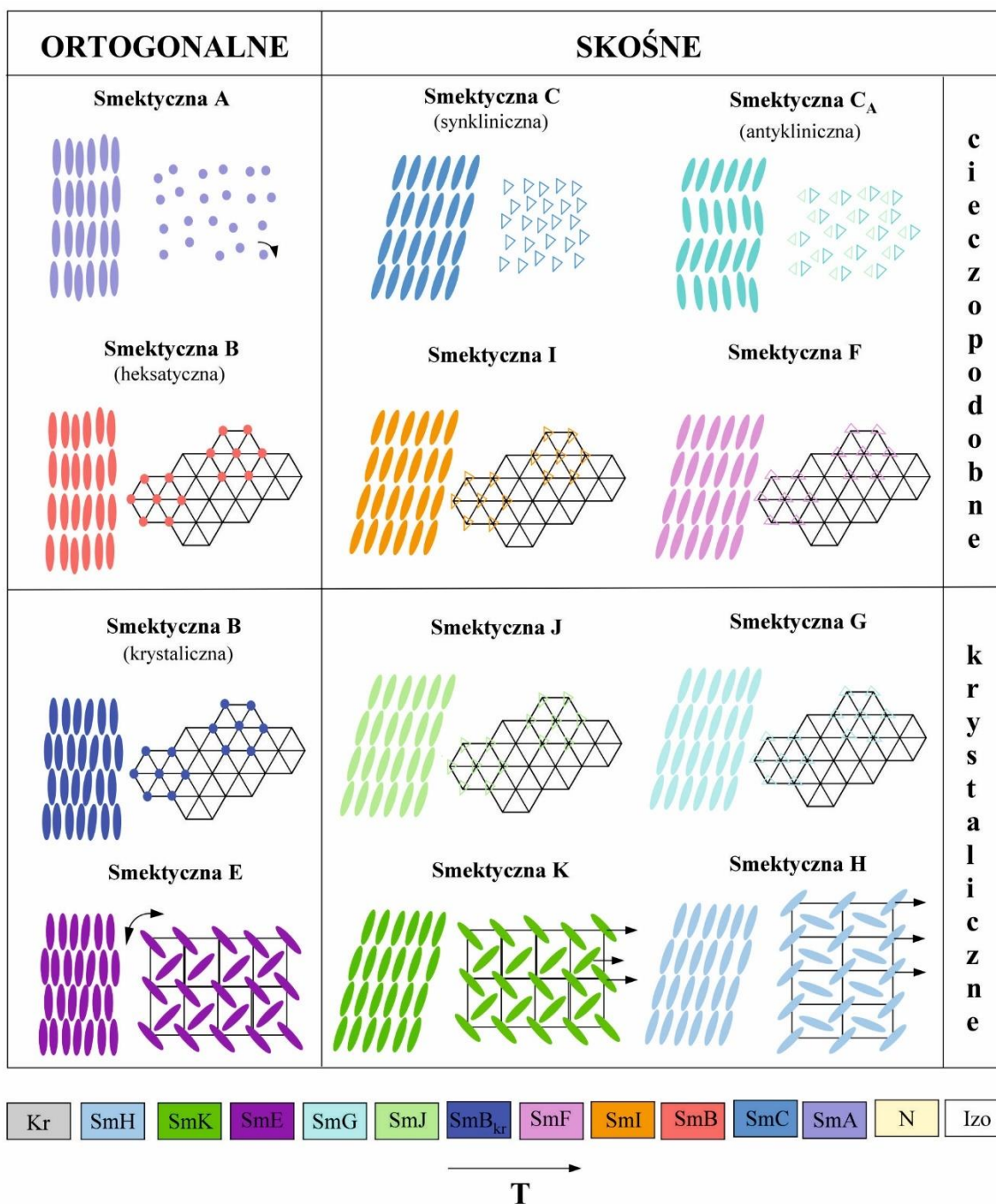
2.2. Fazy smektyczne

Smektyczne ciekłe kryształy mają strukturę warstwową²⁵. Pomiar parametru porządku w przypadku smektycznych ciekłych kryształów jest trudniejszy do wykonania niż w przypadku nematyków, a jego wartość wynosi ok. 0,7-0,9^{15,27}. Poszczególne mezofazy smektyczne (Sm) wyróżniają się pozycyjnym i kierunkowym uporządkowaniem molekularnym, zatem środki ciężkości molekuł rozmieszczone są w warstwach zgodnie z porządkiem określonym w danej mezofazie¹⁵. Oznacza to, że mezofazy smektyczne możemy podzielić na kilka typów, które w celu ich rozróżnienia zostały oznaczone literami kodowymi, tj. A, B, C, E, F...itd. Rodzaje smektycznych faz ciekłokrystalicznych i kolejność ich występowania w zależności od zmiany temperatury zostały przedstawione na Rysunku 4.

Smektyczne fazy ciekłokrystaliczne możemy łatwo podzielić na cztery podgrupy, biorąc pod uwagę, po pierwsze, stopień uporządkowania pozycyjnego w płaszczyźnie cząsteczek, a po drugie, uporządkowanie orientacyjne pochylenia długich osi molekuł w stosunku do płaszczyzny warstwy^{11,28,29}. Wyróżniamy dwie grupy w których długie osie molekuł zorientowane są prostopadle do płaszczyzny warstwy – smektyki ortogonalne²⁸. Te dwie grupy różnią się natomiast stopniem uporządkowania pozycyjnego cząsteczek składowych w warstwie, a co za tym idzie, stopniem korelacji między warstwami²⁸. Smektyczne ciekłokrystaliczne fazy A i B (SmA i SmB) posiadają symetrię obrotową wokół swoich długich osi³⁰. W fazie smektycznej A środki ciężkości molekuł są nieuporządkowane i nie występuje korelacja między warstwami, natomiast w fazie smektycznej B (heksatycznej) środki ciężkości molekuł ułożone są w sześciokątny sposób (patrz Rys. 4), a korelacja między warstwami ma charakter krótkiego zasięgu³⁰. Z korelacją

międzywarstwową dalekiego zasięgu mamy do czynienia, w przypadku gdy cząsteczki w warstwie przejawiają większy stopień uporządkowania, a fazy takie określa się jako krystaliczne smektyczne ciekłe kryształy³⁰. W krystalicznej fazie smektycznej B (in. smektycznej L) rotacja cząsteczek jest tak utrudniona, że istnieje sześć pozycji ekwipotencjonalnych³⁰. Molekuły w obrębie tej fazy tworzą sieć heksagonalną, natomiast w fazie SmE tworzą sieć tetragonalną^{28,30}.

Kolejne dwie klasy charakteryzują się tym, że cząsteczki w warstwie nachylone są względem płaszczyzny warstwy – smektyki skośne, pochylone²⁸. Każda z podstawowych faz ortogonalnych A, B, L i E ma jedną lub dwie pochylone modyfikacje³⁰. Na przykład skośnym odpowiednikiem smektycznej fazy A jest smektyczna faza C. Faza B ma dwie modyfikacje: fazę smektyczną I z pochyleniem molekuł do wierzchołka sześciokąta i smektyczną fazę F z pochyleniem molekuł do boku sześciokąta^{28,30}. Analogicznie odpowiednikami fazy SmL są smektyczne fazy SmJ i SmG, natomiast odpowiednikami fazy SmE są smektyczne fazy K i H.

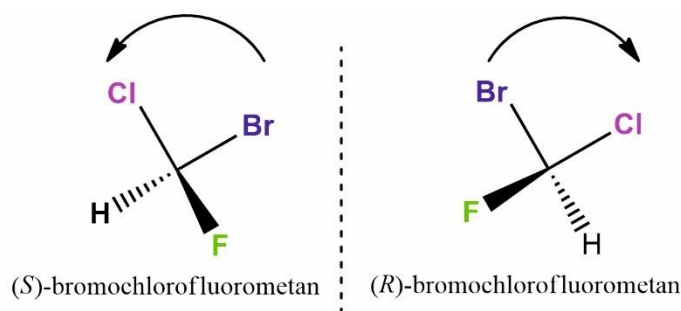


Rysunek 4. Podział smektycznych faz ciekłokrystalicznych wraz ze schematycznym uporządkowaniem cząsteczek w danej mezofazie.
 Sekwencja występowania faz smektycznych w zależności od temperatury.

3. Rodzaje chiralności

Chiralność jest jedną z głównych i podstawowych cech cząsteczek chemicznych, w szczególności charakteryzującą substancje organiczne, biologiczne czy systemy molekularne, która powoduje charakterystyczne efekty optyczne w danym materiale¹¹. Cecha ta prowadzi do braku lustrzanej symetrii trójwymiarowych obiektów. Oznacza to, że takich cząsteczek i ich lustrzanych obrazów nie można na siebie nałożyć na drodze translacji i obrotu w przestrzeni. Występują one w postaci dwóch izomerów optycznych – enancjomerów.

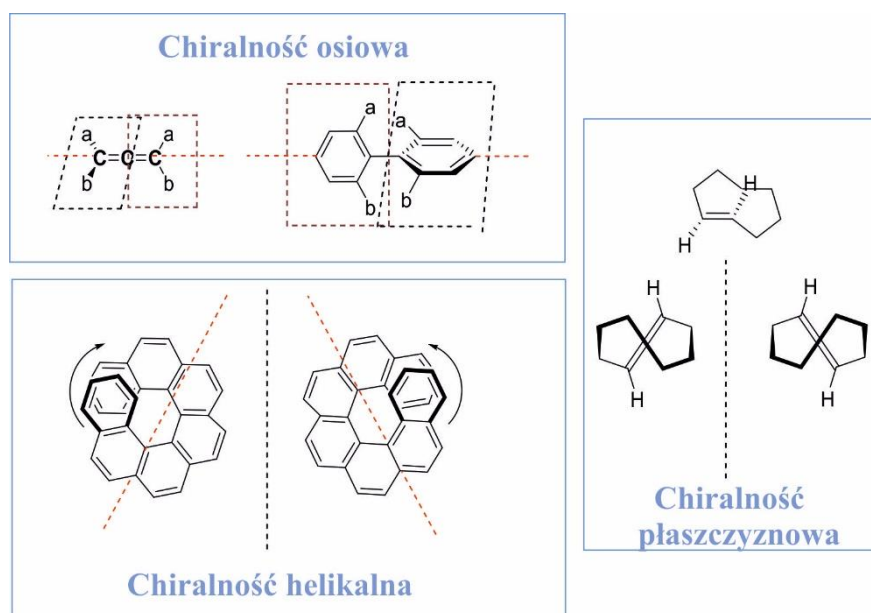
Jedną z przyczyn chiralności cząsteczek organicznych jest występowanie w ich strukturze centrum stereogenicznego (in. centrum chiralności), którym z reguły jest atom węgla o hybrydyzacji sp^3 (związany z czterema różnymi podstawnikami), ale atomy takie jak azot, siarka czy fosfor również mogą posłużyć jako centra chiralności. W przypadku związku posiadającego tylko jedno centrum chiralności, dwa enancjomery różnią się od siebie przestrzennym rozmieszczeniem podstawników przy tym centrum – konfiguracją absolutną. Zgodnie z konwencją określoną według reguły Cahna-Ingolda-Preloga (CIP)³¹, jeżeli podstawniki uszeregowane są zgodnie z kierunkiem ruchu zegara (zaczynając od podstawnika z najwyższym pierwszeństwem, poprzez podstawniki pośrednie, aż do podstawnika o najmniejszym pierwszeństwie) to mamy do czynienia z konfiguracją absolutną oznaczoną literą R (od łac. *rectus* – prawy)¹¹. W sytuacji przeciwnej otrzymujemy konfigurację S (od łac. *sinister* – lewo)¹¹. Przykładowa cząsteczka o konfiguracji R i S został przedstawiona na Rysunku 5. Enancjomery R i S mają niemal identyczne właściwości chemiczne i fizyczne. Różnią się tym, że skręcają one płaszczyznę polaryzacji światła spolaryzowanego liniowo o ten sam kąt, ale w przeciwnych kierunkach. Enancjomery oznaczone znakiem (+) skręcają płaszczyznę polaryzacji światła w prawo, natomiast oznaczone znakiem (–) – w lewo. Występuje brak zależności pomiędzy konfiguracją absolutną cząsteczki a znakiem skręcalności światła spolaryzowanego liniowo.



Rysunek 5. Przykład cząsteczki bromochlorofluorometanu o konfiguracji S (lewa strona) i R (prawa strona). Pierwszeństwo podstawników według reguły CIP: $Br > Cl > F > H$.

Chiralność związana jest z symetrią cząsteczki, poza chiralnością centryczną wyróżnić możemy również chiralność osiową (aksjalną) oraz chiralność płaszczyznową (planarną). Chiralność osiowa określa stereoizomery powstające w następstwie niepłaskiego rozmieszczenia czterech podstawników w dwóch parach wokół osi chiralności, przykładami molekuł posiadających oś chiralności są alleny czy orto–podstawione bifenyle³².

Z kolei stereoizomery, powstające na skutek ułożenia jednej grupy bądź kilku grup poza płaszczyznę (zwaną płaszczyzną chiralności), charakteryzuje chiralność płaszczyznowa³². Wyróżnić możemy także chiralność cząsteczek związaną z ich kształtem – struktura helisy, która jest w pewnym stopniu chiralnością osiową. Taki rodzaj chiralności określa się jako *heliczność* i jest ona związana z asymetrią cząsteczek o trójwymiarowej, skręconej strukturze, ten rodzaj chiralności może być również określany jako *chiralność wrodzona*. Na Rysunku 6 przedstawiono rodzaje chiralności osiowej, płaszczyznowej oraz helikalnej.



Rysunek 6. Przykładowe rodzaje chiralności: osiowej, płaszczyznowej i helikalnej. Przerwaną linią oznaczono osie chiralności (kolor czerwony) oraz poglądową płaszczyznę lustra (kolor czarny).

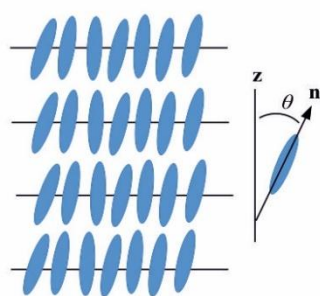
4. Smektyczne chiralne fazy ciekłokrystaliczne

Materiały ciekłokrystaliczne również mogą być chiralne^{33,34}. Wyróżnia się dwie główne metody otrzymywania takich układów. Pierwsza z nich polega na syntezie molekuł ciekłokrystalicznych, w strukturach których znajduje się jeden lub więcej centrów chiralności^{11,34}. Znacznie mniej znane są natomiast przykłady mezogenów posiadających oś lub płaszczyznę chiralności³⁴. Druga metoda oparta jest na dodaniu chiralnej domieszki (może lecz nie musi wykazywać ciekłokrystaliczność) do niechiralnego materiału ciekłokrystalicznego. Domieszka taka musi rozpuszczać się w materiale bazowym, a jej stężenie musi być na tyle niskie, aby nie zakłócało podstawowej organizacji i właściwości danej fazy^{27,34}. Utworzone takimi sposobami ciekłokrystaliczne fazy nazywa się chiralnymi i oznacza się je symbolem gwiazdki „*”, tuż po literach przypisanych dla określenia odpowiedniej fazy np. chiralnej fazy smektycznej C – SmC*^{34,35}. Wprowadzenie chiralności do układów ciekłokrystalicznych ma duży wpływ na właściwości tych materiałów, przede wszystkim odgrywa to bardzo dużą rolę w tworzeniu struktur fazowych^{11,15} np. helikoidalnej struktury fazy cholesterycznej (chiralna faza nematyczna, N*)^{11,26,36}, helikoidalnej struktury faz smektycznych^{11,34,37} czy struktura fazy błękitnej (blue phase, BP*)³³. Większość faz smektycznych posiada swoje chiralne odpowiedniki,

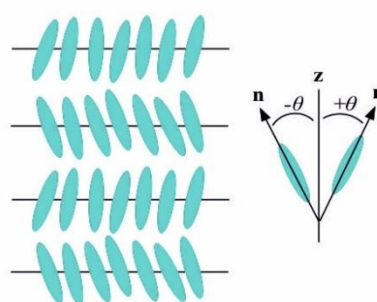
przy czym chiralne fazy C^* , I^* oraz F^* tworzą makroskopową strukturę helikoidalną, natomiast w krystalicznych fazach smektycznych J^* , G^* , K^* oraz H^* siły międzycząsteczkowe są tak duże, że struktura helikoidalna jest tłumiona^{11,38}. Należy pamiętać, że w niektórych przypadkach oznaczenie „*” wskazuje na to, że cząsteczki tworzące daną fazę są chiralne, nawet jeśli materiał nie wykazuje typowej struktury helikoidalnej, a oznaczenie to służy w celu odróżnienia od ich niechiralnych analogów np. faza smektyczna A^* (SmA^*)³⁹.

Z aplikacyjnego punktu widzenia dwie najważniejsze chiralne smektyczne fazy ciekłokrystaliczne to fazy: ferroelektryczna SmC^* oraz antyferroelektryczna SmC_A^* . Są one kolejno odpowiednikami niechiralnych, skośnych faz smektycznych C oraz C_A . Obydwie fazy SmC i SmC_A charakteryzują się tym, że molekuly w warstwie pochylone są o pewien kąt, utworzony pomiędzy директором n a normalną warstwy z i nazywa się go kątem pochylenia θ ⁴⁰. Różnica uporządkowania molekuł w tych fazach polega na tym, że w fazie SmC molekuly w warstwach pochylone są w tę samą stronę (uporządkowanie synkliniczne), natomiast w fazie SmC_A molekuly w sąsiednich warstwach pochylone są w przeciwne strony – uporządkowanie antykliniczne (patrz Rys. 7)⁴⁰. Takie ułożenie molekuł będzie warunkowało określone właściwości oraz możliwości aplikacyjne chiralnych odpowiedników tych faz, które zostaną szerzej omówione w kolejnych podrozdziałach.

a) Faza smektyczna SmC



b) Faza smektyczna SmC_A

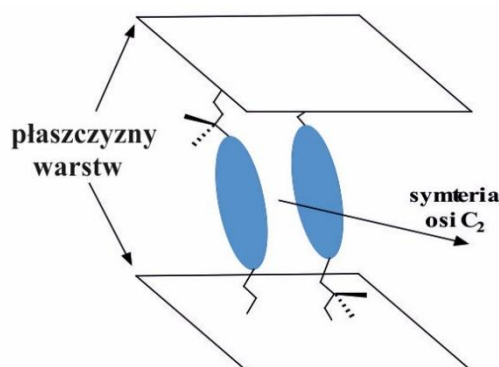


Rysunek 7. Schematyczne uporządkowanie molekuł w fazie smektycznej a) SmC oraz b) SmC_A ; gdzie z to normalna do warstwy, n директор oraz θ kąt pochylenia direktora względem normalnej do warstwy.

4.1. Faza ferroelektryczna SmC*

Zjawisko ferroelektryczności zostało odkryte w 1920 roku przez Josepha Valaseka w organicznym związku chemicznym – winianie potasowo-sodowym⁴¹. Jest to właściwość materiałów charakteryzujących się obecnością spontanicznej polaryzacji elektrycznej (P_s), w danym zakresie temperaturowym. Spontaniczna polaryzacja elektryczna pojawia się w kryształach, w których wypadkowy moment dipolowy danego materiału jest różny od zera, bez przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. Za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego można natomiast zmienić kierunek spontanicznej polaryzacji⁴². Spontaniczna polaryzacja występuje w kryształach o biegunowych osiach symetrii, w których obserwowane jest zjawisko piroelektryczne (zmiana polaryzacji spontanicznej wywołana zmianą temperatury). Zanik biegunowej osi symetrii, powoduje zanik spontanicznej polaryzacji i oznacza przejście z fazy ferroelektrycznej do paraelektrycznej. Takie przejście fazowe zachodzi powyżej temperatury zwanej temperaturą Curie, po przekroczeniu tej temperatury dochodzi do zniszczenia uporządkowania dipoli elektrycznych i tracone są właściwości ferroelektryczne.

W 1974 roku Meyer odkrył, że możliwe jest występowanie zjawiska ferroelektryczności w ciekłych kryształach⁴³. Zaobserwował, że w przypadku chiralnej fazy smektycznej C* drastycznie zmniejsza się symetria jej struktury. Zostaje ona ograniczona do symetrii osi C_2 , w takim przypadku podwójna oś obrotu staje się biegunowa (polarna) i może mieć kierunek^{27,44}. Faza SmC* jest zatem (lokalnie) spontanicznie spolaryzowana z kierunkiem polaryzacji ustalonym wzdłuż kierunku osi C_2 ^{27,33,34}. Orientacyjna symetria smektycznej fazy C* została przedstawiona na Rysunku 8.

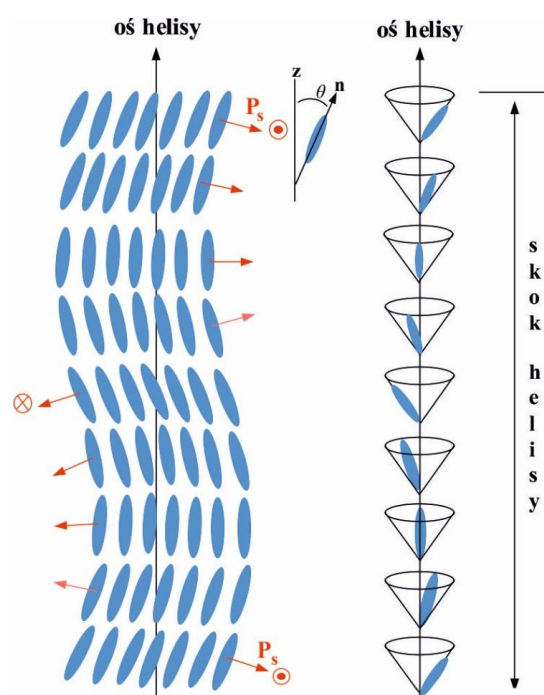


Rysunek 8. Lokalna symetria smektycznej fazy SmC* z wyznaczoną osią symetrii C_2 .

Zanik płaszczyzny symetrii w przypadku złożonej chiralnej fazy SmC^* , powoduje, że faza ta ma właściwości ferroelektryczne, co zostało potwierdzone w 1975 roku, kiedy został zsyntetyzowany pierwszy ferroelektryczny ciekły kryształ (FCK) DOBAMBC⁴⁴. FCK bardzo szybko stały się przedmiotem intensywnych badań, dzięki swoim obiecującym właściwościom aplikacyjnym^{15,45}

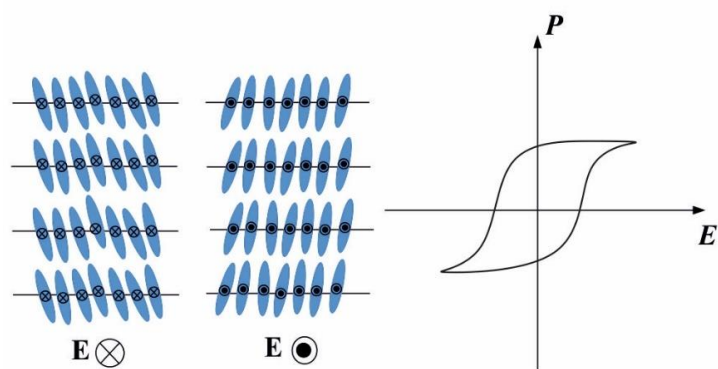
Tak jak wspomniano we wcześniejszym rozdziale występowanie chiralności molekularnej w materiale ciekłokrystalicznym ma wpływ na powstawanie samoorganizujących się struktur supramolekularnych (helikoidalnych makrostruktur)²⁸. Wprowadzenie chiralności, w postaci domieszki chiralnej, do smektycznej fazy C powoduje, że faza ta również staje się optycznie czynna²⁸. Spiralna makrostruktura tworzy się w wyniku precesji nachylenia molekuł wokół osi normalnej do płaszczyzny warstwy, w sposób przedstawiony na Rysunku 9²⁸. Kierunek pochylenia cząsteczek w warstwie, przy przejściu do kolejnej warstwy poniżej lub powyżej, jest obracany o kąt azymutalny ϕ w stosunku normalnej do warstwy z ²⁸. Obrót ten zawsze występuje w tym samym kierunku dla określonego materiału ciekłokrystalicznego w danej temperaturze, tworząc w ten sposób helisę, która może być prawoskrętna lub lewoskrętna w zależności od konfiguracji absolutnej cząsteczek chiralnych ją tworzących^{27,28}. Wektor spontanicznej polaryzacji P_s jest zawsze prostopadły do płaszczyzny nachylenia cząsteczek, zatem kierunek spontanicznej polaryzacji zmienia się również w wyniku precesji wokół normalnej do warstwy²⁷. Odległość na jakiej dochodzi do jednego pełnego obrotu spirali nazywana jest *skokiem helisy* i oznacza się ją symbolem – p . Dla większości FCK skok helisy jest zazwyczaj większy niż $1\mu m$ długości, oznacza to, że pełny obrót helisy składa się wiele tysięcy warstw²⁸. Następstwem tego jest to, że w skali makroskopowej spontaniczna polaryzacja przy strukturze helikoidalnej wynosi zero na odległości równej długości skoku helisy, dzieje się tak na skutek znoszenia się lokalnych wektorów spontanicznej polaryzacji (patrz Rys. 9)²⁷. Umieszczenie takiego materiału w komórce elektrooptycznej o grubości mniejszej od długości skoku helisy może spowodować zniszczenie struktury helikoidalnej, na skutek konkurencji oddziaływań materiału z warstwami orientującymi powierzchni ograniczających a tendencją do tworzenia struktury helikoidalnej²⁷. W następstwie uzyskuje się rozwinięcie struktury helisy, w której spontaniczna polaryzacja nie jest już skompensowana, co umożliwia swobodne sterowanie molekułami pod wpływem przyłożonego napięcia elektrycznego. Powyżej opisane uporządkowanie FCK w komórce elektrooptycznej nazywane jest geometrią Stabilizowanego Powierzchnią

Ferroelektrycznego Ciekłego Kryształu (z ang. Surface Stabilised Ferroelectric Liquid Crystal, SSFLC)



Rysunek 9. Spiralna makrostruktura utworzona przez chiralną fazę smektyczną C^* z wyznaczonym kierunkiem wektora spontanicznej polaryzacji P_s w danej warstwie (strzałka w kolorze czerwonym). Schematyczne uporządkowanie direktora molekuł (n) w poszczególnej warstwie (rysunek po prawej stronie) z zaznaczonym skokiem helisy (p).

Ferroelektryczne ciekłe kryształy w geometrii SSFLC mają dwa stabilne stany, bez przyłożonego pola elektrycznego $E = 0$, które uwidaczniają się poprzez pojawienie się domen przeciwnych polaryzacji, które można odwracalnie przełączać między tymi dwoma stanami za pomocą pola elektrycznego¹⁵. Zatem w zależności od przyłożonego pola elektrycznego molekuly w warstwach mogą przeorientować się w jedną bądź drugą stronę do jednego z dwóch stanów synklinicznych. Charakterystyczna krzywa histerezy została przedstawiona na Rysunku 10, a jej kształt jest silnie zależny od grubości komórki elektrooptycznej i warstw na jej powierzchni wewnętrznej.



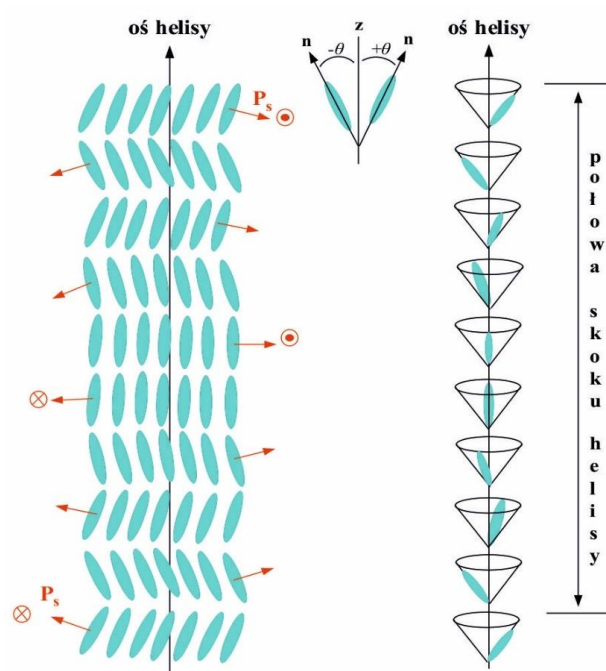
Rysunek 10. Charakterystyczna krzywa pojedynczej pętli histerezy polaryzacji (P) w funkcji przyłożonego pola elektrycznego (E) dla FCK (prawa strona) oraz schematyczne uporządkowanie molekuł w dwóch stabilnych stanach synklinicznych geometrii SSFLC z oznaczonym kierunkiem wektora spontanicznej polaryzacji (lewa strona).

4.2. Faza antyferroelektryczna SmCA^*

Niektórzy badacze już na początku lat 80. XX wieku uważali, że chiralne smektyczne ciekłe kryształy również mogą wykazywać porządek antykliniczny, ale ich wyniki eksperymentalne nie zostały początkowo potwierdzone⁴⁶. Uporządkowanie antykliniczne w chiralnych smektycznych ciekłych kryształach zostało po raz pierwszy scharakteryzowane dopiero kilka lat później w 1989 roku, a odkrycia tego dokonały niezależnie dwie grupy badawcze^{47,48}. Taki rodzaj CK określa się jako antyferroelektryczne ciekłe kryształy (AFCK), natomiast fazę antyferroelektryczną oznacza się symbolem SmCA^* , gdzie symbol A oznacza tutaj naprzemienny/przeciwkliniczny⁴⁶. Związki posiadające w swoim polimorfizmie fazę antyferroelektryczną zazwyczaj posiadają w wyższych temperaturach fazę ferroelektryczną SmC^* oraz ortogonalną fazę SmA^* . Znanych jest kilka związków AFCK, perspektywicznych z aplikacyjnego punktu widzenia, posiadających w swoim polimorfizmie wyłącznie fazę antyferroelektryczną⁴⁹. Początkowo różnice strukturalne pomiędzy związkami posiadającymi fazę antyferroelektryczną oraz posiadającymi wyłącznie fazę ferroelektryczną były trudne do uchwycenia, jednak w miarę zwiększania się liczby znanych związków antyferroelektrycznych, pewne korelacje strukturalne determinujące występowanie faz antyklinicznych zostały znalezione i opisane^{2,3,50,51}.

Różnica pomiędzy chiralną fazą antykliniczną a fazą synkliniczną polega na asymetrii formy helisy, w przypadku fazy antyferroelektrycznej obserwuje się występowanie

przeciwnych kierunków polaryzacji spontanicznej w sąsiednich warstwach²⁸. Struktura helikoidalna w przypadku smektycznej fazy SmC_A^* ma charakter dwuwarstwowy. Molekuły w każdej z dwóch sąsiednich warstw pochylone są naprzemiennie względem normalnej do warstwy o kąt $\pm \theta$ ²⁸. Helikoidalna struktura w przypadku antyferroelektrycznych materiałów ciekłokrystalicznych ma postać dwóch splecionych helis, które są przesunięte względem siebie o jedną warstwę²⁸. Charakterystyczna helisa fazy antyferroelektrycznej została przedstawiona na Rysunku 11.

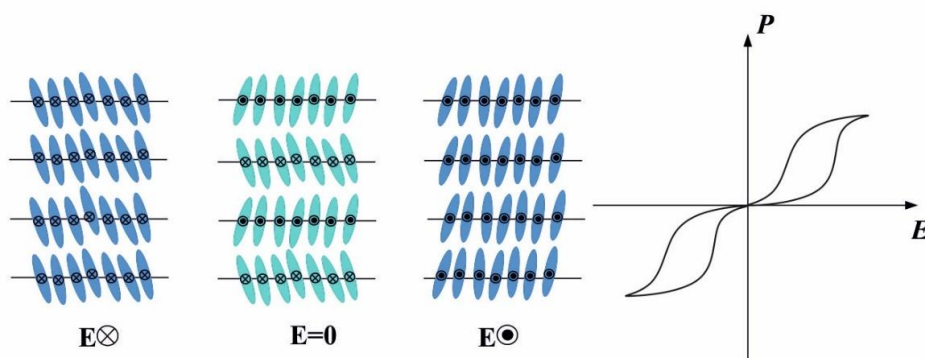


Rysunek 11. Lokalna struktura helikoidalna w smektycznej antyferroelektrycznej fazie z wyznaczonymi kierunkami wektora lokalnej spontanicznej polaryzacji P_s (strzałki w kolorze czerwonym). Schematyczne uporządkowanie direktora molekuł (n) w poszczególnej warstwie (prawa strona rysunku) z zaznaczoną połową skoku helisy ($p/2$).

Wypadkowa spontaniczna polaryzacja struktury helikoidalnej w przypadku AFCK wynosi zero (na odległości równej połowie skoku helisy; $p/2$), na skutek asymetrii postaci, w której występują przeciwstawne kierunki spontanicznej polaryzacji w sąsiednich warstwach (patrz Rys. 11). Konsekwencją tego jest to, że w rozwiniętej strukturze helisy spontaniczna polaryzacja dla AFCK również jest uśredniona do zera. W związku z tym AFCK w geometrii Stabilizowanego Powierzchnią Antyferroelektrycznego Ciekłego Kryształu (z ang. Surface Stabilised Antiferroelectric Liquid Crystal, SSAFLC) wykazują jeden stabilny stan –

antykliniczny²⁸. Dopiero po przyłożeniu pola elektrycznego do fazy antyklinicznej otrzymujemy możliwość sterowania molekułami do jednego z dwóch stanów synklinicznych²⁸.

AFCK w geometrii SSAFLC są zatem materiałami monostabilnymi, ale trójstanowymi^{15,52,53}. Na Rysunku 12 kolorem zielonym przedstawiono schematycznie strukturę bez przyłożonego pola elektrycznego ($E = 0$), dipole molekuł skierowane są na przemian, na zewnątrz i do wewnątrz, na skutek naprzemiennego pochylenia molekuł w warstwach⁴⁶. W zależności od kierunku przyłożonego pola elektrycznego otrzymuje się jeden z dwóch stanów synklinicznych^{46,54}. Materiały takie w geometrii SSAFLC posiadają charakterystyczną histerezę podwójnej pętli (prawa strona Rys. 12), z jedynym stabilnym stanem bez przyłożonego pola elektrycznego $E = 0$ i $P = 0$ ⁴⁶ oraz dwoma niestabilnymi stanami $P(+)$ oraz $P(-)$. Przekłada się ona na podwójną pętlę histerezy odpowiedzi elektrooptycznej obserwowaną dla AFCK w geometrii SSAFLC, przy braku faworyzowania stanu synklinicznego w komórce elektrooptycznej.



Rysunek 12. Charakterystyczna krzywa podwójnej pętli histerezy polaryzacji (P) w funkcji przyłożonego pola elektrycznego (E) dla AFCK. Schematyczne uporządkowanie molekuł przy stabilnym stanie antyferroelektrycznym dla $E = 0$ i $P = 0$ (kolor zielony), a także dla dwóch stanów synklinicznych po przyłożeniu pola elektrycznego $\pm E$ (kolor niebieski). Kierunek wektora spontanicznej polaryzacji oznaczony schematycznie.

5. Zastosowanie i właściwości ciekłych kryształów

Ciekłe kryształy znalazły szerokie, komercyjne zastosowanie w urządzeniach elektrooptycznych, głównie w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych (z ang. LCDs – Liquid Crystal Displays), które charakteryzują się smukłym kształtem, niską wagą, pracą przy

niskim napięciu czy niskim zużyciem energii^{55,56}. Wyświetlacze takie możemy znaleźć między innymi w naszych telewizorach, telefonach czy komputerach, a same CK wykorzystuje się również w fotonice, przestrzennych modulatorach światła, metamateriałach, a także w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym czy przy produkcji polimerów⁵⁷⁻⁶³.

Właściwie do momentu pojawienia się na rynku wyświetlaczy opartych na technologii OLED, wyświetlacze ciekłokrystaliczne prawie całkowicie zdominowały rynek displejowy. Aktualnie pomimo rosnącej walki o wpływy na tej arenie, wyświetlacze LCD cały czas stanowią dużą konkurencję dla innych alternatywnych technologii ze względu na czas ich żywotności, czy znacznie niższe koszty wytwarzania⁶⁴. Większość wyświetlaczy ciekłokrystalicznych opiera się na materiałach nematycznych⁶⁵⁻⁶⁹. Chiralne smektyczne materiały ciekłokrystaliczne posiadają jednak, przynajmniej w ujęciu teoretycznym, bezsprzeczną przewagę nad materiałami nematycznymi, która jest związana ze sposobem przełączania direktora i sprzężonej z nim indykatrysy optycznej ośrodka w polu elektrycznym. Po pierwsze, dynamika polarnego ośrodka smektycznego w polu elektrycznym jest znacznie większa niż w przypadku materiałów nematycznych, a to za sprawą polaryzacji spontanicznej charakterystycznej dla struktur chiralnych smektyków. Molekuły nematyka ulegają znacznemu przeorientowaniu w polu elektrycznym, natomiast odpowiednio uporządkowane molekuły materiałów ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych, cechujące się obecnością polaryzacji spontanicznej (makroskopowej i mikroskopowej odpowiednio), przełączają się po powierzchni stożka, co znacznie skraca czas przełączania. Po drugie, w typowej geometrii SSFLC lub SSAFLC, przełączanie w strukturach smektyków zachodzi w płaszczyźnie wyświetlacza, co zapewnia szeroki kąt obserwacji. Po trzecie, sterowanie efektem może być oparte o efekty histerezy elektrooptycznej i efekty pamięciowe, co umożliwia rezygnację z zastosowań tranzystora w każdym pikselu wyświetlacza. Na uwagę zasługuje także dynamika efektów elektrooptycznych w strukturach z warstwą smektyczną.

W celu otrzymania wyświetlacza o dobrych parametrach niezwykle istotne jest otrzymanie szybkiego rzeczywistego czasu reakcji/odpowiedzi. Jest to czas mierzony od przyłożenia napięcia do komórki ciekłokrystalicznej do faktycznej zmiany stanu optycznego tej komórki (zatem przeorientowania molekuł ciekłokrystalicznych). Należy pamiętać, że po wyłączeniu napięcia molekuły również potrzebują pewnego czasu, aby powrócić do swojego stanu podstawowego. Krótki czas odpowiedzi powoduje zwiększenie częstotliwości odtwarzania wideo, a tym samym wpływa na polepszenie jakości

wyświetlacza, zapewnia to wysoką rozdzielczość, rozszerza gamę kolorów czy zwiększa kontrast (pogłębienie czerni)^{56,70}. Średni czas odpowiedzi dla materiałów nematycznych wynosi ok. 10 ms, jednak w przypadku wyświetlaczy nowej generacji czy zaawansowanych urządzeń fotonicznych wymagany czas powinien być poniżej 1 ms^{56,71–74}. Osiągnięcie takich parametrów cały czas stanowi niemałe wyzwanie techniczne dla materiałów nematycznych, zwłaszcza jeśli dochodzi do tego również warunek pracy takich urządzeń w niskich temperaturach⁵⁶. Otrzymanie krótkich czasów przełączania zostało opisane w kilku pracach badawczych i osiągnięto je między innymi poprzez zastosowanie cienkich komórek ciekłokrystalicznych, stabilizowanych polimerem faz niebieskich, uzyskano je również w cholesterykach z krótkim skokiem helisy^{75–77}.

Smektyczne antyferroelektrycznie i ferroelektryczne materiały ciekłokrystaliczne mogą stanowić skuteczną alternatywę dla powszechnie wykorzystywanych nematyków, ze względu na ich krótszy czas odpowiedzi i ze względu na ich ogromny potencjał aplikacyjny w urządzeniach do zobrazowania informacji^{1,15,39,54,70,78}. Czas narastania (t_{on}), czyli czas po przyłożeniu napięcia i czas relaksacji (t_{off}) dla materiałów (A)FCK jest znacznie krótszy i jest rzędu mikrosekund (μs)^{70,79}. Dodatkowo materiały antyferroelektryczne powodują polepszenie skali szarości czy zwiększenie kąta dobrego widzenia, co czyni je interesującymi materiałami do aplikacji w wielkopowierzchniowych urządzeniach wyświetlających o wysokiej rozdzielczości^{1,54,80}. Pomimo swoich obiecujących właściwości, materiały AFCK posiadają też wady, które ciągle utrudniają ich komercyjne wykorzystanie. Na przestrzeni lat systematycznie eliminowano kolejne problemy między innymi takie jak problem z uzyskaniem zadowalającego kontrastu optycznego, który rozwiązano poprzez wykorzystanie wysokokątowych AFCK (kąt pochylenia molekuł $\theta \approx 45^\circ$), problem ze stabilnością chemiczną, który poprawiono dzięki eliminacji niektórych wiązań estrowych w strukturze, otrzymano również materiały z długim skokiem helisy, co pozwoliło na uzyskanie efektu rozkręcenia helisy poprzez oddziaływanie cząsteczek z powierzchnią komórki elektrooptycznej o grubości powyżej $1 \mu m$ ^{1,2,50,80–84}. Cały czas nierozwiązany pozostaje jednak problem związany z symetryzacją czasów przełączania. Oznacza to, że czas przełączania z jednego z dwóch stanów synklinicznych do wyjściowego stanu antyklinicznego jest dłuższy niż czas przełączania ze stanu antyklinicznego do synklinicznego ($t_{off} \gg t_{on}$). Związane jest to z tym, że relaksacja, ze stanu synklinicznego (ferroelektrycznego) do stanu antyklinicznego (antyferroelektrycznego), bez przyłożonego pola elektrycznego w geometrii SSAFLC jest utrudniona^{3,85,86}. Używając mało naukowego określenia – powierzchnie ograniczające komórki elektrooptycznej

promują uporządkowanie synkliniczne w AFCK, tym samym po włączeniu napięcia przemiana do stanu antyklinicznego jest znacznie hamowana. Asymetryzacja czasów przełączania znacznie wpływa na pogorszenie jakości obrazu wyświetlacza LCD wykorzystującego geometrię SSAFLC.

Idea podjęcia próby rozwiązania tego problemu stała się motywacją do rozpoczęcia badań w tym obszarze, których rezultaty zostały opisane w przedstawionej rozprawie doktorskiej.

6. Polimerowe sieci ciekłokrystaliczne

Zgodnie z definicją polimery stanowią dowolną klasę naturalnych bądź syntetycznych substancji składających się z bardzo dużych cząsteczek zwanych makrocząsteczkami, które są wielokrotnością prostszych jednostek chemicznych zwanych monomerami.

Polimery ciekłokrystaliczne (z ang. Liquid Crystal Polymers, LCPs) stanowią klasę polimerów o właściwościach ciekłokrystalicznych. W przypadku tej klasy materiałów wyróżnić możemy również elastomery ciekłokrystaliczne (z ang. Liquid Crystal Elastomers, LCEs) oraz polimerowe sieci ciekłokrystaliczne (z ang. Liquid Crystal Networks, LCNs)⁸⁷. Powyższe trzy klasy materiałów wykazują różnice w składzie chemicznym, usieciowaniu i właściwościach termomechanicznych⁸⁷. Polimer ciekłokrystaliczny jest formą nieusieciowanych makrocząsteczek, które mogą się organizować w fazy ciekłokrystaliczne poprzez konformację sztywnych, prętopodobnych cząsteczek oraz oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych (najczęściej poprzez wiązania wodorowe)⁸⁷. Polimerowe sieci ciekłokrystaliczne stanowią natomiast specjalną kategorię ze względu na ich unikalne sprzężenie pomiędzy sztywnymi domenami ciekłokrystalicznymi, które pomagają w samoorganizacji, a umiarkowaną do gęsto usieciowanej, architekturą sieci polimerowej zachowującą właściwości elastyczne^{87,88}. Polimery ciekłokrystaliczne nie wykazują żadnych zmian w uporządkowaniu (określonego parametrem porządku, S), podczas gdy uporządkowanie polimerowej sieci ciekłokrystalicznej może zmniejszyć się nawet o 5% pod wpływem odpowiedniego bodźca. Elastomery ciekłokrystaliczne również składają się z usieciowanego ciekłokrystalicznego łańcucha bocznego i/lub jednostki mezogenicznej łańcucha głównego, ale szkielet polimeru jest zazwyczaj elastyczny i ogólna gęstość usieciowania jest niska⁸⁷. W przeciwieństwie do polimerów ciekłokrystalicznych i polimerowych sieci ciekłokrystalicznych, elastomery ciekłokrystaliczne mogą wykazywać duże zmiany w uporządkowaniu w zależności od zewnętrznego bodźca⁸⁷.

Polimerowe sieci ciekłokrystaliczne otrzymuje się w wyniku polimeryzacji monomerów mezogenicznych wykazujących fazę ciekłokrystaliczną, której charakter można zachować po procesie polimeryzacji (zazwyczaj fotoinicjowanej)⁸⁷. Pożądaną fazę ciekłokrystaliczną uzyskuje się poprzez polimeryzację w określonej temperaturze, w której ta faza występuje⁸⁷. Podobnie jak w przypadku konwencjonalnych ciekłych kryształów, uporządkowanie ciekłokrystalicznej sieci polimerowej może być kontrolowane poprzez zewnętrzne warunki brzegowe i bodźce (w tym materiały wyrównania powierzchni, surfaktanty, siły ścinające, ciepło oraz pola elektryczne, magnetyczne lub optyczne)⁸⁷. Uzyskana sieć może wykazywać różny sposób usieciowania, słabo usieciowana charakteryzuje się większą elastycznością, natomiast silnie usieciowana wysokim uporządkowaniem i mniejszą elastycznością⁸⁹. Silnie usieciowane sieci otrzymuje się zazwyczaj poprzez polimeryzację wielofunkcyjnych monomerów, gęstość usieciowania jest również silnie zależna od ilości użytego monomeru. Właściwości sieci polimerowych przypominają właściwości ciekłych kryształów o małej masie cząsteczkowej, są przezroczyste w świetle widzialnym, wykazują dwójłomność oraz mogą charakteryzować się bogatym polimorfizmem, natomiast dzięki swoim polimerowym właściwościom dodatkowo zalicza się je do inteligentnych materiałów tj. polimerów z pamięcią. Oznacza to, że są materiałami, które po odpowiedniej reakcji na bodziec mogą odzyskiwać pierwotny kształt^{87,90,91}. Dzięki swoim interesującym optycznym właściwościom sieci polimerowe znalazły zastosowanie przy produkcji wyświetlaczy czy inteligentnych okien, natomiast jako klasa polimerów z pamięcią kształtu powszechnie wykorzystuje się je jako światłoczułe materiały do utrwalania oraz przywracania kształtów np. w miękkiej robotyce czy bioinżynierii (sztuczny mięsień), a także przy produkcji wyświetlaczy dotykowych⁹¹⁻⁹⁵.

6.1. Ciekłe kryształy stabilizowane polimerem

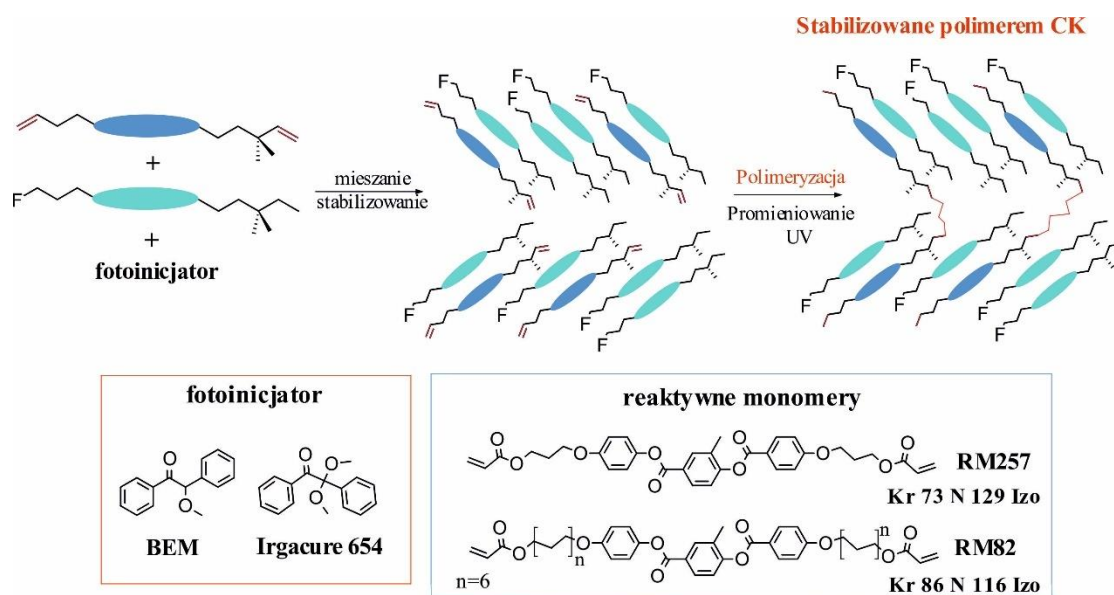
W wyświetlaczach typu LCD ciekłe kryształy są zwykle umieszczone pomiędzy dwiema równoległymi, szklanymi płytkami komórki elektrooptycznej⁹⁶. Bez przyłożonego napięcia elektrycznego orientacja ciekłych kryształów kontrolowana jest poprzez warstwy porządkujące znajdujące na wewnętrznych powierzchniach płytek, bywa jednak tak, że efekt ten nie jest wystarczająco silny, aby taki wyświetlacz mógł działać prawidłowo. Jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu jest zastosowanie sieci polimerowej do stabilizacji niektórych stanów ciekłokrystalicznych⁹⁶⁻⁹⁸.

Stabilizowane polimerem ciekłe kryształy (z ang. Polymer Stabilized Liquid Crystals, PSLCs) stanowią układy, w których sieć polimerowa jest tworzona w obrębie anizotropowej matrycy ciekłokrystalicznej^{99,100}. W trakcie procesu polimeryzacji powstaje układ heterogeniczny, gdzie ciągła sieć polimerowa przenika ciągłą fazę ciekłokrystaliczną⁹⁹. Uporządkowanie i struktura fazy ciekłokrystalicznej jest przenoszona na sieć polimerową przy jej tworzeniu, zatem porządek orientacyjny i kierunek sieci polimerowej ściśle zależy od orientacji i kierunku molekuł w fazie ciekłokrystalicznej „gospodarza”. Uporządkowanie materiałów CK może być kontrolowane poprzez warstwy porządkujące, zewnętrzne pole elektryczne/magnetyczne i/lub temperaturę, w konsekwencji konfiguracja sieci polimerowej również może być kontrolowana poprzez te parametry^{91,96}. W celu sprawdzenia charakterystyki danej sieci polimerowej, mieszaninę materiału ciekłokrystalicznego i monomerów umieszcza się w komórkach pomiarowych i przeprowadza się proces fotopolimeryzacji. Następnie komórki zanurza się w rozpuszczalniku organicznym, w celu rozpuszczenia materiału ciekłokrystalicznego, a pozostawioną na podłożach sieć polimerową bada się za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Analizy takie wyraźnie pokazują, że sieci polimerowe są zorientowane w tych samych kierunkach co ciekły kryształ podczas polimeryzacji⁹⁶. Utworzona sieć polimerowa jest włóknista i anizotropowa ze względu na efekt wyrównania i dyfuzję anizotropową właściwości ciekłego kryształu⁹⁶. Sam proces stabilizacji polimerem materiałów ciekłokrystalicznych opiera się głównie na blokowaniu położenia direktora danej fazy ciekłokrystalicznej, w której została utworzona sieć, zatem po procesie polimeryzacji to z kolei sieć polimerowa wpływa na orientację ciekłego kryształu^{96,101}.

Stabilizowane polimerem ciekłe kryształy tworzy się łącząc jednorodną mieszaninę ciekłokrystaliczną, monomer oraz odpowiedni fotoinicjator^{99,102}. Zazwyczaj stężenie monomeru jest niewielkie i nie przekracza 10% całkowitej masy^{99,100,102}. Monomer stanowi fotoreaktywna, anizotropowa pod względem kształtu cząsteczka, która bardzo często jest również ciekłokrystaliczna, dlatego też tę grupę związków określa się jako *reaktywne mezogeny*⁹⁹. Pionierskie prace nad tego typu materiałami zostały przeprowadzone w zespole kierowanym przez Broera i grupę badawczą firmy Philips^{98,103,104}. Przykładowe struktury znanych reaktywnych mezogenów, a także schematyczna idea tworzenia sieci polimerowej zostały przedstawione na Rysunku 13. Natomiast samo zagadnienie reaktywnych mezogenów zostanie szerzej omówione w kolejnym podrozdziale.

Nawet stosunkowo niewielka ilość reaktywnego monomeru może służyć do stabilizacji/blokowania zorientowanej struktury ciekłokrystalicznej w różnych stanach

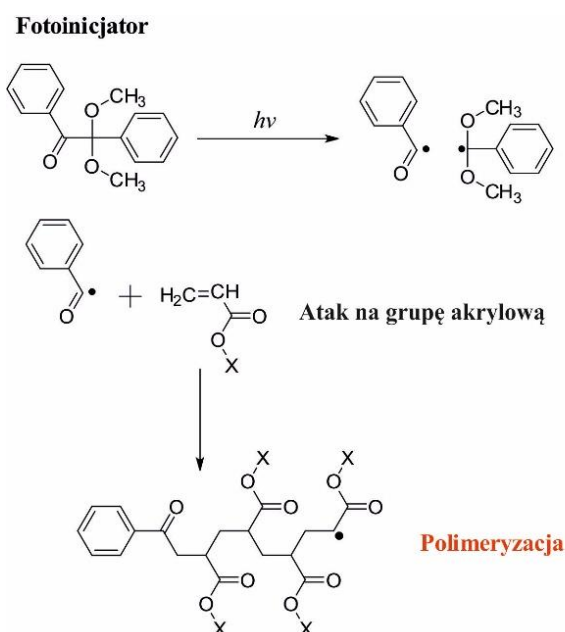
optycznych, a w przypadku antyferroelektrycznych CK także do skrócenia czasu przełączania molekuł¹⁰⁵. Początkowo proces polega na przeniesieniu struktury fazy ciekłokrystalicznej na zdyspergowane cząsteczki zdolne do polimeryzacji, a następnie po ustawieniu w pożądanej konfiguracji inicjowana jest fotopolimeryzacja. Powstała w ten sposób sieć polimerowa stanowi „szablon” samoorganizujący porządek fazy ciekłokrystalicznej⁹⁹. Sieć polimerową powszechnie wykorzystuje się do stabilizacji poszczególnych stanów optycznych w fazach niebieskich^{106–108}, fazach nematycznych/cholesterycznych^{109–112}, paraelektrycznych fazach smektycznych¹¹³, fazach antyferroelektrycznych^{9,114,115}, fazach ferroelektrycznych^{101,116,117} czy w celu modyfikacji uzyskanych właściwości elektrooptycznych^{111,118,119}.



Rysunek 13. Uproszczony schemat tworzenia stabilizowanych polimerem ciekłych kryształów. Schematycznie kolorem niebieskim oznaczono cząsteczki reaktywnych mezogenów, natomiast kolorem zielonym materiał CK. W ramkach przedstawiono przykłady powszechnie, komercyjnie dostępnych reaktywnych mezogenów i fotoinicjatorów wykorzystywanych w procesie fotopolimeryzacji w matrycy ciekłokrystalicznej.

Proces polimeryzacji zachodzi pod wpływem promieniowania UV z dodatkiem niewielkiej ilości fotoinicjatora. Promieniowanie UV powoduje tworzenie się poprzez fotodysocjację wolnych rodników na fotoinicjatorze, które następnie atakują podwójne wiązanie na końcu reaktywnego mezogenu i zapoczątkowują proces polimeryzacji. Proces ten ulega zakończeniu, kiedy dwa wolne rodniki spotkają się i rekombinują, promieniowanie UV jest wyłączone lub wszystkie monomer(y) zostały zużyte¹⁰⁰. W normalnych warunkach

proces polimeryzacji trwa około kilku minut, można jednak bezpiecznie kontynuować naświetlanie UV przez około 15 – 30 minut, aby zapewnić całkowite przereagowanie. Schematyczne zapoczątkowanie tego procesu zostało przedstawione na Rysunku 14. Fotoinicjator zapoczątkowuje proces polimeryzacji, ale jego obecność nie jest potrzebna podczas samego trwania procesu, dodatkowo nadmiar fotoinicjatora może powodować żółknięcie materiału^{96,100,120}. Przykładowe związki fotoinicjatorów zostały przedstawione na Rysunku 13.



Rysunek 14. Schematyczna ilustracja procesu polimeryzacji akrylanu. Fotoinicjator zostaje rozszczepiony na wolne rodniki, które atakują podwójne wiązanie znajdujące się na końcu reaktywnego mezogenu *X* i powodują proces polimeryzacji¹⁰⁰.

Kluczowy jest również dobór odpowiedniego stężenia reaktywnego mezogenu. Kiedy stężenie monomeru jest zbyt wysokie sieć może tworzyć się w całej objętości próbki, co powoduje rozpraszanie się światła i pogorszenie wydajności optycznej¹²¹. Natomiast przy odpowiedniej ilości monomeru sieć tworzy się w pobliżu molekuł powodując „zamrożenie” ich konfiguracji molekularnej, a rozpraszanie światła jest porównywalne z rozpraszaniem przez komórki elektrooptyczne wypełnione samym materiałem ciekłokrystalicznym¹²¹. Z kolei zbyt niskie stężenie reaktywnego monomeru może okazać się niewystarczające do utworzenia mocnej i rozległej sieci polimerowej i prawdopodobnie nie spełni ona swojej funkcji¹²¹.

W stosunku do innych technik polimeryzacji, zaletami fotopolimeryzacji jest szybkość zachodzenia procesu i jego kontrola, a także oszczędność energii^{91,120}. Wykorzystanie temperatury do inicjacji procesu polimeryzacji, bardzo często koliduje z temperaturami w których pojawiają się fazy ciekłokrystaliczne, zatem polimeryzacja taka mogłaby zacząć się zanim zostanie ustalona pożądana orientacja molekuł, fotoinicjacja w tym przypadku jest zatem znacznie korzystniejsza¹²². Niezwykle istotna jest także szybkość zachodzenia procesu fotopolimeryzacji, czego zaletą jest to, że separacja faz i przejście fazowe podczas procesu polimeryzacji są tłumione kinetycznie⁹¹. Dodatkowo ma to swoje plusy jeżeli konieczne jest utworzenie sieci polimerowej w określonej fazie ciekłokrystalicznej danego materiału.

Z aplikacyjnego punktu widzenia ciekłokrystaliczne materiały ferroelektryczne charakteryzują się niską odpornością na wstrząsy, a także problemami z jednorodnym uporządkowaniem po ich umieszczeniu w cienkich komórkach elektrooptycznych¹²³. Badania dowodzą, że takie problemy techniczne, można zminimalizować poprzez stabilizację tych układów siecią polimerową^{97,101,123}. Z kolei utworzenie sieci polimerowej w stanie antyklinicznym materiałów antyferroelektrycznych powoduje, że czas powrotu ze stanu synklinicznego do stanu antyklinicznego jest krótszy niż dla samego AFCK^{101,123}. Dodatkowo ma to znaczący wpływ na właściwości elektro-optyczne i fizyczne tych materiałów (poprawa skali szarości, większa odporność mechaniczna). Wprowadzenie sieci polimerowej do materiałów (A)FCK ma również swoje minusy, takie jak wzrost napięcia roboczego czy spadek kontrastu optycznego¹¹⁹. Spowodowane jest to głównie tym, że dostępne w handlu, komercyjne reaktywne mezogeny (głównie produkowane przez firmę MERCK: RM257 i RM82) w swoim początkowym przeznaczeniu miały służyć stabilizacji faz nematycznej i cholesterycznej. Takie reaktywne monomery zazwyczaj same charakteryzują się występowaniem tych faz, oznacza to, że ich dodatek do materiałów (A)FCK wpływa na destabilizację faz smektycznych.

Niezwykle istotne wydaje się zatem otrzymanie reaktywnych mezogenów, które dedykowane byłyby do stabilizacji układów ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych, co pozwoliłoby na zminimalizowanie negatywnych skutków wprowadzenia sieci polimerowej do takich układów ciekłokrystalicznych.

7. Reaktywne mezogeny

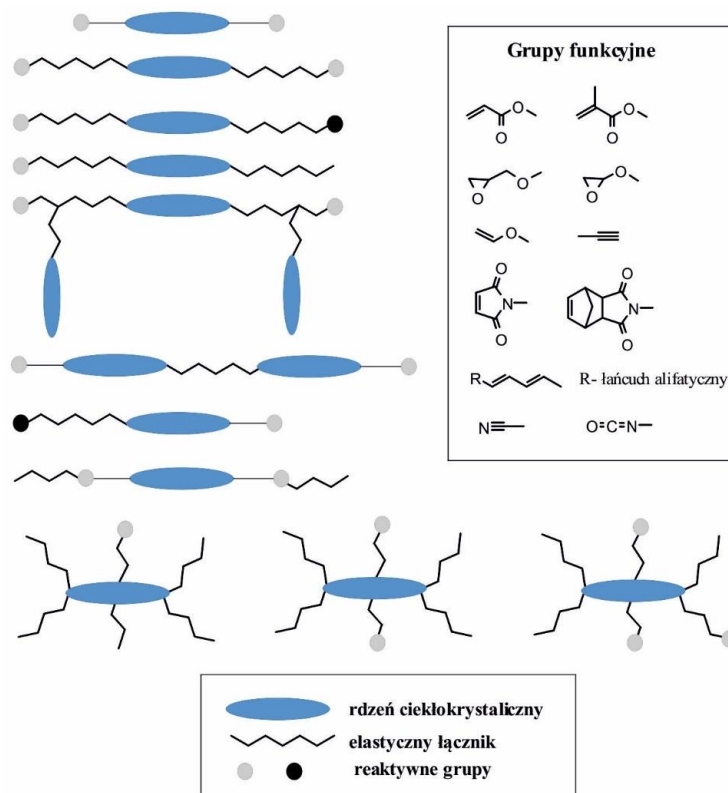
Reaktywne mezogeny (RM) są anizotropowymi materiałami z dodatkową funkcjonalnością indukowaną obecnością polimeryzowalnych grup. Definicja i użycie pojęcia funkcjonalności w chemii polimerów znacznie różni się od tego terminu wykorzystywanego w chemii organicznej. Zgodnie z definicją IUPAC funkcjonalność monomerów określa się jako liczbę wiązań kowalencyjnych, które cząsteczka monomeru może utworzyć z innymi reagentami¹²⁴. Zatem molekula posiadająca jako grupę funkcyjną – jedną grupę akrylową określana będzie jako dwufunkcyjna, ponieważ wiązanie podwójne posiada dwa punkty zdolne do przyłączenia kolejnych łańcuchów (po jednym na każdym z dwóch sąsiadujących atomów węgla). Analogicznie monomer posiadający dwie grupy akrylowe określany będzie według tej zasady jako czterofunkcyjny, podczas gdy w chemii organicznej wiązanie podwójne uznawane jest jako jedna grupa funkcyjna, więc związek taki bardzo często określony zostałby w literaturze ciekłokrystalicznej jako dwufunkcyjny¹²⁵.

Typowy RM składa się z centralnego rdzenia, reaktywnych grup zdolnych do polimeryzacji oraz może posiadać elastyczne łańcuchy, które stanowią łączniki pomiędzy rdzeniem a reaktywnymi grupami^{100,126}. Każdy z tych trzech elementów odgrywa ważną rolę w tworzeniu właściwości termicznych, mezomorficznych, właściwości optycznych w stanie mezogenicznym oraz wpływa na zachowanie prowadzące do utworzenia sieci polimerowej¹²⁷. Reaktywne grupy mogą znajdować się na końcu/końcach cząsteczki o wydłużonym kształcie, w środku elastycznego łańcucha bądź występować w pozycji lateralnej (bocznej). Istnieje kilka związków, w których reaktywne grupy przyłączone są bezpośrednio do rdzenia, jednak zdecydowanie bardziej popularne jest połączenie tych elementów molekuly poprzez łącznik, którym z reguły jest elastyczny łańcuch np. alifatyczny¹²⁶. Wyróżnia się mezogeny posiadające jedną, dwie bądź więcej grup funkcyjnych (monomery wielofunkcyjne), monomery posiadające dwie różne grupy funkcyjne, monomery w których jedna grupa funkcyjna przyłączona jest bezpośrednio do rdzenia, natomiast druga grupa przyłączona jest poprzez łącznik czy monomery posiadające bocznie podstawione grupy funkcyjne¹²⁶. Na Rysunku 15 pokazano schematycznie kilka typów istniejących reaktywnych mezogenów różniących się położeniem i sposobem przyłączenia reaktywnych grup do ciekłokrystalicznego rdzenia.

Istnieje bardzo duże zróżnicowanie grup reaktywnych biorących udział w procesie sieciowania, mogą to być między innymi grupy takie jak estry akrylowe i metakrylowe, eter

glicydylowy, grupy winyloeterowa, epoksydowa, cyjanianowa, izocyjanianowa, maleimidowa, acetylenowa czy dieny¹²⁶. Powyższe przykłady stanowią tylko nieliczną część grup wykorzystywanych w procesie polimeryzacji, a ich struktury zostały przedstawione na Rysunku 15.

Grupy akrylowa i metakrylowa są najczęściej wykorzystywane jako prekursory w procesie produkcji polimerów na dużą skalę. Związane jest to z obecnością w ich strukturze nie tylko wiązania podwójnego, ale i grupy karbonylowej, która powoduje, że charakteryzują się one zdolnością do wolnorodnikowej fotopolimeryzacji z dużą szybkością⁹⁸. Ponadto polimery akrylowe są materiałami optycznie przezroczystymi, które cechują się również dużą twardością, doskonałą odpornością na warunki atmosferyczne oraz wysoką stabilnością termiczną i cieplną¹²⁸. Większość tych materiałów posiada także dużą stabilność na promieniowanie ultrafioletowe (UV) oraz utlenianie¹²⁸. Przedstawione zalety z pewnością przyczyniają się do wykorzystywania grup akrylowych w procesach syntezy reaktywnych mezogenów.



Rysunek 15. Schematyczna klasyfikacja reaktywnych mezogenów ze względu na rozmieszczenie rdzeni ciekłokrystalicznych, grup reaktywnych i łączników. Przykładowe struktury wykorzystywanych grup reaktywnych.

W strukturze cząsteczki RM wyróżniamy również liniowy rdzeń określany jako rdzeń ciekłokrystaliczny, co związane jest z wykorzystaniem przy syntezie tych materiałów typowej struktury dla prętopodobnych CK. Konsekwencją tego jest to, że już same reaktywne mezogeny bardzo często wykazują właściwości ciekłokrystaliczne, zazwyczaj są to nematyki powyżej temperatury pokojowej¹⁰⁰. Podobnie jak w przypadku prętopodobnych molekuł takie rdzenie składają się zazwyczaj z dwóch, trzech czy więcej pierścieni benzenowych (podstawionych lateralnie lub nie) oraz występującymi pomiędzy nimi grupami mostkowymi np. wiązania estrowe, epoksydowe, izocyjanowe czy azowe¹⁰⁰. Z reguły wzrost liczby pierścieni aromatycznych w rdzeniu RM powoduje podwyższenie temperatury klarowania związku, natomiast częściowa zamiana pierścieni aromatycznych na pierścienie cykloalifatyczne znacznie obniża temperaturę klarowania¹⁰⁰. Wprowadzenie pierścieni niearomatycznych powoduje większą elastyczność rdzenia, która wpływa na zmianę właściwości mezomorficznych, powodując czasem nawet utratę cech ciekłokrystalicznych materiału. Nie zmienia to jednak podstawowej funkcji reaktywnych mezogenów, ponieważ RM wykorzystywane do stabilizacji ciekłych kryształów mogą wykazywać właściwości ciekłokrystaliczne, ale nie jest to warunek konieczny¹⁰¹. Istotne jest to, aby cząsteczki tych materiałów charakteryzowały się podobnym kształtem i anizotropią do cząsteczek macierzystej bazy ciekłokrystalicznej, co zapewni im dobrą mieszalność i maksymalnie zredukuje ilość reaktywnego mezogenu konieczną do utworzenia sieci polimerowej¹⁰¹. Niemniej jednak sieci utworzone z takich mezogenów są mniej wydajne i odtwarzalne w morfologii jak ich ciekłokrystaliczne odpowiedniki¹⁰⁰. Grupy mostkowe pomiędzy pierścieniami dodają rdzeniowi pewnej elastyczności, ale różnice między izomerami danego związku pokazują, że nie wpływają one znacząco na sekwencję fazową czy temperaturę klarowania¹⁰⁰. W literaturze spotkać można także RM, których rdzenie oparte są na cząsteczkach fluorenu czy naftalenu, jednak większość z takich reaktywnych mezogenów nie jest dostępna komercyjnie^{129–131}.

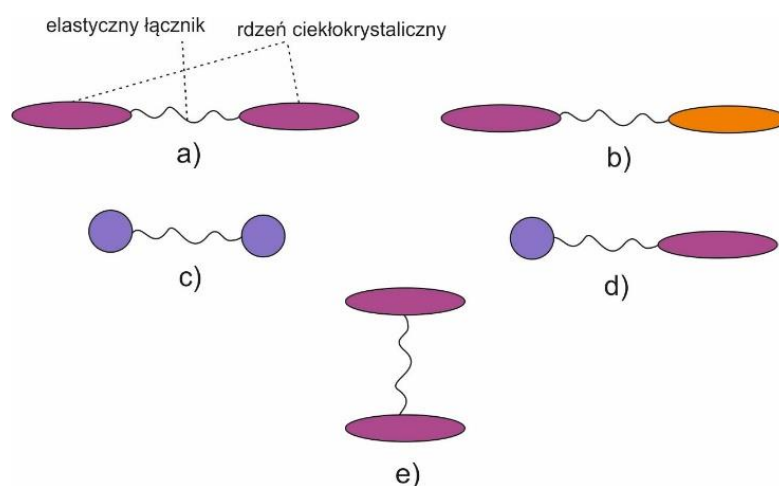
Ostatnim elementem struktury RM są elastyczne łączniki, które przyłączają reaktywne grupy do rdzenia ciekłokrystalicznego. Zazwyczaj w tym celu wykorzystuje się łańcuchy alifatyczne (rozgałęzione lub nie), występują również łańcuchy posiadające w swojej strukturze centrum/centra chiralności. Zależność długości elastycznej grupy bocznej na właściwości RM jest bardzo podobna jak w przypadku standardowych związków prętopodobnych¹⁰⁰. Wzrost długości łańcucha powoduje zazwyczaj obniżenie temperatury topnienia i sprzyja smektogenności.

8. Dimery ciekłokrystaliczne

Z definicji oligomery ciekłokrystaliczne stanowią grupę związków składających się z cząsteczek zbudowanych z dwóch lub więcej półsztywnych jednostek mezogenicznych połączonych elastycznym łącznikiem. Najprostsze oligomery to dimery ciekłokrystaliczne, które składają się z dwóch konwencjonalnych rdzeni ciekłokrystalicznych połączonych elastycznym łańcuchem^{132,133}. Zdecydowana większość ciekłych kryształów o małej masie molowej składa się z półsztywnego rdzenia, do którego przyłączone są grupy terminalne. Początkowo uważano, że to właśnie taka struktura warunkuje obserwację właściwości ciekłokrystalicznych. Niemalym zaskoczeniem było zatem odkrycie, którego dokonano w latach 80. XX wieku. Zaobserwowano, że molekuły o niekonwencjonalnych strukturach również mogą wykazywać właściwości ciekłokrystaliczne, a jedną z poznanych wtedy nowych klas związków były właśnie dimery ciekłokrystaliczne. Ze względu na swoją budowę strukturalną, materiały te często określane były jako „bimezogeny” czy „bliźniaki syjamskie”. W późniejszym czasie określenia te zastąpiono nazwą *dimery* i zazwyczaj w taki sposób nazywa się ten rodzaj materiałów¹³². Dimery ciekłokrystaliczne naruszają poniekąd, przyjętą dla mezogenów o małej masie cząsteczkowej, zależność struktura – właściwości poprzez posiadanie bardzo elastycznego rdzenia zamiast półsztywnej jednostki centralnej¹³². Charakteryzują się one zatem odwróceniem typowego projektu molekularnego w stosunku do klasycznych CK.

Największy wzrost zainteresowania tymi materiałami nastąpił, kiedy to naukowcy Griffin i Britt odkryli podobieństwa we właściwościach przejść fazowych dimerów z właściwościami polimerów ciekłokrystalicznych z elastycznym, głównym rdzeniem¹³⁴. Zauważyli oni, że podstawowa, powtarzalna jednostka polimeru zawiera dwie jednostki mezogeniczne połączone łącznikiem i zajęli się badaniem zachowania takich związków. Dimery ciekłokrystaliczne zaczęto wówczas wykorzystywać jako związki modelowe dla technologicznie ważnych polimerów ciekłokrystalicznych z półelastycznym rdzeniem, dzięki czemu lepiej można było zrozumieć bardziej złożone systemy polimerowe^{133–136}. Interesujące było również to, że właściwości mezomorficzne dimerów znacznie różniły się od właściwości małocząsteczkowych klasycznych ciekłych kryształów. Obserwowano między innymi występowanie faz chiralnych pomimo tego, że molekuły były achiralne¹³⁷. Właściwości mezomorficzne dimerów silnie zależą od rodzaju oraz długości elastycznego łańcucha a także od jego parzystości¹³⁸. Najczęściej jako elastyczne łączniki wykorzystuje się łańcuchy alkilowe, ale spotyka się również wiązania eterowe czy siloksanowe¹³².

Najogólniej, wszystkie dimery możemy podzielić na dwie grupy: *dimery symetryczne*, w których występują dwie takie same jednostki ciekłokrystaliczne oraz *dimery niesymetryczne*, zawierające w swojej strukturze dwie różne grupy mezogeniczne¹³². Obie te klasy mogą być również podzielone ze względu na geometrię molekularną grup ciekłokrystalicznych. Wyodrębnić możemy między innymi dimery z dwiema jednakowymi, prętopodobnymi bądź dyskopodobnymi jednostkami mezogenicznymi, dimery niesymetryczne z prętopodobną i dyskopodobną grupą mezogeniczną czy dimery symetryczne, ale z grupami mezogenicznymi połączonymi w pozycji lateralnej¹³². Przykładowy podział klasyfikacji dimerów ciekłokrystalicznych został przedstawiony na Rysunku 16.



Rysunek 16. Przykładowe możliwe struktury molekularne dimerów ciekłokrystalicznych;
a) symetryczny prętopodobny dimer; b) niesymetryczny prętopodobny dimer;
c) symetryczny dyskopodobny dimer; d) niesymetryczny dysko-prętopodobny dimer;
e) symetryczny, prętopodobny dimer z połączeniem lateralnym (H-kształtny).

Zdecydowanie większość znanych ciekłokrystalicznych dimerów ma grupy mezogeniczne w podstawieniu terminalnym, strukturę takiej molekuly często określa się jako kalamityczną „o wygiętym kształcie” z ang. bent mesogenic dimer^{132,139–141}. Wygięcie molekuly warunkowane jest obecnością elastycznego łącznika. Ze względu na rodzaj użytego łącznika oraz sposobu jego połączenia z elementami mezogenicznymi, w literaturze spotkać możemy również dimery z podstawieniem lateralnym, zazwyczaj określane jako dimery H – kształtne^{142–144}, dimery W – kształtne czy T – kształtne^{133,145}, znane są także chiralne dimery ciekłokrystaliczne¹⁴⁶, posiadające centrum/centra chiralności

w terminalnych/lateralnych podstawnikach bądź w elastycznym łańcuchu¹⁴⁷. Dimery ciekłokrystaliczne mogą charakteryzować się występowaniem zarówno faz smektycznych jak i faz nematycznych. Duże zainteresowanie wzbudzają chiralne prętopodobne dimery, ponieważ dzięki swojej strukturze mogą one być wykorzystywane do manipulowania fazami ciekłokrystalicznymi, posiadają one również interesujące właściwości fleksoelektrycznooptyczne¹⁴⁸.

8.1. Zależności struktura-właściwość w dimerach ciekłokrystalicznych

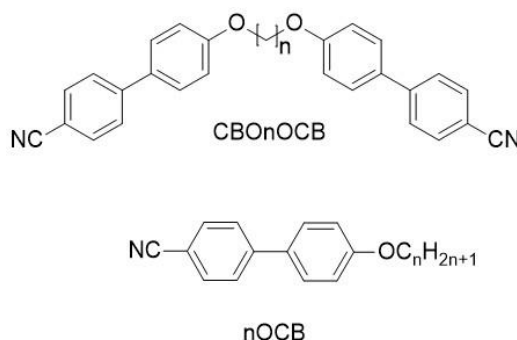
We wcześniejszym rozdziale wspomniano, że właściwości mezomorficzne dimerów ciekłokrystalicznych silnie zależą od długości elastycznego łącznika oraz od jego parzystości. Dimery ciekłokrystaliczne wykazują efekt parzysto-nieparzysty obserwowany przy temperaturach przejść fazowych, który związany jest z zależnością kształtu cząsteczki od liczby jednostek w elastycznym łączniku. Dimery nieparzyste mają tendencję do przyjmowania wygiętych konformacji kształtu z jednostkami mezogenicznymi pochylonymi względem siebie, natomiast dimery parzyste charakteryzują się zygzakowatym kształtem, w którym jednostki mezogeniczne częściej leżą równolegle do siebie (patrz Rysunek 17).



Rysunek 17. Poglądowy molekularny kształt cząsteczek dimerycznych z a) nieparzystą i b) parzystą liczbą jednostek (n) w elastycznym łączniku między dwoma jednostkami mezogenicznymi.

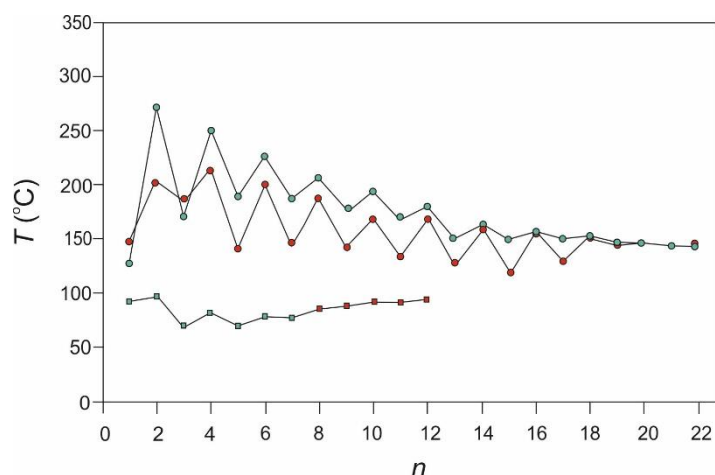
Początkowo większość zsyntetyzowanych dimerów ciekłokrystalicznych miała charakter nematogeny, chociaż w wielu przypadkach analogiczne, konwencjonalne mezogeny o małej masie cząsteczkowej wykazywały bogaty polimorfizm smektyczny¹³³. Na Rysunku 18 przedstawiono najobszerniejszą serię homologiczną dimerów

ciekłokrystalicznych opisaną w literaturze, w której długość łańcucha elastycznego wynosi od $n = 1$ do $n = 22$ („ n ” ilość węgli w łańcuchu alkilowym elastycznego łącznika)^{149,150}.



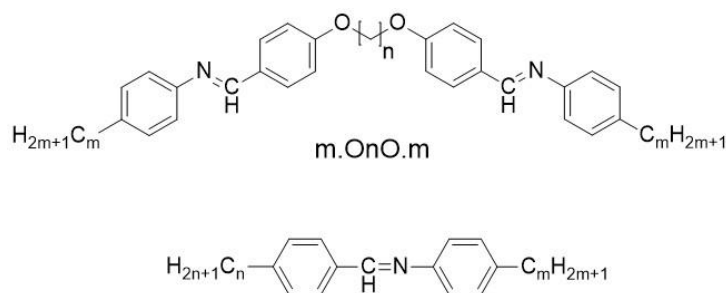
Rysunek 18. Przykładowa struktura serii dimerów ciekłokrystalicznych, gdzie liczba węgli w łańcuchu alkilowym wynosi $n = 1-22$ (górna struktura) oraz struktura jej ciekłokrystalicznych, konwencjonalnych analogów (struktura dolna) seria 4-alkoksy-4-cyjanobifenylowa (nOCB).

Seria α,ω -bis(4-cyjanobifenyl-4-iloksy)alkanowa CBO_nOCB charakteryzuje się wyłącznie występowaniem fazy nematycznej. Zaobserwowano, że temperatury topnienia homologów wykazują silny efekt parzysto-nieparzysty gdy n jest zróżnicowane, przy czym nie obserwuje się tego w przypadku klasycznych materiałów ciekłokrystalicznych (seria nOCB) dla których zależność temperatury topnienia od ilości węgli w łańcuchach terminalnych jest dość przypadkowa¹³³. Zależność ta obserwowana jest tylko dla dimerów nematycznych i zwykle nie obejmuje dimerów smektycznych. Bardzo silny efekt parzysto-nieparzysty obserwuje się również w przypadku temperatur klarowania, w których parzyste homologi wykazują wyższe wartości, chociaż ta zmienność jest silnie osłabiana wraz ze wzrostem wartości n , dla $n = 14$ i większego, efekt ten jest wygaszany^{133,150}. Zaobserwowano również, że dimery ciekłokrystaliczne posiadają znacznie wyższe temperatury klarowania niż ich ciekłokrystaliczne analogi. Powyższe właściwości zostały dokładnie zobrazowane na Rysunku 19^{133,151}. Natomiast inne właściwości zależne od długości łańcucha czy budowy cząsteczek dimerów ciekłokrystalicznych zostały szerzej opisane w literaturze^{133,151,152}.



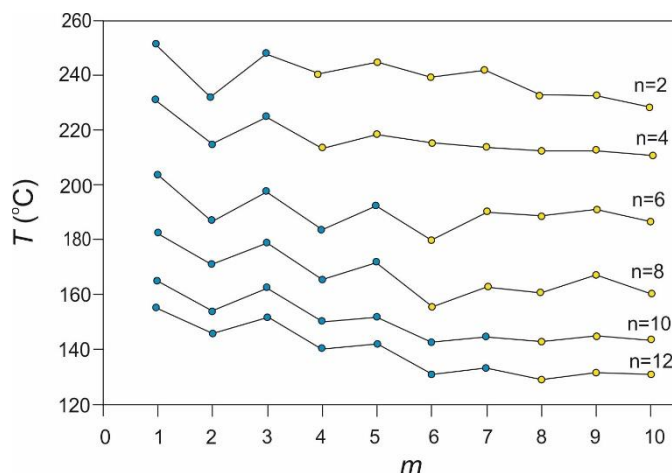
Rysunek 19. Wykres przedstawiający zależność temperatury (T) topnienia (czerwone kółka) oraz temperatury przemian z fazy nematycznej do izotropowej (zielone kółka) od ilości atomów węgla „ n ” w elastycznym łańcuchu dla dimerów ciekłokrystalicznych z serii CBO n OCB, a także temperatury klarowania z fazy nematycznej do izotropowej (zielony kwadrat) oraz z fazy smektycznej A do izotropowej (czerwony kwadrat) dla ciekłych kryształów z serii n OCB w zależności od ilości węgla „ n ” w terminalnym, alkilowym podstawniku^{133,151}.

Nieprzewidywalne właściwości mezomorficzne dimerów ciekłokrystalicznych, które znacznie różniły się od ich konwencjonalnych ciekłokrystalicznych analogów spowodowały znaczny wzrost zainteresowania tymi materiałami. Szczególnie widoczna była chęć poznania zależności wpływu budowy dimeru ciekłokrystalicznego na jego polimorfizm. Logicznym wydawało się, że dwa rdzenie ciekłokrystaliczne o smektycznym polimorfizmie połączone elastycznym łącznikiem w efekcie końcowym powinny utworzyć materiał charakteryzujący się występowaniem faz smektycznych. Przedstawiony poniżej przykład pokazuje jednak, że końcowe właściwości takich dimerów były jednak odmienne. Wysłunięto zatem tezę, że to zwiększona elastyczność w rdzeniu dimeru wpływa na zahamowanie jego smektogenności¹³⁴. Dopiero w 1992 roku zsyntetyzowano serię dimerów ciekłokrystalicznych charakteryzujących się bogatym polimorfizmem smektycznym. Była to seria α , ω -bis [4-(4-alkilofenyloiminometylo)fenoksy]alkanowa (akronim *m.OnO.m*), której struktura została przedstawiona na Rysunku 20 i na podstawie której zostaną opisane smektyczne właściwości dimerów¹⁵².



Rysunek 20. Przykładowa struktura smektycznych dimerów ciekłokrystalicznych (seria *m.OnO.m*), a także struktura ich konwencjonalnych ciekłokrystalicznych analogów (struktura dolna).

Porównano 11 serii homologicznych w których liczba węgli w elastycznym łańcuchu n wynosiła od $n = 2$ do $n = 12$, natomiast ilość węgli w terminalnych łańcuchach alkilowych m wynosiła od $m = 1$ do $m = 10$. Serie *m.OnO.m* charakteryzowały się wysokim stopniem polimorfizmu smektycznego. Temperatury przejść fazowych w przypadku dimerów w seriach, w których ilość węgli w elastycznym łańcuchu (n) była taka sama, utrzymywane były w zbliżonym zakresie temperaturowym¹⁵². Natomiast, kiedy długość i parzystość elastycznego łańcucha była zróżnicowana obserwowano wyraźne różnice w temperaturach przejść fazowych oraz samym mezomorfizmie¹⁵². Zwiększenie długości elastycznego łańcucha zgodnie ze wcześniejszymi założeniami, wpływało na zwiększenie nematogenności, natomiast wzrost długości terminalnego łańcucha alkilowego (m) sprzyjał tworzeniu się faz smektycznych¹⁵². Na Rysunku 21 zobrazowano zmieniające się właściwości poszczególnych dimerów z parzystymi wartościami n , w zależności od zmieniającej się wartości m ¹⁵². Z przedstawionych badań wyciągnięto wniosek, że aby zaobserwować fazy smektyczne długość terminalnych łańcuchów alkilowych musi być większa niż połowa długości elastycznego łącznika¹⁵². Jeżeli proporcje te zostaną zaburzone obserwuje się zarówno fazy smektyczne jak i/lub fazę nematyczną. Zasada ta sprawdza się przy większości zsyntetyzowanych dimerów, odbiegają od niej jednak niesymetryczne dimery ze zróżnicowanymi wartościami m , dimery z długim elastycznym łańcuchem ($n \geq 20$) oraz niektóre pochodne estrowe dimerów czy dimery z podstawnikami dyskopodobnymi^{152,153}.



Rysunek 21. Zależność temperatury kłarowania od długości terminalnych łańcuchów alkilowych (m) dla serii $m.OnO.m$ dla homologów z parzystą ilością węgla w elastycznym łańcuchu (n) (niebieskie kółka przejście z fazy nematycznej do izotropowej, żółte kółka przejście z fazy smektycznej do izotropowej)¹⁵².

Serie homologiczne, w których terminalne łańcuchy były dłuższe ($m \geq 6$), charakteryzowały się znacznie bogatszym polimorfizmem faz smektycznych (fazy SmA, SmC, SmF, SmI, SmG) w porównaniu do serii o krótszych łańcuchach terminalnych, gdzie obserwowano zazwyczaj fazy SmA oraz SmC, bądź jak w przypadku dla $m = 1-3$ obserwowano tylko fazę nematyczną¹⁵².

Długość oraz parzystość elastycznego łącznika, a także dobór odpowiednich podstawników terminalnych ma zatem determinujący wpływ na właściwości otrzymanych dimerów ciekłokrystalicznych.

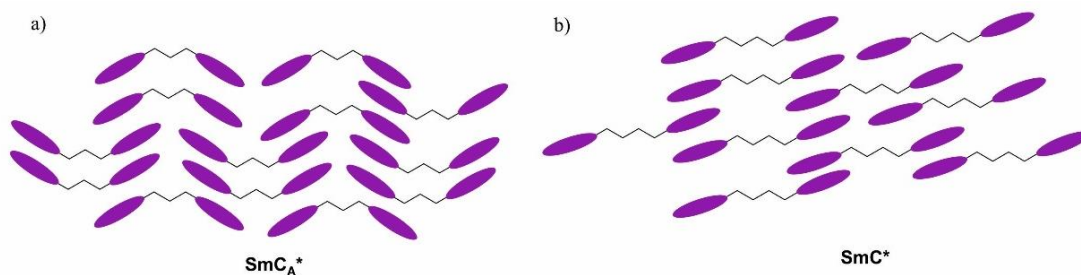
8.2. Chiralne dimery ciekłokrystaliczne

Chiralne dimery ciekłokrystaliczne, podobnie jak chiralne ciekłe kryształy, stanowią interesującą klasę materiałów ze względu na swoje technologiczne możliwości aplikacyjne^{11,154}. Materiały te, analogicznie jak dimery niechiralne, podzielić możemy na symetryczne i niesymetryczne^{146,155,156}, natomiast centrum/centra chiralności mogą znajdować się zarówno w elastycznym łańcuchu jak i w jednostkach mezogenicznych^{152,156,157}. W przypadku dimerów niesymetrycznych najczęściej jako źródło chiralne wykorzystuje się jednostkę cholesterolową¹⁵⁸⁻¹⁶⁰. Natomiast dla dimerów symetrycznych wykorzystuje się zazwyczaj czteropodstawiony atom węgla, który może

znajdować się w elastycznym łączniku bądź w podstawnikach terminalnych^{147,161}. Chiralne dimery ciekłokrystaliczne charakteryzuje szeroki polimorfizm, obserwuje się zarówno chiralne fazy nematyczne jak i fazy smektyczne^{160–162}.

Głównym celem badań nad tymi materiałami było ustalenie w jaki sposób chiralne właściwości fazy zależą od długości i parzystości elastycznego łącznika¹⁶³. Niechiralne dimery CK wykazywały silną zależność właściwości mezogennych od elastycznego łańcucha. Wprowadzenie centrum stereogenicznego do struktury ciekłokrystalicznych dimerów wpływa nie tylko na zmianę ich właściwości, ale także odgrywa duże znaczenie w możliwościach ich zastosowania¹⁵⁴. Zainteresowanie chiralnymi dimerami ciekłokrystalicznymi wynikało w dużej mierze z takich oczekiwań, że wprowadzenie centrum chiralności w elastycznym łączniku powinno zwiększyć ich porządek orientacyjny, natomiast w przypadku dimerów z centrum chiralności umieszczonym w terminalnych podstawnikach, powinno skutkować wzmocnieniem siły skręcającej¹³².

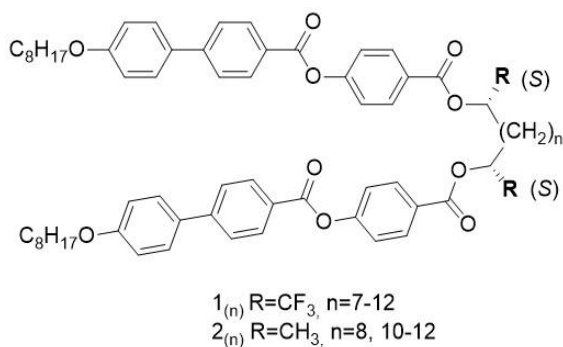
We wcześniejszym rozdziale przedstawiono, że dwie jednostki mezogeniczne w dimerze mają tendencję do układania się w uporządkowaniu wygiętym lub zygzakowatym i jest to zależne od długości alkilowego łącznika. Takie konformacje dimerów mogą wpływać odpowiednio na stabilizowanie stanu antyferroelektrycznego (SmC_A^*) lub stanu ferroelektrycznego (SmC^*), co schematycznie zostało przedstawione na Rysunku 22¹⁶⁴.



Rysunek 22. Hipotetyczne molekularne struktury fazy a) antyferroelektrycznej SmC_A^* (dimery nieparzyste) oraz b) ferroelektrycznej SmC^* (dimery parzyste)¹⁶⁴.

Naukowcy Yoshi-ichi Suzuki i in. w swojej pracy badawczej przedstawili syntezę oraz właściwości dimerów ciekłokrystalicznych z centrum chiralności (z grupami CH_3 lub CF_3) umieszczonym w elastycznym łączniku¹⁶⁴. Zaobserwowali oni, że dimery ciekłokrystaliczne już poprzez samą konformację swoich homologów wykazują określone uporządkowanie molekuł¹⁶⁴. Chiralne dimery, w których alkilowy łącznik charakteryzował się nieparzystą liczbę grup CH_2 , sprzyjały stabilizacji fazy antyferroelektrycznej SmC_A^* , natomiast dimery

parzyste stabilizowały fazę ferroelektryczną SmC^* ¹⁶⁴. Struktura otrzymanych dimerów została przedstawiona na Rysunku 23.



Rysunek 23. Struktura chiralnych dimerów ciekłokrystalicznych¹⁶⁴.

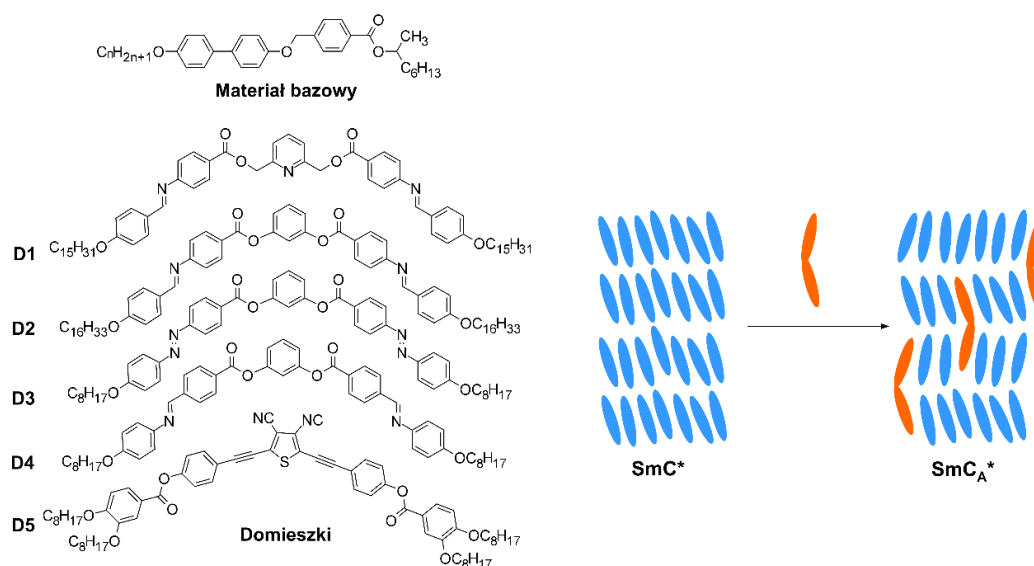
Zasada ta przestawała jednak obowiązywać w przypadku dimerów z długimi łącznikami alkilowymi, w takich przypadkach fazę antyferroelektryczną SmC_A^* obserwowano również dla dimerów parzystych. Dzieje się to na skutek tego, że oddziaływania dipol–dipol między jednostkami mezogenicznymi zaczynają dominować nad efektem konformacyjnym, dzięki zwiększonej elastyczności w dłuższym łańcuchu alkilowym¹⁶⁴.

Istnieją zatem dwie główne siły odpowiedzialne za tworzenie się stabilnej antyferroelektrycznej fazy w chiralnych dimerach ciekłokrystalicznych, siła konformacyjna oraz interakcje dipolowe¹⁶⁴.

8.3. Perspektywy wykorzystania chiralnych dimerów ciekłokrystalicznych

Kluczową rolę w morfologii faz ciekłokrystalicznych odgrywa budowa i kształt molekuł, który w przypadku dimerów CK różni się w zależności od parzystości/nieparzystości elastycznego łącznika. Struktura molekularna może mieć głęboki wpływ na kształt cząsteczki, co z kolei może powodować pojawienie się określonych właściwości danego materiału CK. W literaturze spotkać można metody modyfikacji właściwości mezomorficznych materiału bazowego, poprzez dodatek domieszki, w której molekuly charakteryzują się określonym kształtem^{165,166}. Grupa badawcza z Uniwersytetu Warszawskiego pod kierownictwem Pani Profesor Ewy Góreckiej w jednej z publikacji przedstawia metodę indukowania fazy antyferroelektrycznej SmC_A^* poprzez

domieszkowanie bazowego, ferroelektrycznego SmC* materiału molekułami o wygiętym kształcie, z ang. bent-core¹⁶⁶. W przedstawionej publikacji pokazano, że możliwa jest zmiana polarnych właściwości systemów ferroelektrycznych poprzez domieszkowanie molekułami o wygiętym kształcie. Preferencja uporządkowania antyklinicznego w takiej mieszaninie dzieje się na skutek wzmocnienia sterycznych oddziaływań prętopodobnych molekuł mieszaniny bazowej z wygiętymi molekułami domieszki¹⁶⁶. Liczne molekuły o wygiętym kształcie powodują wymuszenie uporządkowania antyklinicznego, a efekt ten nie jest zależny od tego, czy sama domieszka wykazuje fazę antyferroelektryczną¹⁶⁶. Na Rysunku 24 przedstawiono schematycznie efekt indukowania fazy antyferroelektrycznej w bazowym materiale ferroelektrycznym.



Rysunek 24. Struktury ferroelektrycznego materiału bazowego oraz domieszek o wygiętym kształcie. Schematyczne zobrazowanie wpływu wprowadzenia cząsteczek o wygiętym kształcie (pomarańczowy kolor) do bazowego ferroelektrycznego materiału (SmC*)¹⁶⁷.

Dimery ciekłokrystaliczne, w szczególności dimery nieparzyste są materiałami, które ze względu na swoją budowę, charakteryzują się wygiętym kształtem molekuł oraz uporządkowaniem antyklinicznym. Takie wygięcie charakteryzuje również dimery parzyste, w których strukturze występuje dłuższy elastyczny łącznik, co znacznie wpływa na zwiększenie elastyczności całej molekuly.

Zwiększony porządek orientacyjny charakteryzujący chiralne dimery CK może powodować, że poza swoim modelowym wykorzystaniem, można spróbować zastosować je jako materiały domieszkujące w celu modyfikacji sytuacji fazowej mieszanin bazowych. Znane są w literaturze dimery ciekłokrystaliczne, które same w sobie charakteryzują się występowaniem stabilnych faz antyferroelektrycznej i/lub ferroelektrycznej. Jak dotąd nie zostały jednak opisane próby otrzymania chiralnych dimerów ciekłokrystalicznych, które miałyby służyć stabilizacji stanu antyferroelektrycznego docelowo w bazowych materiałach AFCK.

Prowadząc swoje badania podjęłam się syntezy dimerów ciekłokrystalicznych strukturalnie kompatybilnych i zbliżonych do materiałów AFCK, otrzymanych w Zakładzie Chemii w WAT, które mogłyby służyć stabilizacji stanu antyklinicznego, a tym samym w przyszłości wpłynąć na polepszenie właściwości takich materiałów. Wprowadzenie do mieszaniny bazowej dimerów ciekłokrystalicznych o uporządkowaniu antyklinicznym powinno ułatwić relaksację z ferroelektrycznego, synklinicznego stanu do stanu antyferroelektrycznego – antyklinicznego, co powinno wpłynąć na zmniejszenie dysproporcji pomiędzy czasami t_{on} a t_{off} ¹⁶⁴.

KONCEPCJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Problem badawczy

Pierwsze wzmianki na temat polimeryzowalnych akrylanów o właściwościach ciekłokrystalicznych pojawiają się już w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku. Po raz pierwszy zostały one wykorzystane jako materiały sieciujące, za sprawą naukowców pracujących w holenderskim koncernie Philips, zajmującym się produkcją elektroniki użytkowej⁹⁸. Zespół badaczy pracując nad optycznymi systemami telekomunikacyjnymi napotkał problem z dużym niedopasowaniem rozszerzalności termicznej między krzemionkowym światłowodem a jego ochronną powłoką organiczną¹⁶⁸. Potrzebowali materiału, który charakteryzowałby się niską lepkością w odpowiednich warunkach temperaturowych, szybkim utwardzaniem i bliską zera rozszerzalnością cieplną. Wtedy właśnie został opracowany przez nich pierwszy reaktywny mezogen, przy pomocy którego udało się rozwiązać powyższe problemy^{98,169}. Wraz z dalszym rozwojem badań nad tymi materiałami i możliwościami ich zastosowań, reaktywne mezogeny zaczęły wzbudzać zainteresowanie innych firm technologicznych m.in. Merck, Rolic czy Fujifilm¹⁶⁸. Spowodowało to, że metoda tworzenia sieci polimerowej w ciekłokrystalicznym materiale bazowym stała się pożądana i po dzień dzisiejszy jest szeroko wykorzystywana do stabilizacji poszczególnych stanów optycznych oraz modyfikacji uzyskanych elektrooptycznych właściwości w fazach błękitnych, nematycznych/cholesterycznych, smektycznych oraz w fazach ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych.

W swoim pierwotnym założeniu RM miały służyć stabilizacji szeroko wtedy wykorzystywanych materiałów nematycznych i cholesterycznych^{101,170–173}. W późniejszym okresie pojawiało się jednak coraz więcej przesłanek dowodzących, że materiały antyferroelektryczne ze względu na swoje unikalne właściwości mogą zdystansować materiały nematyczne. Na przestrzeni lat podjęto zatem próby wyeliminowania największych wad materiałów antyferroelektrycznych m.in. nierozwiązanego do dziś problemu asymetryzacji czasów przełączania $t_{on} \ll t_{off}$. Jednym z zaproponowanych sposobów skrócenia czasu relaksacji do stanu antyklinicznego, było wprowadzenie sieci polimerowej utworzonej poprzez fotopolimeryzację „in situ” komercyjnie dostępnego reaktywnego mezogenu rozpuszczonego w antyferroelektrycznym materiale bazowym^{9,115}. Zazwyczaj w celu stabilizowania polimerem ciekłych kryształów wykorzystuje

się komercyjnie dostępne reaktywne mezogeny, które same w sobie są materiałami nematycznymi lub cholesterycznymi i stosuje się je bez większej analizy składu bazowego materiału ciekłokrystalicznego. Zastosowanie takich RM jako domieszek do mieszanin antyferroelektrycznych i/lub ferroelektrycznych może powodować szereg problemów, od trudności z mieszalnością, po konieczność użycia stosunkowo dużych ilości monomeru, które są niezbędne do utworzenia sieci polimerowej. Konsekwencją tego jest destabilizacja pożądaných faz antyklinicznej i synklinicznej, co wpływa przede wszystkim na pogorszenie właściwości elektrooptycznych takich kompozycji.

Kluczowym wydaje się zatem, wykorzystanie do stabilizacji stanów antyklinicznego i/lub synklinicznego reaktywnych mezogenów, które byłyby specjalnie zaprojektowane i dedykowane przede wszystkim do materiałów, w których mezomorfizmie obserwować możemy chiralne fazy smektyczne, co powinno zminimalizować negatywny wpływ dodatku RM na właściwości mieszaniny bazowej. Struktury reaktywnych mezogenów powinny być zatem bardziej kompatybilne ze strukturami składników bazowych mieszanin (A)FCK. W porównaniu jednak do RM o właściwościach nematycznych, w literaturze można spotkać nieproporcjonalnie mało informacji na temat reaktywnych mezogenów, które charakteryzowałyby się występowaniem jednej z chiralnych faz smektycznych. Istnieje kilka związków, których struktury oparte są na typowych rdzeniach ciekłokrystalicznych wykorzystywanych w syntezie znanych materiałów (A)FCK, jednak ich struktury są zazwyczaj różnorodne pod względem ilości oraz położenia centrum (bądź centrów) stereogenicznego, jego konfiguracji absolutnej, podstawników terminalnych i lateralnych czy położenia oraz rodzaju wykorzystanych grup mostkowych¹⁷⁴⁻¹⁷⁷. Zgodnie z moją wiedzą reaktywne mezogeny, które wykazują pewną kompatybilność strukturalną z wykorzystywanymi bazowymi materiałami smektycznymi, znaleźć można tylko jako pojedyncze związki, a nie całe serie homologiczne, a powyższa tematyka nie była szerzej zgłębiana w laboratoriach badawczych^{178,179}.

Opisany problem badawczy stał się motywacją do podjęcia przeze mnie próby zaprojektowania nowatorskich materiałów ciekłokrystalicznych, opracowania dla nich syntezy, ich wytworzenia oraz zbadania właściwości fizykochemicznych. Nowatorskie materiały organiczne łączą w sobie takie cechy jak: chiralność, ciekłokrystaliczność i zdolność do tworzenia sieci polimerowych, a w przyszłości będzie można je zastosować jako domieszki eliminujące asymetrię czasów przełączenia.

Drugim alternatywnym podejściem, które mogłoby pomóc stabilizować fazę antyferroelektryczną, było zaprojektowanie oraz otrzymanie chiralnych dimerów

ciekłokrystalicznych. Dimery ciekłokrystaliczne ze względu na wygięty kształt swoich molekuł, uwarunkowany obecnością elastycznego łańcucha, mogą charakteryzować się antyklinicznym uporządkowaniem molekuł. Dodatek takich dimerów powinien wpływać na organizację molekuł w materiale bazowym. W literaturze spotkać można chiralne dimery ciekłokrystaliczne, w których jednostki molekularne strukturalnie bazują na rdzeniach wykorzystywanych w syntezie klasycznych materiałów antyferroelektrycznych oraz ferroelektrycznych, jednak nie zostały one wykorzystane jako domieszki, które mogłyby zmniejszyć bądź rozwiązać istniejące problemy związane z wykorzystaniem materiałów antyferroelektrycznych w technologii zobrazowania informacji. Ponadto ich wysokie temperatury topnienia ograniczają możliwość ww. zastosowania ze względu na ich potencjalnie niską rozpuszczalność w mieszaninach bazowych.

Przedstawione dwie metody stabilizacji fazy antyferroelektrycznej stanowią zatem innowacyjne podejście do rozwiązania problemu asymetryzacji czasów przełączania w efekcie elektrooptycznym wykorzystującym geometrie SSAFLC. Efekt szybkiej relaksacji z wymuszonego polem stanu synklinicznego do antyklinicznego planuje się uzyskać w przypadku RM poprzez wytworzenie sieci polimerowej w stanie antyklinicznym, która będzie wymuszała na molekułach uporządkowanie antykliniczne. Natomiast w przypadku dimerów efekt ten planuje się otrzymać poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe, pomiędzy molekułami wyjściowej mieszaniny – matrycy oraz wprowadzonymi do niej cząsteczkami dimerów o wygiętym kształcie. Dzięki temu sieć dimerów będzie w znacznej mierze zachowywała fazę antykliniczną, stanowiąc zarodek uporządkowania antyklinicznego dla pozostałej części objętości matrycy.

Obie zastosowane metody powinny w przyszłości w znacznej mierze zredukować czas swobodnego powrotu z zaindukowanego polem elektrycznym stanu ferroelektrycznego (synklinicznego) do stanu antyferroelektrycznego (antyklinicznego).

Hipoteza badawcza

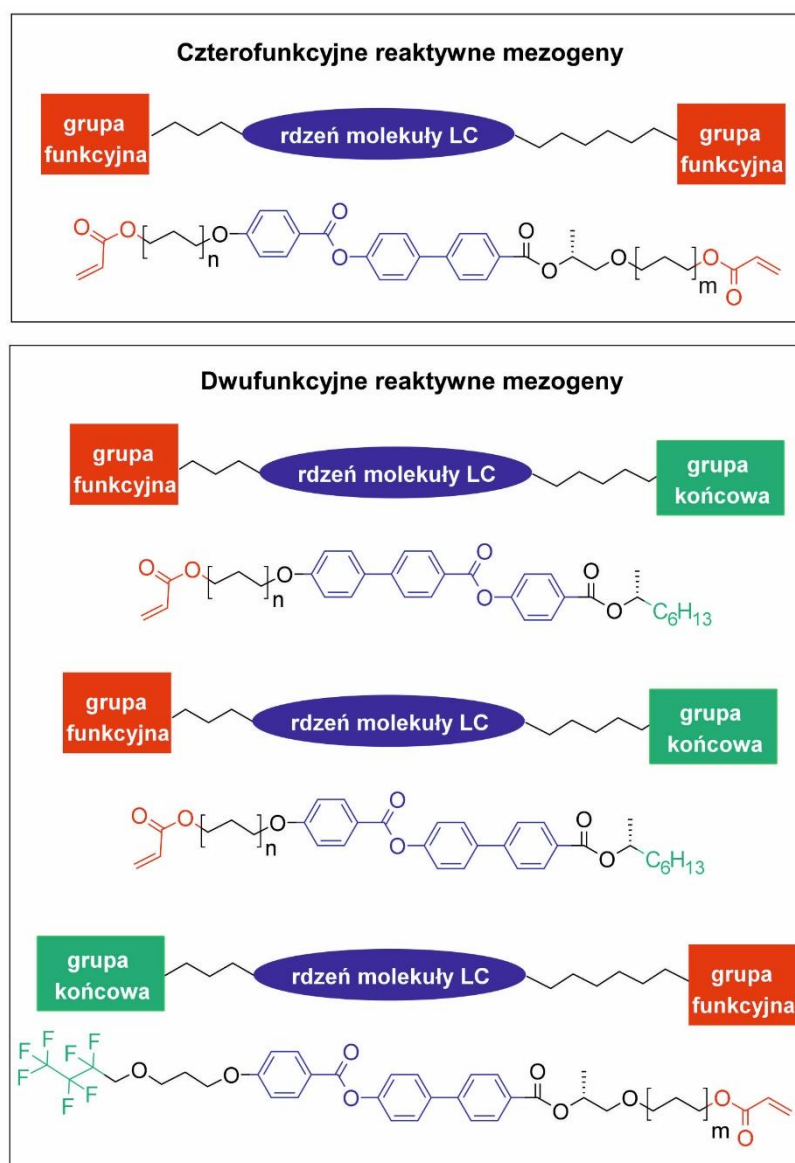
Możliwe jest otrzymanie chiralnych reaktywnych mezogenów (dwufunkcyjnych oraz czterofunkcyjnych), które pozwolą otrzymać stabilizowane polimerem układy ferroelektryczne i antyferroelektryczne o większej symetrii czasów przełączania.

Realne jest również zaprojektowanie syntezy oraz otrzymanie dimerów ciekłokrystalicznych, których dodatek do bazowych mieszanin antyferroelektrycznych ułatwi relaksację z jednego z wymuszonych stanów ferroelektrycznych do stanu antyklinicznego.

Cel pracy

Podstawowym zadaniem podjętych badań było zaprojektowanie nowych materiałów organicznych, opracowanie syntez, otrzymanie oraz zbadanie podstawowych właściwości fizykochemicznych dwufunkcyjnych i czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów oraz dimerów ciekłokrystalicznych, które mogłyby zostać wykorzystane w celu stabilizacji fazy antyferroelektrycznej lub ferroelektrycznej w ciekłokrystalicznych materiałach (A)FCK. Założono, że zsyntetyzowane materiały będą strukturalnie kompatybilne z materiałami tworzącymi najkorzystniejsze mieszaniny (anty)ferroelektryczne, które na przestrzeni lat otrzymano i obecnie intensywnie bada się w Instytucie Chemii w Wojskowej Akademii Technicznej.

Bazując na badaniach przeprowadzonych w WAT wyselekcjonowałam dwa trójpierścieniowe rdzenie molekularne, na bazie których zaplanowałam struktury reaktywnych mezogenów oraz dimerów ciekłokrystalicznych tj. benzoesan [1,1'-bifenylo]-4-ylo oraz [1,1'-bifenylo]-4-karboksylan fenylu. W przypadku materiałów ciekłokrystalicznych takie układy z pierścieniami benzenowymi zazwyczaj charakteryzują się niższymi temperaturami topnienia, wyższymi temperaturami klarowania i szerszymi zakresami temperaturowymi fazy antyferroelektrycznej w stosunku do innych układów rdzeniowych¹⁸⁰. Struktury poszczególnych dwufunkcyjnych i czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów, zsyntetyzowanych w ramach pracy, zostały przedstawione na Rysunku 25.

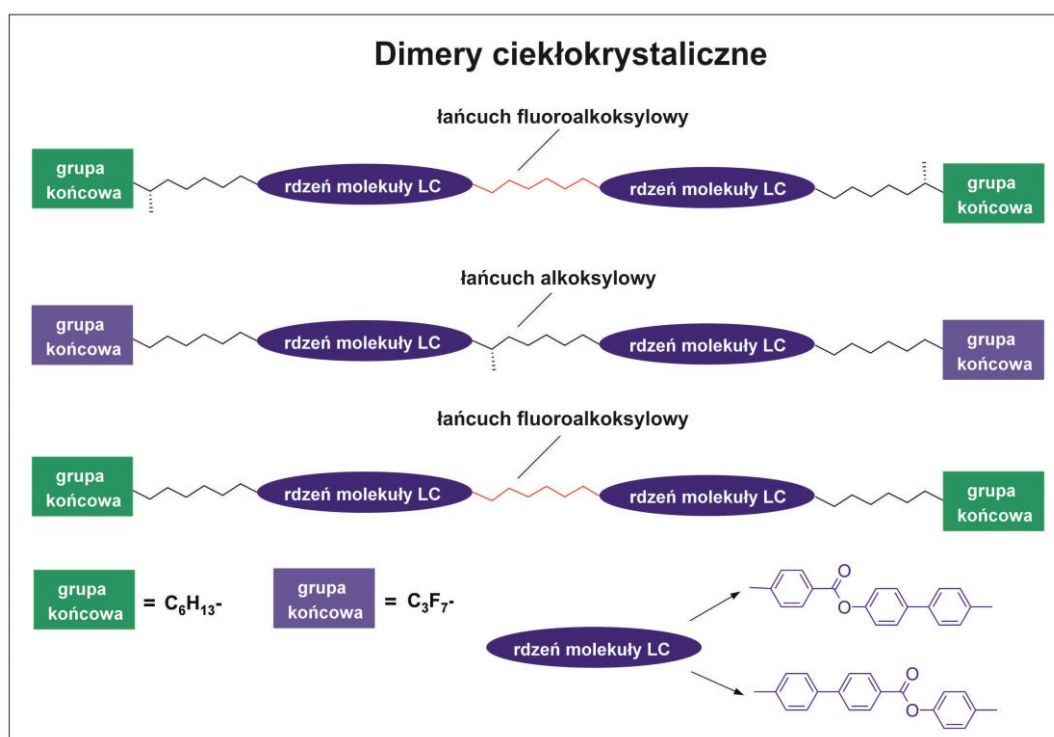


Rysunek 25. Schematyczne przykładowe struktury zsyntetyzowanych dwufunkcyjnych oraz czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów; n, m – liczba atomów węgla w alkilowej części łańcucha terminalnego.

Grupa estrowa $-\text{COO}-$ w sztywnym rdzeniu zapewnia obniżenie temperatury topnienia oraz podwyższenie temperatury klarowania, w porównaniu np. do mostka etylenowego ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), który dodatkowo może wpływać na wzrost lepkości materiałów¹⁸⁰. W przypadku reaktywnych mezogenów łańcuch terminalny z centrum chiralności utworzono z wykorzystaniem komercyjnie dostępnych (*S*)-mleczanu etylu oraz alkoholu oktylowego o odpowiedniej konfiguracji absolutnej *S* lub *R*. Jako reaktywną grupę funkcyjną wykorzystano najbardziej rozpowszechnioną w syntezie polimerów grupę akrylową, która jak już wspomniano we wcześniejszym rozdziale zapewnia szybką fotopolimeryzację

oraz umożliwia swobodną i pełną kontrolę tego procesu⁹⁸. Wykorzystanie fluorowanej części łańcucha terminalnego w przypadku jednej z serii dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów powinno sprzyjać tworzeniu się wysokokątowej fazy antyferroelektrycznej¹⁸⁰.

Struktury dimerów ciekłokrystalicznych zostały zaprojektowane w oparciu o klasyczne i obecnie najczęściej wykorzystywane rdzenie molekularne tj. benzoesan [1,1'-bifenyl]-4-ylu oraz [1,1'-bifenilo]-4-karboksylan fenylu; jako grupy terminalne wykorzystałam standardowe alkoksylowe bądź częściowo fluorowane łańcuchy alkoksylowe. Centrum/centra chiralności zaprojektowałam w środkowej części elastycznego łańcucha bądź w terminalnych podstawnikach, jako elastyczne łączniki wykorzystałam łańcuchy alkoksylowe bądź częściowo fluorowane łańcuchy alkoksylowe. Na Rysunku 26 w sposób schematyczny przedstawiono zaproponowane struktury dimerów ciekłokrystalicznych.



Rysunek 26. Schemat blokowy budowy dimerów ciekłokrystalicznych zaplanowanych do syntezy w ramach pracy.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Analiza strukturalna

Przebieg reakcji, analizę strukturalną oraz czystość chemiczną zsyntetyzowanych związków określono za pomocą:

- a) chromatografii cienkowarstwowej (z ang. Thin Layer Chromatography; TLC).
W analizach wykorzystano płytki aluminiowe pokryte żelalem krzemionkowym (0,2 mm), ze wskaźnikiem fluorescencyjnym 254 nm (Fluka, Buchs, Szwajcaria).
Główne fazy mobilne: dichlorometan, mieszanina dichlorometan-heksan (2:1; v:v) oraz mieszanina dichlorometan-tetrahydrofuran (4:1; v:v);
- b) chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas GC-MS (EI) – chromatograf gazowy firmy Agilent 6890N (Agilent, Santa Clara, USA), wyposażony w detektor płomieniowo – jonizacyjny (FID) oraz detektor masowy z jonizacją w strumieniu elektronów (EI), typ Agilent MSD 5973N oraz chromatograf gazowy z detektorem masowym Shimadzu GCMS-QP2010S (Shimadzu, Kyoto, Japonia) z opcją bezpośredniego dozowania „DI-Probe”.
Kolumna: Restek Rtx-5MS (Pensylwania, USA) (30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m), gaz nośny – hel 1,5 cm³/min;
- c) wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC-PDA-MS (podwójne źródło APCI-ESI) Shimadzu z serii Prominence typ LC20 (Shimadzu, Kioto, Japonia), chromatograf wyposażony w detektor diodowy SPD-M20A oraz detektor masowy LCMS 2010 EV (Shimadzu, Kioto, Japonia) z jonizacją w ciśnieniu atmosferycznym typu elektrosprej. Kolumna: Kinetex (Waldems, Niemcy) Phenomenex PFP lub C18 2,6 μ m, 150 mm x 3 mm. Czystość optyczną zbadano za pomocą techniki HPLC. Kolumna: Lux® 5 μ m Cellulose-1 (Phenomenex, Torrance, USA) (heksan-i-PrOH 90:10, 1 ml/min);
- d) wysokosprawnej chromatografii cieczowej z serii Vanquish (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) sprzężonej z wysokorozdzielczym spektrometrem mas Exploris 120 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA). Analiza prowadzona była bez kolumny chromatograficznej w izokracie. Skład fazy ruchomej 50% A i 50% B. Faza A – 0.1% roztwór HCOOH w wodzie, faza B – 0.1% roztwór HCOOH w acetonitrylu.

Właściwości fizykochemiczne

Sekwencja i morfologia faz oraz temperatury przemian fazowych określono za pomocą:

- a) polaryzacyjnej mikroskopii optycznej (z ang. Polarized Optical Microscopy; POM) przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego „Olympus” BX51 (Shinjuku, Tokio, Japonia) wyposażonego w stolik grzewczo-chłodzący Linkam THMS-600 (Linkam Scientific Instruments Ltd., Tadworth, Wielka Brytania).
- b) różnicowej kalorymetrii skaningowej (z ang. Differential Scanning Calorimetry; DSC) przy użyciu DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Selb, Niemcy). DSC wykorzystano również do wyznaczenia entalpii przemian fazowych. Szybkość skanowania zarówno w cyklu grzania jak i w cyklu chłodzenia wynosiła 2 K min^{-1} .

Właściwości dielektryczne

Pomiary przenikalności dielektrycznej wybranych reaktywnych mezogenów oraz dimerów ciekłokrystalicznych (charakteryzujących się występowaniem chiralnych faz smektycznych SmC_A^* oraz SmC^*) zostały przeprowadzone za pomocą:

- a) szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej przy użyciu analizatora impedancji Schlumberger 1260 (Solartron Group Ltd., Hampshire, Wielka Brytania) w zakresie częstotliwości $1 \text{ Hz} \div 1 \text{ MHz}$, z polem pomiarowym $0,1 \text{ V (AC)}$. Pomiary przeprowadzono w cyklu chłodzenia w zakresie temperaturowym występowania faz SmC_A^* oraz SmC^* danego materiału ciekłokrystalicznego do temperatury pokojowej (25°C). Badania wykonano w komórkach o uporządkowaniu planarnym (Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa, Polska) ze złotymi elektrodami o grubości $5 \text{ }\mu\text{m}$. Komórki pomiarowe były wypełniane materiałem ciekłokrystalicznym w fazie izotropowej poprzez działanie kapilarne. Pomiary zostały przeprowadzone w Instytucie Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze;
- b) spektroskopii dielektrycznej przy użyciu analizatora impedancji (Hewlett Packard, 4294A, USA) w zakresie częstotliwości $0,1 \text{ kHz} \div 1 \text{ MHz}$, z polem pomiarowym $0,1 \text{ V (AC)}$. Pomiary przeprowadzono w cyklu chłodzenia. Temperaturę sterowano przy użyciu kontrolera Linkam TMS 92 z piecem grzewczym THMSE 600 (Linkam Scientific Instruments Ltd., Tadworth, Wielka Brytania). Zakres temperaturowy w zależności od badanego materiału ciekłokrystalicznego wynosił od $100^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}$ do temperatury ok. 25°C z krokiem temperaturowym równym $0,5 \text{ K}$. W celu

schłodzenia próbki poniżej temperatury pokojowej w układzie pomiarowym jako czynnik chłodzący zastosowano suchy lód. W badaniach wykorzystano komórki o uporządkowaniu planarnym Nissan Chemicals SE-130 (Nissan Chemicals, Tokio, Japonia) z elektrodami o niskiej rezystywności (elektrody wykonane były z ITO o rezystancji poniżej 10 Ω/sq oraz złota o rezystancji poniżej 1 Ω/sq) o grubości 3 oraz 5 μm . Komórki pomiarowe były wypełniane materiałem ciekłokrystalicznym w fazie izotropowej poprzez działanie kapilarne. Pomiary zostały wykonane w Zakładzie Fizyki i Technologii Kryształów w Wojskowej Akademii Technicznej. Graficzne wyniki pomiarów dielektrycznych dla wybranych reaktywnych mezogenów oraz dimerów ciekłokrystalicznych zostały zamieszczone w załączniku *POMIARY DIELEKTRYCZNE*.

9. Synteza dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów

Pierwszym etapem badań nad dwufunkcyjnymi monomerami było zaplanowanie struktur reaktywnych mezogenów, które byłyby kompatybilne ze znanymi materiałami tworzącymi mieszaniny (A)FCK. Przygotowałam trzy serie różniące się od siebie położeniem centrum stereogenicznego oraz grupy funkcyjnej, a także rdzeniem ciekłokrystalicznym. W Tabeli 1 przedstawiłam struktury dwufunkcyjnych RM przyporządkowane każdej z otrzymanych serii. Materiały w serii pierwszej **RM1** oparte są na [1,1'-bifenilo]-4-karboksylanie fenylu, jeden łańcuch terminalny zawiera centrum stereogeniczne, a drugi łańcuch terminalny zawiera reaktywną grupę funkcyjną. Seria **RM2**, różni się od serii pierwszej odwróconym ułożeniem pierścieni w rdzeniu ciekłokrystalicznym, oparta jest na benzoiesanie [1,1'-bifenyl]-4-ylu. Dla serii **RM1** oraz **RM2** otrzymałam po 6 związków końcowych, różniących się długością łańcucha alkilowego przy reaktywnej grupie akrylowej ($n=2-7$, gdzie n jest to liczba węgla w łańcuchu alkilowym). Materiały w serii trzeciej **RM3** posiadają z jednej strony częściowo fluorowany łańcuch alkoksylowy, a drugi łańcuch terminalny zawiera jednocześnie grupę reaktywną oraz centrum stereogeniczne. W tej serii otrzymałam dwa monomery dla pięciowęglowych i sześciowęglowych długości łączników alkilowych m . Szczegółowe opisy syntez poszczególnych półproduktów i produktów końcowych znajdują się w załączniku *PRZEPISY PREPARATYWNE*.

Tabela 1. Struktury dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów przynależne do odpowiedniej serii.

SERIA	ZWIĄZEK CHEMICZNY
RM1	$n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$
RM2	$n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$
RM3	$m = 5, 6$

9.1. Synteza serii RM1

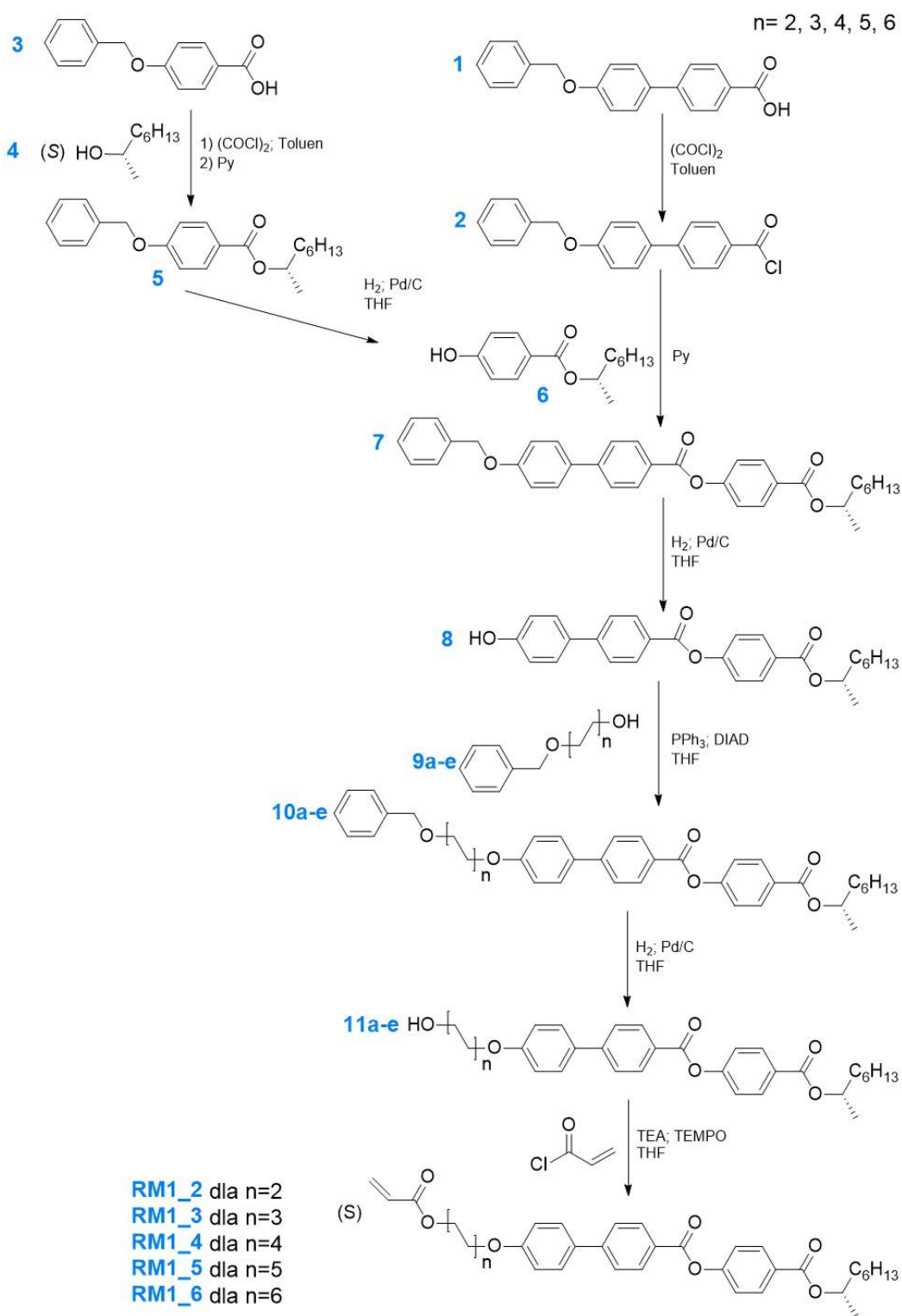
Syntetyczna ścieżka reaktywnych mezogenów serii pierwszej (**RM1**) została przedstawiona na Rysunku 27. Struktury monoakrylanów oparto na rdzeniu [1,1'-bifenylo]-4-karboksylanie fenylu, który jest powszechnie wykorzystywany w syntezie materiałów (A)FCK. Centrum chiralności znajduje się po przeciwnej stronie rdzenia w stosunku do reaktywnej grupy funkcyjnej, jako źródło chiralności wykorzystano komercyjnie dostępny (S) oktan-2-ol.

W serii **RM1** zsyntetyzowano 6 końcowych produktów różniących się od siebie długością łącznika oligometylenowego w łańcuchu terminalnym. Literą n oznaczono ilość węgli w tym łączniku, w celu odróżnienia kolejnych homologów substratów oraz półproduktów przyjęto następujące oznaczenia literowe: dla $n = 2$ (a), $n = 3$ (b), $n = 4$ (c), $n = 5$ (d), $n = 6$ (e), $n = 7$ (f).

Syntezę rozpoczęto od kwasu 4'-(benzyloksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylowego (**1**), w którym grupa hydroksylowa została wcześniej zabezpieczona grupą benzylową. W wyniku reakcji kwasu (**1**) z chlorkiem oksalilu otrzymano odpowiedni chlorek kwasowy (**2**). Równolegle prowadziłam syntezę chiralnego alkoholu aromatycznego (**6**). W tym celu z kwasu 4-benzyloksybenzoesowego (**3**) otrzymałam odpowiedni chlorek kwasowy, a następnie w wyniku reakcji z (S) oktan-2-olem (**4**) półprodukt (**5**), który później poddałam

hydrogenolizie otrzymując chiralną pochodną fenolu (**6**). Następnie w reakcji estryfikacji pomiędzy chlorkiem kwasowym (**2**) a (*S*) 4-hydroksybenzoesan-oktano-2-ylem (**6**) uzyskałam pochodną (**7**). Kolejny krok syntetyczny to odbezpieczenie grupy hydroksylowej w reakcji hydrogenolizy, która pozwoliła otrzymać pochodną (**8**). W wyniku reakcji eteryfikacji Mitsunobu pomiędzy pochodną (**8**) a odpowiednim n-(benzyloksy)alkan-1-olem (**9a-e**) otrzymałam pochodną (**10a-e**), którą kolejno poddałam wodorolizie i estryfikacji z chlorkiem akryloilu. W efekcie końcowym otrzymałam, wydzieliłam i oczyściłam 5 produktów końcowych (reaktywnych monoakrylanów), oznaczonych następującymi akronimami: **RM1_2** dla n = 2, **RM1_3** dla n = 3, **RM1_4** dla n = 4, **RM1_5** dla n = 5, **RM1_6** dla n = 6.

Podczas przeprowadzonych syntez zaobserwowałam, że reakcja eteryfikacji Mitsunobu jest etapem, w którym wydajności reakcji były najniższe, głównie ze względu na tworzenie się dużych ilości produktów ubocznych tej reakcji. Dodatkowo za pomocą opisaną powyżej metodologię syntezy nie udało się otrzymać, kolejnego homologu tej serii, w którym liczba atomów węgla w oligometylenowym łączniku wynosiła 7. Postanowiłam zatem opracować nową ścieżkę syntezy, eliminując na kluczowym etapie konieczność zastosowania reakcji Mitsunobu. Schemat syntezy homologu **RM1_7** przedstawiono na Rysunku 28.

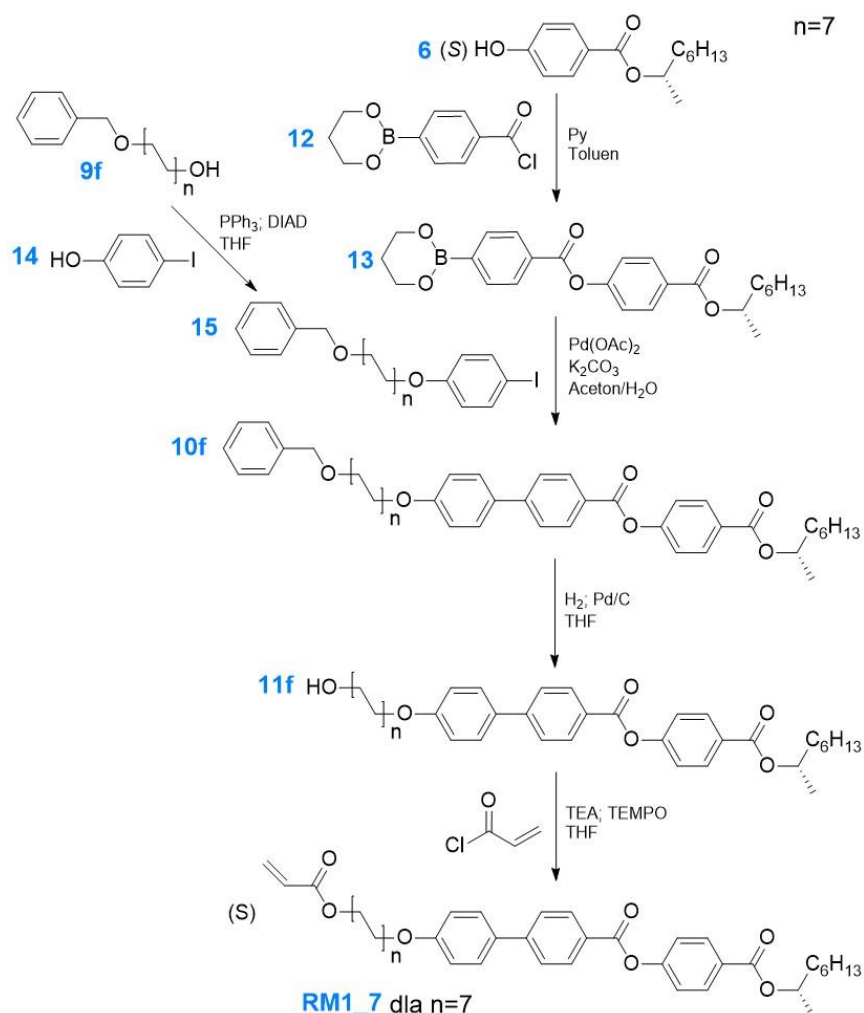


Rysunek 27. Schemat syntezy reaktywnych monomerów serii **RM1**.

Homolog **RM1_7** otrzymałam alternatywną ścieżką syntezy, w której wykorzystałam reakcję sprzęgania Suzuki-Miyaura do utworzenia rdzenia aromatycznego cząsteczki. Syntezę rozpoczęłam od estryfikacji pomiędzy (S) 4-hydroksybenzoesan-okano-2-ylem (**6**)

a chlorkiem 4-(1,3,2-dioksaborinan-2-yl)benzoilu (**12**) w wyniku czego otrzymano jeden z głównych substratów — pochodną estru boronowego (**13**) do reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura. Reakcja eteryfikacji Mitsunobu pomiędzy 7-(benzyloksy)heptan-1-olem (**9f**) i 4-jodofenolem (**14**) pozwoliła na otrzymanie benzyloksy zabezpieczonej jodopochodnej (**15**) – drugiego głównego substratu reakcji sprzęgania krzyżowego. Następnie w wyniku reakcji sprzęgania pomiędzy jodo-pochodną (**15**), a pochodną estru boronowego (**13**) prowadzonej w standardowych warunkach reakcji Suzuki-Miyaura otrzymałam półprodukt (**10f**). Kolejnymi etapami, analogicznymi do poprzedniej syntezy, było debenzylowanie w warunkach reakcji wodorolizy i otrzymanie (**11f**), a następnie estryfikacja z chlorkiem akryloilu.

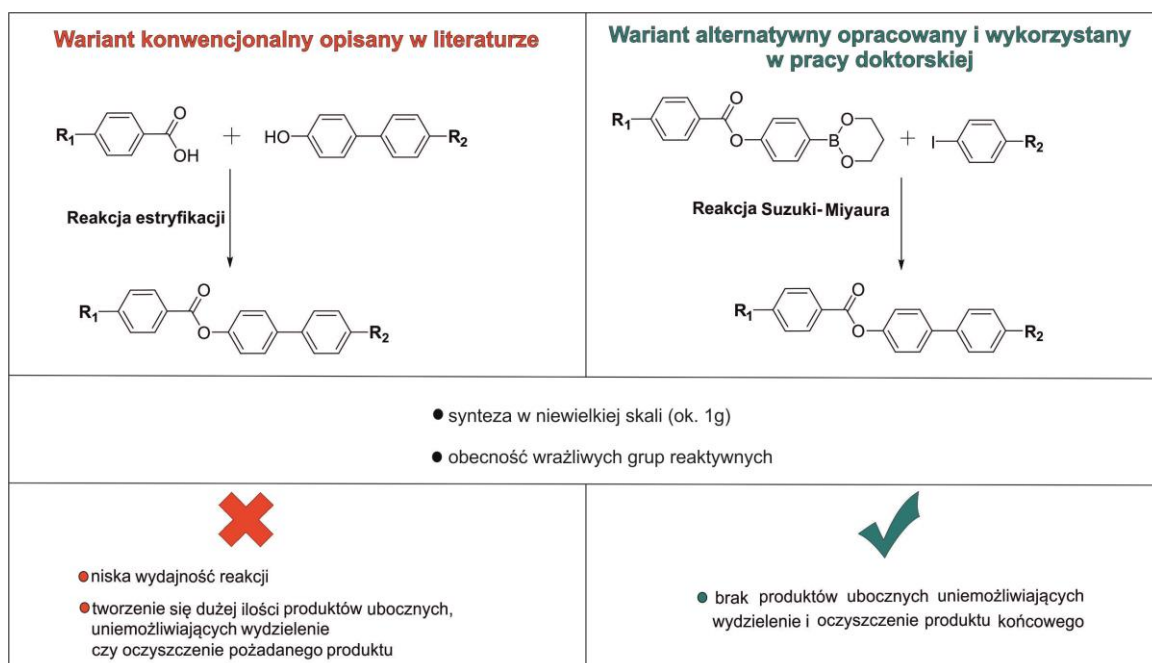
Za pomocą opracowanej syntezy otrzymałam kolejny homolog tej serii – **RM1_7** dla $n = 7$.



Rysunek 28. Schemat syntezy reaktywnego mezogenu **RM1_7**.

9.2. Synteza serii RM2

Ścieżkę syntezy drugiej serii (**RM2**), dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów opartych na rdzeniu benzoesanie [1,1'-bifenyl]-4-yłu, przedstawiono na Rysunku 30. Bazując na doświadczeniach syntetycznych z poprzedniej serii postanowiłam zaprojektować nową strategię syntetyczną, która w kluczowym etapie opierała się na reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura. Okazało się bowiem, że utworzenie aromatycznego rdzenia cząsteczki monoakrylanu z wykorzystaniem reakcji sprzęgania Suzuki nie generuje takich ilości produktów ubocznych, które mogłyby skutecznie uniemożliwić wydzielenie i oczyszczenie końcowego związku. Dotychczas tego typu rdzenie w klasycznych materiałach AFCK syntezowane były wyłącznie z wykorzystaniem reakcji estryfikacji oraz eteryfikacji w warunkach Mitsunobu^{181,182}. Tutaj niestety tworzą się liczne produkty uboczne, które zwiększają prawdopodobieństwo nieskutecznego oczyszczenia produktu końcowego, szczególnie w syntezie o takiej złożoności, prowadzonej w tak niewielkiej skali. Na Rysunku 29 porównano oba podejścia syntetyczne tworzenia rdzenia ciekłokrystalicznego z wykorzystaniem reakcji estryfikacji oraz reakcji sprzęgania krzyżowego Suzuki-Miyaura.

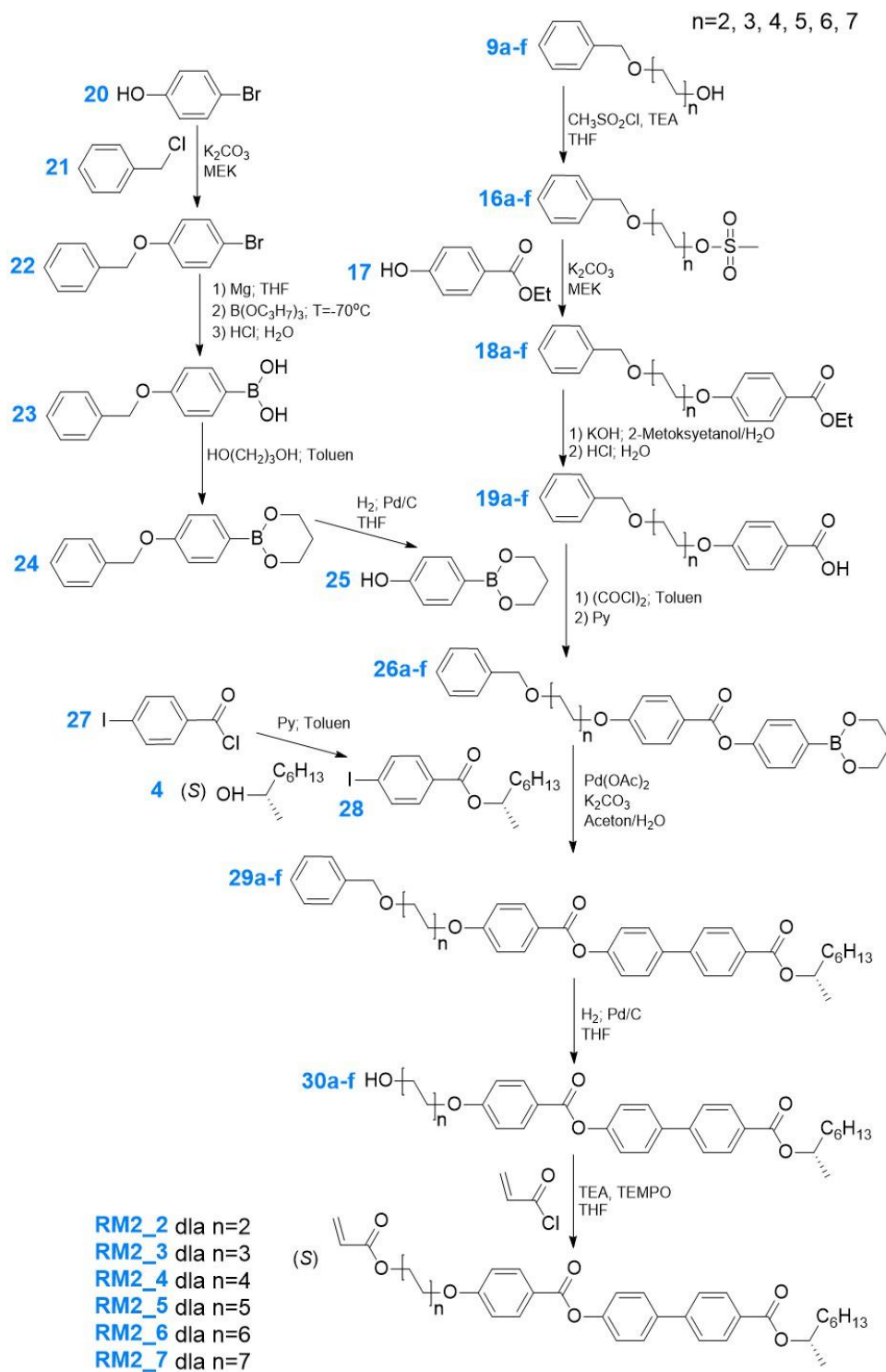


Rysunek 29. Przykłady syntez rdzeni ciekłokrystalicznych związków o właściwościach antyferroelektrycznych. R_1 , R_2 – terminalne podstawniki.

W serii **RM2** zsyntetyzowałam 6 końcowych produktów różniących się od siebie długością oligometylenowego łącznika w łańcuchu terminalnym. Analogicznie do serii pierwszej literą *n* oznaczono ilość węgla w łączniku alkilowym, w celu odróżnienia substratów oraz półproduktów przyjęto następujące oznaczenia literowe: dla *n* = 2 (a), *n* = 3 (b), *n* = 4 (c), *n* = 5 (d), *n* = 6 (e), *n* = 7 (f).

Substratem wyjściowym syntezy był *n*-(benzyloksy)alkan-1-ol (**9a-f**). W pierwszym etapie przeprowadziłam estryfikację z chlorkiem kwasu metanosulfonowego otrzymując odpowiedni mesylan (**16a-f**). Otrzymany związek wykorzystano w reakcji nukleofilowego podstawienia z estrem etylowym kwasu *p*-hydroksybenzoesowego (**17**) otrzymując odpowiednie pochodne (**18a-f**). Otrzymany ester (**18a-f**) poddałam hydrolizie zasadowej z KOH otrzymując sól kwasu karboksylowego, która następnie w wyniku reakcji z HCl pozwoliła otrzymać pochodną kwasu karboksylowego (**19a-f**). Równolegle prowadziłam syntezę 4-(1,3,2-dioksyborinan-2-yl) fenolu (**25**), który stanowił jeden z substratów do dalszej estryfikacji. Syntezę związku (**25**) rozpoczęto od zabezpieczenia grupy hydroksylowej w 4-bromofenolu (**20**) grupą benzyłową. W tym celu przeprowadziłam reakcję 4-bromofenolu (**20**) z chlorkiem benzylu (**21**) otrzymując 1-benzyloksy-4-bromobenzen (**22**). Następnie otrzymany półprodukt poddałam reakcji z wiórami magnezowymi otrzymując najpierw odpowiednią pochodną bromku fenylomagnezowego, która następnie w temperaturze -70°C w reakcji z boranem tripropylu przekształciła się w odpowiedni ester boronowy. W ostatnim etapie w środowisku kwaśnym zhydrolizowałam ester do odpowiedniego kwasu (4-(benzyloksy)fenyl)boronowego (**23**), który bezpośrednio potraktowałam propan-1,3-diolem aby wydzielić cykliczny ester tego kwasu boronowego (**24**). Wydzielenie i oczyszczenie surowego kwasu boronowego (**23**) okazało się niemożliwe, dlatego utworzenie jego estrowej pochodnej w wersji cyklicznej miało zadanie umożliwić zarówno oczyszczanie jak i dalszą analizę tego typu pochodnych. Ostatnim etapem było odbezpieczenie grupy hydroksylowej w warunkach reakcji hydrogenolizy otrzymując związek (**25**). Reakcja estryfikacji (**25**) z chlorkiem kwasowym utworzonym z (**19a-f**) pozwoliła na otrzymanie jednego z głównych półproduktów syntezy tej serii związków – pochodnej kwasu boronowego (**26a-f**). Kolejnym etapem była synteza drugiego substratu do reakcji sprzęgania Suzuki, tj. jodopochodnej (**28**), którą otrzymano w wyniku reakcji chlorku 4-jodobenzoilu (**27**) z (*S*)-okatan-2-olem (**4**). Następnie w wyniku reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura pomiędzy związkiem (**26a-f**) oraz (**28**) otrzymałam półprodukt (**29a-f**), który kolejno poddałam reakcji wodorolizy otrzymując (**30a-f**), a następnie reakcji estryfikacji z chlorkiem akryloilu.

W efekcie końcowym otrzymałam 6 produktów końcowych (reaktywnych monoakrylanów) oznaczonych następującymi akronimami: **RM2_2** dla $n = 2$, **RM2_3** dla $n = 3$, **RM2_4** dla $n = 4$, **RM2_5** dla $n = 5$, **RM2_6** dla $n = 6$ oraz **RM2_7** dla $n = 7$.

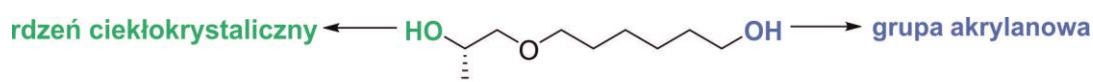


Rysunek 30. Schemat syntezy reaktywnych monomerów serii **RM2**.

9.3. Synteza serii RM3

Kolejna seria dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów (**RM3**) charakteryzowała się tym, że struktury zaplanowane zostały na rdzeniu benzoesanie [1,1'-bifenyl]-4-ylu (podobnie jak w przypadku serii **RM2**). Główną zmianą w stosunku do poprzednich związków było umieszczenie reaktywnej grupy funkcyjnej wraz z centrum chiralności w tym samym terminalnym łańcuchu cząsteczki. Po przeciwnej stronie rdzenia wykorzystano natomiast częściowo fluorowany łańcuch alkoksylowy, który w przypadku materiałów antyferroelektrycznych promuje wysokie nachylenie cząsteczek w warstwach smektycznych¹⁸⁰. We wcześniejszych seriach zaobserwowano, że homologi z dłuższymi łącznikami oligometylenowymi w łańcuchu terminalnym wykazują większą tendencję do tworzenia faz ferroelektrycznej i antyferroelektrycznej, dlatego też w tej serii postanowiłam zsyntetyzować tylko dwa homologi o długości łącznika alkilowego $m = 5$ oraz 6 (gdzie m jest to ilość atomów węgla w łańcuchu alkilowym przy centrum chiralności) – Tabela 1 powyżej.

Przed rozpoczęciem właściwej syntezy reaktywnych mezogenów serii **RM3**, najpierw zaplanowałam, a następnie opracowałam metodę otrzymania chiralnego elementu cząsteczki, który jako łańcuch terminalny będzie łączył dwie funkcje jednocześnie, tj. chiralność i reaktywność, czyli zdolność do polimeryzacji – Rysunek 31.

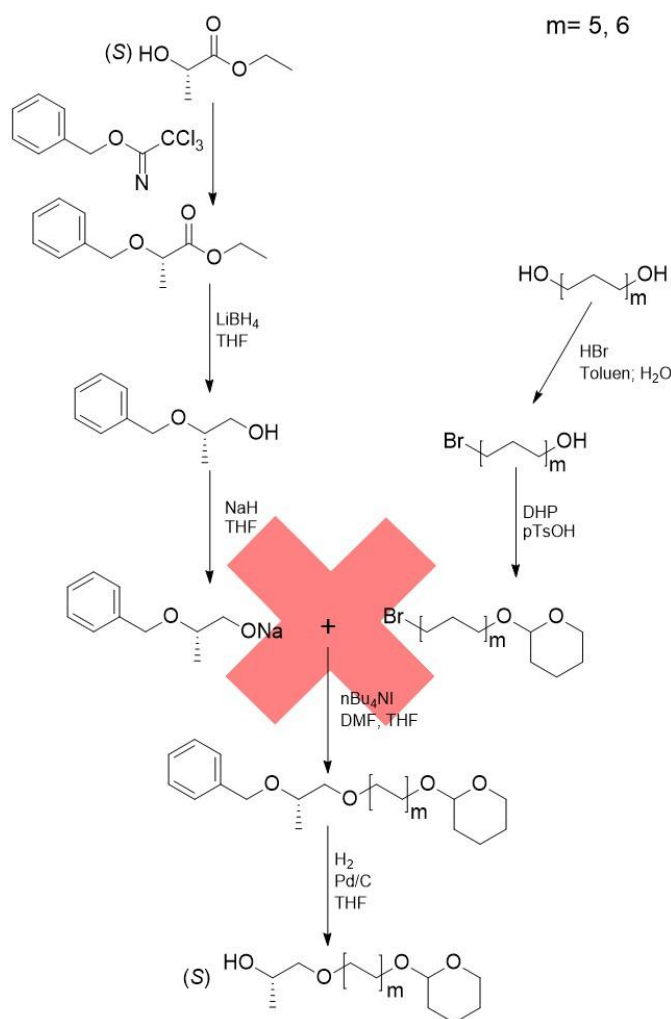


Rysunek 31. Pochoda diolu alkoksylalkilowego jako element tworzący chiralny łańcuch terminalny w serii **RM3**.

Trudności napotkane w syntezie polegały na odpowiednim dobraniu grup zabezpieczających grupy hydroksylowe. Grupa hydroksylowa, do której zostanie wprowadzona reaktywna grupa zdolna do polimeryzacji, powinna zostać zabezpieczona taką grupą ochronną, która pozostanie nienaruszona przez wszystkie pozostałe reakcje na danej ścieżce syntetycznej. Wiąże się to z tym, że wprowadzenie reaktywnej grupy akrylanowej będzie odbywać się w jednym z końcowych etapów całej syntezy. Natomiast druga grupa hydroksylowa posłuży do utworzenia wiązania estrowego, które będzie łącznikiem między uzyskanym łańcuchem terminalnym, a sztywnym rdzeniem cząsteczki. Synteza tej części z centrum

stereogenicznym przysporzyła wiele trudności i okazała się najbardziej czasochłonnym etapem moich badań. Pierwotnie zaprojektowaną ścieżkę syntezy przedstawiłam na Rysunku 32, jednakże już teraz należy zaznaczyć, że napotkane problemy podczas ostatniego jej etapu, wymusiły wprowadzenie pewnych modyfikacji i zaprojektowania alternatywnej syntezy, która zostanie przedstawiona w dalszej części tego podrozdziału.

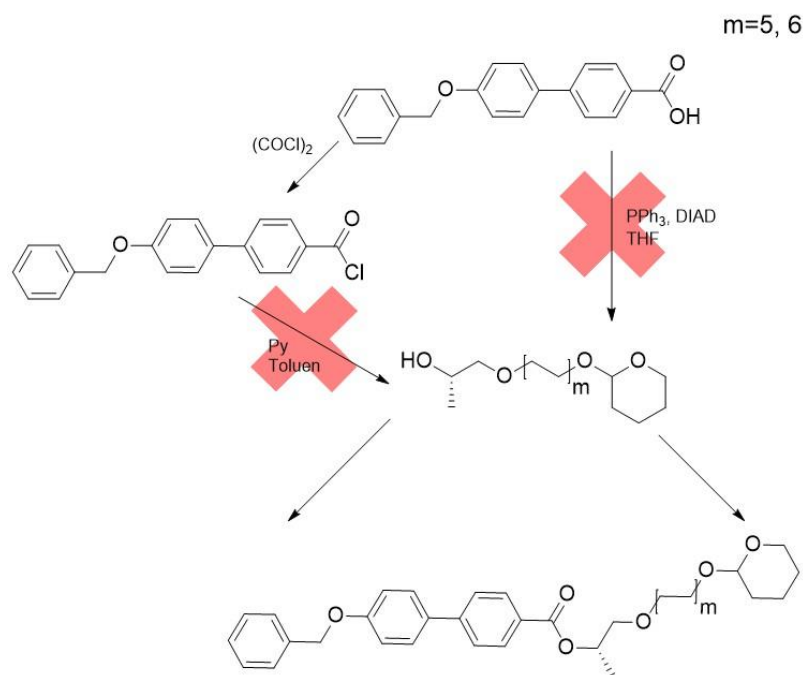
Tym razem jako źródło chiralności wybrałam komercyjnie dostępny (S)-mleczan etylu, w którym zabezpieczyłam grupę hydroksylową za pomocą grupy benzyłowej. Reakcję przeprowadziłam z 2,2,2-trichloroacetimidanem benzyłu jako reagentem benzyłującym. Następnie uzyskaną pochodną benzyłową mleczanu poddałam redukcji z tetrahydroborowodorkiem litu do odpowiedniego alkoholu, który w kolejnym kroku w wyniku reakcji z mocną zasadą (NaH) utworzył odpowiedni alkoholan. Równolegle, w wyniku reakcji alkandiolu z bromowodorem przygotowałam pochodną bromoalkanolu, w którym zabezpieczyłam grupę hydroksylową grupą tetrahydropiranyłową (THP) za pomocą 3,4-dihydropiranu (DHP). Otrzymana bromopochodna alkilowa stanowiła jeden z substratów reakcji eteryfikacji z otrzymanym wcześniej (S)-2-(benzyloksy)propan-1-olanem sodu. Ostatnim etapem była reakcja hydrogenolizy w wyniku której otrzymałam (2S)-1-((5-((tetrahydro-2H-piran-2-yl)oksy)alkanylo)oksy)propan-2-ol, który to miał stanowić główny półprodukt do dalszej syntezy.



Rysunek 32. Pierwsza wersja syntezy (2S)-1-((5-((tetrahydro-2H-piran-2-yl)oksy)alkanylo)oksy)propan-2-olu.

Po wydzieleniu i oczyszczeniu, otrzymany alkohol wykorzystałam do dalszych prób syntetycznych, tym razem z aromatycznym rdzeniem – Rysunek 33. Przeprowadziłam dwie próby wytworzenia wiązania estrowego łączącego rdzeń aromatyczny z chiralnym łańcuchem. Pierwsza z prób to reakcja estryfikacji z chlorkiem kwasu 4'-(benzyloksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylowego w obecności pirydyny, a druga to wykorzystania warunków reakcji Mitsunobu pomiędzy pochodną kwasu bifenylo-karboksylowego a chiralnym alkoholem. Zarówno w pierwszym jak i w drugim podejściu syntetycznym, zaobserwowałam dużą niestabilność grupy tetrahydropiranylowej (THP). W warunkach obydwu procesów doszło do odbezpieczenia grupy hydroksylowej w wyniku czego zakładany produkt bifenylowy nie został wydzielony. Grupa ta jest labilna w warunkach kwasowych, tak więc w trakcie trwania reakcji prawdopodobnie został wytworzony produkt

uboczny o charakterze kwasowym, który nawet mimo obecności zasady (pirydyny) spowodował rozerwanie wiązania O-THP. Postanowiłam zmodyfikować syntezę i zaprojektowałam alternatywną drogę syntetyczną, którą przedstawiono na kolejnym schemacie (patrz Rysunek 34).

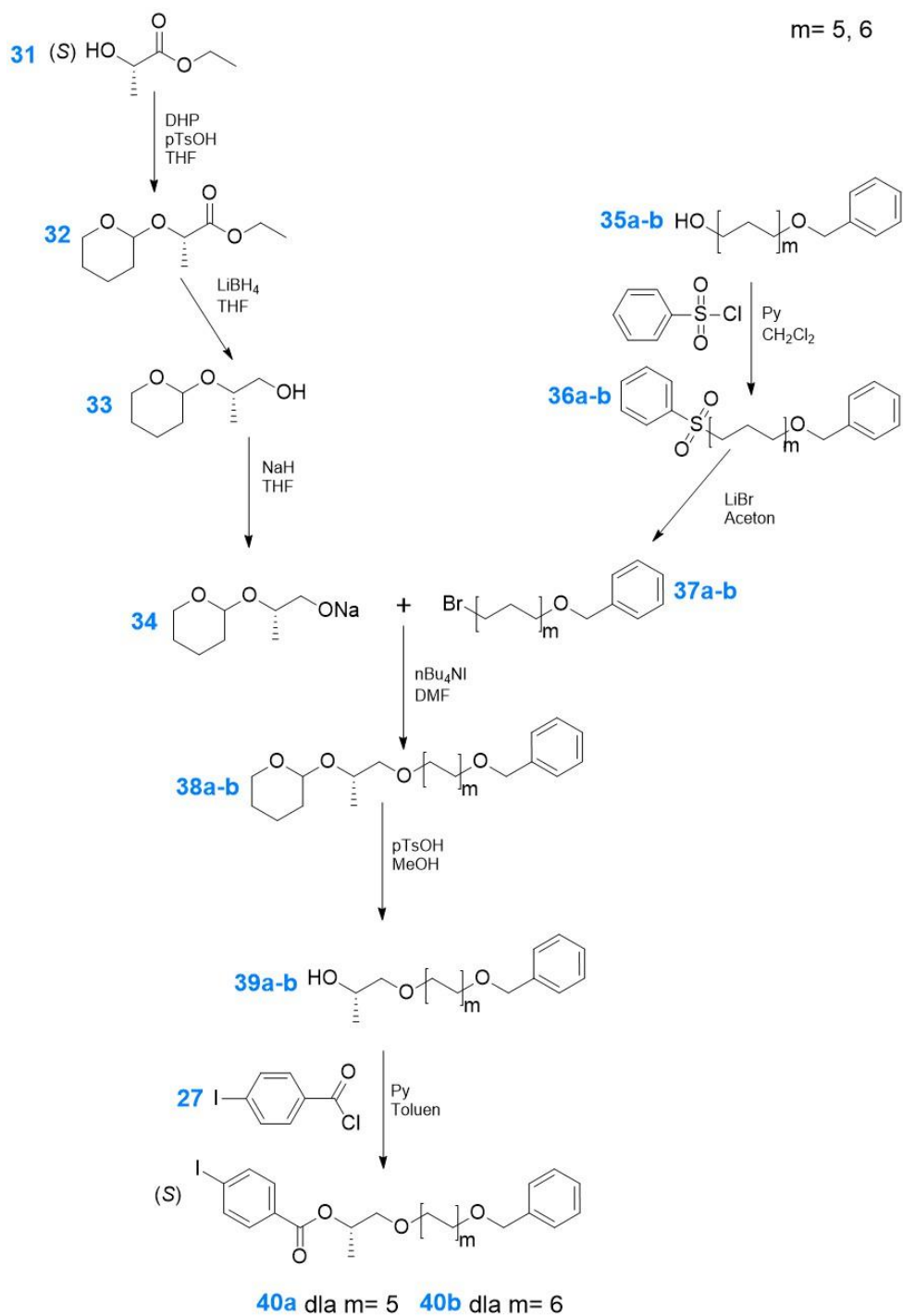


Rysunek 33. Nieefektywne ścieżki syntezy reakcji estryfikacji oraz reakcji Mitsunobu otrzymywania głównego substratu syntezy reaktywnych mezogenów serii **RM3**.

Biorąc pod uwagę wrażliwość grupy tetrahydropiranylowej THP jako grupy zabezpieczającej grupę hydroksylową, planując modyfikację syntezy postanowiłam dokonać inwersji grup zabezpieczających. Grupę benzylową wykorzystałam zatem do zabezpieczenia grupy hydroksylowej, która będzie źródłem połączenia z grupą akrylanową, natomiast grupę tetrahydropiranylową zastosowałam jako grupę zabezpieczającą grupę hydroksylową przy centrum chiralności. Ze względu na konieczność odbezpieczenia każdej z grup hydroksylowych na innym etapie reakcji, nie można było zastosować jednego, tego samego rodzaju grupy zabezpieczającej.

Syntezę ponownie rozpoczęto od zabezpieczenia grupy hydroksylowej w (S)-mleczanie etylu (**31**) wykorzystując w tym celu DHP (3,4-dihydropirany) otrzymując półprodukt (**32**). Analogicznie do pierwotnej ścieżki syntezy wykorzystując LiBH_4 zredukowałam (**32**) do alkoholu (**33**), który w reakcji z wodorkiem sodu utworzył odpowiedni alkoholan (**34**).

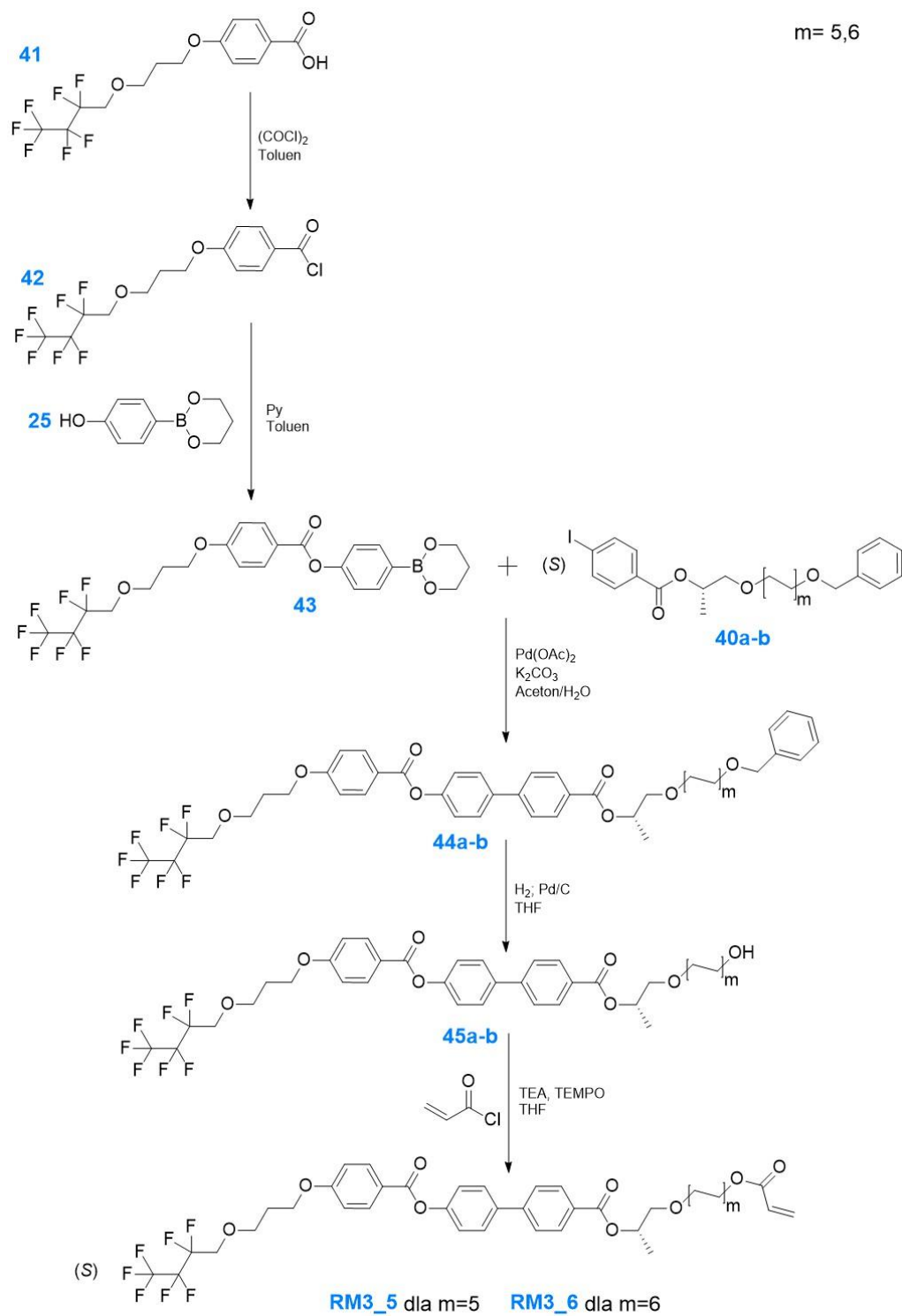
Równolegle przeprowadziłam syntezę pochodnej 1-benzyloksy-n-bromoalkanu, w której wykorzystałam odpowiedni alkanodiol. Wcześniej jedna grupa hydroksylowa została selektywnie zabezpieczona grupą benzylową. Użyto dwie pochodne alkoholi (35a) oraz (35b) różniące się ilością węgla w łańcuchu alkoksyalikilowym, kolejno $m = 5$ oraz $m = 6$. W wyniku reakcji pochodnych beznosulfonowych (36a) oraz (36b) z bromkiem litu otrzymałam 1-benzyloksy-5-bromopentan (37a) i 1-benzyloksy-6-bromoheksan (37b) stanowiące drugi substrat w reakcji podstawienia nukleofilowego z alkoholem (34). W kolejnym etapie usunęłam zabezpieczenie THP w (38a) oraz (38b) prowadząc reakcję z kwasem p-toluenosulfonowym w metanolu, a otrzymane alkohole (39a) oraz (39b) zostały oczyszczone poprzez destylację frakcyjną pod zmniejszonym ciśnieniem. Wykorzystując doświadczenia zdobyte podczas wcześniejszych moich prac syntetycznych postanowiłam wyeliminować z procesu tworzenia rdzenia aromatycznego i łączenia go z łańcuchem terminalnym etap reakcji eteryfikacji Mitsunobu (generował zbyt dużo produktów ubocznych na tak zaawansowanym etapie wieloetapowej syntezy); i zastąpić go reakcją sprzęgania Suzuki-Miyaura. Dlatego też, w ostatnim etapie syntezy przedstawionych poniżej półproduktów (39a) oraz (39b) wykorzystałam chlorek 4-jodobenzoilu (27), który w reakcji estryfikacji utworzył odpowiednie jodopochodne (40a) oraz (40b). Otrzymane związki stanowią substraty do dalszej syntezy reaktywnych mezogenów tej serii.



Rysunek 34. Schemat syntezy 4-jodobenzoianu (S)-1-((5-benzylloksy)pentylo)oksy)propan-2-ylu (**40a**) oraz 4-jodobenzoianu (S)-1-((5-benzylloksy)heksylo)oksy)propan-2-ylu (**40b**).

Na Rysunku 35 przedstawiłam końcową ścieżkę syntezy reaktywnych monomerów serii **RM3**. Jednym z substratów był tutaj kwas 4-(3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoksy)propoksy)benzoesowy (**41**), który w reakcji z chlorkiem oksalilu

utworzył odpowiedni chlorek kwasowy (42). Fluorowana pochodna kwasu benzoowego (41) została zsyntezowana według metody opisanej w¹⁸³. Otrzymany chlorek kwasowy (42) poddałam reakcji estryfikacji wraz z 4-(1,3,2-dioksaborinan-2-ylo)fenolem (25) w obecności pirydyny. Kolejnym etapem była reakcja sprzęgania Suzuki-Miyaura, pomiędzy (43) a otrzymaną wcześniej jodopochodną (40a-b), w wyniku czego powstały pochodne (44a-b). Następnie, analogicznie do poprzednich serii (44a-b) poddano je reakcji hydrogenolizy (odbezpieczenie grupy hydroksylowej) do (45a-b), by na koniec przeprowadzić estryfikację z chlorkiem akryloilu. Wydzieliłam i oczyściłam dwa produkty końcowe tej serii związków, tj. RM3_5 dla m = 5 oraz RM3_6 dla m = 6.

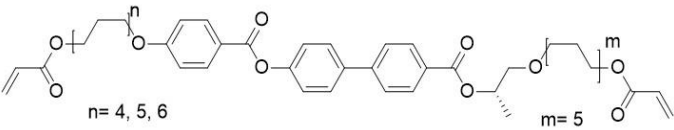
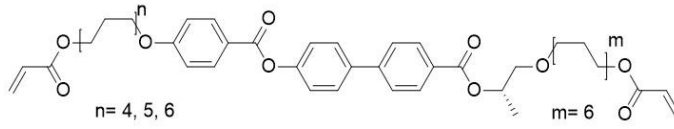


Rysunek 35. Schemat syntezy reaktywnych monomerów serii **RM3**.

10. Synteza czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów

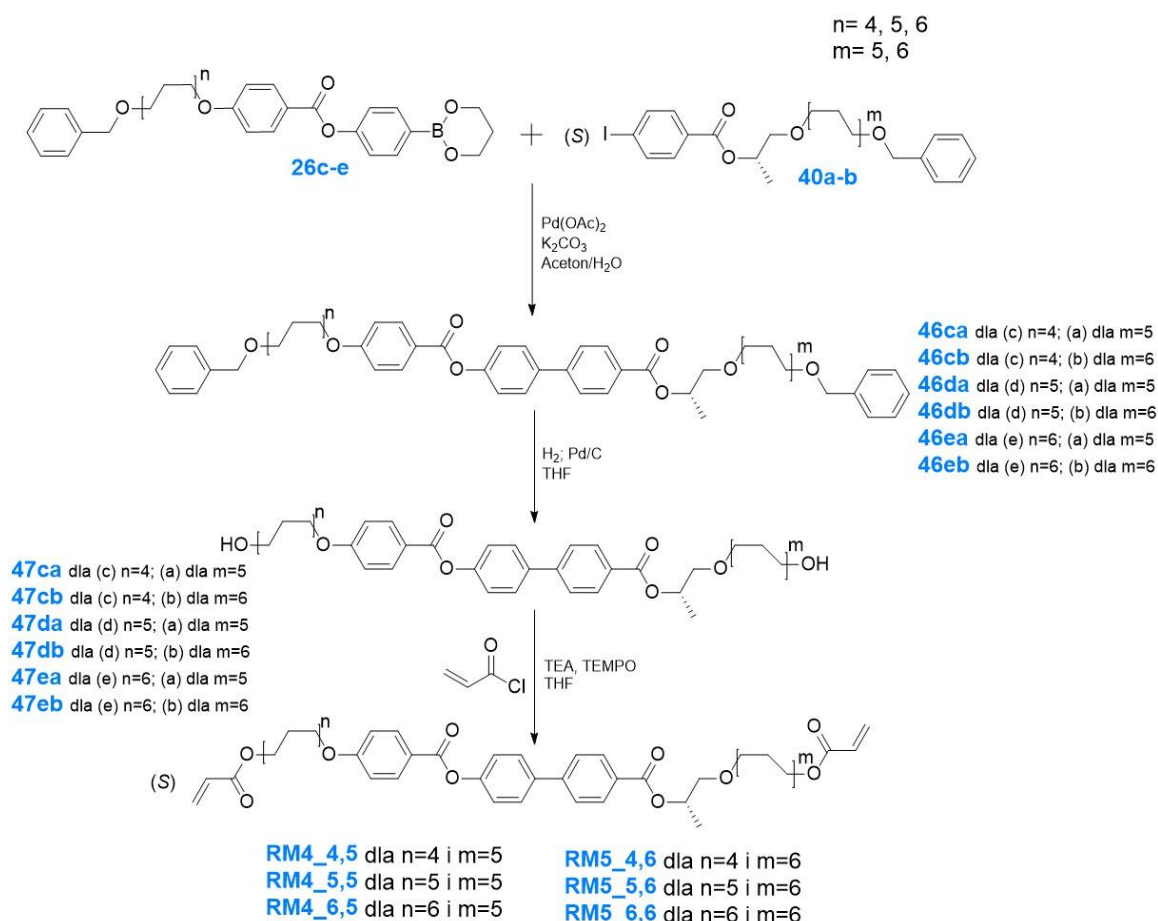
Badania nad czterofunkcyjnymi reaktywnymi mezogenami rozpoczęły się od zaprojektowania struktur, które będą kompatybilne ze strukturami znanych materiałów tworzących mieszaniny (A)FCK. Następnie przeprowadziłam syntezy RM oraz zbadalam ich podstawowe właściwości fizykochemiczne. Przygotowałam dwie serie związków końcowych oparte na rdzeniu benzoesanie [1,1'-bifenyl]-4-ylu, różniące się od siebie liczbą atomów węgla w łączniku oligometylenowym m przy centrum chiralności (seria **RM4** dla $m = 5$ i seria **RM5** dla $m = 6$). W każdej z serii otrzymałam trzy homologi różniące się długością łącznika węglowego ($n = 4-6$) w łańcuchu niechiralnym, znajdującego się po przeciwnej stronie rdzenia. W Tabeli 2 przedstawiono struktury otrzymanych czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów. Reaktywne grupy funkcyjne umieszczono na obu końcach molekuly, podobnie jak w przypadku monoakrylanów w tym celu wykorzystano grupę akrylową. Wszystkie otrzymane reaktywne mezogeny posiadały konfiguracją absolutną (*S*), a jako źródło chiralności ponownie wykorzystano komercyjnie dostępny (*S*)-mleczan etylu. W syntezie serii **RM4** oraz **RM5** wykorzystałam część półproduktów, które zostały zsyntetyzowane podczas prac dla poprzednich serii, bądź zsyntetyzowałam je ponownie zgodnie z opisanymi wcześniej schematami syntezy.

Tabela 2. Struktury czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów serii **RM4** i **RM5**.

SERIA	ZWIĄZEK CHEMICZNY
RM4	
RM5	

Sposób syntezy czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów z serii **RM4** i **RM5** był analogiczny do opisanego dla fluorowanych analogów z serii **RM3** oraz homologów z serii **RM2** i został przedstawiony na Rysunku 36. Substraty wyjściowe tej syntezy (**26c-e**), gdzie $n = 4(c), 5(d)$ oraz $6(e)$ otrzymałam w sposób analogiczny co dla serii **RM2** (Rysunek 30), bądź wykorzystałam produkty otrzymane na wcześniejszych etapach moich

badani, natomiast synteza substratów (**40a-b**), gdzie $m = 5$ (a) oraz 6 (b) została przedstawiona na schemacie syntezy serii **RM3** (Rysunek 34). Odpowiednie substraty wykorzystałam w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura otrzymując sześć pochodnych (**46ca**, **46cb**, **46da**, **46db**, **46ea** i **46eb**) dla których przyporządkowałam odpowiednie akronimy zgodnie z numeracją i oznaczeniami na Rysunku 36. Następnie otrzymane półprodukty, w których grupy hydroksylowe zabezpieczone zostały wcześniej grupami benzyłowymi, odbezpieczono w warunkach wodorolizy i finalnie zstryfikowano z chlorkiem akryloilu. Otrzymałam po trzy końcowe, czterofunkcyjne reaktywne monomery w każdej serii **RM4_4,5** dla $n = 4$ oraz $m = 5$, **RM4_5,5** dla $n = 5$ oraz $m = 5$ oraz **RM4_6,5** dla $n = 6$ i $m = 5$, a także **RM5_4,6** dla $n = 4$ oraz $m = 6$, **RM5_5,6** dla $n = 5$ oraz $m = 6$ oraz **RM5_6,6** dla n i $m = 6$.



Rysunek 36. Schemat syntezy czterofunkcyjnych reaktywnych monomerów serii **RM4** i **RM5**.

11. Synteza dimerów ciekłokrystalicznych

Ostatnim wyzwaniem syntetycznym zrealizowanym podczas przeprowadzonych badań była synteza dimerów ciekłokrystalicznych. Zaprojektowałam pięć bimezogenów o różnorodnych strukturach. Podobnie jak w przypadku reaktywnych mezogenów, głównym założeniem było maksymalne upodobnienie tych struktur do struktur znanych materiałów AFCK, tak żeby utrzymać ich mieszalność z bazą ciekłokrystaliczną na wysokim poziomie. Otrzymane dimery posiadały centrum/centra chiralności w elastycznym łańcuchu łączącym rdzenie aromatyczne, bądź w podstawnikach terminalnych. Jeden z dimerów w swojej strukturze nie posiadał centrum stereogenicznego. Wszystkie chiralne dimery posiadały konfigurację absolutną (*S*) oraz (*S,S*). Podczas syntezy tych materiałów jako elastyczne łączniki rdzeni aromatycznych wykorzystałam łańcuchy alkoksylowe jak i fluoroalkoksylowe, były to łańcuchy zarówno o parzystej jak i nieparzystej liczbie atomów. W przypadku łańcuchów łączących rdzenie aromatyczne o parzystej liczbie atomów zdecydowałam się na dłuższe analogi, które poprzez większą separację rdzeni ciekłokrystalicznych pozwolą na wzmocnienie wygięcia molekuly i promocję uporządkowania antyklinicznego.

Wzory zsyntetyzowanych dimerów przedstawiono w Tabeli 3. Podczas prac syntetycznych nad dimerami ciekłokrystalicznymi wykorzystałam część półproduktów otrzymanych wcześniej, podczas syntezy reaktywnych monomerów, bądź zsyntetyzowałam je ponownie zgodnie z przedstawioną wcześniej metodą syntezy. Dla związków bimezogenicznych wprowadziłam oddzielne oznaczenia końcowych związków **DIMER nr** zgodnie z Tabelą 3.

Tabela 3. Struktury zsyntetyzowanych dimerów ciekłokrystalicznych.

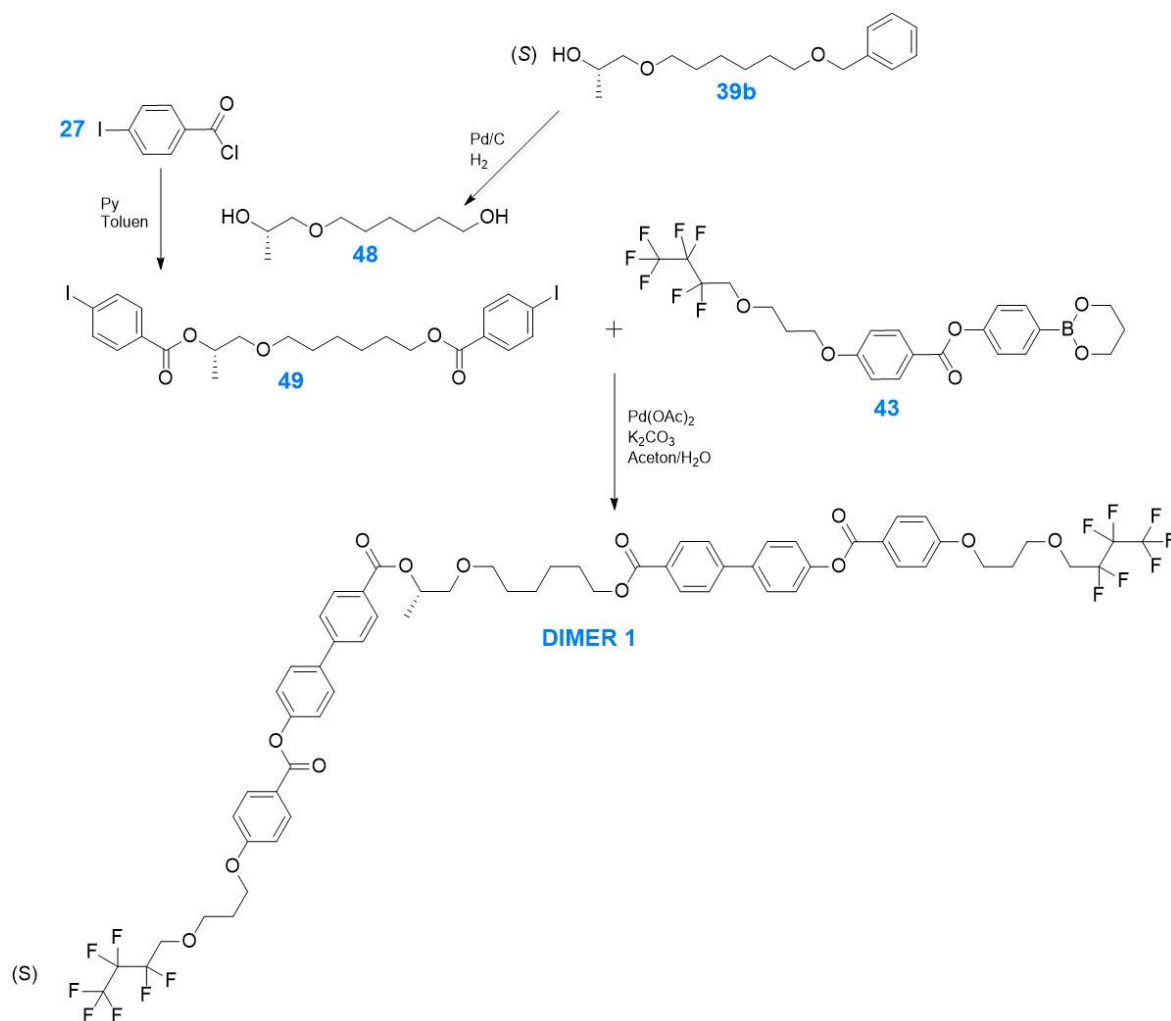
DIMER	ZWIĄZEK CHEMICZNY
1	
2	
3	
4	
5	

11.1. Synteza DIMER 1

Schemat syntezy pierwszego związku bimezogenicznego oznaczonego jako **DIMER 1** przedstawiono na Rysunku 37. Centrum chiralności znajduje się w elastycznym łańcuchu łączącym rdzenie aromatyczne, który z kolei został utworzony z (S)-6-(2-hydroksypropoksy)heksan-1-olu. Wykorzystałam tutaj jeden z półproduktów poprzednich syntez, który w postaci pochodnej chiralnego diolu idealnie nadawał się jako element łączący dwie jednostki mezogeniczne. W strukturze molekuly występują dwa jednakowe rdzenie ciekłokrystaliczne oparte na [1,1'-bifenylo]-4-karboksylanie fenylu, natomiast jako grupy końcowe wykorzystałam częściowo fluorowane łańcuchy alkoksylowe.

Syntezę rozpocząłam od chlorku kwasu 4-jodobenzoowego (**27**), który w reakcji estryfikacji z diolem (**48**) wytworzył diiodopochodną (**49**) – jeden z głównych substratów

reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura. W przypadku syntezy związków bimezogenicznych również przyjąłam skuteczną jak się okazało strategię z utworzeniem rdzenia aromatycznego na etapie reakcji Suzuki-Miyaura, z pominięciem etapu estryfikacji. Cykliczny ester kwasu boronowego (**43**), który wykorzystałam wcześniej do syntezy reaktywnych mezogenów, stanowił drugi substrat reakcji krzyżowego sprzęgania, w wyniku czego otrzymałam końcowy chiralny bimezogeniczny produkt – **DIMER 1**.

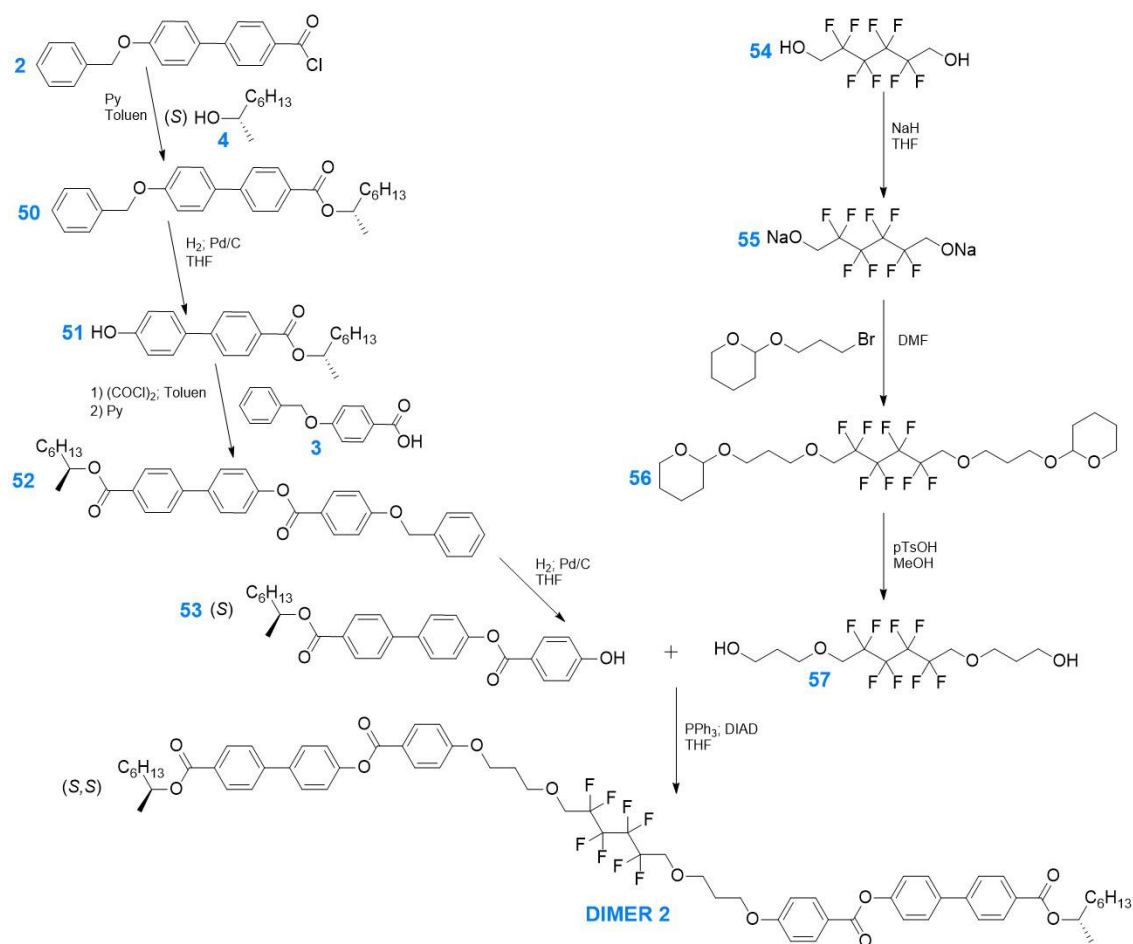


Rysunek 37. Schemat syntezy **DIMER 1**.

11.2. Synteza DIMER 2

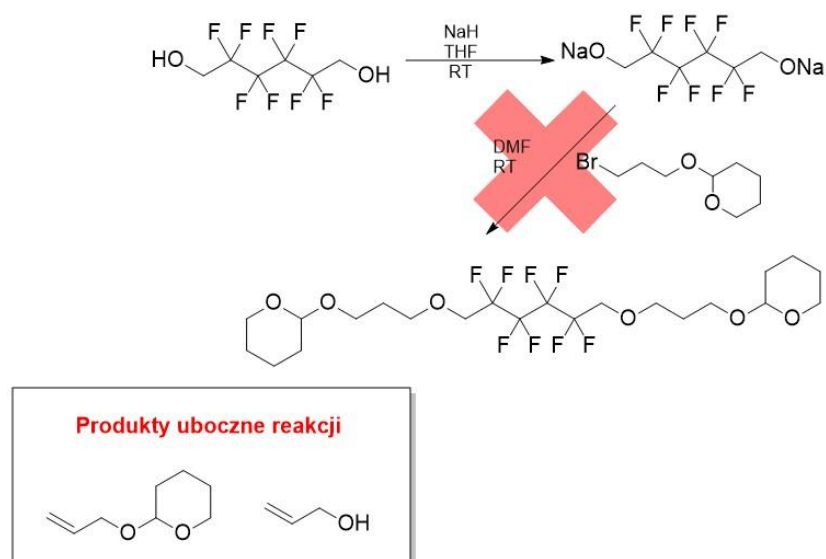
Schemat syntezy chiralnego bimezogeny oznaczonego jako **DIMER 2** przedstawiono na Rysunku 38. Molekuła składa się z dwóch rdzeni ciekłokrystalicznych opartych

na benzoesanie [1,1'-bifenyl]-4-ylu, dwa centra chiralności znajdują w podstawnikach terminalnych, natomiast jako elastyczny łącznik wykorzystałam łańcuch fluoroalkoksyłowy. Substratem wyjściowym syntezy był chlorek kwasu 4'-benzyloksy-4-bifenilo karboksylowego (2), który w reakcji estryfikacji z (S)-oktan-2-olem (4) wytworzył półprodukt (50). W kolejnym etapie hydrogenolizy odbezpieczyłam grupę hydroksylową z grupy benzyłowej otrzymując (S)-4'-hydroksy-[1,1'-bifenilo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (51). Następnie w wyniku reakcji kwasu 4-benzyloksybenzoowego (3) z chlorkiem oksalilu otrzymałam najpierw jego chlorek kwasowy, który w obecności pirydyny z pochodną bifenolową (51) pozwolił otrzymać półprodukt (52). Następną reakcją to debenzylowanie w warunkach wodorolizy do jego hydroksylowej pochodnej (53) – jeden z głównych substratów reakcji eteryfikacji Mitsunobu. Równoległą syntezę łącznika elastycznego rozpoczęłam od otrzymania pochodnej dialkoholowej (55) w wyniku reakcji 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoroheksano-1,6-diolu (54) z wodorkiem sodu. Otrzymany alkohol wykorzystałam następnie w reakcji substytucji nukleofilowej S_N2 z 2-(3-bromopropoksy)tetrahydro-2H-piraniem otrzymując pochodną diolu z zabezpieczonymi grupami hydroksylowymi grupami THP (56). W końcu, wykorzystując reakcję w kwaśnym środowisku uwolniłam grupy hydroksylowe z zabezpieczeń grup tetrahydropiranyłowych otrzymując elastyczny łącznik (57) o strukturze diolu, który to stanowił drugi substrat reakcji Mitsunobu. Ostatni etap to reakcja eteryfikacji Mitsunobu pomiędzy (53) i (57) w wyniku czego otrzymałam DIMER 2. W trakcie ostatniego etapu syntezy powstała duża ilość produktów ubocznych, które szczęśliwie zawierały tylko jedną jednostkę mezogeniczną, w związku z czym oczyszczenie dimeru było skuteczne.



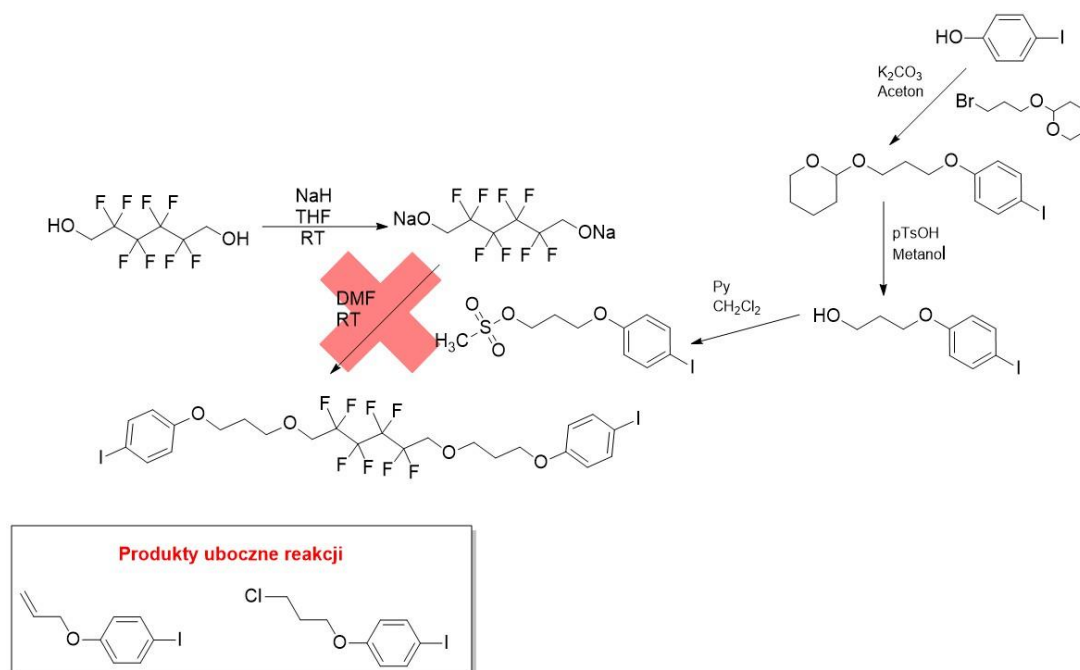
Rysunek 38. Schemat syntezy **DIMER 2**.

Podczas prowadzenia prac syntetycznych zaobserwowałam, że reakcja substytucji zachodzi z niską wydajnością, kosztem konkurencyjnej reakcji eliminacji, w której produktem ubocznym był odpowiedni alken. Problematycznym etapem okazała się zatem synteza elastycznego łańcucha, którego różne homologi miały zostać wykorzystane w dalszej syntezie kolejnych dimerów 3, 4 oraz 5. Na Rysunku 39 przedstawiono pierwotną ścieżkę syntetyczną, którą wykorzystałam podczas syntezy **DIMER 2**. Ze względu na tworzenie się produktów ubocznych reakcji – produktów eliminacji jednego z głównych półproduktów 2-(3-bromopropoksy)tetrahydro-2H-piranu, które uniemożliwiły otrzymanie elastycznego łańcucha z dobrą wydajnością i o zadowalającej czystości, postanowiłam zmodyfikować syntezę i poszukać alternatywnej metody otrzymywania tego półproduktu. Wykorzystując także doświadczenie zdobyte podczas syntezy reaktywnych mezogenów, zaprojektowałam nowe podejście syntetyczne, eliminujące na końcowym etapie reakcję eteryfikacji Mitsunobu, zastępując ją reakcją krzyżowego sprzęgania Suzuki-Miyaura.



Rysunek 39. Pierwotna synteza elastycznego łańcucha, w której tworzą się produkty reakcji eliminacji: 2-(alliloksy)tetrahydro-2H-piran oraz alkohol allilowy.

Projekt alternatywnej syntezy elastycznego łańcucha przedstawiono na Rysunku 40. Wykorzystywał on 2-(3-bromopropoksy)tetrahydro-2H-piran, który w reakcji Williamsona z fenolanem utworzył aromatyczną jodopochodną (prawa strona schematu). Po odbezpieczeniu grupy ochronnej THP grupa hydroksylowa została przekształcona w odpowiedni metanosulfonian (CH_3SO_2^-) do reakcji podstawienia nukleofilowego z dialkoholanem fluorowanym. Jednak również w tym przypadku dochodziło do tworzenia się produktów ubocznych reakcji eliminacji, a także wymiany grupy mesylowej na atom chloru. Po raz kolejny okazało się, że najbardziej wrażliwym etapem syntezy była reakcja substytucji nukleofilowej. Nawet mimo niskiej temperatury prowadzenia reakcji, grupa mesylowa reagowała dość wolno w kierunku podstawienia, a proces eliminacji zachodził w dużej ilości. Produkty uboczne tej syntezy niestety uniemożliwiły wydzielenie i oczyszczenie potrzebnego półproduktu. Doszło więc do kolejnej modyfikacji syntezy, i tak alternatywna koncepcja opierała się na przekształceniu grupy hydroksylowej w znacznie bardziej reaktywny w reakcjach podstawienia nukleofilowego atom jodu i została przedstawiona na schemacie syntezy **DIMER 3** – Rysunek 41.



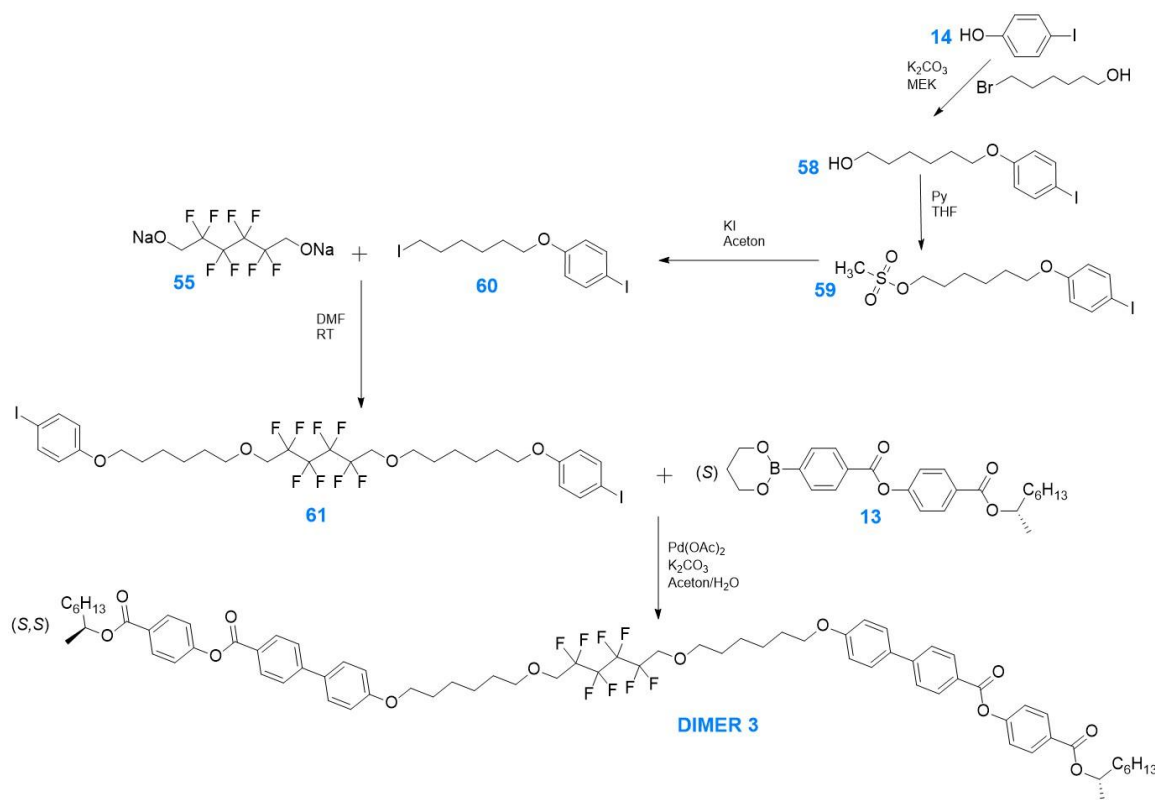
Rysunek 40. Schemat modyfikacji syntezy elastycznego łańcucha.

11.3. Synteza DIMER 3

W strukturze **DIMER 3** zastosowałam dłuższe sześciowęglowe łączniki oligometylenowe w elastycznym łańcuchu pomiędzy rdzeniem aromatycznym a częścią fluorowaną cząsteczki, co spowodowało, że cały łańcuch znacznie się wydłużył w stosunku do struktury **DIMER 2**. Podobnie jak w przypadku **DIMER 2** centra chiralności znajdowały się w podstawnikach terminalnych, natomiast szkielet aromatyczny bimezogenu zbudowany został na rdzeniu ciekłokrystalicznym - [1,1'-bifenylo]-4-karboksylanie fenylu.

Syntezę **DIMER 3** rozpoczęto od otrzymania elastycznego łącznika, którą przedstawiono na Rysunku 41. W pierwszym etapie 4-jodofenol (**14**) poddałam reakcji eteryfikacji z 6-bromoheksan-1-olem w środowisku zasadowym otrzymując (**58**). Następnie utworzyłam odpowiednią pochodną estru kwasu metanosulfonowego (**59**), którą w reakcji z jodkiem potasu przekształciłam w 1-jodo-4-((6-jodoheksylo)oksy)benzen (**60**). W przeciwieństwie do wcześniejszych podejść syntetycznych, produkt (**60**) otrzymano z wysoką wydajnością, a problem tworzenia się produktów ubocznych reakcji eliminacji tym razem nie pojawił się. Jednocześnie, z 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoroheksano-1,6-diolu (**54**) utworzyłam pochodną dialkoholanu (**55**), który w reakcji z jodopochodną (**60**) pozwolił na otrzymanie związku (**61**) – głównego substratu reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura.

Reakcja podstawienia nukleofilowego pomiędzy (55) oraz (60) przebiegła z wysoką wydajnością i bez większych ilości produktów ubocznych. Pochodna estru kwasu boronowego (13), która została wcześniej wykorzystana przy syntezie reaktywnych mezogenów stanowiła drugi substrat reakcji sprzęgania krzyżowego w wyniku której otrzymałam DIMER 3.

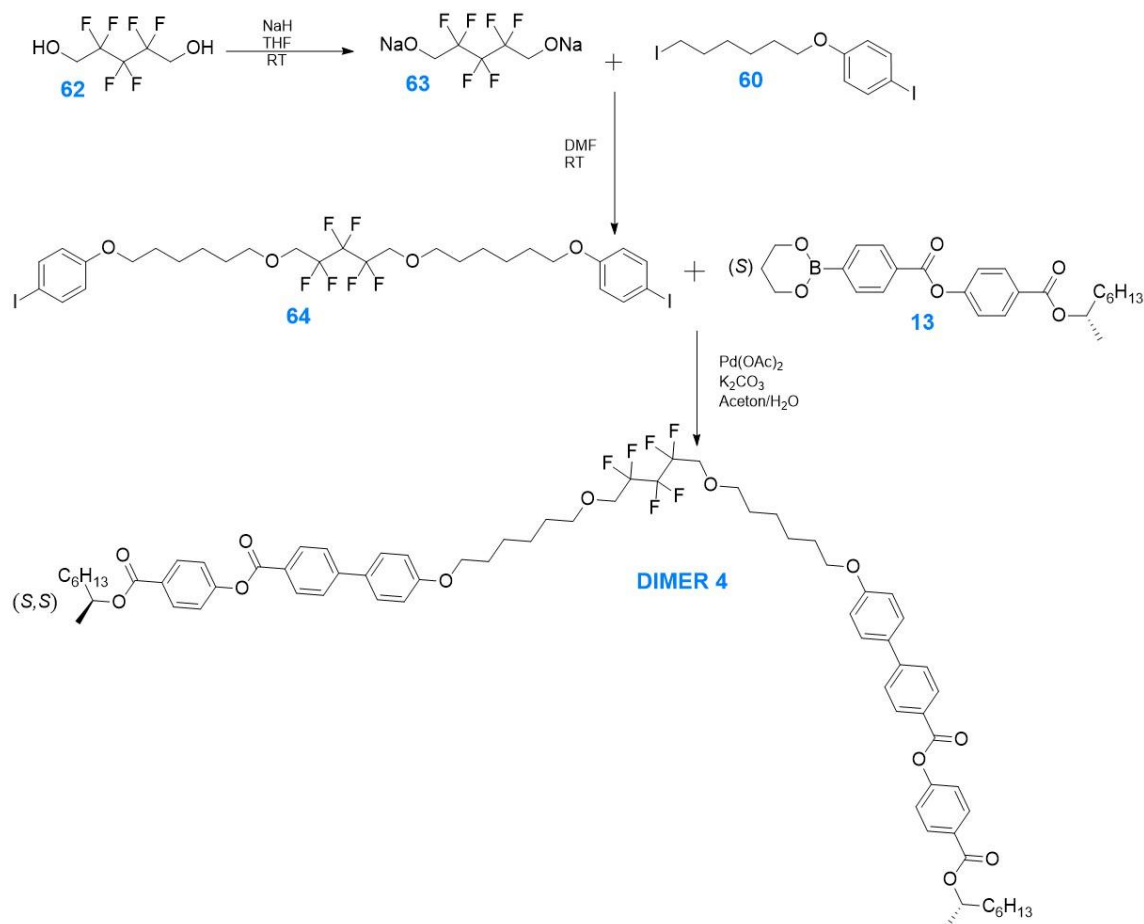


Rysunek 41. Schemat syntezy DIMER 3.

11.4. Synteza DIMER 4

DIMER 4 stanowił homolog DIMER 3, odmienność pomiędzy tymi dwoma bimezogenami polegała na różnicy ilości węgli we fluorowanej części elastycznego łącznika rdzeni aromatycznych. W przypadku DIMER 4 były to trzy grupy $-CF_2-$, natomiast w przypadku DIMER 3 były to cztery grupy $-CF_2-$. Szczegółowy schemat syntezy tego bimezogenu został przedstawiony na Rysunku 42. Związek ten został otrzymany analogicznym sposobem jak w przypadku DIMER 3, z wykorzystaniem optymalnych przebiegów syntetycznych opracowanych w poprzednich zadaniach badawczych.

Pierwszym etapem była reakcja 2,2,3,3,4,4-heksafluoropentano-1,5-diolu (**62**) z wodorkiem sodu w kierunku pochodnej dialkoholanu (**63**), który następnie potraktowałam jodopochodną (**60**) zsyntetyzowaną we wcześniejszym etapie. Otrzymany związek (**64**) poddałam reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura z pochodną estru kwasu boronowego (**13**), co pozwoliło na otrzymanie **DIMER 4**.

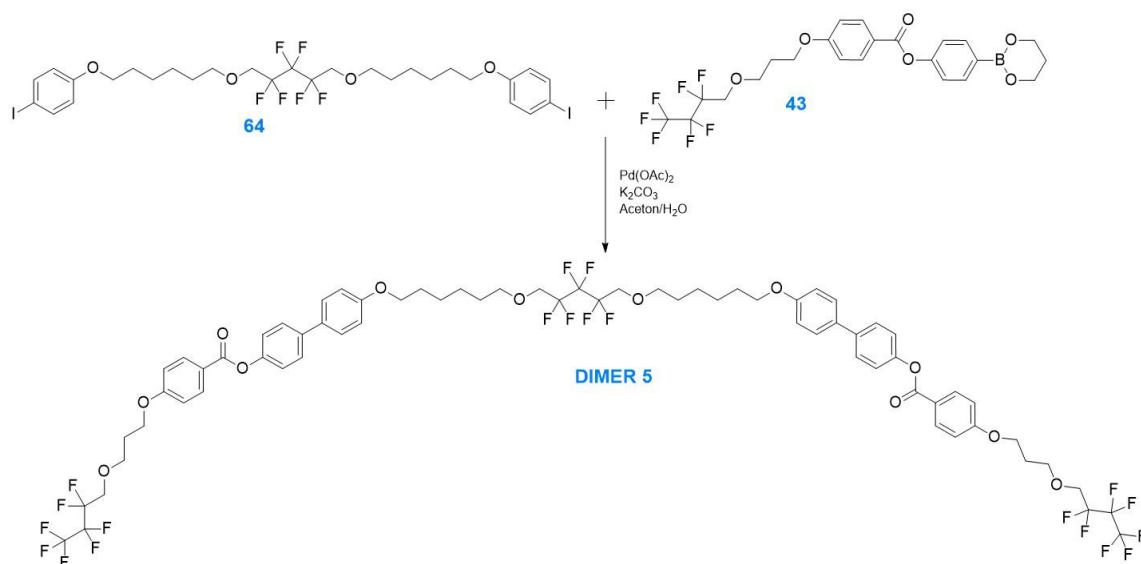


Rysunek 42. Schemat syntezy **DIMER 4**.

11.5. Synteza DIMER 5

Ostatnim zadaniem syntetycznym była synteza dimeru, w którego strukturze nie uwzględniono żadnego centrum stereogenicznego – oznaczony jako **DIMER 5**. Molekułę zbudowałam na dwóch rdzeniach ciekłokrystalicznych bazujących na [1,1'-bifenylo]-4-karboksylanie fenylu. Dla **DIMER 5** jako terminalne podstawniki jak i elastyczny łącznik bimezogeniczny wykorzystałam standardowe dla antyferroelektryków częściowo fluorowane łańcuchy alkoksylowe.

Schemat syntezy **DIMER 5** przedstawiono na Rysunku 43. Podczas syntezy wykorzystałam substraty, które otrzymałam we wcześniejszych pracach syntetycznych, mianowicie diiodopochodną (**64**) oraz pochodną cyklicznego estru kwasu boronowego (**43**), które w reakcji sprzęgania krzyżowego pozwoliły na otrzymanie ostatniego pożądanego produktu bimezogenicznego – **DIMER 5**.



Rysunek 43. Schemat syntezy **DIMER 5**.

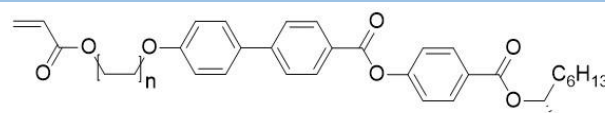
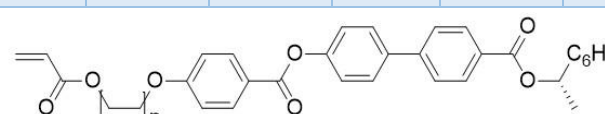
WYNIKI BADAŃ

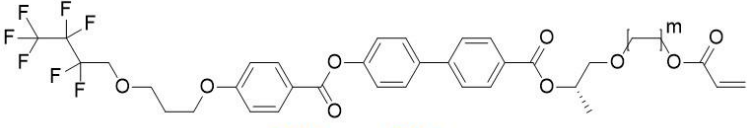
W poniższym rozdziale przedstawiono właściwości mezomorficzne otrzymanych reaktywnych mezogenów (dwufunkcyjnych i czterofunkcyjnych) oraz dimerów ciekłokrystalicznych. Kolejność występowania faz ciekłokrystalicznych oraz temperatury przemian fazowych zostały określone za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego (POM). Różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) wykorzystano do wyznaczenia wartości entalpii przemian fazowych oraz jako precyzyjną technikę wyznaczania temperatur przemian fazowych. Temperatury przemian fazowych oraz wartości entalpii podane zostały w tabelach z cyklu grzania. Obecność polarnych faz chiralnych została również potwierdzona za pomocą spektroskopii dielektrycznej, pomiary zostały wykonane w cyklu chłodzenia. Wyniki spektroskopii dielektrycznej potwierdzające ferroelektryczny oraz antyferroelektryczny charakter faz polarnych przedstawiono w załączniku *POMIARY DIELEKTRYCZNE*. Kolejność występowania faz oraz temperatury przemian fazowych zostały przedstawione dla poszczególnych serii reaktywnych mezogenów oraz dimerów ciekłokrystalicznych w tabelach oraz w celu lepszego zobrazowania zachowania mezomorficznego na diagramach fazowych.

12. Właściwości mezomorficzne dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów

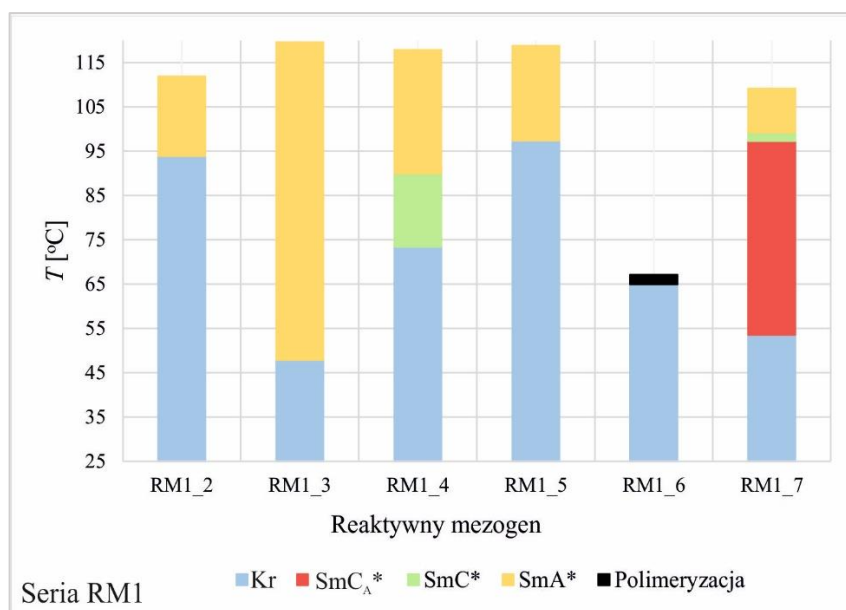
W Tabeli 4 przedstawiono temperatury oraz entalpie przemian fazowych otrzymanych dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów z serii **RM1**, **RM2** oraz **RM3**. Wszystkie otrzymane monoakrylany charakteryzowały się występowaniem wyłącznie faz smektycznych. Na Rysunkach 44, 45 oraz 46 przedstawiono diagramy przejść fazowych kolejno dla serii **RM1**, **RM2** oraz **RM3**.

Tabela 4. Kolejność występowania faz i temperatury przemian fazowych T [°C] (pierwszy rząd), badanych reaktywnych mezogenów, otrzymano metodą DSC. Entalpie ΔH [kJ/mol] przemian fazowych podano kursywą (drugi rząd). \$- dwufunkcyjny reaktywny mezogen wykazujący wyraźną tendencję do polimeryzacji termicznej poniżej temperatury klarowania.

Reaktywny mezogen	Kr	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	SmCA*	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	SmC*	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	SmA*	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	Izo
 RM1_2 dla n=2; RM1_3 dla n=3; RM1_4 dla n=4; RM1_5 dla n=5; RM1_6 dla n=6; RM1_7 dla n=7									
RM1_2	*	93,3 <i>29,14</i>	-	-	-	-	*	111,9 <i>2,31</i>	*
RM1_3	*	47,8 <i>21,10</i>	-	-	-	-	*	119,6 <i>4,63</i>	*\$
RM1_4	*	73,4 <i>24,87</i>	-	-	*	89,9 <i>0,06</i>	*	117,9 <i>4,63</i>	*\$
RM1_5	*	97,4 <i>34,17</i>	-	-	-	-	*	118,8 <i>4,36</i>	*
RM1_6	*	64,9 <i>24,86</i>	Polimeryzacja powyżej 65,0°C w fazie smektycznej						
RM1_7	*	53,5 <i>20,56</i>	*	97,3 <i>0,19</i>	*	99,2 <i>0,29</i>	*	109,1 <i>3,45</i>	*
 RM2_2 dla n=2; RM2_3 dla n=3; RM2_4 dla n=4; RM2_5 dla n=5; RM2_6 dla n=6; RM2_7 dla n=7									
RM2_2	*	84,9 <i>27,85</i>	-	-	-	-	*	90,0 <i>3,12</i>	*
RM2_3	*	84,7 <i>24,51</i>	-	-	-	-	*	104,6 <i>4,64</i>	*\$
RM2_4	*	51,2 <i>19,26</i>	-	-	-	-	*	99,4 <i>3,92</i>	*\$
RM2_5	*	56,0 <i>24,01</i>	-	-	-	-	*	101,4 <i>2,93</i>	*

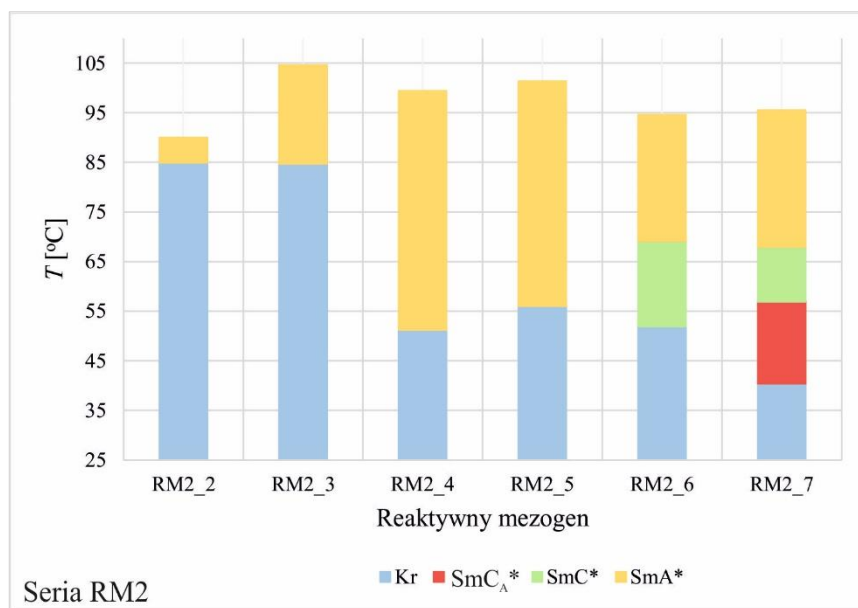
RM2_6	*	51,9 32,16	-	-	*	69,1 0,07	*	94,6 2,69	*
RM2_7	*	37,9 32,09	*	56,4 0,01	*	67,0 0,02	*	94,7 3,08	*\$
 RM3_5 dla m=5, RM3_6 dla m=6									
RM3_5	*	47,8 17,26	-	-	-	-	*	Polimeryzacja powyżej 65,0°C w fazie smektycznej	
RM3_6	-	<10,0 -	-	-	*	36,8 0,12	*	Polimeryzacja powyżej 65,0°C w fazie smektycznej	

Chiralne reaktywne mezogeny z serii **RM1** charakteryzują się występowaniem chiralnej smektycznej fazy SmA^* . Dla analogów z najkrótszym łańcuchem terminalnym nie zaobserwowałam żadnych innych mezofaz. Wraz z wydłużaniem łącznika oligometylenowego w łańcuchu terminalnym zmienia się mezomorfizm tej grupy związków. I tak, od długości łącznika $-(CH_2)_4-$, monoakrylan **RM1_4** wykazuje dodatkowo skośną ferroelektryczną fazę SmC^* , natomiast reaktywny mezogen o najdłuższym łańcuchu oligometylenowym **RM1_7** charakteryzuje się również występowaniem w szerokim zakresie temperaturowym fazy antyferroelektrycznej $SmCA^*$. Porównując ze sobą homologi z parzystą liczbą atomów węgla w łączniku oligometylenowym zaobserwowałam obniżenie temperatury topnienia, wraz ze wzrostem długości tego łańcucha. Natomiast porównując homologi z nieparzystą liczbą węgli w łączniku zauważyłam, że wraz ze wzrostem długości tego łańcucha obserwuje się obniżenie temperatury klarowania. Reaktywny mezogen **RM1_6** ma bardzo silną tendencję do polimeryzacji termicznej w fazie smektycznej tuż po przekroczeniu temperatury topnienia, w związku z tym zaobserwowanie faz ciekłokrystalicznych dla tego materiału było niemożliwe. Warto zwrócić uwagę na wysokie temperatury topnienia i ich entalpie dla monoakrylanów **RM1_2** i **RM1_5** w porównaniu z innymi homologami z tej serii.



Rysunek 44. Diagram przemian fazowych dla reaktywnych mezogenów z serii **RM1**.

Wszystkie reaktywne mezogeny z serii **RM2** również charakteryzowały się obecnością ortogonalnej fazy smektycznej SmA*, przy czym analogicznie do zachowania w serii **RM1**, w homologach z dłuższymi łańcuchami odnalazłam dodatkowo skośne, chiralne fazy smektyczne (patrz Rysunek 45). W momencie gdy porównamy ze sobą związki z nieparzystą liczbą atomów węgla w łączniku oligometylenowym, zauważymy, że wzrost długości łańcucha powoduje obniżenie temperatur topnienia i klarowania oraz zwiększenie zakresu temperaturowego występowania faz smektycznych. Spośród homologów o parzystej liczbie atomów węgla w łączniku oligometylenowym, reaktywny mezogen **RM2_4** wykazuje najniższą temperaturę topnienia i jednocześnie ma najszerszy zakres temperaturowy występowania smektycznej fazy SmA*. Reaktywne mezogeny o najdłuższych łańcuchach terminalnych (**RM2_6** oraz **RM2_7**) wykazują dodatkowo skośną ferroelektryczną fazę SmC*, a monoakrylan **RM2_7** dodatkowo antyferroelektryczną fazę SmC_A*. Wartości entalpii topnienia w tej serii związków są najniższe dla monoakrylanów o pośrednich długościach łańcucha alkilowego.

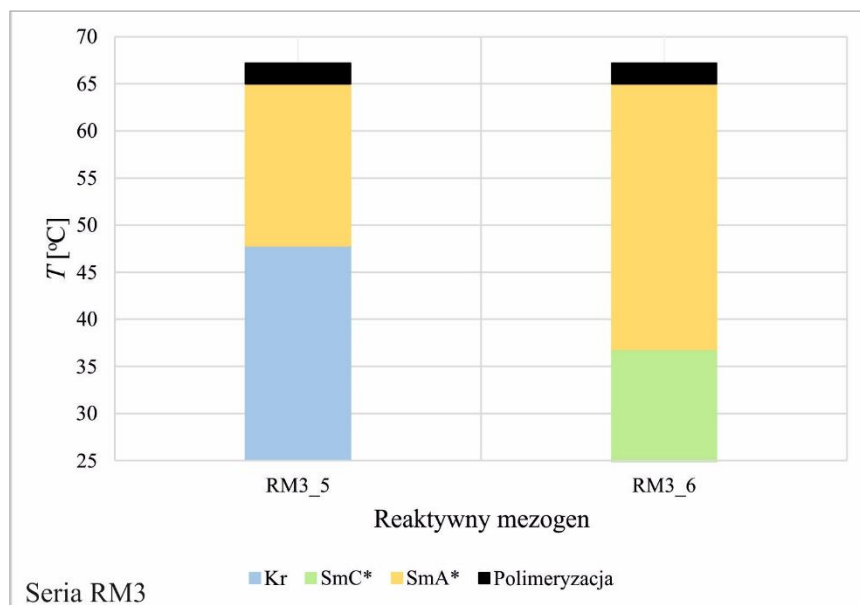


Rysunek 45. Diagram przemian fazowych dla reaktywnych mezogenów z serii **RM2**.

Reaktywne mezogeny z pierwszej serii **RM1** mają zazwyczaj wyższe temperatury topnienia i kładowania niż monoakrylany należące do drugiej serii **RM2**. Skośna faza ferroelektryczna SmC* pojawia się w przypadku serii **RM1** już dla monoakrylanu z pośrednią długością łańcucha alkilowego (**RM1_4**), natomiast dla serii **RM2** występuje ona dopiero w homologach z dłuższymi łańcuchami **RM2_6** oraz **RM2_7**. W obydwu seriach reaktywne mezogeny o najdłuższych łańcuchach terminalnych charakteryzują się bogatszym polimorfizmem smektycznym niż ich krótsze analogi.

Reaktywne mezogeny z serii **RM3** wykazywały silną tendencję do polimeryzacji termicznej w fazie smektycznej SmA* (patrz Rysunek 46). Homolog z dłuższym łańcuchem (**RM3_6**) charakteryzował się również występowaniem chiralnej fazy ferroelektrycznej SmC* w temperaturze pokojowej. Wzrost długości łącznika oligometylenowego korzystnie zwiększył zatem smektogenność materiału. Związek **RM3_5** o nieparzystej liczbie atomów węgla charakteryzował się wyższą temperaturą topnienia i mniejszym zakresem temperaturowym występowania fazy smektycznej SmA*. W porównaniu do serii **RM1** i **RM2**, reaktywne mezogeny z terminalnymi łańcuchami częściowo fluorowanymi (**RM3**) wykazywały silniejszą tendencję do polimeryzacji termicznej, zatem zbadanie ich dokładnych temperatur kładowania oraz wyznaczenie entalpii tych przemian nie było możliwe. Proces samo-polimeryzacji zachodził blisko temperatury przejścia do fazy izotropowej, w związku z tym również pomiary dielektryczne były skomplikowane

lub wręcz niemożliwe do przeprowadzenia, co wiązało się z trudnościami w napełnianiu komórki elektrooptycznej.



Rysunek 46. Diagram przemian fazowych dla reaktywnych mezogenów z serii **RM3**.

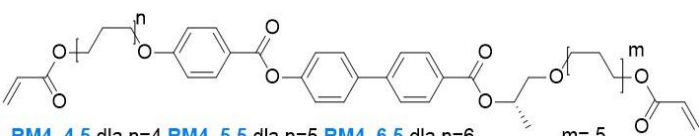
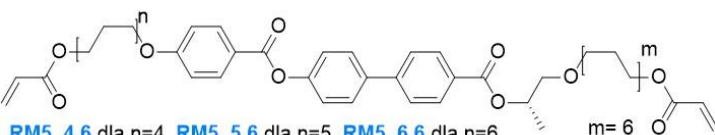
13. Właściwości mezomorficzne czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów

W Tabeli 5 przedstawiono temperatury oraz entalpie przemian fazowych dla otrzymanych czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów z serii **RM4** oraz **RM5**. Wszystkie zsyntetyzowane diakrylany charakteryzowały się występowaniem wyłącznie fazy smektycznej SmA*. W żadnym z badanych związków nie zaobserwowałam innej fazy smektycznej. Dla lepszego zobrazowania na Rysunku 47 przedstawiono diagramy przemian fazowych dla obu serii związków.

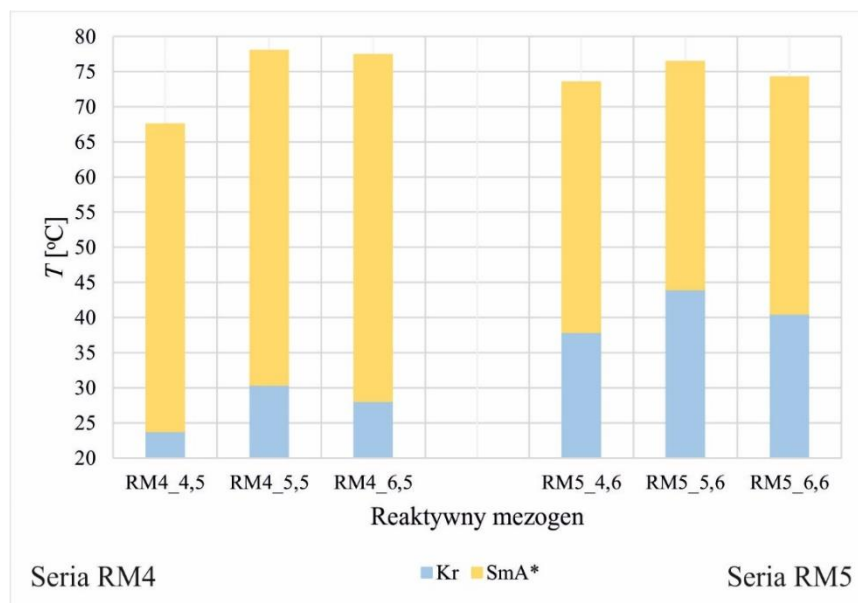
Czterofunkcyjne reaktywne mezogeny z serii **RM4** (długość łącznika węglowego w chiralnym łańcuchu terminalnym wynosi $m = 5$) charakteryzują się występowaniem smektycznej fazy SmA* w szerszych zakresach temperaturowych niż ich odpowiedniki z serii **RM5** (długość łącznika węglowego w chiralnym łańcuchu terminalnym $m = 6$). Diakrylany z serii **RM4** posiadają niższe temperatury topnienia, przy czym temperatury klarowania w obu seriach (poza związkiem **RM4_4,5**) były na podobnym poziomie. Analogi z nieparzystą liczbą węgli w łącznikach oligometylenowych w obu seriach charakteryzowały

się najwyższymi wartościami temperatury przejścia z kryształu do fazy smektycznej SmA* oraz wysokimi temperaturami klarowania.

Tabela 5. Kolejność występowania faz i temperatury przemian fazowych T [°C] (pierwszy rząd) badanych czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów otrzymano metodą DSC. Entalpie ΔH [kJ/mol] przemian fazowych podano kursywą (drugi rząd).

Reaktywny mezogen	Kr	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	SmA*	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	Izo
 RM4_4,5 dla n=4 RM4_5,5 dla n=5 RM4_6,5 dla n=6 m=5					
RM4_4,5	*	23,8 <i>9,80</i>	*	67,5 <i>3,39</i>	*
RM4_5,5	*	30,4 <i>14,96</i>	*	78,0 <i>2,66</i>	*
RM4_6,5	*	28,1 <i>35,10</i>	*	77,4 <i>3,19</i>	*
 RM5_4,6 dla n=4 RM5_5,6 dla n=5 RM5_6,6 dla n=6 m=6					
RM5_4,6	*	37,9 <i>27,61</i>	*	73,5 <i>2,83</i>	*
RM5_5,6	*	44,0 <i>34,96</i>	*	76,4 <i>2,89</i>	*
RM5_6,6	*	40,5 <i>36,76</i>	*	74,2 <i>2,62</i>	*

W porównaniu do dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów, czterofunkcyjne monomery charakteryzują się niższymi wartościami temperatur topnienia oraz klarowania, a także na ogół szerszymi zakresami temperaturowymi występowania faz smektycznych. Większość zsyntetyzowanych czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów przejawia tendencję do polimeryzacji tuż powyżej temperatury przemiany do fazy izotropowej.

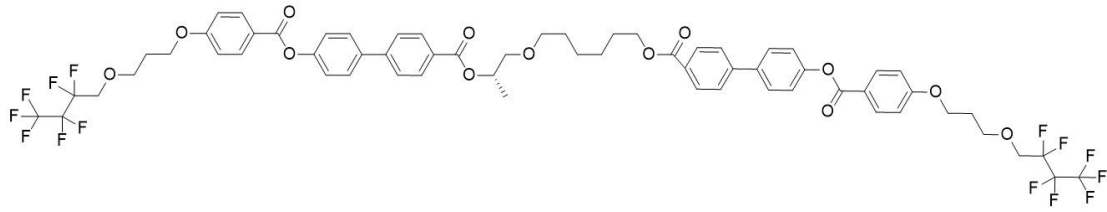
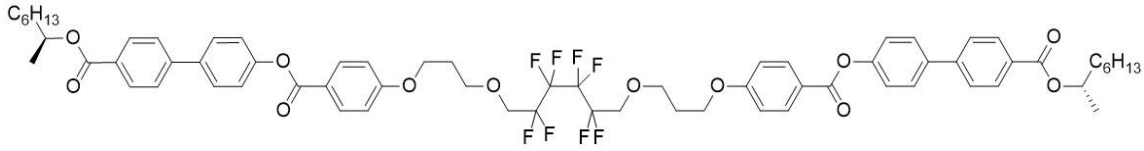
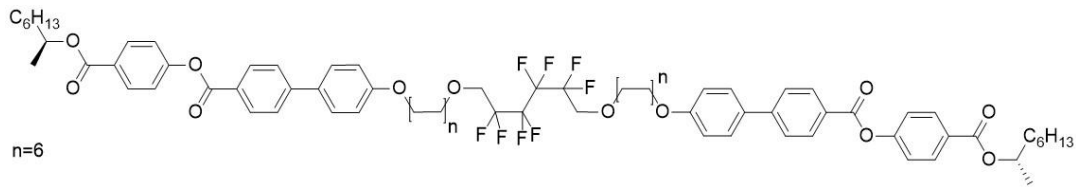
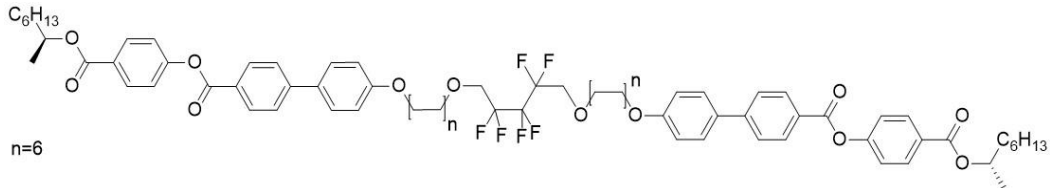


Rysunek 47. Diagram przemian fazowych dla reaktywnych mezogenów z serii **RM4** oraz **RM5**.

14. Właściwości mezomorficzne dimerów ciekłokrystalicznych

W Tabelach 6 i 7 przedstawiono temperatury oraz entalpie przemian fazowych otrzymanych dimerów ciekłokrystalicznych (Tabela 6 – chiralne bimezogeny; Tabela 7 – niechiralny bimezogen). Przedstawione wyniki zostały otrzymane poprzez pomiary DSC w funkcji grzania. Polarny charakter faz ciekłokrystalicznych został dodatkowo potwierdzony za pomocą pomiarów dielektrycznych (załącznik *POMIARY DIELEKTRYCZNE*).

Tabela 6. Kolejność występowania faz i temperatury przemian fazowych T [°C] (pierwszy rząd) badanych chiralnych dimerów ciekłokrystalicznych. Przedstawione wyniki otrzymano metodą pomiarową DSC w funkcji grzania. Entalpie ΔH [kJ/mol] przemian fazowych podano kursywą (drugi rząd).

DIMER	Kr	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	SmX*	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	SmCA *	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	SmC*	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	SmA*	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	Izo
											
1	-	-	*	106,7 <i>26,3</i>	*	-	-	184,1 <i>0,05</i>	*	198,7 <i>11,7</i>	
											
2	*	<25,0 -	*	41,8 -	*	63,0 <i>49,67</i>	*	88,7 <i>5,77</i>	-	-	*
 n=6											
3	*	62,5 <i>50,51</i>	-	-	-	-	*	95,6 <i>6,23</i>	-	-	*
 n=6											
4	-	-	*	30,4 <i>3,39</i>	*	123,8 <i>0,46</i>	*	125,9 <i>0,80</i>	*	138,8 <i>5,38</i>	*

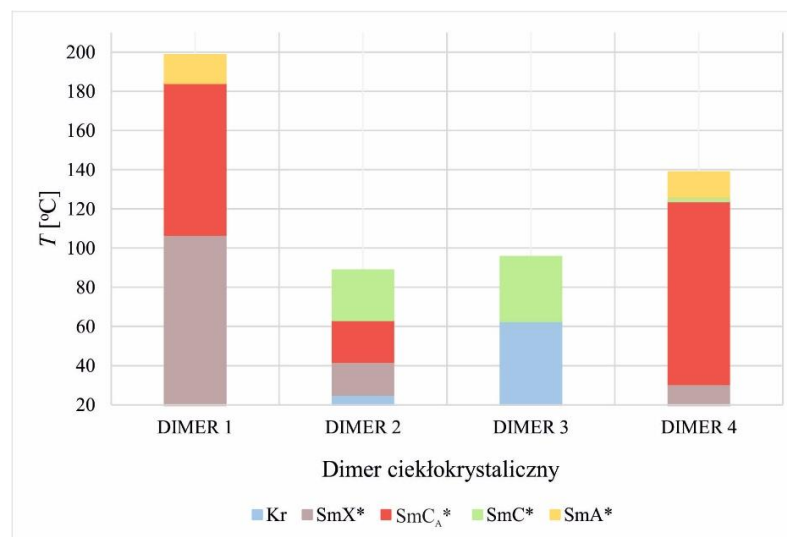
Zsyntetyzowane dimery ciekłokrystaliczne poza **DIMER 3** i **DIMER 4** nie należą do jednej serii homologicznej, tak więc właściwości mezomorficzne zostaną rozpatrzone indywidualnie dla każdego dimeru. Molekuły zsyntetyzowanych przeze mnie dimerów

ciekłokrystalicznych składają się ze standardowo wykorzystywanych dla popularnych antyferroelektryków jednostek strukturalnych. Te elementy budulcowe stanowią swojego rodzaju wariacje rdzeni aromatycznych, jak również łańcuchów elastycznych: niechiralnych lub chiralnych, całkowicie węglowych lub częściowo fluorowanych, które są umieszczone w różnych miejscach molekuł bimezogenów. Rozpatrując całość tej serii trudno jest porównywać sytuacje fazowe bezpośrednio pomiędzy bimezogenami. Na Rysunku 48 przedstawiono diagramy przejść fazowych otrzymanych chiralnych dimerów ciekłokrystalicznych. Najczęściej jako elastyczne łączniki pomiędzy ciekłokrystalicznymi rdzeniami w strukturze dimerów wykorzystuje się łańcuchy alkilowe. Budowa zsyntetyzowanych przeze mnie dimerów ciekłokrystalicznych przedstawionych w tej pracy jest jednak bardziej złożona. W odniesieniu do zsyntetyzowanych bimezogenów, chciałabym doprecyzować znaczenie pojęcia *elastyczny łącznik*, używając tego zwrotu, autor ma na myśli długość łańcucha w środkowej części molekuly, umieszczonego pomiędzy dwoma jednostkami ciekłokrystalicznymi, wliczając w to atomy tlenu i węgla w łańcuchach alkoksylowych oraz węgle w fluoroalkoksylowym elemencie łańcucha, z pominięciem podstawników łańcucha głównego. Zatem **DIMER 1** zaliczany będzie do dimerów z nieparzystą liczbą atomów (13) w elastycznym łączniku, w którego skład wchodzić będą 3 atomy tlenu oraz 10 atomów węgla, nie wliczając podstawników: grupy -CH₃ oraz dwóch atomów tlenu z wiązań estrowych. Z kolei **DIMER 2** charakteryzuje się elastycznym łącznikiem z parzystą liczbą atomów (16) w głównym łańcuchu, **DIMER 3** posiada elastyczny łącznik o parzystej liczbie atomów (22), natomiast **DIMER 4** jest nieparzystym homologiem **DIMER 3** i posiada łącznik o nieparzystej liczbie atomów (21).

DIMER 1 jest jedynym związkiem z tej grupy, w strukturze którego elastyczny łącznik aromatycznych rdzeni mezogenicznych jest chiralny, w przypadku pozostałych chiralnych dimerów centra chiralności znajdują się w terminalnych podstawnikach. **DIMER 1** charakteryzuje się występowaniem w swojej strukturze elastycznego łącznika o nieparzystej liczbie atomów oraz częściowo fluorowanymi łańcuchami alkoksylowymi w podstawieniu terminalnym. Dimer ten cechuje szeroki zakres temperaturowy występowania chiralnych faz smektycznych z bezpośrednią przemianą SmC_A*–SmA*. Dodatkowo w temperaturze pokojowej zaobserwowałam najprawdopodobniej jedną z wysokouporządkowanych (krystalicznych) chiralnych faz smektycznych, jednak za pomocą dostępnych technik nie udało się precyzyjnie określić jej charakteru. W szerokim zakresie temperaturowym zauważyć również można fazę antyferroelektryczną SmC_A*, a także około dwudziestostopniowy zakres występowania fazy SmA*.

Struktura **DIMER 2** różni się natomiast od pozostałych dimerów przede wszystkim rdzeniem ciekłokrystalicznym, który oparty został na benzoesanie [1,1'-bifenyl]-4-ylu. Dimer ten charakteryzuje się występowaniem chiralnych faz smektycznych SmX^* , SmC_A^* oraz SmC^* w około dwudziestostopniowych zakresach temperaturowych. Związek ten ulega przemianie do cieczy izotropowej w temperaturze ok. 90°C. Wyniki otrzymane z pomiarów dielektrycznych wskazują, że fazą SmX^* może być chiralną fazą SmI_A^* , jednak dalsze potwierdzenie wykorzystujące rentgenografię, są planowane w przyszłości. Z pomiarów tych wynika również, że związek ulega krystalizacji w temperaturze ok. 25°C (cykl chłodzenia) (załącznik *POMIARY DIELEKTRYCZNE*).

DIMER 3 oraz **DIMER 4** są swoimi homologami, różniącymi się jedną grupą $-CF_2-$ we fluoroalkoksyłowym łańcuchu łączącym dwa alkoksyalikilowe łańcuchy. **DIMER 3** cechuje parzysta ilość atomów w elastycznym łączniku rdzeni mezogenicznych, natomiast **DIMER 4** nieparzysta ilość węgli tego łącznika. **DIMER 3** charakteryzuje się niższą temperaturą klarowania niż jego homolog i w jego mezomorfizmie wyróżnić możemy jedynie chiralną fazę ferroelektryczną SmC^* . Natomiast **DIMER 4** odznacza się bogatszym polimorfizmem smektycznym. W temperaturze pokojowej obserwujemy chiralną fazę SmX^* (podobnie jak w przypadku **DIMER 1**, nie udało się precyzyjnie określić jej charakteru), kolejno w szerokim zakresie temperaturowym prawie dziewięćdziesięciostopniowym, fazę antyferroelektryczną SmC_A^* , w kilkustopniowy zakresie temperaturowym fazę ferroelektryczną SmC^* , a także fazę SmA^* . Bimezogen **DIMER 4** wykazuje większą tendencję do tworzenia się fazy antyferroelektrycznej, kosztem fazy ferroelektrycznej. Charakteryzuje się on bogatszym polimorfizmem smektycznym niż jego parzysty odpowiednik. Zwiększona tendencja do uporządkowania antyklinicznego w przypadku **DIMER 4** oraz synklinicznego w przypadku **DIMER 3** wynikać może bezpośrednio z konformacji ich molekuł związanej z nieparzystością/parzystością elastycznego łącznika. W części literaturowej przedstawiono kształty molekuł dimerów ciekłokrystalicznych z łącznikiem o nieparzystej ilości atomów (kształt zgięty) oraz dimerów ciekłokrystalicznych o parzystym łańcuchu (kształt zygzakowaty). Zostało to również zobrazowane na Rysunkach 41 i 42, przedstawiających struktury odpowiednio **DIMER 3** oraz **DIMER 4** w ich naturalnym wygięciu.

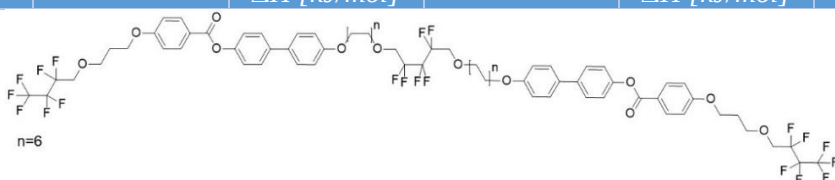


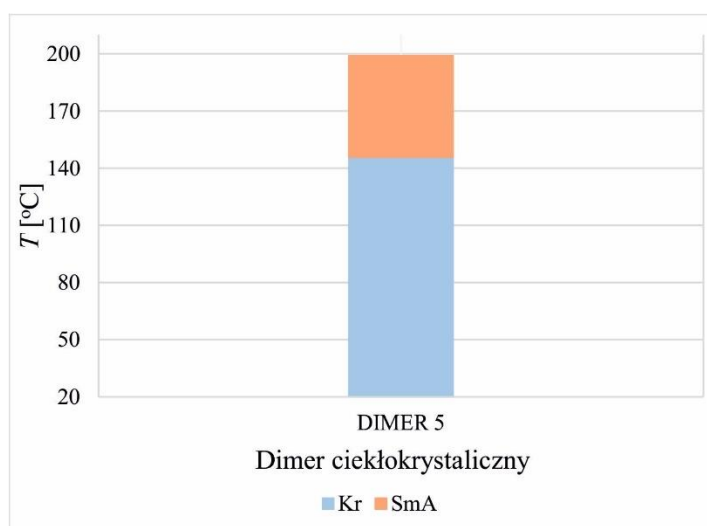
Rysunek 48. Diagramy fazowe dimerów ciekłokrystalicznych.

DIMER 5 jest jedynym niechiralnym zsyntetyzowanym bimezogenem ciekłokrystalicznym podczas moich badań. W jego strukturze wyróżnić możemy częściowo fluorowane łańcuchy alkoksyaloksyłowe stanowiące zarówno elementy terminalne, jak i element łączący rdzenie mezogeniczne. **DIMER 5** charakteryzuje się elastycznym łącznikiem z nieparzystą liczbą atomów (21) w głównym łańcuchu. Bimezogen ten cechuje się wysokimi temperaturami przemian fazowych, zarówno topnienia jak i izotropizacji, a w jego mezomorfizmie zaobserwowałam fazę smektyczną SmA. Na Rysunku 49 przedstawiono diagram przemian fazowych dla tego niechiralnego bimezogenu.

Dimery z częściowo fluorowanymi łańcuchami terminalnymi (**DIMER 1** i **DIMER 5**) charakteryzują się znacznie wyższymi temperaturami topnienia (powyżej 100°C) oraz klarowania (ok. 200°C), w porównaniu do bimezogenów z chiralnymi łańcuchami terminalnymi.

Tabela 7. Kolejność występowania faz i temperatury przemian fazowych T [°C] (pierwszy rząd) niechiralnego dimeru Przedstawione wyniki otrzymano metodą pomiarową DSC w funkcji grzania. Entalpie ΔH [kJ/mol] przemian fazowych podano kursywą (drugi rząd).

DIMER	Kr	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	SmA	T [°C] <i>ΔH [kJ/mol]</i>	Izo
					
5	*	145,9 <i>54,21</i>	*	198,9 <i>15,11</i>	*

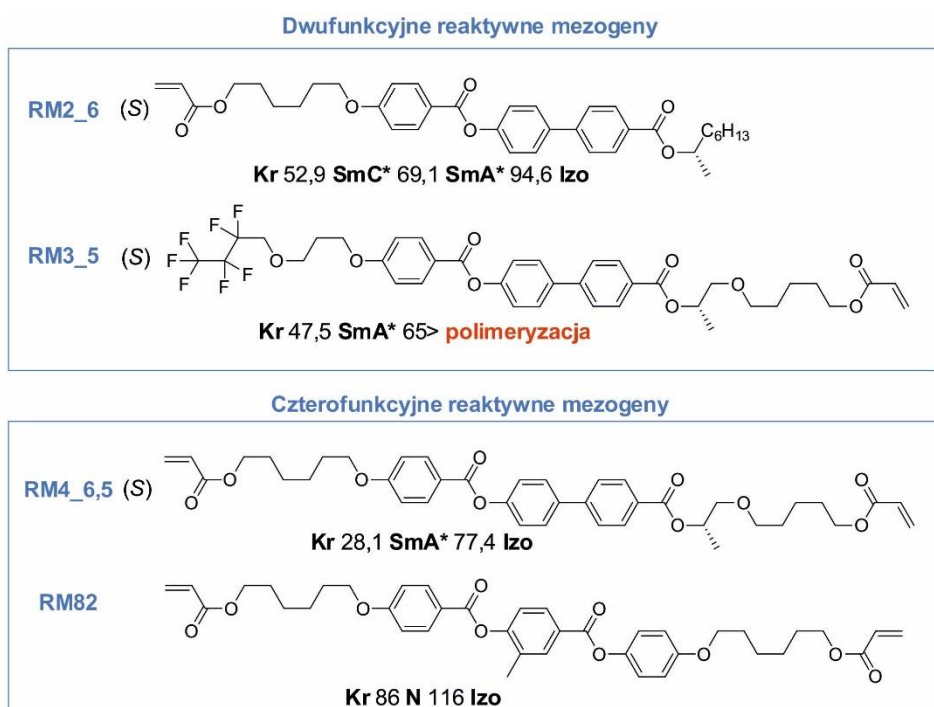


Rysunek 49. Diagram przemian fazowych niechiralnego **DIMER 5**.

15. Wpływ domieszek reaktywnych mezogenów na stabilność faz mieszanin bazowych

Po zakończonych pracach syntetycznych w Instytucie Chemii w WAT zostały przeprowadzone badania wpływu domieszek niektórych otrzymanych reaktywnych mezogenów na stabilność faz smektycznych mieszanin bazowych oraz badania ich właściwości elektrooptycznych. Prace badawcze polegały na przygotowaniu dwóch bazowych, wielokomponentowych antyferroelektrycznych mieszanin ciekłokrystalicznych (akronimy **W443** oraz **W449** – Tabela 8), z szerokimi zakresami temperaturowym fazy SmC_A^* , które różniły się sekwencją występowania faz ciekłokrystalicznych. W dalszej kolejności przygotowano próbki, do których dodano odpowiednio trzy chiralne,

zsyntetyzowane reaktywne mezogeny oraz jedną próbkę do której dodano niechiralny, komercyjny reaktywny mezogen **RM82** (Merck, Darmstadt, Niemcy). Następnie zbadano i porównano ich wpływ na właściwości mieszanin bazowych. Wykorzystano po jednym przedstawicielu z każdej zsyntetyzowanej podgrupy RM, mianowicie dwufunkcyjny reaktywny mezogen **RM2_6**, dwufunkcyjny reaktywny mezogen z częściowo fluorowanym łańcuchem alkoksylowym **RM3_5** oraz czterofunkcyjny reaktywny mezogen **RM4_6,5**. Struktury wykorzystanych dwufunkcyjnych oraz czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów wraz ze strukturą komercyjnego diakrylanu **RM82** zostały przedstawione na Rysunku 50. Otrzymane wyniki zostaną przedstawione w tym rozdziale a także zostały zawarte w publikacji naukowej¹¹⁴. W sposób ciągły prowadzone są również badania nad pozostałymi otrzymanymi reaktywnymi mezogenami.

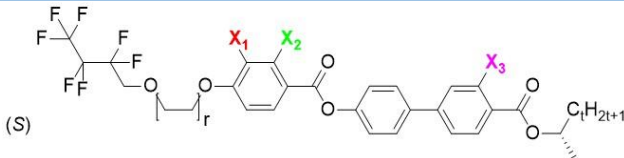


Rysunek 50. Struktury dwufunkcyjnych oraz czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów wykorzystanych w badaniach stabilizacji fazy antyferroelektrycznej w bazowych mieszaninach **W433** oraz **W449**. Pod każdą strukturą podano temperatury przejść fazowych dla danego RM.

Zbadano wpływ dodatku reaktywnego mezogenu na właściwości mezomorficzne mieszanin bazowych. Przygotowano dwie mieszaniny antyferroelektryczne, z których jedna charakteryzowała się szerokim wachlarzem występowania chiralnych faz smektycznych

(SmC_A*, SmC*, SmA*) – mieszanina o akronimie **W443**, druga mieszanina posiadała bezpośrednie przejście z fazy antyferroelektrycznej do cieczy izotropowej (akronim **W449**). Mieszaniny zostały skomponowane z materiałów najczęściej wykorzystywanych do tworzenia mieszanin AFCK. Skład mieszanin i budowa składników została przedstawiona w Tabeli 8. Składniki mieszanin różnią się jedynie długościami poszczególnych łączników oligometylenowych w łańcuchach terminalnych oraz różnymi kombinacjami lateralnie podstawionych atomów fluoru w rdzeniu aromatycznym, które zostały schematycznie oznaczone jako podstawniki **X₁**, **X₂** oraz **X₃**. Takie podobieństwo strukturalne komponentów pozwala zminimalizować wpływ składu chemicznego oraz pozwala sprawdzić głównie wpływ domieszki na kolejność występowania faz w badanych mieszaninach bazowych. Wykorzystane reaktywne mezogeny są strukturalnie kompatybilne ze składnikami obu mieszanin, jedynie komercyjny reaktywny mezogen **RM82** posiada dodatkową grupę estrową w sztywnym rdzeniu oraz grupę metylową podstawioną lateralnie w jednym z pierścieni benzenowych. Zsyntetyzowane reaktywne mezogeny charakteryzują się występowaniem fazy smektycznej SmA*, tylko jeden monoakrylan **RM2_6** posiada również chiralną, skośną fazę smektyczną SmC*. Natomiast mezomorfizm **RM82** charakteryzuje się występowaniem fazy nematycznej w szerokim zakresie temperaturowym (trzydziestostopniowym). W przypadku reaktywnego mezogenu **RM3_5** nie udało się określić wartości temperatury klarowania, ponieważ ulegał on samopolimeryzacji w temperaturze powyżej 65°C.

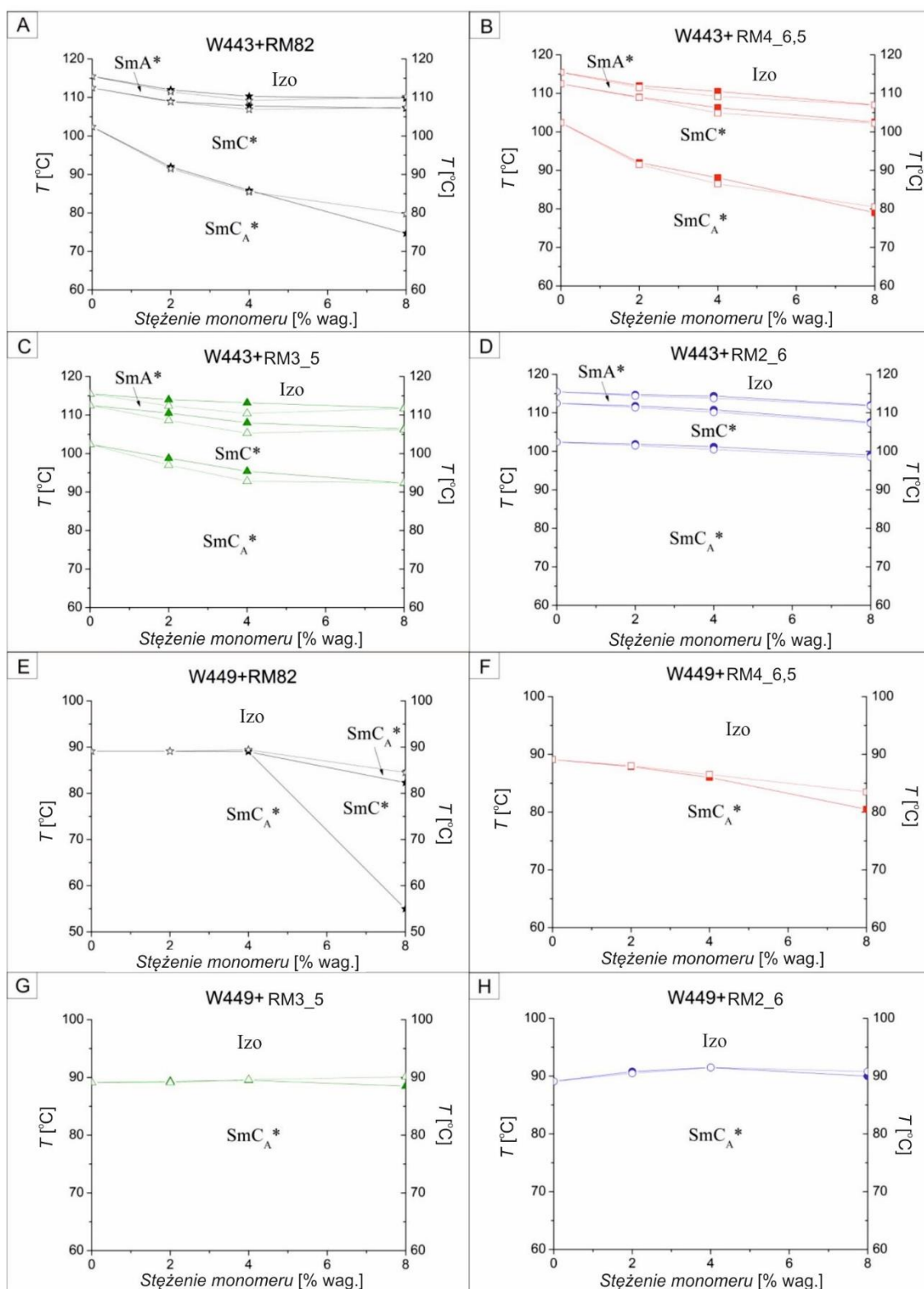
Tabela 8. Skład opracowanych bazowych mieszanin antyferroelektrycznych oraz ich właściwości mezomorficzne (temperatury oraz entalpie zostały wyznaczone przy użyciu DSC w funkcji grzania)¹¹⁴.

Akronim mieszaniny	X ₁	X ₂	X ₃	r	t	Skład [% wag.]	Temperatury [°C] i entalpie [J/g] przemian fazowych
							
W443	H	F	H	5	4	50,00	Kr <-20 SmCA* 102,3 (0,06)
	F	H	H	6	6	30,00	SmC* 111,7 (1,18) SmA* 115,2
	F	H	H	5	6	20,00	(5,27) Izo
W449	H	F	H	3	4	18,78	Kr <- 20 SmCA* 89,1 (7,00) Izo
	H	F	H	3	5	22,44	
	H	F	H	3	6	25,29	
	H	F	H	3	8	12,24	
	H	H	F	3	8	14,65	
	H	F	F	3	8	06,60	

Do bazowych mieszanin **W443** i **W449** zostały dodane reaktywne mezogeny w różnych ilościach (2,0, 4,0 i 8,0 % wag.) wraz z niewielką ilością fotoinicjatora Irgacure 654 (Ciba, 10,0% wag. względem stężenia dodanego monomeru). W celu uzyskania jednorodnych mieszanin bez inicjowania procesu polimeryzacji, przygotowane materiały mieszano w izotropowym stanie w specjalnych butelkach ze ściankami blokującymi działanie promieniowania UV¹¹⁴. Warunki prowadzenia procesu fotopolimeryzacji dla każdej próbki były takie same. Po wprowadzeniu materiału do komórki pomiarowej materiał organiczny był eksponowany na działanie fali elektromagnetycznej o mocy 2,8 mW/cm² i długości 365 nm przez 15 – 20 minut w temperaturze 30°C w stanie antyklinicznym w geometrii SSAFLC¹¹⁴.

Na Rysunku 51 przedstawiono diagramy fazowe z badań mieszalności przed (wypełnione symbole) i po polimeryzacji (otwarte symbole) wybranych reaktywnych mezogenów czterofunkcyjnych (**RM82**, **RM4_6,5**) i dwufunkcyjnych (**RM2_6**, **RM3_5**) z dwiema mieszaninami AFLC o konwencjonalnej sekwencji faz (**W443**) i bezpośrednią przemianą z fazy SmCA* do cieczy izotropowej (**W449**).

Możemy zaobserwować, że wraz ze wzrostem stężenia domieszek czterofunkcyjnych w mieszaninie bazowej **W443** następuje skrócenie zakresów temperaturowych fazy antyferroelektrycznej SmC_A^* na korzyść zwiększenia stabilności fazy ferroelektrycznej SmC^* . Natomiast dodatek RM dwufunkcyjnych w zwiększających się ilościach ma mniejszy wpływ na destabilizację fazy antyferroelektrycznej w obu mieszaninach bazowych. Zazwyczaj obserwujemy nieznaczne obniżenie temperatur przemian fazowych oraz temperatury klarowania. Wyjątek stanowi mieszanina **W449** z dodatkiem reaktywnego mezogenu **RM2_6**, gdzie dodatek monomeru o stężeniu wagowym 2,0% oraz 4,0% powoduje niewielki wzrost temperatury klarowania. Dla kompozycji, w których bazą jest **W443**, a stężenie reaktywnego mezogenu wynosi do 4,0% wag., stabilizacja siecią polimerową powoduje nieznaczne obniżenie temperatur przemian fazowych w stosunku do stanu sprzed polimeryzacji. Natomiast przy stężeniu wagowym 8,0%, polimerowa sieć zbudowana zarówno z dwufunkcyjnych jak i czterofunkcyjnych mezogenów powoduje nieznaczne zmniejszenie zakresu temperaturowego fazy antyferroelektrycznej SmC_A^* względem mieszanin bazowych¹¹⁴. Choć należy zaznaczyć, że zmiany temperatur nie są duże. Z kolei komercyjny, niechiralny reaktywny mezogen **RM82** w największym stopniu wpływa na destabilizację termiczną fazy antyferroelektrycznej zwłaszcza przy wyższych stężeniach. **RM82** w największym stopniu rozszerza zakres temperaturowy fazy SmC^* kosztem fazy SmC_A^* . To wszystko wynika z odmiennej struktury komercyjnej domieszki akrylanowej, która dodatkowo jest nematogenna. W porównaniu do czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów, dwufunkcyjne RM w znacznie mniejszym stopniu wpływają na destabilizację fazy antyferroelektrycznej nawet w przypadku wyższych stężeń, zarówno przed jak i po polimeryzacji.



Rysunek 51. Diagramy fazowe układów składających się z mieszanin AFLC W443 (A-D) i W449 (E-H) z monomerem **RM82** (A, E), **RM4_6,5** (B, F), **RM3_5** (C, G) i **RM2_6** (D, H). Symbole z wypełnieniem oznaczają temperatury przed procesem polimeryzacji, natomiast otwarte symbole oznaczają temperatury po procesie polimeryzacji¹¹⁴.

Dla otrzymanych mieszanin z dodatkiem odpowiedniego reaktywnego mezogenu [4% wag.] wyznaczono również wartości czasów przełączania po przeprowadzonym procesie polimeryzacji. Geometria komórek elektrooptycznych, sposób sterowania impulsem elektrycznym, wraz z pozostałymi szczegółami prowadzenia eksperymentu zostały zawarte w pracy¹¹⁴. Czas po przyłożeniu napięcia, po którym molekuly uległy przeorientowaniu do stanu synklinicznego oznaczono jako t_{on} , natomiast czas relaksacji z wymuszonego stanu synklinicznego do stanu antyklinicznego oznaczono jako t_{off} . Czasy t_{on} dla mieszanin **W443** oraz **W449** bez dodatku reaktywnego mezogenu były porównywalne do tych przedstawionych w Tabeli 9, natomiast czasy t_{off} wynoszą powyżej 1 ms. W Tabeli 9 przedstawiono uzyskane wyniki badań dla mieszanin bazowych z dodatkiem reaktywnych mezogenów.

Tabela 9. Czasy odpowiedzi (t_{on}/t_{off}) dla mieszanin antyferroelektrycznych **W443** oraz **W449** stabilizowanych siecią polimerową. („*” oznacza, że dla danego pomiaru nie osiągnięto pełnej relaksacji do stanu antyklinicznego).

Mieszanina RM	W443		W449	
	t_{on} [μ s]	t_{off} [μ s]	t_{on} [μ s]	t_{off} [μ s]
RM82	234	286	242	255
RM4_6,5	280	250	265	239
RM3_5	*	*	196	201
RM2_6	*	*	*	*

Wyniki można zinterpretować w następujący sposób: dodatek reaktywnego mezogenu i w konsekwencji stabilizacja siecią polimerową materiałów AFCK wpływa na skrócenie czasów przełączania (przede wszystkim czasu relaksacji t_{off}) oraz zwiększa symetryzację tych czasów. Duża symetryzacja jest szczególnie obserwowana w przypadku mieszanin opartych na bazie **W449**, która charakteryzuje się bezpośrednią przemianą z fazy antyferroelektrycznej do cieczy izotropowej. Mieszaniny stabilizowane czterofunkcyjnymi reaktywnymi monomerami **RM82** oraz **RM4_6,5** charakteryzują się dłuższymi czasami t_{on} oraz t_{off} niż mieszanina **W449** stabilizowana dwufunkcyjnym reaktywnym mezogenem **RM3_5**. Dla mieszanin domieszkowanych monomerem **RM2_6** nie udało się wyznaczyć czasów odpowiedzi, co wiązało się z brakiem pełnej relaksacji do stanu antyklinicznego.

PODSUMOWANIE I DYSKUSJA

Stabilizacja siecią polimerową ma na celu zwiększenie trwałości poszczególnych stanów optycznych w różnorodnych fazach ciekłokrystalicznych oraz może być wykorzystana w celu modyfikacji, utrzymania bądź polepszenia uzyskanych właściwości elektrooptycznych danego materiału. Technika ta jest powszechnie wykorzystywana, w literaturze możemy spotkać wiele przykładów jej zastosowania, głównie w celu stabilizacji faz nematycznej i/lub cholesterycznej. Reaktywne mezogeny używane do tworzenia sieci polimerowych w materiałach ciekłokrystalicznych z reguły same wykazują właściwości nematyczne, co w przypadku zastosowania ich do stabilizacji faz smektycznych, w szczególności chiralnych faz smektycznych może powodować destabilizację termiczną faz materiału bazowego. Dostępność komercyjnych reaktywnych mezogenów, które charakteryzowałyby się występowaniem chiralnych faz smektycznych jest mocno ograniczona, wręcz znikoma. Analiza dostępnych badań naukowych również pokazuje nieznaczące zainteresowanie w tym temacie, jedynie kilka publikacji przedstawia syntezę i właściwości takich materiałów. Z reguły są to pojedyncze reaktywne mezogeny, a nie całe serie homologiczne, które pozwoliłyby na lepsze poznanie i zrozumienie korelacji struktura – właściwości w tym temacie. Poza podobieństwem mezomorficznym, niezwykle istotna jest również kompatybilność strukturalna z materiałem bazowym, która wpływa na polepszenie mieszalności ze składnikami mieszaniny bazowej. W następstwie czego możliwe jest użycie mniejszej ilości dodatku reaktywnego mezogenu, aby móc otrzymać sieć polimerową z wysoką wydajnością i potencjalnie większą jednorodnością ułożenia w matrycy ciekłokrystalicznej, unikając jednocześnie destabilizacji termicznej badanej fazy smektycznej.

Celem niniejszej pracy było udowodnienie, że możliwe jest otrzymanie dwufunkcyjnych i czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów oraz dimerów ciekłokrystalicznych, które wykazują strukturalne podobieństwo z materiałami powszechnie wykorzystywanymi do tworzenia mieszanin antyferroelektrycznych. Reaktywne mezogeny mogą zostać wykorzystane do tworzenia sieci polimerowych w bazowych materiałach AFCK w celu stabilizacji fazy antyferroelektrycznej, co w konsekwencji powinno wpłynąć na większą symetryzację ich czasów odpowiedzi w efekcie elektrooptycznym wykorzystującym geometrię stabilizacji powierzchnią (SSAFLC). Natomiast dodatek dimerów ciekłokrystalicznych, strukturalnie kompatybilnych ze składnikami mieszaniny bazowej

oraz o odpowiedniej konformacji molekuł, może wpływać na indukowanie fazy antyferroelektrycznej czy zwiększenie stabilności uporządkowania antyklincznego molekuł w materiale bazowym.

Opierając się na wieloletnim doświadczeniu syntetycznym materiałów ciekłokrystalicznych grupy badawczej z Wojskowej Akademii Technicznej, zaprojektowałam nowe materiały, a także sposoby syntez dwufunkcyjnych i czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów oraz dimerów ciekłokrystalicznych z przeznaczeniem dla materiałów antyferroelektrycznych. W mojej pracy doktorskiej największy nacisk położyłam na projektowanie i zoptymalizowanie sposobów otrzymywania nowych związków organicznych o właściwościach chiralnych, reaktywnych i ciekłokrystalicznych. Większość napotkanych problemów syntetycznych udało się rozwiązać metodą *prób i błędów*. Podczas prac syntetycznych doświadczyłam wielu problemów badawczych, duża ilość prób zakończyła się niepowodzeniem. Jednak dzięki licznym powtórzeniom mogłam opracować optymalne warunki prowadzenia syntez, a także zmodyfikować niektóre podejścia syntetyczne, tak by w późniejszych etapach moich badań wytypować najbardziej wydajne reakcje i przeprojektować dalsze prace syntetyczne, eliminując wcześniej napotkane trudności. Przełomowym etapem w syntezie tych materiałów było zastąpienie reakcji Mitsunobu, reakcją krzyżowego sprzęgania Suzuki-Miyaura, która pozwoliła na otrzymanie głównych półproduktów o wyższej czystości i z lepszą wydajnością.

Strategia polegająca na wprowadzeniu reaktywnych grup funkcyjnych na ostatnim etapie syntez reaktywnych mezogenów okazała się słuszna. W ten sposób udało się uniknąć dość częstego problemu samo-polimeryzacji surowych (jeszcze nie oczyszczonych) produktów końcowych pod wpływem bodźców zewnętrznych np. temperatury. Bardzo czasochłonna okazała się również synteza chiralnego elementu (o budowie chiralnego diolu), który pełnił funkcję chiralnego łańcucha terminalnego z możliwością przyłączenia reaktywnej grupy akrylanowej.

Podczas swojej pracy badawczej zsyntetyzowałam pięć serii homologicznych reaktywnych mezogenów, które opierały się na rdzeniach ciekłokrystalicznych wykorzystywanych na przestrzeni lat przy syntezie materiałów ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych w Instytucie Chemii w WAT. Otrzymałam 14 dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów oraz 6 czterofunkcyjnych reaktywnych mezogenów. Wszystkie otrzymane reaktywne mezogeny charakteryzowały się występowaniem chiralnej fazy smektycznej SmA*, niektóre dwufunkcyjne reaktywne mezogeny posiadały w swoim

mezomorfizmie również chiralną fazę ferroelektryczną SmC^* ([RM1_4](#), [RM2_6](#) oraz [RM3_6](#)), natomiast reaktywne mezogeny o akronimach [RM1_7](#) oraz [RM2_7](#) poza fazą SmC^* charakteryzowały się także występowaniem w szerokim zakresie temperaturowym fazy antyferroelektrycznej SmCA^* . W przypadku dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów zwiększenie długości łańcucha alkilowego wpływało na zwiększenie tendencji tworzenia się w tych materiałach faz synklinicznej oraz antyklinicznej. Dwufunkcyjne reaktywne mezogeny z serii [RM3](#), w których strukturach znajdowały się terminalnie podstawione częściowo fluorowane łańcuchy alkoksylowe, wykazywały dużą tendencję do polimeryzacji termicznej, przez co określenie ich dokładnych temperatur klarowania, a także pozostałych przemian fazowych było niemożliwe. Wszystkie czterofunkcyjne reaktywne mezogeny odznaczały się występowaniem tylko chiralnej fazy smektycznej SmA^* .

Diagramy fazowe wybranych reaktywnych mezogenów pokazują, że czterofunkcyjne reaktywne mezogeny w większym stopniu wpływają na destabilizację termiczną fazy antyferroelektrycznej mieszaniny bazowej, niż dodatek dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów, szczególnie zauważalne jest to przy wyższych stężeniach RM. Natomiast największą destabilizację termiczną powoduje nematyczny, czterofunkcyjny, komercyjny reaktywny mezogen [RM82](#).

Domieszkowanie antyferroelektrycznych mieszanin bazowych reaktywnym mezogenem oraz utworzenie z niego sieci polimerowej znacznie wpływa na skrócenie czasów odpowiedzi oraz na większą symetryzację pomiędzy czasami t_{on} a t_{off} materiału końcowego w efekcie elektrooptycznym wykorzystującym geometrię SSAFLC. Tendencję tę obserwuje się zarówno dla komercyjnego [RM82](#) jak i zsyntetyzowanych smektycznych, chiralnych reaktywnych mezogenów. W niektórych zbadanych przypadkach utworzenie sieci polimerowej z dwufunkcyjnych reaktywnych mezogenów nie ustabilizowało na tyle stanu antyklinicznego, żeby można było zaobserwować osiągnięcie stanu pełnej relaksacji, co powodowało problemy z wyznaczaniem czasów odpowiedzi.

Lepszą symetryzację pomiędzy czasami przełączania obserwuje się dla mieszaniny bazowej charakteryzującej się występowaniem w swoim mezomorfizmie jedynie fazy antyferroelektrycznej SmCA^* , w porównaniu do drugiej mieszaniny cechującej się również występowaniem fazy ferroelektrycznej SmC^* oraz fazy SmA^* . Największą symetryzację czasów odpowiedzi otrzymano po spolimeryzowaniu monoakrylanu [RM3_5](#).

Synteza dimerów ciekłokrystalicznych okazała się najbardziej czasochłonnym etapem zaplanowanych zadań syntetycznych. Niestety z powodu ograniczeń czasowych

przeznaczonych na badania do pracy doktorskiej nie udało się przeprowadzić analizy wpływu domieszek zsyntetyzowanych dimerów ciekłokrystalicznych na właściwości mieszanin antyferroelektrycznych. Badania z wykorzystaniem zsyntetyzowanych dimerów ciekłokrystalicznych są w toku. Można mieć nadzieję, że w przyszłości będą one stanowiły przydatne materiały do stabilizacji stanu ataklinicznego.

Wszystkie otrzymane dimery cechowały się występowaniem w ich mezomorfizmie faz smektycznych, w przypadku dimerów mających w swoich strukturach centrum chiralności były to chiralne fazy smektyczne, natomiast w przypadku niechiralnego dimeru obserwowano smektyczną fazę SmA. Otrzymane wyniki badań potwierdzają przedstawioną w części literaturowej tezę, że fazy smektyczne obserwuje się w dimerach ciekłokrystalicznych, w których długość terminalnych łańcuchów jest większa od połowy długości elastycznego łącznika. Homologi **DIMER 3** oraz **DIMER 4**, potwierdzają także inną koncepcję przedstawioną w części literaturowej, mianowicie, że dimery ciekłokrystaliczne o nieparzystej ilości atomów w elastycznych łańcuchach łączących rdzenie mezogeniczne wykazują tendencję do tworzenia fazy antyferroelektrycznej, natomiast dimery z parzystymi elastycznymi łańcuchami – fazy ferroelektrycznej. **DIMER 1** o nieparzystej liczbie atomów w elastycznym łączniku również charakteryzuje się występowanie fazy antyferroelektrycznej w szerokim zakresie temperaturowym. Wyjątkiem od reguły (ale zaskakująco pozytywnym) okazał się **DIMER 2**, który pomimo parzystego elastycznego łańcucha w swojej strukturze charakteryzuje się ok. dwudziestostopniowym zakresem temperaturowym występowania fazy antyferroelektrycznej. Brak innych homologów tego dimeru uniemożliwia jednak wnikliwsze poznanie przyczyn oraz wyciągnięcie trafnych wniosków na temat tej tendencji. Być może nieparzyste homologi wpływałyby na rozszerzenie zakresów temperaturowych fazy antyferroelektrycznej jeszcze w większym stopniu.

16. WNIOSKI

1. Możliwe jest otrzymanie smektycznych chiralnych reaktywnych mezogenów oraz dimerów ciekłokrystalicznych o strukturach kompatybilnych ze strukturami znanych, powszechnie wykorzystywanych i najlepszych pod względem właściwości użytkowych materiałów antyferroelektrycznych.
2. Otrzymane dwufunkcyjne i czterofunkcyjne chiralne smektyczne reaktywne mezogeny mogą być wykorzystywane w celu tworzenia sieci polimerowej w antyferroelektrycznych materiałach ciekłokrystalicznych, czego efektem jest stabilizacja stanu antyklinicznego mieszaniny bazowej.
3. Zmiana podejścia syntetycznego, i utworzenie rdzenia ciekłokrystalicznego w wyniku reakcji sprzęgania krzyżowego Suzuki, zamiast powszechnie wykorzystywanej reakcji estryfikacji bądź eteryfikacji, pozwoliła na uniknięcie problemów napotykanых podczas konwencjonalnych strategii syntezy rdzenia ciekłokrystalicznego w materiałach (A)FCK tj. konieczność opracowania złożonych protokołów zabezpieczeń i odbezpieczeń grup hydroksylowych oraz ograniczenie tworzenia się produktów ubocznych, które niekorzystnie wpływają na czystość produktu końcowego oraz wydajność reakcji chemicznej.
4. Wprowadzenie akrylanowych grup reaktywnych na ostatnim etapie syntezy mezogenów eliminuje procesy autopolimeryzacji RM pod wpływem czynników zewnętrznych takich jak np. temperatura, co zapewnia skuteczne oczyszczanie półproduktów i produktów końcowych.
5. Dwufunkcyjne reaktywne mezogeny w mniejszym stopniu wpływają na destabilizację termiczną fazy antyferroelektrycznej mieszanin bazowych niż czterofunkcyjne reaktywne mezogeny.
6. Dodatek opracowanych, dedykowanych reaktywnych mezogenów do mieszanin AFCK i w konsekwencji utworzenie Ciekłych Kryształów Stabilizowanych Polimerem wpływa na skrócenie czasów odpowiedzi w porównaniu do materiałów niestabilizowanych oraz zwiększa symetryzację pomiędzy czasami t_{on} a t_{off} .
7. Właściwości mezomorficzne chiralnych dimerów ciekłokrystalicznych silnie zależą od długości oraz parzystości elastycznego łącznika. Dimery o nieparzystej długości elastycznego łącznika wykazują tendencję do uporządkowania antyklinicznego, natomiast dimery parzyste – uporządkowania synklinicznego. Wynika

to bezpośrednio z konformacji molekularnej. W rezultacie dimery o nieparzystej ilości atomów w elastycznym łączniku charakteryzują się występowaniem fazy antyferroelektrycznej, natomiast dimery o parzystej ilości atomów w elastycznym łączniku wyróżniają się występowaniem fazy ferroelektrycznej.

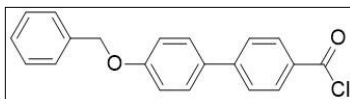
ZAŁĄCZNIKI

A. PRZEPISY PREPARATYWNE

Do otrzymania chiralnych związków wykorzystałam komercyjne, czyste enancjomerycznie: (S) oktan-2-ol lub (S) mleczan etylu. Żadna z przeprowadzonych przeze mnie reakcji nie ingerowała w węgiel chiralny, dlatego w trakcie syntez nie doszło do zmiany czystości czy inwersji konfiguracji absolutnej na tych atomach chiralnych. Założyłam zatem, że wszystkie otrzymane chiralne półprodukty i związki końcowe posiadają konfigurację absolutną (S) i zostały wydzielone z bardzo wysoką czystością enancjomeryczną (równą czystości wyjściowych reagentów komercyjnych). Na potwierdzenie wykonałam analizę czystości otrzymanych związków wykorzystując wysokosprawną chromatografię cieczową. Wcześniejsze prace Zakładu Chemii, wskazywały że analogiczne postępowanie nie powoduje obniżenia nadmiaru enancjomerycznego i zapewnia czystość enancjomeryczną na poziomie wyższym niż 98% (ee).

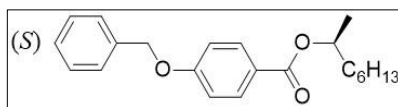
Ogólny opis reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura: W kolbie reakcyjnej umieszczono halogenek aryłu, aromatyczny kwas boronowy, K_2CO_3 oraz mieszaninę wody i acetonu (w stosunku objętościowym 1:3). Reakcję prowadzono w atmosferze gazu obojętnego. W pierwszym etapie mieszaninę reakcyjną ogrzano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, a następnie mieszano w tych warunkach przez 15 minut w celu usunięcia tlenu z reakcji. Następnie całość schłodzono do 40°C i dodano katalizator – octan palladu(II). Po ustaniu egzotermicznej reakcji, całość mieszano w temperaturze wrzenia aż do zakończenia reakcji. Postęp reakcji monitorowano za pomocą GC-MS lub TLC lub HPLC-PDA-MS. W następnym etapie z kolby reakcyjnej oddestylowano aceton, a surowy produkt odsączono, wyekstrahowano i oczyszczono przy pomocy chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego, krystalizacji bądź destylacji.

Synteza serii RM1



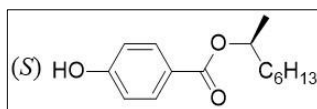
Chlorek 4'-(benzyloksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karbonylu (2): W kolbie reakcyjnej jednoszyjnej o pojemności 0,5 dm³ umieszczono kwas 4'-(benzyloksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylowy (1) (20,0 g; 0,07 mola), chlorek oksalilu (COCl)₂ (12,1 g; 0,10 mola), dimetyloformamid (DMF) (0,03 dm³) oraz 0,4 dm³ bezwodnego toluenu. Reakcję zabezpieczono rurką z bezwodnym chlorkiem wapnia. Całość mieszano przez 24 godziny w temperaturze 50°C. Po zakończeniu reakcji oddestylowano nadmiar chlorku oksalilu, natomiast resztę mieszaniny pozostawiono do wykryształizowania. Wytrącił się żółty kryształ, który odsączono próżniowo i osuszono na powietrzu. Surowy produkt wzięto do kolejnego etapu.

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 19,5 g (95%).

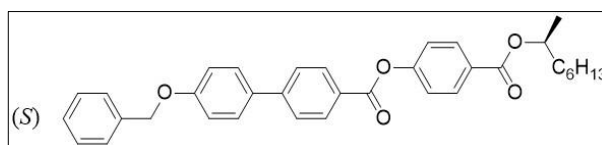


(S)-4-(benzyloksy)benzoesan 1-metyloheptylu (5): W kolbie reakcyjnej jednoszyjnej o pojemności 1,0 dm³ umieszczono (3) (35,0 g; 0,15 mola), chlorek oksalilu (21,0 g; 0,17 mola), DMF (0,03 dm³) oraz 0,4 dm³ bezwodnego toluenu. Reakcję zabezpieczono rurką z bezwodnym chlorkiem wapnia. Całość mieszano w 60°C przez 12 godzin. Następnie oddestylowano nadmiar chlorku oksalilu. W drugim etapie do mieszaniny reakcyjnej dodano (S) oktan-2-ol (4) (19,5 g; 0,15 mola) i 0,1 dm³ bezwodnego toluenu. Następnie w temperaturze pokojowej wkroplono pirydynę (Py) (24,0 g; 0,30 mola). Reakcję mieszano w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylano na roztwór HCl (10%). Warstwę organiczną trzykrotnie przemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej i osuszono nad MgSO₄. Następnie toluen zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, t.w. = 210,0-212,0°C (0,3 mmHg).

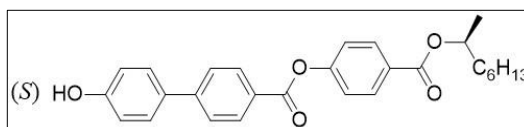
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 32,0 g (63%). MS (EI) m/z: 340(M⁺), 228, 211, 91.



(S)-4-hydroksybenzoesan 1-metyloheptylu (6): Do kolby okrągłodennej o pojemności 0,5 dm³ dodano (5) (32,0 g; 0,09 mola) i 0,3 dm³ bezwodnego tetrahydrofuranu (THF). Katalizator Pd/C dodano w atmosferze azotu. Następnie, stosując biuretę gazową, do reakcji wprowadzano wodór. Całość początkowo mieszano w RT, a po godzinie ogrzano do 40°C. Po zakończeniu reakcji katalizator palladowy odsączono próżniowo, natomiast rozpuszczalnik zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt wzięto do kolejnego etapu. Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 23,5 g (100%). MS (EI) m/z: 250(M⁺), 138, 121, 93.



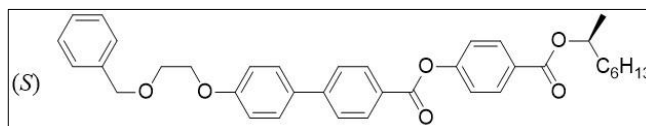
(S)-4'-(benzyloksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloksy)karbonylo)fenylu (7): W jednoszyjnej kolbie reakcyjnej o pojemności 1,0 dm³ umieszczono (2) (19,5 g; 0,06 mola), (6) (18,6 g; 0,06 mola) oraz 0,4 dm³ bezwodnego toluenu. Reakcję zabezpieczono rurką z bezwodnym chlorkiem wapnia. Następnie w RT wklepiono pirydynę (Py) (9,5 g; 0,12 mola) i całość mieszano w takich warunkach przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylano na roztwór HCl (10%). Warstwę organiczną trzykrotnie przeemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej i osuszono nad MgSO₄. Następnie toluen zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono za pomocą krystalizacji w etanolu (0,5 dm³). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 22,5 g (70%). MS (EI) m/z: 536(M⁺), 446, 214, 65.



(S)-4'-hydroksy-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloksy)karbonylo)fenylu (8): W kolbie reakcyjnej o pojemności 0,5 dm³ umieszczono (7) (22,5 g; 0,04 mola) oraz 0,4 dm³ bezwodnego THF-u. Katalizator Pd/C dodano w atmosferze azotu. Następnie,

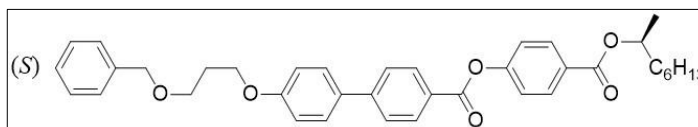
stosując biuretę gazową, do reakcji wprowadzano wodór. Całość mieszano w RT przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji próżniowo odsączono katalizator palladowy i zatężono THF. Surowy produkt wzięto do kolejnego etapu.

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 16,9 g (90%). MS (EI) m/z: 446(M⁺), 334, 65, 55.



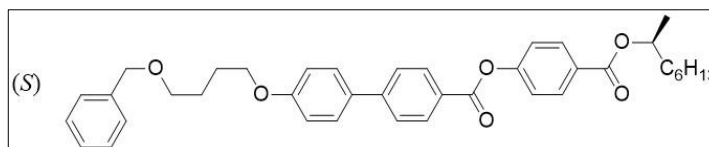
(S)-4'-((2-(benzyloxy)etoksy)-[1,1'-bifenyl]-4-karboksylan 4-((oktano-2-yloksy)karbonylo)fenylu (10a): Do kolby reakcyjnej o pojemności 0,25 dm³ dodano (**8**) (2,4 g, 0,005 mola), 2-(benzyloksy)etan-1-ol (**9a**) (1,0 g, 0,006 mola), trifenylofosfinę (PPh₃) (2,2 g, 0,008 mola), azodikarboksylan diizopropylu (DIAD) (1,6 g, 0,008 mola) oraz 0,15 dm³ bezwodnego THF-u. Całość mieszano w RT przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji zatężono THF, produkt ekstrahowano do dichlorometanu (DCM). Warstwę organiczną trzykrotnie przemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej, kolejno osuszono nad MgSO₄ i zatężono na wyparce próżniowej. Surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego (DCM jako eluent) i przekrystalizowano w mieszaninie metanol/aceton (10:1).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 1,4 g (40%). MS (EI) m/z: 580(M⁺), 332, 197, 69.

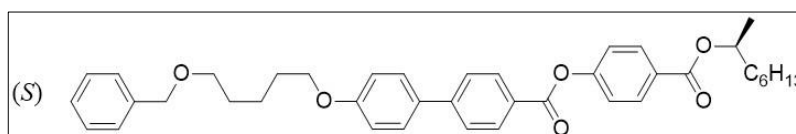


(S)-4'-((3-(benzyloksy)propoksy)-[1,1'-bifenyl]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloksy)karbonylo)fenylu (10b): Synteza analogiczna jak dla związku (**10a**).

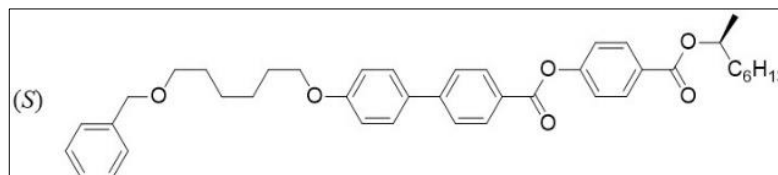
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 3,5 g (57%). MS (EI) m/z: 594(M⁺), 466, 346, 91.



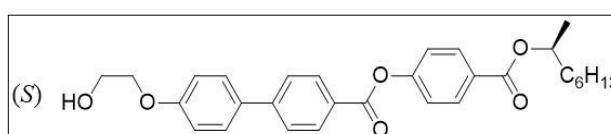
(S)-4'-(4-(benzyloxy)butoxy)-[1,1'-biphenyl]-4-karboksylan **4-((oktan-2-yloxy)karbonylo)fenylu (10c)**: Synteza analogiczna jak dla związku (10a).
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >96%. Wydajność 1,0 g (77%). MS (EI) m/z: 608(M⁺), 359, 91, 55.



(S)-4'-(5-(benzyloxy)pentyl)-[1,1'-biphenyl]-4-karboksylan **4-((oktan-2-yloxy)karbonylo)fenylu (10d)**: Synteza analogiczna jak dla związku (10a).
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 1,0 g (72%). MS (EI) m/z: 622(M⁺), 494, 373, 197.



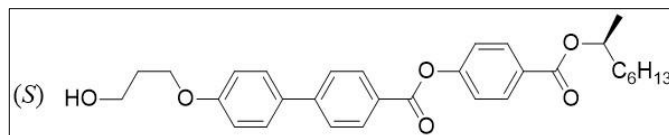
(S)-4'-(6-(benzyloxy)heksyl)-[1,1'-biphenyl]-4-karboksylan **4-((oktan-2-yloxy)karbonylo)fenylu (10e)**: Synteza analogiczna jak dla związku (10a).
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 4,2 g (66%). MS (EI) m/z: 636(M⁺), 387, 197, 65.



(S)-4'-(2-hydroksyetoksy)-[1,1'-biphenyl]-4-karboksylan **4-((oktan-2-yloxy)karbonylo)fenylu (11a)**: W kolbie reakcyjnej o pojemności 0,15 dm³ umieszczono (10a) (1,4 g; 0,002 mola) oraz 0,08 dm³ bezwodnego THF-u. Katalizator Pd/C dodano w atmosferze azotu. Następnie, stosując biuretę gazową, do reakcji wprowadzano wodór.

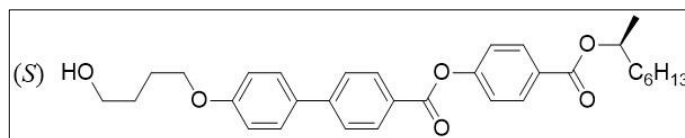
Reakcję początkowo mieszano w RT i po godzinie całość ogrzano do 40°C. Po zakończeniu reakcji próżniowo odsączono katalizator palladowy i zatężono THF. Surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego (DCM jako eluent) i przekrystalizowano z etanolu (0,1 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 0,6 g (60%). MS (EI) m/z: 490(M⁺), 394, 242, 41.



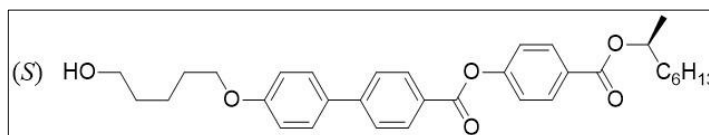
(S)-4'-(3-hydroksypropoksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloksy)karbonylo)fenylu (11b): Synteza analogiczna jak dla związku (11a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 2,0 g (80%). MS (EI) m/z: 504(M⁺), 376, 256, 69.



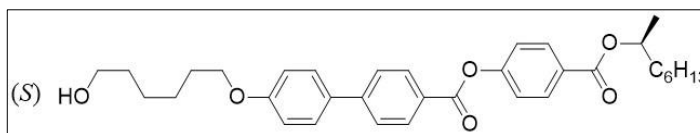
(S)-4'-(4-hydroksybutoksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloksy)karbonylo)fenylu (11c): Synteza analogiczna jak dla związku (11a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 0,47 g (43%). MS (EI) m/z: 518(M⁺), 270, 91, 55.



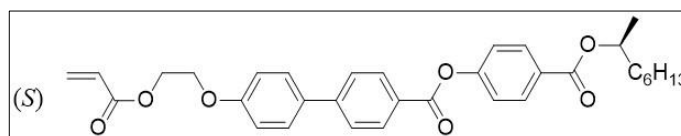
(S)-4'-(5-hydroksypentyloksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloksy)karbonylo)fenylu (11d): Synteza analogiczna jak dla związku (11a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 0,6 g (70%). MS (EI) m/z: 532(M⁺), 403, 283, 65.



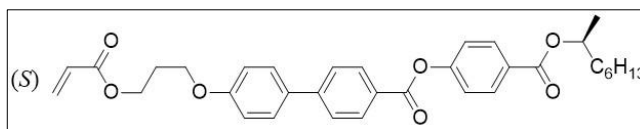
(S)-4'-((2-hydrokseyheksyloksy)-[1,1'-bifenyl]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloksy)karbonylo)fenylu (11e): Synteza analogiczna jak dla związku (11a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 3,0 g (83%). MS (EI) m/z: 546(M⁺), 418, 298, 92.

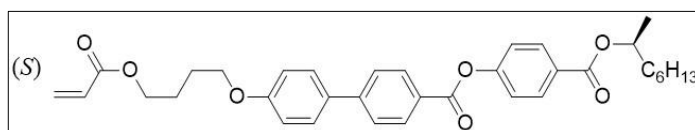


(S)-4'-((2-akryloyloksy)etoksy)-[1,1'-bifenyl]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloksy)karbonylo)fenylu (RM1_2): W kolbie okrągłodennej trójszyjnej o pojemności 0,15 dm³ umieszczono (11a) (0,6 g; 0,001 mola), trietyloaminę (TEA) (0,22 g; 0,002 mola), kat. ilość 2,2,6,6-tetrametylopiperdydyn-1-ylo)oksylu (TEMPO) i 0,05 dm³ bezwodnego THF-u. Reakcję prowadzono w atmosferze gazu obojętnego. Mieszaninę reakcyjną schłodzono do 0°C, a następnie wkroplono roztwór chlorku akryloylu (0,14 g; 0,001 mola) w bezwodnym THF-ie (0,02 dm³). Po zakończeniu reakcji całość przesączono przez cienką warstwę żelu krzemionkowego i rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej. Następnie surowy produkt ekstrahowano z dichlorometanem, warstwę organiczną przemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej, kolejno osuszono nad MgSO₄ i rozpuszczalnik zatężono na wyparce rotacyjnej. Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego (DCM jako eluent) i przekrystalizowano z etanolu (0,05 dm³).

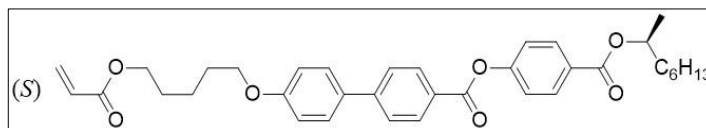
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 0,56 g (87%). MS (EI) m/z: 544(M⁺), 415, 295, 196.



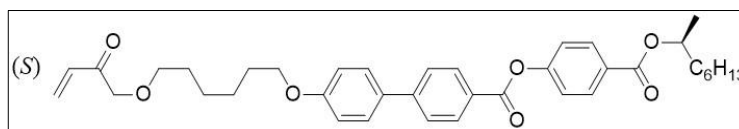
(S)-4'-((3-((akryloilo)kso)propokso)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloksy)karbonylo)fenylu (RM1_3): Synteza analogiczna jak dla związku (RM1_2). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 2,0 g (60%). MS (EI) m/z: 558(M⁺), 309, 113, 55.



(S)-4'-((4-((akryloilo)kso)butokso)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloksy)karbonylo)fenylu (RM1_4): Synteza analogiczna jak dla związku (RM1_2). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 0,32 g (64%). MS (EI) m/z: 572(M⁺), 323, 197, 71.

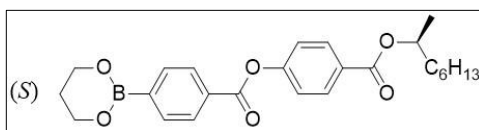


(S)-4'-((5-((akryloilo)kso)pentokso)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloksy)karbonylo)fenylu (RM1_5): Synteza analogiczna jak dla związku (RM1_2). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 0,56 g (87%). MS (EI) m/z: 586(M⁺), 337, 197, 55.



(S)-4'-((6-((akryloilo)kso)heksyloksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloksy)karbonylo)fenylu (RM1_6): Synteza analogiczna jak dla związku (RM1_2). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 2,6 g (79%). MS (EI) m/z: 600(M⁺), 351, 197, 55.

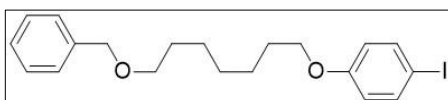
Synteza RM1_7



(S)-4-((4-(1,3,2-dioksaborinan-2-ylo)benzoilo)oksy)benzoesan okano-2-ylo (13):

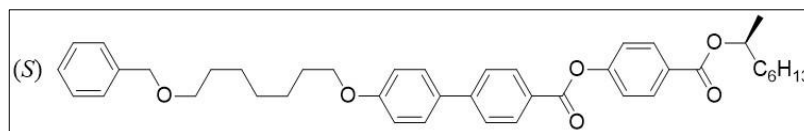
W jednoszyjnej kolbie reakcyjnej o pojemności 0,5 dm³ umieszczono **(6)** (23,0 g; 0,09 mola), chlorek 4-(1,3,2-dioksaborinan-2-ylo)benzoilu **(12)** (22,5 g; 0,1 mola) oraz 0,2 dm³ bezwodnego toluenu. Reakcję zabezpieczono rurką z bezwodnym chlorkiem wapnia. Następnie w RT wkroplono pirydynę (22,0 g; 0,28 mola) i całość mieszano w takich warunkach przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylano na roztwór HCl (10%). Warstwę organiczną trzykrotnie przemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej i osuszono nad MgSO₄. Następnie toluen zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono poprzez krystalizację w heksanie (0,4 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >96%. Wydajność 38,0 g (94%). MS (EI) m/z: 438(M⁺), 309, 189, 133.



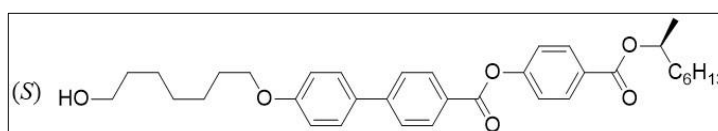
1-((7-(benzyloksy)heptyloksy)-4-jodobenzen (15): Do kolby reakcyjnej o pojemności 0,5 dm³ dodano 7-(benzyloksy)heptan-1-ol **(9f)** (10,0 g; 0,04 mola), 4-jodofenol **(14)** (8,2 g; 0,04 mola), PPh₃ (14,0 g; 0,06 mola), DIAD (11,0 g; 0,06 mola) oraz 0,25 dm³ bezwodnego THF-u. Reakcję zabezpieczono rurką z bezwodnym chlorkiem wapnia i mieszano w RT przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji THF odparowano na wyparce rotacyjnej, a następnie przeprowadzono ekstrakcję z toluenem. Warstwę organiczną trzykrotnie przemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej i osuszono nad MgSO₄. Następnie toluen zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono za pomocą kolumny chromatograficznej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego (heptan jako eluent), po zatężeniu rozpuszczalnika produkt przekrystalizowano w etanolu (0,4 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 12,5 g (80%). MS (EI) m/z: 424(M⁺), 220, 91, 55.



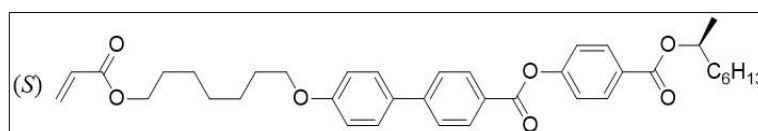
(S)-4'-((7-(benzyloxy)heptyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloxy)karbonylo)fenylu (10f): Synteza została przeprowadzona według standardowego protokołu reakcji Suzuki-Miyaura. (15) (2,0 g; 0,004 mola), (13) (2,3 g; 0,005 mola), K_2CO_3 (2,3 g; 0,017 mola) oraz mieszanina woda/aceton ($0,03 \text{ dm}^3 / 0,10 \text{ dm}^3$). Surowy produkt oczyszczono za pomocą kolumny chromatograficznej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego (DCM jako eluent), następnie rozpuszczalnik zatężono na wyparce rotacyjnej, a otrzymany produkt trzykrotnie przekrystalizowano w mieszaninie etanol/aceton ($0,15 \text{ dm}^3 / 0,05 \text{ dm}^3$).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 1,2 g (40%). MS (EI) m/z: 650(M^+), 311, 197, 121.



(S)-4'-((7-hydrokseyheptyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloxy)karbonylo)fenylu (11f): Synteza analogiczna jak dla związków (11a-e).

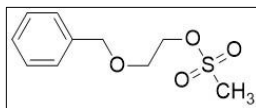
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 0,6 g (60%). MS (EI) m/z: 560(M^+), 431, 311, 121.



(S)-4'-((7-(akryloiloxy)heptyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-karboksylan 4-((oktan-2-yloxy)karbonylo)fenylu (RM1_7): Synteza analogiczna jak dla pozostałych związków z serii RM1.

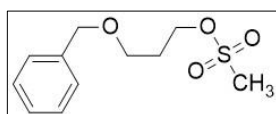
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 0,22 g (34%). MS (EI) m/z: 614(M^+), 311, 197, 55.

Synteza serii RM2



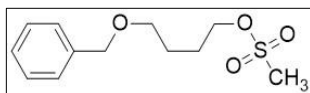
Metanosulfonian 2-(benzyloksy)etylu (16a): W kolbie reakcyjnej o pojemności 0,5 dm³ umieszczono 5-(benzyloksy)etan-1-ol (**9a**) (5,0 g; 0,03 mola), (TEA) (6,9 cm³; 0,05 mola), oraz bezwodny THF (0,1 dm³). Całość schłodzono do 0°C i w takich warunkach wkroplono chlorek metanosulfonylu (2,8 cm³; 0,04 mola) w 0,05 dm³ bezwodnego THF-u. Po zakończeniu reakcji THF zatężono za pomocą wyparki rotacyjnej. Mieszaninę reakcyjną wylano na wodę z kwasem HCl (10%), a następnie całość wyekstrahowano z toluenem. Warstwę organiczną oddzielono od warstwy wodnej, osuszono nad MgSO₄, toluen zatężono za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej. Surowy produkt wzięto do kolejnego etapu reakcji.

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 5,75 g (75%). MS (EI) m/z: 230(M⁺), 135, 121, 91.



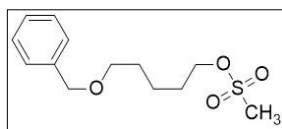
Metanosulfonian 3-(benzyloksy)propylu (16b): Synteza analogiczna jak dla związku (**16a**).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 20,0 g (78%). MS (EI) m/z: 244(M⁺), 149, 91, 55.



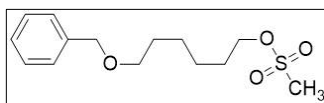
Metanosulfonian 4-(benzyloksy)butylu (16c): Synteza analogiczna jak dla związku (**16a**).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >94%. Wydajność 134,0 g (93%). MS (EI) m/z: 258(M⁺), 163, 91, 71.



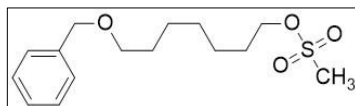
Metanosulfonian 5-(benzyloksy)pentylu (16d): Synteza analogiczna jak dla związku (16a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 136,0 g (100%). MS (EI) m/z: 272(M⁺), 175, 107, 91.



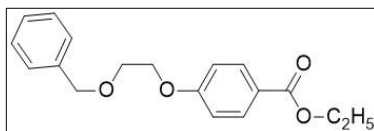
Metanosulfonian 6-(benzyloksy)heksylu (16e): Synteza analogiczna jak dla związku (16a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >96%. Wydajność 12,63 g (80%). MS (EI) m/z: 286(M⁺), 191, 121, 107.



Metanosulfonian 7-(benzyloksy)heptylu (16f): Synteza analogiczna jak dla związku (16a).

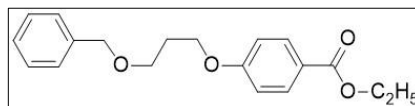
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 5,85 g (85%). MS (EI) m/z: 300(M⁺), 107, 91, 79.



4-(2-(benzyloksy)etoksy)benzoates etylu (18a): Do okrągłodennej kolby o pojemności 0,5 dm³ dodano (16a) (5,8 g; 0,03 mola), 4-hydroksybenzoates etylu (17) (3,3 g; 0,02 mola), K₂CO₃ (4,2 g; 0,03 mola) i 0,2 dm³ 2-butanonu (MEK). Całość mieszano pod chłodnicą zwrotną przez trzy kolejne dni dodając codziennie do reakcji ok. 1,0 g K₂CO₃. Po zakończeniu reakcji MEK odparowano na wyparce rotacyjnej. Następnie surowy produkt wylano do dużej ilości wody (3,0 dm³) i całość wyekstrahowano z toluenem. Warstwę

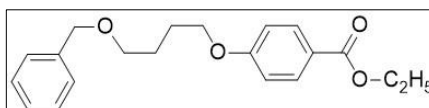
organiczną wysuszono nad MgSO_4 , odsączono środek suszący i zatężono toluen. Surowy produkt wzięto do kolejnego etapu.

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >90%. Wydajność (założono 100%) 6,0 g. MS (EI) m/z: 300(M^+); 255, 166, 91.



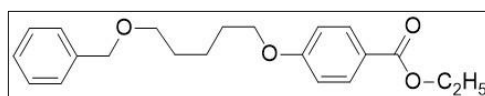
4-(3-(benzyloxy)propoxy)benzoic acid ethyl ester (18b): Synteza analogiczna jak dla związku (18a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność (założono 100%) 25,7 g. MS (EI) m/z: 314(M^+), 269, 179, 107.



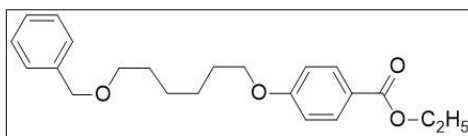
4-(4-(benzyloxy)butoxy)benzoic acid ethyl ester (18c): Synteza analogiczna jak dla związku (18a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >94%. Wydajność (założono 100%) 141,0 g. MS (EI) m/z: 328(M^+), 283, 121, 91.



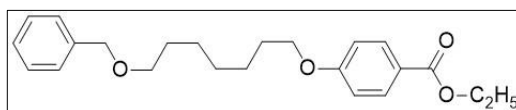
4-(5-(benzyloxy)pentyloxy)benzoic acid ethyl ester (18d): Synteza analogiczna jak dla związku (18a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność (założono 100%) 142,0 g. MS (EI) m/z: 342(M^+), 296, 121, 91.



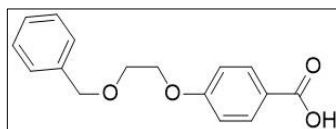
4-(6-(benzyloksy)heksyloksy)benzoesan etylu (18e): Synteza analogiczna jak dla związku (18a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >94%. Wydajność (założono 100%) 15,7 g. MS (EI) m/z: 356(M⁺); 311, 107, 55.



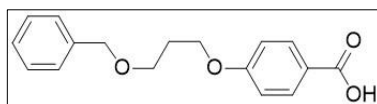
4-(7-(benzyloksy)heptyloksy)benzoesan etylu (18f): Synteza analogiczna jak dla związku (18a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >93%. Wydajność (założono 100%) 6 g. MS (EI) m/z: 370(M⁺), 324, 166, 91.



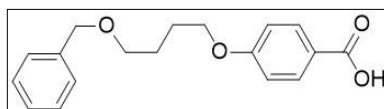
Kwas 4-(2-(benzyloksy)etoksy)benzoesowy (19a): Substraty (18a) (6,0 g; 0,02 mol), KOH (3,0 g; 0,05 mola), 2-metoksyetanol (0,1 dm³) i wodę (5,0 cm³) dodano do kolby reakcyjnej o pojemności 0,25 dm³. Całość mieszano pod chłodnicą zwrotną przez cały dzień. Następnego dnia mieszaninę reakcyjną wylano na wodę z HCl (10%). Surowy produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i osuszono na powietrzu. Następnie otrzymany kwas przekrystalizowano w 0,15 dm³ etanolu.

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 3,0 g (56%). MS (EI) m/z: 272(M⁺), 136, 91, 55.



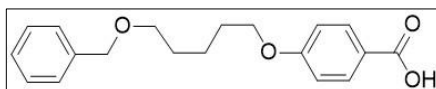
Kwas 4-(3-(benzyloksy)propoksy)benzoesowy (19b): Synteza analogiczna jak dla związku (19a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 15,6 g (67%). MS (EI) m/z: 286(M⁺), 149, 121, 65.



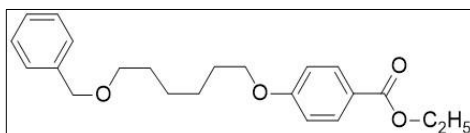
Kwas 4-(4-(benzyloksy)butoksy)benzoesowy (19c): Synteza analogiczna jak dla związku (19a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 45,9 g (36%). MS (EI) m/z: 300(M⁺), 161, 107, 91.



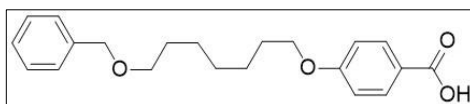
Kwas 4-(5-(benzyloksy)pentylkoksy)benzoesowy (19d): Synteza analogiczna jak dla związku (19a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 117,3 g (72%). MS (EI) m/z: 314(M⁺), 121, 91, 65.



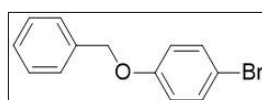
Kwas 4-(6-(benzyloksy)heksylkoksy)benzoesowy (19e): Synteza analogiczna jak dla związku (19a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >94%. Wydajność 8,5 g (59%). MS (EI) m/z: 328(M⁺), 191, 91, 107.



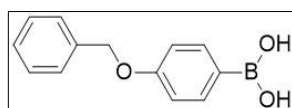
Kwas 4-(7-(benzyloksy)heptyloksy)benzoesowy (19f): Synteza analogiczna jak dla związku (19a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 4,1 g (75%). MS (EI) m/z: 342(M⁺), 105, 121, 65.



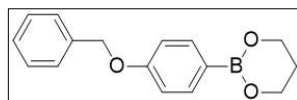
1-(benzyloksy)-4-bromobenzen (22): Do kolby okrągłodennej o pojemności 2,0 dm³ dodano 4-bromofenol (20) (173,0 g, 1,0 mol), chlorek benzylu (21) (132,8 g; 1,05 mola), K₂CO₃ (207,0 g; 1,5 mola) i 0,7 dm³ 2-butanonu (MEK). Całość mieszano we wrzeniu do momentu całkowitego przereagowania substratów. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylano na wodę, następnie warstwę organiczną dwukrotnie przemyto roztworem NaOH. Kolejno produkt wyekstrahowano z DCM, warstwę organiczną przemyto trzykrotnie wodą, oddzielono od warstwy wodnej i osuszono nad MgSO₄. Dichlorometan zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt przekrystalizowano z 0,9 dm³ etanolu.

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 206,2 g (79%). MS (EI) m/z: 264(M⁺), 143, 91, 65.

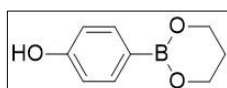


Kwas (4-(benzyloksy)fenylo)boronowy (23): W pierwszym etapie wióry magnezowe (13,8 g; 0,57 mola) umieszczono w kolbie reakcyjnej o pojemności 2,5 dm³. Reakcję prowadzono w atmosferze gazu obojętnego. Magnez początkowo zwilżono bezwodnym tetrahydrofuranem (THF), dodatkowo w celu zainicjowania reakcji tworzenia Grignarda do magnezu dodano 2 krople 1,2-dibromoetanu. Po ustaniu efektu egzotermicznego do mieszaniny reakcyjnej wdroplono (22) (150,0 g; 0,57 mola) rozpuszczonego w 0,7 dm³ bezwodnego THF-u. Po całkowitym dodaniu (22), całość mieszano pod chłodnicą zwrotną przez godzinę. W drugim etapie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do -70°C i do reakcji wdroplono boran tripropylu (118,0 g; 0,62 mola). W takich warunkach reakcję mieszano

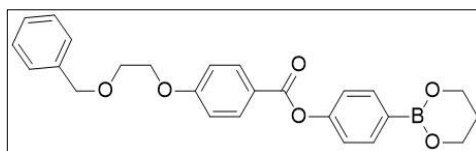
przez 1 godzinę, następnie całość ogrzano do temperatury pokojowej i mieszano przez kolejne 2 godziny. Po zakończeniu reakcji zatężono THF, a pozostałość wylano na wodę z kwasem HCl (10%). Wytrącił się biały kryształ kwasu, który odsączono próżniowo i osuszono na powietrzu. Surowy produkt wzięto do kolejnego etapu. Wydajność (założono 100%) 130,0 g.



2-(4-(benzyloksy)fenylo)-1,3,2-dioksaborinan (24): W kolbie reakcyjnej o pojemności 2,0 dm³ umieszczono (23) (130,0 g; 0,57 mola), propano-1,3-diol (45,5 g; 0,60 mola) oraz 0,5 dm³ toluenu. Całość mieszano we wrzeniu do momentu zakończenia reakcji. Po całkowitym przereagowaniu substratów mieszaninę wzięto do ekstrakcji, trzykrotnie przemywając warstwę organiczną wodą. Rozpuszczalnik organiczny oddzielono od warstwy wodnej, osuszono nad MgSO₄, następnie środek suszący odsączono, a rozpuszczalnik zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt krystalizowano z 0,7 dm³ etanolu. Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 109,7 g (72%). MS (EI) m/z: 268(M⁺), 149, 91, 65.



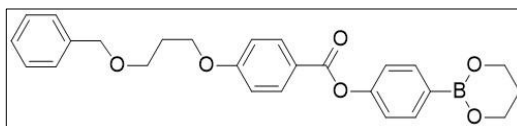
4-(1,3,2-dioksaborinan-2-ylo)fenol (25): Do kolby okrągłodennej o pojemności 1,0 dm³ dodano (24) (55,7 g; 0,21 mola) i 0,5 dm³ bezwodnego THF-u. Katalizator Pd/C dodano w atmosferze azotu. Następnie, stosując biuretę gazową, do reakcji wprowadzano wodór. Całość początkowo mieszano w RT, a po godzinie mieszaninę reakcyjną ogrzano do 40°C. Po zakończeniu reakcji katalizator palladowy odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, natomiast THF zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono poprzez krystalizację z 0,6 dm³ heptanu. Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 29,2 g (78%). MS (EI) m/z: 178(M⁺), 120, 76, 28.



4-(2-(benzyloxy)etoksy)benzoesan 4-(1,3,2-dioksaborinan-2-ylo)fenylu (26a):

W pierwszym etapie reakcji utworzono chlorek kwasowy. Do kolby okrągłodennej o pojemności 0,5 dm³ dodano (**19a**) (3,0 g; 0,011 mola), chlorek oksalilu (1,5 g; 0,01 mola) i 0,2 dm³ bezwodnego toluenu. Całość mieszano w 60°C przez 24 godziny. Następnie oddestylowano nadmiar chlorku oksalilu. W drugim etapie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano (**25**) (1,95 g; 0,01 mola) oraz 0,05 dm³ bezwodnego toluenu. Następnie w RT wkroplono pirydynę (1,7 g; 0,02 mola). Całość mieszano w takich warunkach przez 12 godzin. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylano na roztwór HCl (10%). Warstwę organiczną przemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej i osuszono nad MgSO₄. Następnie odsączono środek suszący, a toluen zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt przekrystalizowano z etanolu (0,3 dm³).

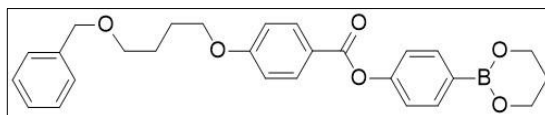
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 3,5 g (74%). MS (EI) m/z: 432(M⁺), 256, 91, 55.



4-(3-(benzyloxy)propoksy)benzoesan 4-(1,3,2-dioksaborinan-2-ylo)fenylu (26b):

Synteza analogiczna jak dla związku (**26a**).

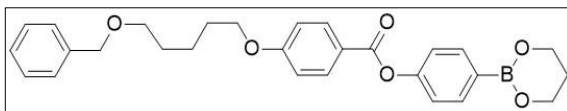
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 28,3 g (92%). MS (EI) m/z: 446(M⁺), 279, 121, 41.



4-(4-(benzyloxy)butoksy)benzoesan 4-(1,3,2-dioksaborinan-2-ylo)fenylu (26c):

Synteza analogiczna jak dla związku (**26a**).

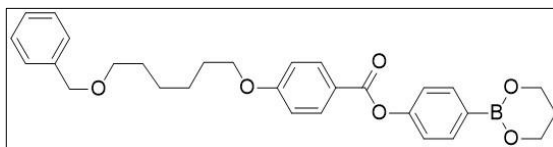
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 28,3 g (92%). MS (EI) m/z: 460(M⁺), 284, 121, 91.



4-(5-(benzyloxy)pentyloxy)benzoic acid 4-(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)phenyl ester (26d):

Synteza analogiczna jak dla związku (26a).

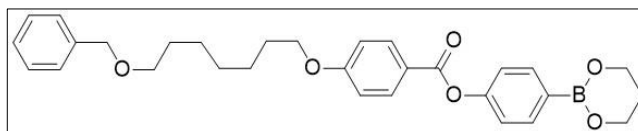
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 18,4 g (61%). MS (EI) m/z: 474(M⁺), 297, 121, 91.



4-(6-(benzyloxy)hexyloxy)benzoic acid 4-(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)phenyl ester (26e):

Synteza analogiczna jak dla związku (26a).

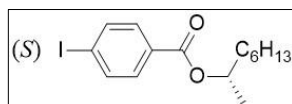
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 1,87 g (63%). MS (EI) m/z: 488(M⁺), 312, 121, 55.



4-(7-(benzyloxy)heptyloxy)benzoic acid 4-(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)phenyl ester (26f):

Synteza analogiczna jak dla związku (26a).

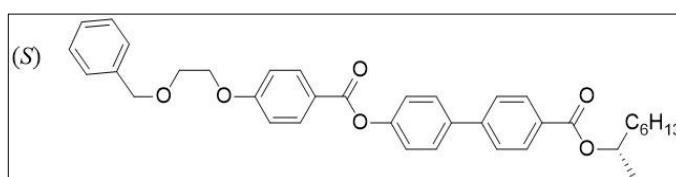
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 2,31 g (40%). MS (EI) m/z: 502(M⁺), 326, 121, 91.



(S) 4-jodobenzoic acid oktan-2-ylu (28): W kolbie reakcyjnej o pojemności 0,5 dm³ umieszczono chlorek 4-jodobenzoilu (27) (10,0 g; 0,04 mola), (S) oktan-2-ol (4) (5,2 g; 0,04 mola) i 0,3 dm³ bezwodnego toluenu. Następnie w temperaturze pokojowej wkroplono pirydynę (6,4 g; 0,08 mola) i w takich warunkach reakcję mieszano przez 12 godzin.

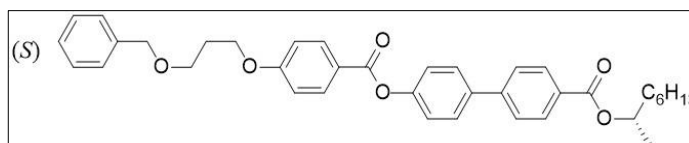
Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylano na roztwór wody z kwasem HCl (10%). Warstwę organiczną trzykrotnie przemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej, osuszono nad MgSO_4 i zateżono na wyparce rotacyjnej. Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej wykorzystując żel krzemionkowy jako wypełnienie kolumny oraz heksan jako eluent, a następnie oczyszczono poprzez destylację próżniową, t.w. = 131,0-135,0°C (0,1 mmHg).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 8,0 g (60%). MS (EI) m/z: 360(M^+), 231, 203, 112.



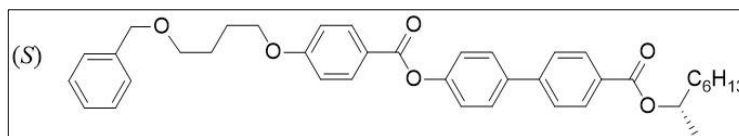
(S)-4'-((4-(2-(benzyloksy)etoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (29a): Synteza według standardowego protokołu Suzuki-Miyaura. (26a) (3,5 g; 0,008 mola), (28) (2,75 g; 0,007 mola) i K_2CO_3 (3,3 g; 0,02 mola). Surowy produkt oczyszczono metodą szybkiej chromatografii kolumnowej (wypełnienie kolumny - żel krzemionkowy; DCM - eluent). Następnie rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej, a surowy produkt przekrystalizowano z bezwodnego etanolu (0,2 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >96%. Wydajność 3,75 g (79%). MS (EI) m/z: 580(M^+), 452, 107, 91.



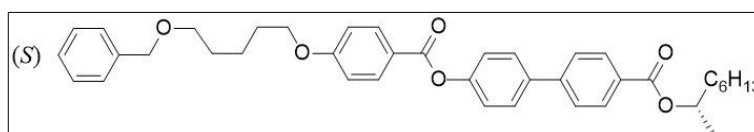
(S)-4'-((4-(3-(benzyloksy)propoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (29b): Synteza analogiczna jak dla związku (29a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 4,2 g (70%). MS (EI) m/z: 594(M^+), 465, 121, 91.



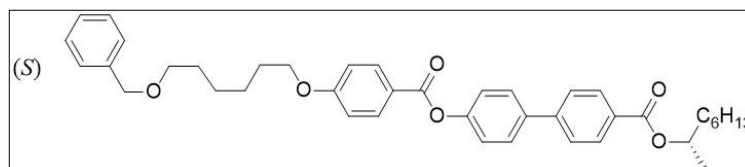
(S)- 4'-((4-(4-(benzyloksy)butoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (29c): Synteza analogiczna jak dla związku (29a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 1,4 g (70%). MS (EI) m/z: 608(M⁺), 480, 284, 121.



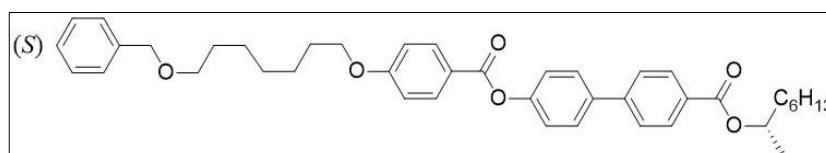
(S)-4'-((4-(5-(benzyloksy)pentyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (29d): Synteza analogiczna jak dla związku (29a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >96%. Wydajność 1,44 g (61%). MS (EI) m/z: 622(M⁺), 494, 298, 107.



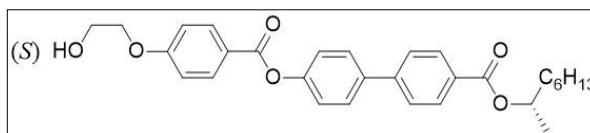
(S)-4'-((4-(6-(benzyloksy)heksyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (29e): Synteza analogiczna jak dla związku (29a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 2,0 g (82%). MS (EI) m/z: 636(M⁺), 508, 121, 91.

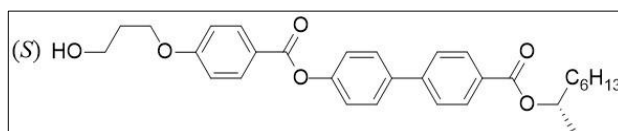


(S)-4'-((4-(7-(benzyloksy)heptyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (29f): Synteza analogiczna jak dla związku (29a).

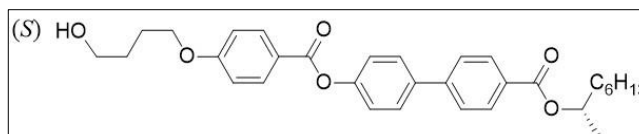
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 1,2 g (40%). MS (EI) m/z: 650(M⁺), 311, 121, 107.



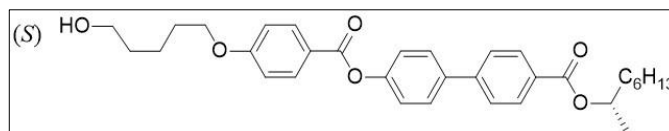
(S)-4'-((4-(2-hydroksyetoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (30a): Do kolby okrągłodennej o pojemności 0,25 dm³ dodano (29a) (3,75 g; 0,006 mola) oraz 0,1 dm³ bezwodnego THF-u. Katalizator Pd/C dodano w atmosferze azotu. Następnie, stosując biuretę gazową, do reakcji wprowadzano wodór. Początkowo całość mieszano w RT i po godzinie ogrzano do 40°C. Po zakończeniu reakcji odsączono katalizator palladowy, następnie THF zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (DCM jako eluent) i przekrystalizowano z etanolu (0,15 dm³). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 2,90 g (93%). MS (EI) m/z: 490(M⁺), 393, 197, 55.



(S)-4'-((4-(3-hydroksypropoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (30b): Synteza analogiczna jak dla związku (30a). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 3,13 g (89%). MS (EI) m/z: 504(M⁺), 197, 180, 41.

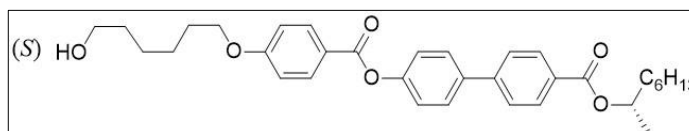


(S)-4'-((4-(4-hydroksybutoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (30c): Synteza analogiczna jak dla związku (30a). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 0,93 g (78%). MS (EI) m/z: 518(M⁺), 390, 194, 91.



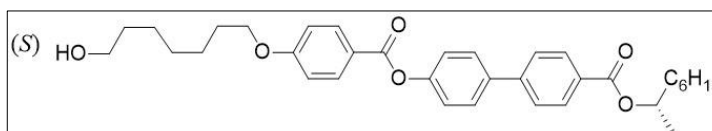
(S)-4'-((4-(5-hydroxypentyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (30d): Synteza analogiczna jak dla związku (30a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >96%. Wydajność 0,85 g (70%). MS (EI) m/z: 532(M⁺), 404, 197, 41.



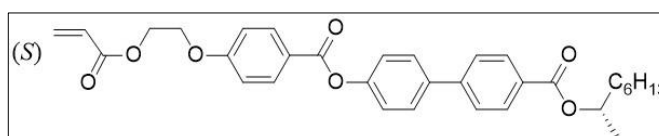
(S)-4'-((4-(6-hydroxyheptyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (30e): Synteza analogiczna jak dla związku (30a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 1,5 g (88%). MS (EI) m/z: 547(M⁺), 417, 222, 55.



(S)-4'-((4-(7-hydroxyheptyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (30f): Synteza analogiczna jak dla związku (30a).

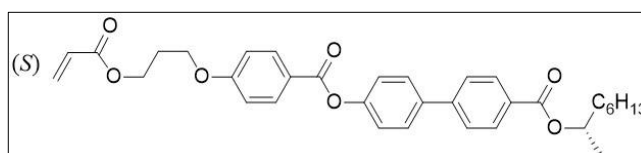
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 1,17 g (91%). MS (EI) m/z: 560(M⁺), 463, 197, 41.



(S)-4'-((4-(2-(akryloil)oksy)etoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (RM2_2): W kolbie reakcyjnej o pojemności 0,25 dm³ umieszczono (30a) (2,9 g;

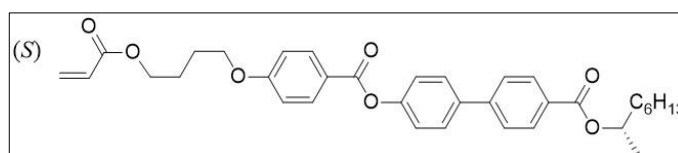
0,006 mola), TEA (1,2 g; 0,012 mola), kat. ilość TEMPO oraz 0,1 cm³ bezwodnego THF-u. Reakcję przeprowadzono w atmosferze gazu obojętnego. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono

do 0°C, a następnie wkroplono roztwór chlorku akryloilu (0,7 g; 0,008 mola) w bezwodnym THF-ie (0,02 dm³). Po zakończeniu reakcji mieszaninę przesączono przez ciekłą warstwę żelu krzemionkowego i zatężono rozpuszczalnik. Następnie surowy produkt wyekstrahowano z DCM, warstwę organiczną przemyto trzykrotnie wodą, oddzielono i osuszono nad MgSO₄. Środek suszący odsączono a rozpuszczalnik odparowano. Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego (DCM jako eluent), następnie przekrystalizowano z etanolu (0,06 dm³). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 1,76 g (54%). MS (EI) m/z: 544(M⁺), 415, 219, 99.



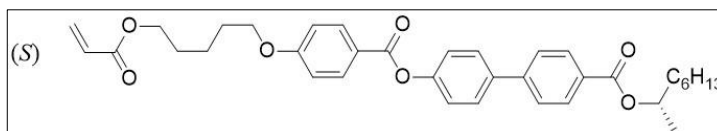
(S)-4'-((4-(3-(akryloiloksy)propoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (RM2_3): Synteza analogiczna jak dla związku (RM2_2).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 3,0 g (87%). MS (EI) m/z: 558(M⁺), 233, 113, 55



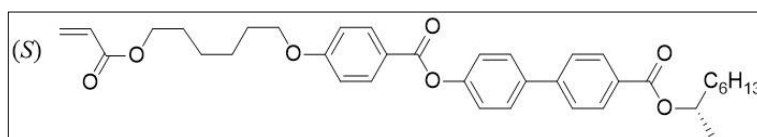
(S)-4'-((4-(4-(akryloiloksy)butoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (RM2_4): Synteza analogiczna jak dla związku (RM2_2).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 1,0 g (62%). MS (EI) m/z: 572(M⁺), 247, 193, 121.



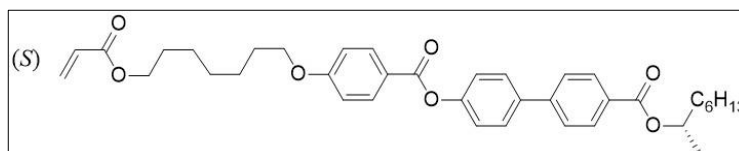
(S)-4'-((4-(5-(akryloiloksy)pentyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (RM2_5): Synteza analogiczna jak dla związku (RM2_2).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 0,57 g (61%). MS (EI) m/z: 587(M⁺), 457, 261, 121.



(S)-4'-((4-(6-(akryloiloksy)heksyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (RM2_6): Synteza analogiczna jak dla związku (RM2_2).

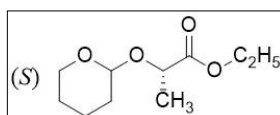
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 0,7 g (41%). MS (EI) m/z: 600(M⁺), 471, 275, 121.



(S)-4'-((4-(7-(akryloiloksy)heptyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (RM2_7): Synteza analogiczna jak dla związku (RM2_2).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 1,22 g (71%). MS (EI) m/z: 614(M⁺), 485, 289, 121.

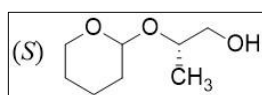
Synteza serii RM3



(2S)-2-(tetrahydro-2H-piran-2-yl)propionian etylu (32): W kolbie reakcyjnej o pojemności 1,0 dm³ umieszczono (S)-2-hydroksypropionian etylu (31) (118,0 g; 1,0 mol), kwas p-toluenosulfonowy (0,2 g; 0,001 mola) oraz bezwodny THF (0,5 dm³). Reakcję prowadzono w atmosferze gazu obojętnego. Surowy 3,4-dihydropiran (92,4 g; 1,1 mola)

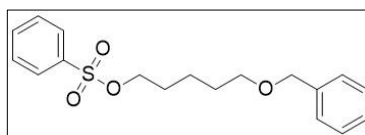
wkroplono do reakcji w temperaturze pokojowej. Po całkowitym wkropleniu reakcję mieszano w temperaturze pokojowej przez 8 godzin. Następnie oddestylowano THF, a surowy produkt wyekstrahowano heksanem. Warstwę organiczną przemyto trzykrotnie wodą, dwukrotnie roztworem K_2CO_3 oraz ponownie wodą. Następnie całość osuszono nad $MgSO_4$, kolejno odsączono środek suszący oraz odparowano rozpuszczalnik organiczny. Produkt oczyszczono poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, t.w. = $78^\circ C$ (0,8 mmHg).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 193,5 g (96%). MS (EI) m/z: 184(M^+), 101, 85, 67.



(2S)-2-(tetrahydro-2H-piran-2-yl)propan-1-ol (33): Borowodorek litu (13,0 g; 0,6 mola) umieszczono w kolbie reakcyjnej (pojemność 2,0 dm³) w atmosferze gazu obojętnego. Następnie do reakcji wkroplono bezwodny THF (0,4 dm³). Po ustaniu efektu egzotermicznego, całość ogrzano do wrzenia i wkroplono roztwór (32) (193,5 g; 1,0 mol) w 0,25 dm³ bezwodnego THF-u. Kolejno całość mieszano we wrzeniu przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylano na wodę z lodem (2,0 dm³) i dokładnie wymieszano. Produkt wyekstrahowano z DCM, warstwę organiczną przemyto wodą i osuszono nad $MgSO_4$. Następnie odsączono środek suszący, a dichlorometan zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt wzięto do kolejnego etapu.

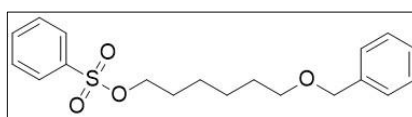
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 121,8 g (70%). MS (EI) m/z: 166(M^+), 129, 101, 85.



Benzenosulfonian 5-(benzyloksy)pentylu (36a): W kolbie reakcyjnej o pojemności 1,0 dm³ umieszczono pirydynę (63,3 g; 0,80 mola) oraz 0,2 dm³ bezwodnego DCM. Reakcję zabezpieczono rurką z chlorkiem wapnia. W temperaturze pokojowej do reakcji wkroplono chlorek benzenosulfonowy (77,7 g; 0,44 mola). Następnie mieszano w RT przez 30 min, po tym czasie mieszaninę reakcyjną schłodzono do $0^\circ C$ i w takich warunkach wkroplono 5-

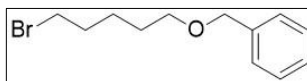
(benzyloksy)pentan-1-ol (**35a**) (78,0 g; 0,40 mola). Po zakończeniu reakcji całość pozostawiono na 24 godziny w temperaturze ok. 4°C. Następnie mieszaninę reakcyjną wylano na wodę z lodem (2,0 dm³). Warstwę organiczną przemyto dwukrotnie roztworem HCl (10%), kolejno trzykrotnie wodą i osuszono nad MgSO₄. Środek suszący odsączono, dichlorometan zatężono na wyparce rotacyjnej i surowy produkt bez oczyszczania wzięto do kolejnego etapu.

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność (założono 100%) 133,6 g. MS (EI) m/z: 334(M⁺), 155, 91, 65.



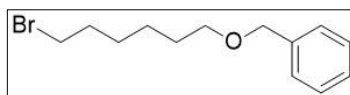
Benzenosulfonian 6-(benzyloksy)heksylu (36b**)**: Reakcja przeprowadzona analogicznie jak dla związku (**36a**).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność (założono 100%) 174,0 g. MS (EI) m/z: 348(M⁺), 159, 141, 107.



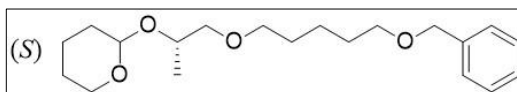
(((5-bromopentyl)oksy)metylo)benzen (37a**)**: Do kolby reakcyjnej (1,0 dm³) dodano (**36a**) (133,6 g; 0,40 mola) oraz 0,4 dm³ acetonu. Następnie do mieszaniny dodano bromek litu (41,7 g; 0,48 mola). Początkowo po zmieszaniu wszystkich reagentów zaobserwowano efekt egzotermiczny (wzrost temp. z 20°C do 39°C). Całość mieszano przez 2 godziny. Po całkowitym przereagowaniu z mieszaniny reakcyjnej oddestylowano aceton, następnie pozostałość wylano na wodę z HCl (10%) i wyekstrahowano do dichlorometanu. Otrzymany produkt oczyszczono poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, t.w. = 118-120°C (0,5 mmHg).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 90,7 g (88%). HPLC-MS (API-ESI): [M⁺+23]=280.



(((6-bromoheksyl)oksy)metylo)benzen (37b): Reakcja przeprowadzona analogicznie jak dla związku (37a). T.w. = 130°C (1,0 mmHg).

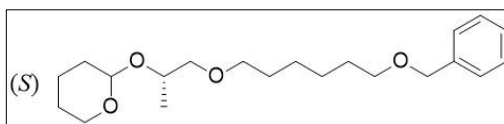
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 93,5 g (86%). HPLC-MS (API-ESI): $[M^+ + 23] = 293$.



2-(((S)-1-((5-(benzyloksy)pentyl)oksy)propan-2-yl)oksy)tetrahydro-2H-piran (38a):

W pierwszym etapie w kolbie reakcyjnej o pojemności 1,0 dm³ umieszczono wodorek sodu (NaH) (27,5 g; 1,14 mola) a następnie wkroplono 0,1 dm³ bezwodnego THF-u. Reakcję prowadzono w atmosferze gazu obojętnego. Kolejno do mieszaniny wkroplono (33) (55,0 g, 0,34 mola), podczas wkraplania zaobserwowano wzrost temperatury z pokojowej do 35°C. Następnie otrzymany alkohol (34) mieszano w RT przez 24 godziny. Kolejnego dnia całość schłodzono do -20°C i w takich warunkach wkroplono mieszaninę jodku tetra-n-butyloamoniowego (nBu₄NI) (12,0 g; 0,033 mola), (37a) (87,0 g; 0,34 mola) w 0,2 dm³ DMF-u. Po wkropleniu całość mieszano w temperaturze 0°C przez 2 godziny, a następnie przez kolejne 8 godzin w RT. Po zakończeniu reakcji mieszaninę przemyto metanolem w celu rozłożenia nadmiaru NaH, a następnie wodą. Produkt został wyekstrahowany dichlorometanem, następnie warstwę organiczną przemyto trzykrotnie wodą, oddzielono od warstwy wodnej, osuszono nad MgSO₄ i rozpuszczalnik organiczny zatężono na wyparce obrotowej. Surowy półprodukt wzięto bez oczyszczania do kolejnego etapu.

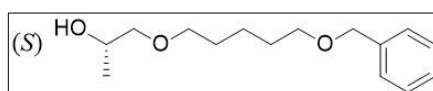
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność (założono 100%) 114,2 g. MS (EI) m/z: 336(M⁺), 251, 159, 91.



2-(((S)-1-((6-(benzyloxy)heksylo)oksy)propan-2-ylo)oksy)tetrahydro-2H-piran (38b**):**

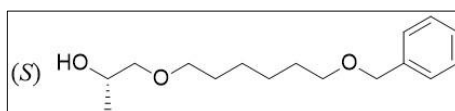
Synteza analogiczna jak dla związku (**38a**).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98,5%. Wydajność (założono 100%) 127,3 g. MS (EI) m/z: 350(M⁺), 265, 123, 91.



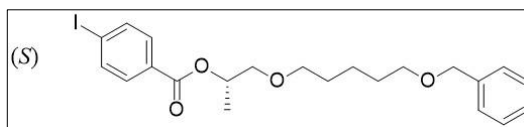
(S)-1-((5-(benzyloxy)pentylo)oksy)propan-2-ol (39a**):** Surowy produkt (**38a**) (114,2 g; 0,34 mola) z poprzedniego etapu umieszczono w kolbie reakcyjnej 1,0 dm³ wraz z kwasem p-toluenosulfonowym (pTsOH) (58,5 g; 0,34 mola) oraz 0,5 dm³ metanolu (MeOH). Całość mieszano w RT przez 24 godziny. Po odbezpieczeniu grupy hydroksylowej całość wylano na wodę i przeprowadzono ekstrakcję w eterze dietylowym. Surowy produkt oczyszczono poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, t.w. = 130°C-140°C (0,4 mmHg).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 40,5 g (47%). MS (EI) m/z: 252(M⁺), 107, 91, 69.



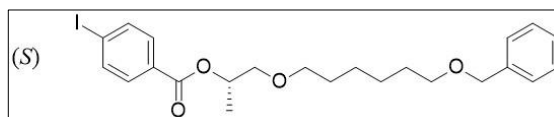
(S)-1-((6-(benzyloxy)heksylo)oksy)propan-2-ol (39b**):** Synteza analogiczna jak dla związku (**39a**). Reakcja przeprowadzona analogicznie jak dla związku (**39a**). T.w. = 150°C-155°C (0,5 mmHg).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 52,6 g (55%). MS (EI) m/z: 266(M⁺), 107, 91, 45.



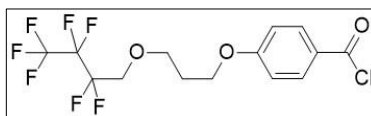
(S)-4-jodobenzoian 1-((5-(benzyloksy)pentyl)oksy)propan-2-ylu (40a): Chlorek 4-jodobenzoilu (27) (19,7 g; 0,07 mola) przygotowano zgodnie ze wcześniejszym opisem. Po oddestylowaniu nadmiaru chlorku oksalilu, do reakcji dodano 0,2 dm³ toluenu oraz katalityczną ilość DMF, następnie całość schłodzono do temperatury -30°C. W takich warunkach temperaturowych wkroplono pirydynę (16,5 g; 0,21 mola). Kolejno do reakcji kroplami dodano (39a) (20,0 g; 0,08 mola) i całość mieszano w RT przez 12 godzin. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną wylano na roztwór HCl (10%). Warstwę organiczną przemyto trzykrotnie wodą, następnie oddzielono od warstwy wodnej, osuszono nad MgSO₄ i rozpuszczalnik organiczny zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt rozpuszczono w heksanie i oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej z użyciem heksanu jako eluentu.

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98,5%. Wydajność 32,0 g (83%). MS (EI) m/z: 482(M⁺), 289, 231, 203.



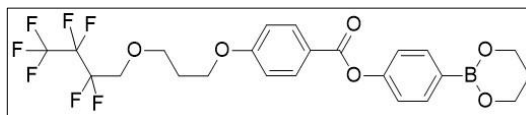
4-jodobenzoian (S)-1-((6-(benzyloksy)heksyl)oksy)propan-2-ylu (40b): Synteza analogiczna jak dla związku (40a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 8,34 g (83%). MS (EI) m/z: 496(M⁺), 307, 289, 249.



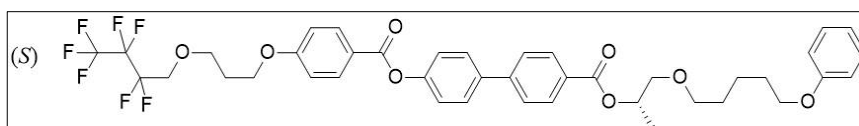
Chlorek 4-(3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoksy)propoksy)benzoilu (42): W kolbie reakcyjnej o pojemności 0,5 dm³ umieszczono kwas 4-(3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoksy)propoksy)benzoesowy (41) (14,7 g; 0,04 mola), chlorek oksalilu (5,9 g; 0,05 mola), kat. ilość DMF oraz 0,3 dm³ bezwodnego toluenu. Reakcję zabezpieczono rurką z bezwodnym chlorkiem wapnia. Całość mieszano w RT przez 24 godziny. Po zakończeniu

reakcji oddestylowano nadmiar chlorku oksalilu. Produktu nie wydzielano, całość wzięto do kolejnego etapu.



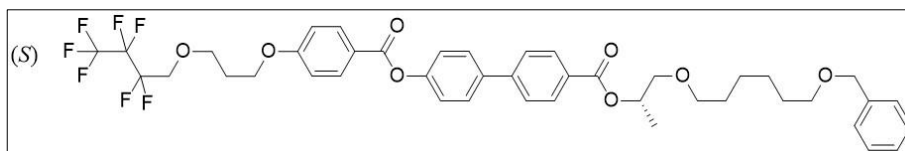
4-(3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoxy)propoxy)benzoic acid 4-(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)phenyl (43): W kolbie reakcyjnej (0,5 dm³) umieszczono (42) z poprzedniego etapu, (25) (7,5 g; 0,04 mola) oraz 0,2 dm³ toluenu, a następnie w temperaturze pokojowej wkroplono pirydynę (9,2 g; 0,12 mola) i mieszano w takich warunkach przez 12 godzin. Po zakończeniu reakcji całość wylano na wodę z kwasem HCl (10%). Warstwę organiczną trzykrotnie przemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej i osuszono nad MgSO₄. Następnie odsączono środek suszący i na wyparce rotacyjnej zatężono toluen. Surowy produkt przekrystalizowano z etanolu (0,3 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 14,7 g (70%). MS (EI) m/z: 538(M⁺), 361, 213, 121



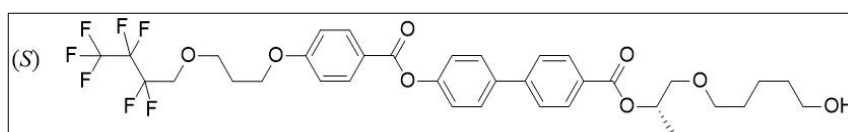
(S)-4'-((4-(3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoxy)propoxy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((5-benzylopentylo)oksy)propan-2-ylu (44a): Synteza według standardowego protokołu Suzuki-Miyaura. (43) (6,6 g; 0,012 mola), (40a) (6,0 g; 0,011 mola), K₂CO₃ (5,4 g; 0,04 mola), aceton/woda (0,15 dm³/0,05 dm³). Surowy produkt oczyszczono metodą szybkiej chromatografii kolumnowej (wypełnienie kolumny - żel krzemionkowy; DCM - eluent). Następnie rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej, a surowy produkt przekrystalizowano z etanolu (0,3 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >96%. Wydajność 8,1 g (90 %). MS (EI) m/z: 808(M⁺), 557, 361, 121.

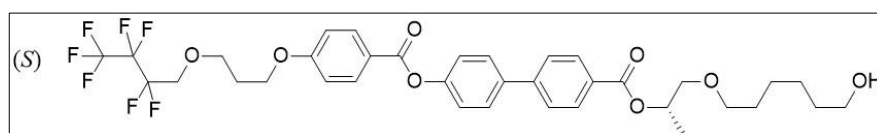


(S)-4'-((4-(3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoksy)propoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-(((6-benzylheksylo)oksy)propan-2-ylu (44b): Synteza analogiczna jak dla związku (44a).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 3,5 g (74 %). MS (EI) m/z: 822(M⁺), 557, 361, 213.

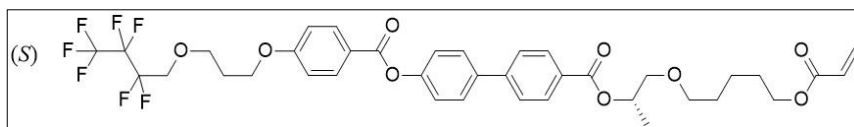


(S)-4'-((4-(3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoksy)propoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-(((5-hydroksypentylo)oksy)propan-2-ylu (45a): W kolbie okrągłodennej o pojemności 0,25 dm³ umieszczono (44a) (7,1 g; 0,008 mola) oraz 0,15 dm³ bezwodnego THF-u. Katalizator Pd/C dodano w atmosferze azotu. Następnie, stosując biuretę gazową, do reakcji wprowadzano wodór. Początkowo całość mieszano w RT i po godzinie mieszaninę ogrzano do 40°C. Po zakończeniu reakcji odsączono katalizator palladowy, następnie THF zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (DCM jako eluent) i przekrystalizowano z etanolu (0,15 dm³). Postęp reakcji chemicznej sprawdzano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 5,5 g (96 %). HPLC-MS (API-ESI): [M⁺+23]=741.



(S)-4'-((4-(3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoksy)propoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-(((6-hydroksyheksylo)oksy)propan-2-ylu (45b): Synteza analogiczna jak dla związku (45a).

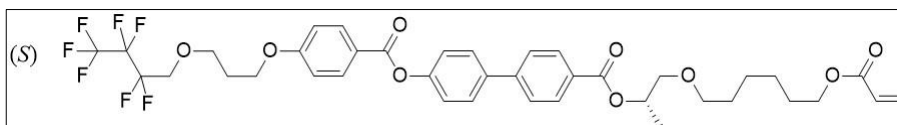
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 2,3 g (86 %). HPLC-MS (API-ESI): [M⁺+23]=755.



(S)-4'-((4-(3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoksy)propoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((5-(akryloiloksy)pentyl)oksy)propan-2-ylu (RM3_5):

W kolbie reakcyjnej (0,25 dm³) umieszczono (**45a**) (1,0 g; 0,001 mola), TEA (0,32 g; 0,003 mola), kat. ilość TEMPO i 0,1 dm³ bezwodnego THF-u. Reakcję prowadzono w atmosferze gazu obojętnego. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono do 0°C, a następnie wkroplono roztwór chlorku akryloilu (0,16 g; 0,002 mola) w bezwodnym THF-ie (0,02 dm³). Po zakończeniu reakcji mieszaninę przesączono przez ciekłą warstwę żelu krzemionkowego, a rozpuszczalnik zatężono. Następnie surowy produkt wyekstrahowano do DCM, warstwę organiczną przemyto trzykrotnie wodą, oddzielono od warstwy wodnej i osuszono nad MgSO₄. Środek suszący odsączono a rozpuszczalnik organiczny zatężono. Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego (DCM jako eluent) i przekrystalizowano z mieszaniny heksan/bezwodny etanol (0,20/0,02 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 0,5 g (50%). MS (EI) m/z: 772(M⁺), 558, 362, 121.

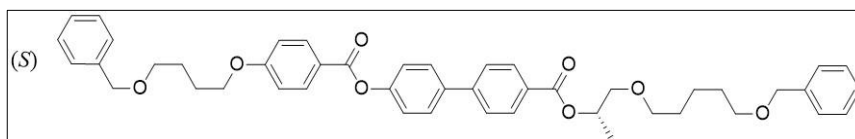


(S)-4'-((4-(3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoksy)propoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((6-(akryloiloksy)heksyl)oksy)propan-2-ylu (RM3_6):

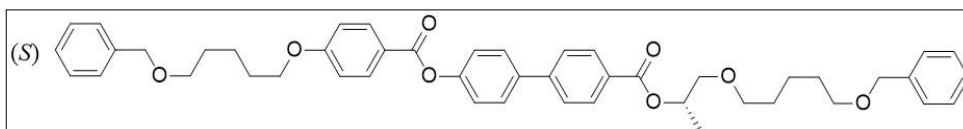
Synteza analogiczna jak dla związku (**RM3_5**).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 1,3 g (57 %). MS (EI) m/z: 786(M⁺), 557, 361, 213.

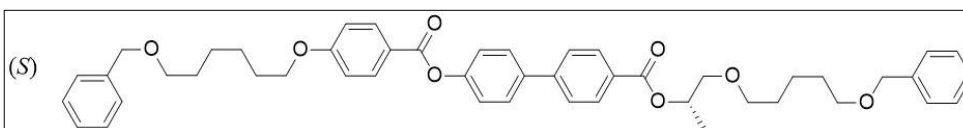
Synteza serii RM4



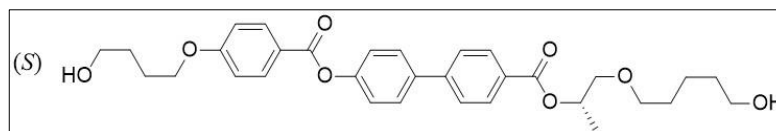
(S)-4'-((4-(4-(benzyloksy)butoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((5-(benzyloksy)pentyl)oksy)propan-2-ylu (46ca): Synteza według standardowego protokołu Suzuki-Miyaura. (26c) (3,60 g; 0,008 mola), (40a) (3,4 g; 0,007 mola), K₂CO₃ (3,40 g; 0,025 mola) oraz rozpuszczalniki aceton/woda (0,2 dm³/0,03 dm³). Po zakończeniu reakcji produkt wyekstrahowano z DCM, następnie surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego wykorzystując DCM jako eluent. Następnie rozpuszczalnik organiczny zatężono na wyparce rotacyjnej a surowy produkt przekrystalizowano z mieszaniny heptan/bezwodny etanol (0,2 dm³/0,1 dm³). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >92%. Wydajność 3,8 g (74%). MS (EI) m/z: 730(M⁺), 298, 121, 65.



(S)-4'-((4-((5-(benzyloksy)pentyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((5-(benzyloksy)pentyl)oksy)propan-2-ylu (46da): Synteza analogiczna jak dla związku (46ca). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >91%. Wydajność 4,33 g (84%). MS (EI) m/z: 744(M⁺), 517, 313, 97.

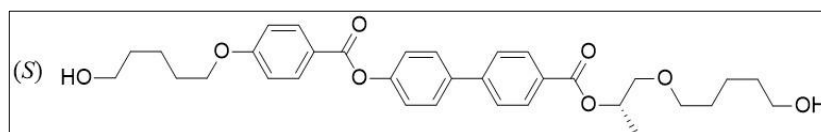


(S)-4'-((4-((6-(benzyloksy)heksyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((5-(benzyloksy)pentyl)oksy)propan-2-ylu (46ea): Synteza analogiczna jak dla związku (46ca). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95 %. Wydajność 5,1 g (60%). MS (EI) m/z: 759(M⁺), 521, 326, 107.

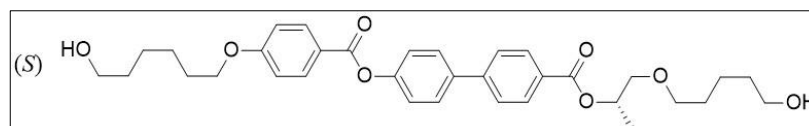


(S)-4'-((4-(4-hydroksybutoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((5-hydroksypentyl)oksy)propan-2-ylu (47ca): Substrat (46ca) (3,8 g; 0,005 mola) oraz 0,12 dm³ bezwodnego THF-u umieszczono w kolbie reakcyjnej o pojemności 0,25 dm³. Katalizator Pd/C dodano w atmosferze azotu. Następnie, stosując biuretę gazową, do reakcji wprowadzano wodór. Początkowo mieszaninę mieszano w RT i po godzinie ogrzano do 40°C. Po zakończeniu reakcji, odsączono katalizator palladowy, następnie THF zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (THF jako eluent) i przekrystalizowano z mieszaniny heptan/bezwodny etanol (0,1 dm³/0,04 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >96%. Wydajność 2,3 g (80 %). MS (EI) m/z: 564(M⁺), 357, 224, 91.

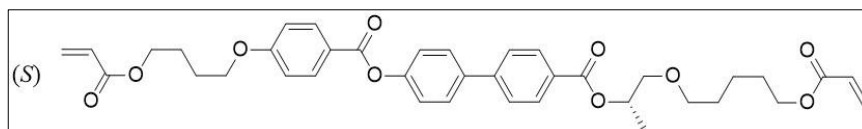


(S)-4'-((4-((5-hydroksypentyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((5-hydroksypentyl)oksy)propan-2-ylu (47da): Synteza analogiczna jak dla związku (47ca). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >89%. Wydajność 1,76 g (54 %). MS (EI) m/z: 564(M⁺), 358, 237, 65.



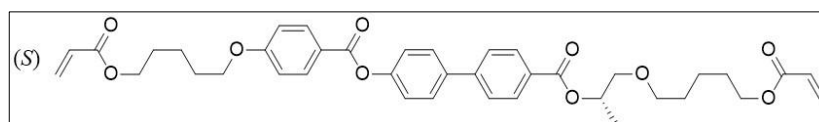
(S)-4'-((4-((6-hydroksyheksylo)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((5-hydroksypentyl)oksy)propan-2-ylu (47ea): Synteza analogiczna jak dla związku (47ca).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 3,1 g (80%). MS (EI) m/z: 578(M⁺), 357, 251, 55.



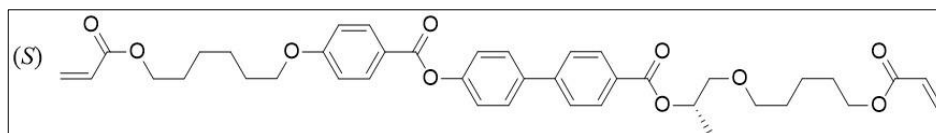
(S)-4'-((4-(4-(akryloiloksy)butoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((5-(akryloiloksy)pentyl)oksy)propan-2-ylu (RM4_4,5): Do kolby reakcyjnej o pojemności 0,5 dm³ dodano (**47ca**) (2,3 g; 0,004 mola), TEA (1,7 g; 0,01 mola), kat. ilość TEMPO oraz 0,25 dm³ bezwodnego THF-u. Reakcję przeprowadzono w atmosferze azotu. Początkowo mieszaninę reakcyjną schłodzono do 0°C i w takich warunkach wkroplono chlorek akryloilu (1,0 g; 0,01 mola) w 0,04 dm³ bezwodnego THF-u. Po zakończeniu reakcji mieszaninę przesączono przez cienką warstwę żelu krzemionkowego, a rozpuszczalnik zatężono. Następnie surowy produkt wyekstrahowano z DCM, warstwę organiczną przemyto trzykrotnie wodą, oddzielono i osuszono nad MgSO₄. Środek suszący odsączono a rozpuszczalnik organiczny zatężono na wyparce rotacyjnej. Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego (DCM jako eluent) i przekrystalizowano z bezwodnego etanolu (0,07 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >93%. Wydajność 1,7 g (65%). MS (EI) m/z: 658(M⁺), 443, 247, 107.



(S)-4'-((4-((5-(akryloiloksy)pentyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((5-(akryloiloksy)pentyl)oksy)propan-2-ylu (RM4_5,5): Synteza analogiczna jak dla związku (**RM4_4,5**).

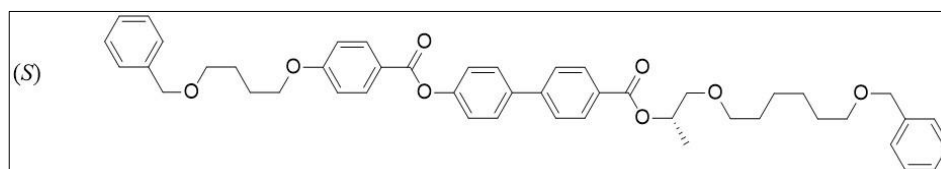
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >93%. Wydajność 1,1 g (65%). MS (EI) m/z: 672(M⁺), 457, 261, 121.



(S)-4'-((4-((6-(akryloiloxy)heksylo)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((5-(akryloiloxy)pentyl)oksy)propan-2-ylu (RM4_6,5): Synteza analogiczna jak dla związku (RM4_4,5).

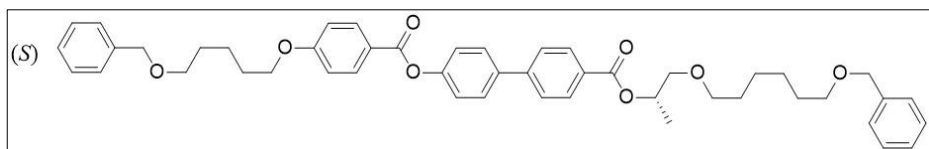
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 3,1 g (83 %). MS (EI) m/z: 687(M⁺), 472, 276, 65.

Synteza serii RM5



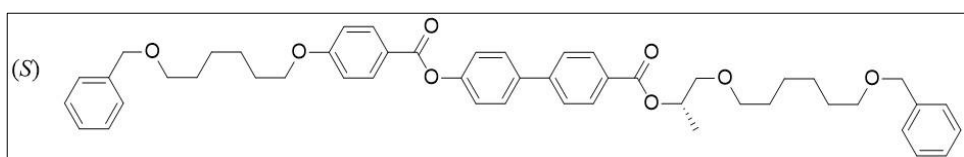
(S)-4'-((4-(4-(benzyloksy)butoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((6-(benzyloksy)heksylo)oksy)propan-2-ylu (46cb): Synteza według standardowego protokołu Suzuki-Miyaura. (26c) (2,53 g; 0,006 mola), (40b) (2,50 g; 0,005 mola), K₂CO₃ (2,42 g; 0,017 mola) oraz rozpuszczalniki aceton/woda (0,2 dm³/0,03 dm³). Po zakończeniu reakcji produkt wyekstrahowano do DCM, a następnie oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego wykorzystując DCM jako eluent. Następnie rozpuszczalnik organiczny odparowano na wyparce rotacyjnej a surowy produkt przekrystalizowano z mieszaniny etanol/aceton (0,12 dm³/0,02 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >91%. Wydajność 2,7 g (73%). MS (EI) m/z: 744(M⁺), 494, 121, 65.

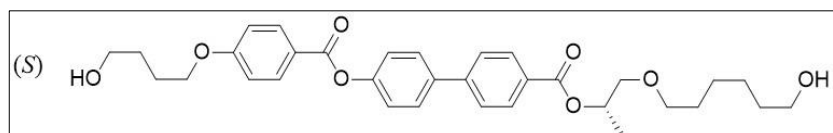


(S)-4'-((4-((5-(benzyloksy)pentyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((6-(benzyloksy)heksyl)oksy)propan-2-ylu (46db): Synteza analogiczna jak dla związku (46cb).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 2,93 g (77%). MS (EI) m/z: 758(M⁺), 578, 297, 196.

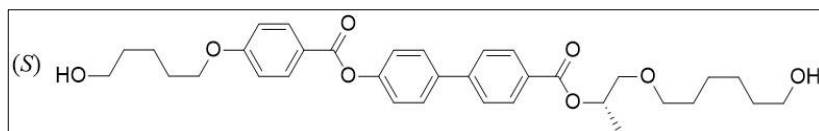


(S)-4'-((4-((6-(benzyloksy)heksyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((6-(benzyloksy)heksyl)oksy)propan-2-ylu (46eb): Synteza analogiczna jak dla związku (46cb). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 3,75 g (55%). MS (EI) m/z: 772(M⁺), 311, 207, 107.

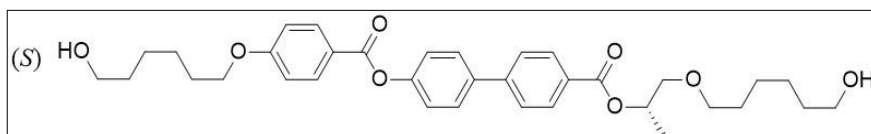


(S)-4'-((4-(4-hydroksybutoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((6-hydroksyheksyl)oksy)propan-2-ylu (47cb): Do kolby reakcyjnej (0,5 dm³) dodano (46cb) (2,4 g; 0,003 mola) oraz 0,2 dm³ bezwodnego THF-u. Katalizator Pd/C dodano w atmosferze azotu. Następnie, stosując biuretę gazową, do reakcji wprowadzano wodór. Początkowo mieszaninę mieszano w RT i po godzinie ogrzano do 40°C. Po zakończeniu reakcji odsączono katalizator palladowy, następnie THF zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (THF jako eluent) i przekrystalizowano z etanolu (0,2 dm³).

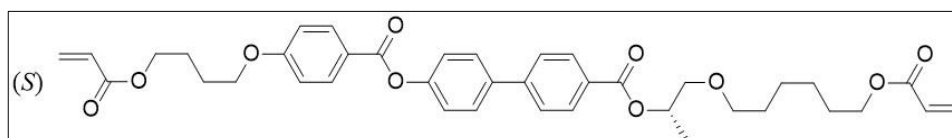
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 1,34 g (75 %). MS (EI) m/z: 564(M⁺), 491, 371, 226.



(S)-4'-((4-((5-hydroksypentyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((6-hydroksyheksylo)oksy)propan-2-ylu (47db): Synteza analogiczna jak dla związku (47cb). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 1,20 g (57 %). MS (EI) m/z: 578(M⁺), 370, 207, 91.



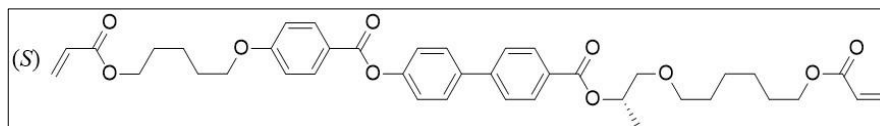
(S)-4'-((4-((6-hydroksyheksylo)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((6-hydroksyheksylo)oksy)propan-2-ylu (47eb): Synteza analogiczna jak dla związku (47cb). Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 2,36 g (83 %). MS (EI) m/z: 592(M⁺), 418, 222, 65.



(S)-4'-((4-(4-(akryloiloksy)butoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((6-(akryloiloksy)heksylo)oksy)propan-2-ylu (RM5_4,6): Substraty (47cb) (1,3 g; 0,002 mola), TEA (1,0 g; 0,01 mola), kat. ilość TEMPO oraz 0,25 dm³ bezwodnego THF-u umieszczono w kolbie reakcyjnej o pojemności 0,5 dm³. Reakcję prowadzono w atmosferze azotu. Początkowo mieszaninę reakcyjną ochłodzono do 0°C, a następnie wkroplono roztwór chlorku akryloilu (0,6 g; 0,006 mola) w bezwodnym THF-ie (0,04 dm³). Po zakończeniu reakcji mieszaninę przesączono przez ciekłą warstwę żelu krzemionkowego, a rozpuszczalnik zatężono. Następnie surowy produkt wyekstrahowano do DCM, warstwę organiczną przemyto trzykrotnie wodą, oddzielono i osuszono nad MgSO₄. Środek suszący odsączono a rozpuszczalnik zatężono. Produkt oczyszczono metodą

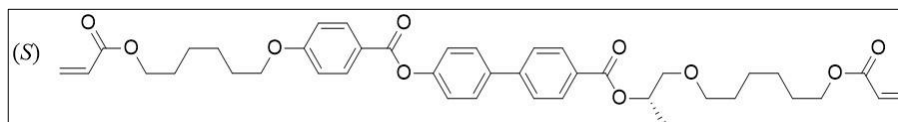
chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego (DCM jako eluent) i przekrystalizowano z etanolu (0,07 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC) >98%. Wydajność 1,04 g (65%). MS (EI) m/z: 672(M⁺), 444, 248, 107.



(S)-4'-((4-((5-(akryloiloksy)pentyl)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((6-(akryloiloksy)heksylo)oksy)propan-2-ylu (RM5_5,6): Synteza analogiczna jak dla związku (RM5_4,6).

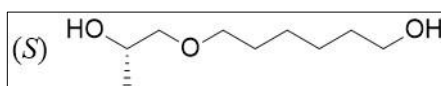
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 0,89 g (64%). MS (EI) m/z: 686(M⁺), 458, 261, 121.



(S)-4'-((4-((6-(akryloiloksy)heksylo)oksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan 1-((6-(akryloiloksy)heksylo)oksy)propan-2-ylu (RM5_6,6): Synteza analogiczna jak dla związku (RM5_4,6).

Czystość chemiczna (HPLC) >98%. Wydajność 1,90 g (68%). MS (EI) m/z: 700(M⁺), 471, 275, 197.

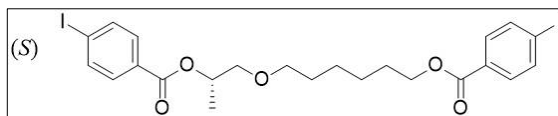
Synteza DIMER 1



(S)-6-(2-hydroksypropoksy)heksan-1-ol (48): Do kolby reakcyjnej (0,5 dm³) dodano (39b) (15,0 g; 0,056 mola) oraz 0,2 dm³ bezwodnego THF-u. Katalizator Pd/C dodano w atmosferze azotu. Następnie, stosując biuretę gazową, do reakcji wprowadzano wodór. Początkowo całość mieszano w RT i po godzinie ogrzano do 40°C. Po zakończeniu reakcji odsączono katalizator palladowy, następnie THF zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy

produkt oczyszczono poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, t.w. = 130°C (0,4 mmHg).

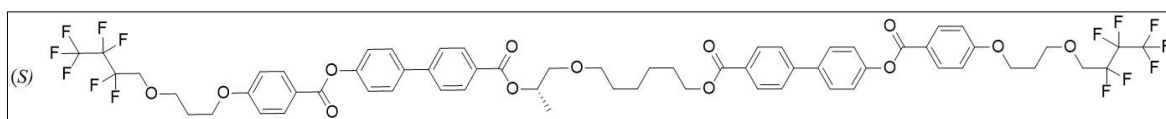
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 8,0 g (82 %). MS (EI) m/z: 176(M⁺), 107, 91, 55.



(S)-4-jodobenzoian 1-((6-((4-jodobenzoilo)oksy)heksylo)oksy)propan-2-ylu (49):

W kolbie reakcyjnej (0,5 dm³) umieszczono (27) (18,8 g; 0,07 mola), (48) (5,0 g; 0,03 mola) oraz toluen 0,3 dm³. Następnie w temperaturze pokojowej wkroplono pirydynę (16,7 g; 0,2 mola) i mieszano w takich warunkach przez 12 godzin. Po zakończeniu reakcji całość wylano na wodę z kwasem HCl (10%). Warstwę organiczną trzykrotnie przemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej i osuszono nad MgSO₄. Następnie odsączono środek suszący a toluen zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt (oleista ciecz) bez oczyszczania wzięto do kolejnego etapu.

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >91%. Wydajność 3,0 g (17%). MS (EI) m/z: 637(M⁺), 388, 231, 104.



(S)-4'-((4-(3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoksy)propoksy)benzoil)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan

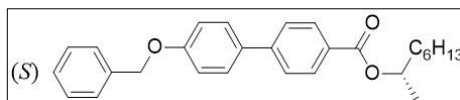
1-((6-((4'-((4-(3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoksy)propoksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-

karbonylo)oksy)heksylo)oksy)propan-2-ylu (DIMER 1): Synteza według standardowego protokołu Suzuki-Miyaura. (49) (0,60 g; 0,9 mmol), (43) (1,0 g; 1,8 mmol), K₂CO₃ (1,0 g; 7,2 mmol) oraz rozpuszczalniki aceton/woda (0,09 dm³/0,03 dm³). Po zakończeniu reakcji produkt wyekstrahowano do DCM i oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego wykorzystując DCM jako eluent. Następnie

rozpuszczalnik organiczny zatężono na wyparce rotacyjnej a surowy produkt przekryształizowano z mieszaniny etanol/aceton (0,1 dm³/0,1 dm³).

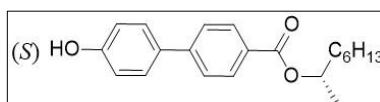
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >96%. Wydajność 0,70 g (58%). HPLC-MS (API-ESI): [M⁺+23]=1311,37.

Synteza DIMER 2



(S)-4'-(benzyloksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (50): W pierwszym etapie zgodnie ze wcześniej przedstawionym opisem otrzymano chlorek 4'-(benzyloksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karbonylu (**2**). Następnie do kolby reakcyjnej o pojemności 1,0 dm³ umieszczono (**2**) (50,0 g; 0,15 mola), (S) oktan-2-ol (**4**) (18,2 g; 0,14 mola) oraz 0,6 dm³ bezwodnego toluenu. Reakcję zabezpieczono rurką z bezwodnym chlorkiem wapnia. Następnie w RT wkroplono pirydynę (27,6 g; 0,35 mola) i całość mieszano w takich warunkach przez 6 godzin. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną ogrzano do 60°C i mieszano przez kolejne 6 godzin. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylano na roztwór kwasu HCl (10%). Warstwy rozdzielono, kolejno warstwę organiczną trzykrotnie przemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej i osuszono nad MgSO₄. Następnie odsączono środek suszący, a toluen zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono poprzez krystalizację w acetonie (0,5 dm³).

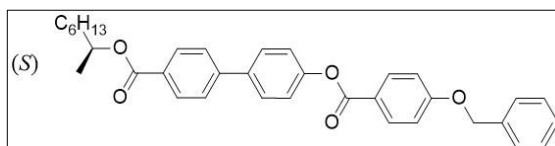
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 50,6 g (87%). MS (EI) m/z: 416(M⁺), 326, 121, 91.



(S)-4'-hydroksy-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (51): Do kolby reakcyjnej (0,5 dm³) dodano (**50**) (50,6 g; 0,12 mola) oraz 0,4 dm³ bezwodnego THF-u. Katalizator Pd/C dodano w atmosferze azotu. Następnie, stosując biuretę gazową, do reakcji wprowadzano wodór. Początkowo całość mieszano w RT i po godzinie ogrzano do 40°C i w takich warunkach prowadzono reakcję przez kolejne 2 godziny. Po zakończeniu reakcji odsączono katalizator palladowy, następnie THF zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy

produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (THF jako eluent), a następnie przekrystalizowano z etanolu (0,5 dm³).

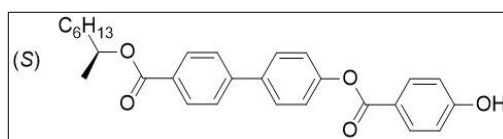
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 31,7 g (81 %). MS (EI) m/z: 326(M⁺), 169, 91, 65.



(S)-4'-((4-(benzyloksy)benzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (52):

W kolbie reakcyjnej o pojemności 0,5 dm³ umieszczono kwas 4-(benzyloksy)benzoesowy (**3**) (5,0 g; 0,02 mola), chlorek oksalilu (3,8 g; 0,03 mola), kat. ilość DMF oraz 0,2 dm³ bezwodnego toluenu. Reakcję zabezpieczono rurką z bezwodnym chlorkiem wapnia. Całość mieszano w RT przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji oddestylowano nadmiar chlorku oksalilu. Produktu nie wydzielano, całość wzięto do kolejnego etapu. W drugim etapie do kolby reakcyjnej dodano (**51**) (6,5 g; 0,02 mola) oraz 0,3 dm³ bezwodnego toluenu, a następnie w temperaturze pokojowej wkroplono pirydynę (4,0 g; 0,05 mola) i mieszano w takich warunkach przez 12 godzin. Po zakończeniu reakcji całość wylano na roztwór kwasu HCl (10%). Warstwę organiczną trzykrotnie przemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej i osuszono nad MgSO₄. Następnie odsączono środek suszący i na wyparce rotacyjnej zatężono toluen. Surowy produkt przekrystalizowano z etanolu (0,5 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >97%. Wydajność 7,5 g (70%). HPLC-MS (API-ESI): [M⁺+23]=559.

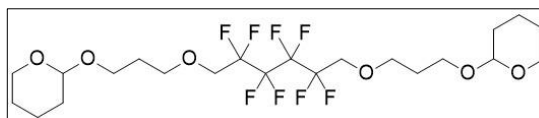


(S)-4'-((4-hydroksybenzoilo)oksy)-[1,1'-bifenylo]-4-karboksylan oktan-2-ylu (53):

W kolbie reakcyjnej (0,25 dm³) dodano (**52**) (7,5 g; 0,01 mola) oraz 0,15 dm³ bezwodnego THF-u. Katalizator Pd/C dodano w atmosferze azotu. Następnie, stosując biuretę gazową, do reakcji wprowadzano wodór. Początkowo całość mieszano w RT i po godzinie ogrzano do 40°C i w takich warunkach prowadzono reakcję przez kolejne 3 godziny. Po zakończeniu wodorolizy odsączono katalizator palladowy, następnie THF zatężono na wyparce

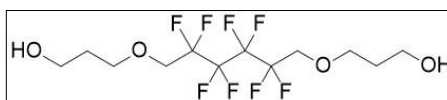
rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (THF jako eluent), a następnie przekrystalizowano z etanolu (0,3 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 5,3 g (85 %). HPLC-MS (API-ESI): [M⁺+23]=469.



2,2'-((((2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoroheksano-1,6-dylo)bis(oksy))bis(propan-3,1-diyl))bis(oksy))bis(tetrahydro-2H-piran) (56): W kolbie reakcyjnej o pojemności 0,25 dm³ umieszczono 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoroheksano-1,6-diol (54) (1,0 g; 0,004 mola), NaH (0,5 g; 0,012 mola) oraz 0,02 dm³ bezwodnego THF-u. Reakcję zabezpieczono rurką z chlorkiem wapnia i mieszano przez 30 minut otrzymując alkohol (55). Następnie do reakcji dodano 0,05 dm³ DMF-u i wkroplono 2-(3-bromopropoksy)tetrahydro-2H-piran (1,9 g; 0,008 mola) w 0,02 dm³ DMF-u. Całość mieszano przez 48 godzin do całkowitego przereagowania substratów. Po zakończeniu reakcji całość wylano na wodę i wyekstrahowano do heksanu. Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego (heksan jako eluent) i surowy wzięto do kolejnego etapu.

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >91%. Wydajność (założono 100%) 2,2 g. MS (EI) m/z: 545(M⁺), 401, 85, 41.

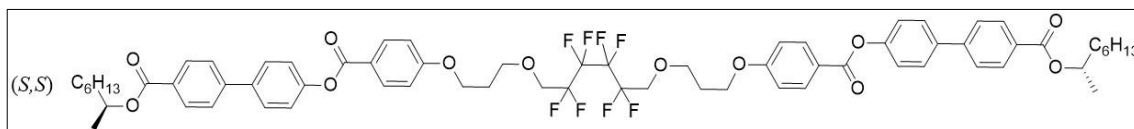


3,3'-((2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoroheksano-1,6-dylo)bis(oksy))bis(propan-1-ol) (57):

Do kolby reakcyjnej o pojemności 0,25 dm³ dodano uzyskany w poprzednim etapie (56) (2,2 g; 0,004 mola), kwas p-toluenosulfonowy (0,14 g; 0,8 mmol) oraz metanol 0,1 dm³. Całość mieszano w RT przez 12 godzin. Po całkowitym odbezpieczeniu grupy hydroksylowej, mieszaninę reakcyjną wylano na wodę i wyekstrahowano do DCM.

Warstwę organiczną trzykrotnie przemyto wodą, następnie oddzielono od warstwy wodnej, osuszono nad MgSO_4 i rozpuszczalnik zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt wzięto do kolejnego etapu.

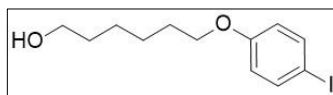
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 0,8 g (53%). MS (EI) m/z : 379(M^+), 303, 222, 59.



4',4'''-(((4,4'-(((2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoroheksan-1,6-diyl)bis(oksy))bis(propan-3,1-diyl))bis(oksy))bis(benzoilo))bis(oksy))bis([1,1'-bifenylo]-4-karboksylan)) di((S)-oktan-2-ylu) (DIMER 2): Do kolby reakcyjnej o pojemności 0,25 dm³ dodano (**53**) (1,5 g, 0,003 mola), (**57**) (0,8 g, 0,002 mola) oraz PPh_3 (1,3 g, 0,005 mola) i DIAD (1,0 g, 0,005 mola) oraz 0,15 dm³ bezwodnego THF-u. Całość mieszano w RT przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji odparowano THF, a następnie zrobiono ekstrakcję z DCM. Warstwę organiczną trzykrotnie przemyto wodą, oddzielono od warstwy wodnej, kolejno osuszono nad MgSO_4 i zatężono na wyparce próżniowej. Surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego (DCM jako eluent) i przekrystalizowano z etanolu (0,2 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 1,3 g (52%). HPLC-MS (API-ESI): $[\text{M}^+ + 23] = 1257,49$.

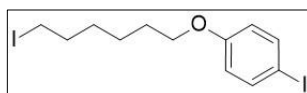
Synteza DIMER 3



6-(4-jodofenoksy)heksan-1-ol (58): W kolbie reakcyjnej o pojemności 0,5 dm³ umieszczono 4-jodofenol (**14**) (13,8 g; 0,06 mola); K_2CO_3 (17,3 g; 0,13 mola), 6-bromoheksan-1-ol (12,4 g; 0,69 mola) oraz 0,3 dm³ 2-butanon (MEK). Mieszaninę reakcyjną ogrzano do wrzenia i w takich warunkach prowadzono reakcję przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji całość wylano roztwór kwasu HCl (10%) i wyekstrahowano. Warstwę organiczną oddzielono od warstwy wodnej, następnie MEK zatężono na wyparce rotacyjnej. Pozostałość rozpuszczono w toluenie i warstwę organiczną trzykrotnie przemyto

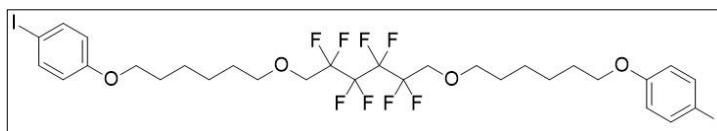
wodą, oddzielono od warstwy wodnej, następnie osuszono nad MgSO_4 i toluen zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt przekrystalizowano z mieszaniny heksan/bezwodny etanol ($0,15 \text{ dm}^3/0,01 \text{ dm}^3$).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 8,7 g (43,5%). MS (EI) m/z: 320(M^+), 220, 93, 55.



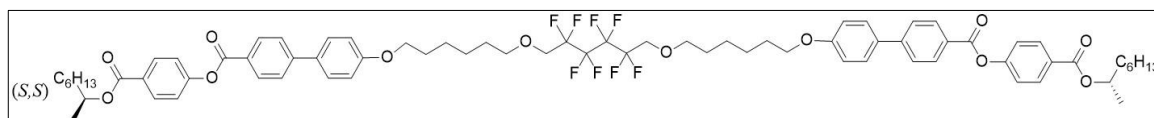
1-jodo-4-((6-jodoheksylo)oksy)benzen (60): Związek (58) (8,7 g; 0,03 mola), TEA (4,0 g; 0,04 mola) oraz $0,15 \text{ dm}^3$ bezwodnego THF-u umieszczono w kolbie reakcyjnej o pojemności $0,5 \text{ dm}^3$. Całość schłodzone do 0°C i w takich warunkach wkroplono chlorek metanosulfonylu (3,4 g; 0,03 mola). W takich warunkach mieszano przez 30 min, następnie całość ogrzano do temperatury pokojowej i mieszano przez kolejne 4 godziny. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylano na wodę i produkt wyekstrahowano do toluenu. Otrzymany metanosulfonian 6-(4-jodofenoksy)heksylu (59) wzięto do kolejnego etapu. W kolbie reakcyjnej ($0,5 \text{ dm}^3$) umieszczono (59), KI (9,0 g; 0,06 mola) oraz $0,2 \text{ dm}^3$ acetonu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do wrzenia i mieszano w takich warunkach do zakończenia reakcji (12 godzin). Następnie zatężono THF, a pozostałość wylano na wodę i przeprowadzono ekstrakcję do heksanu. Warstwę organiczną przemyto roztworem Na_2SO_3 , następnie trzykrotnie wodą. W kolejnych etapach warstwę organiczną oddzielono od wody, osuszono nad MgSO_4 , następnie odsączono środek suszący, a heksan zatężono na wyparce rotacyjnej. Następnie surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego (heksan jako eluent). Heksan odparowano na wyparce rotacyjnej a surowy produkt wzięto do kolejnego etapu.

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 9,6 g (83%). MS (EI) m/z: 430(M^+), 220, 155, 55.



4,4'-((((2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoroheksano-1,6-diylo)bis(oksy))bis(heksan-6,1-diylo))bis(oksy))bis(jodobenzen) (61): W pierwszym etapie przygotowano alkohol (55). Do kolby reakcyjnej (0,25 dm³) dodano 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoroheksano-1,6-diol (0,8 g; 2,9 mmol), NaH (0,5 g; 0,02 mola) oraz 0,02 dm³ bezwodnego THF-u. Reakcję zabezpieczono rurką z chlorkiem wapnia. Całość mieszano przez 30 min do całkowitego rozpuszczenia się substratów. Następnie do reakcji dodano (60) (3,2 g; 7,3 mmol) oraz kat. ilość DMF, początkowo całość mieszano w RT przez 3 godziny, następnie we wrzeniu przez 12 godzin. Po zakończeniu reakcji całość wylano na wodę z kwasem HCl (10%) i ekstrahowano do toluenem. Warstwę organiczną dwukrotnie przemyto wodą, następnie oddzielono od warstwy wodnej, osuszono nad MgSO₄ i rozpuszczalnik zatężono na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (kolumna z wypełnieniem z żelu krzemionkowego, heksan jako eluent). Następnie produkt przekrystalizowano w heksanie (0,15 dm³).

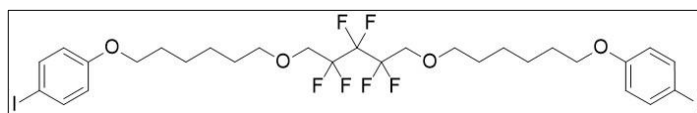
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >98%. Wydajność 0,8 g (31%). MS (EI) m/z: 866(M⁺), 220, 186, 83.



4,4'''-((((2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoroheksano-1,6-diylo)bis(oksy))bis(heksan-6,1-diylo))bis(oksy))bis([1,1'-bifenylo]-4-karboksylan) bis(4-(((S)-oktan-2-ylo)oksy)karbonylo)fenylu (DIMER 3): Synteza według standardowego protokołu Suzuki-Miyaura. (61) (0,8 g; 0,9 mmol), (13) (0,9 g; 0,002 mola), K₂CO₃ (1,5 g; 4,6 mmol) oraz rozpuszczalniki DME/woda (0,1 dm³/0,01 dm³). Po zakończeniu reakcji przeprowadzono ekstrakcję do DCM, a otrzymany produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego wykorzystując DCM jako eluent. Następnie rozpuszczalnik zatężono na wyparce rotacyjnej a surowy produkt przekrystalizowano z etanolu (0,1 dm³).

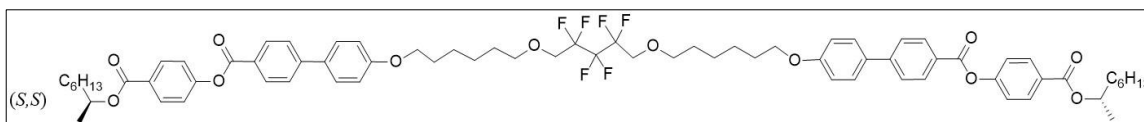
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >90%. Wydajność 0,70 g (58%). HPLC-MS (API-ESI): [M⁺+23]=1340,59.

Synteza DIMER 4



4,4'-((((2,2,3,3,4,4-heksafluoropentano-1,5-diylo)bis(oksy))bis(heksan-6,1-diyl))bis(oksy)) bis(jodobenzen) (64): Reakcja przeprowadzona w sposób analogiczny jak dla (61).

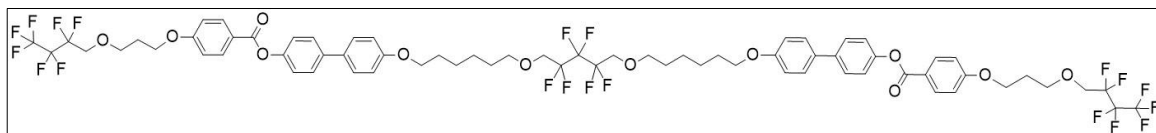
Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >99%. Wydajność 0,5 g (21%). MS (EI) m/z: 816(M⁺), 219, 83, 55.



4,4'''-((((2,2,3,3,4,4-heksafluoropentano-1,5-diylo)bis(oksy))bis(heksan-6,1-diyl))bis(oksy))bis([1,1'-bifenylo]-4-karboksylan) bis(4-(((S)-oktan-2-ylo)oksy)karbonylo)fenylu (DIMER 4): Synteza według standardowego protokołu Suzuki-Miyaura. (64) (0,3 g; 0,4 mmol), (13) (0,4 g; 0,8 mmol), K₂CO₃ (0,5 g; 3,6 mmol) oraz rozpuszczalniki aceton/woda (0,05 dm³/0,01 dm³). Po zakończeniu reakcji produkt wyekstrahowano do DCM i oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego wykorzystując DCM jako eluent, rozpuszczalnik zatężono na wyparce rotacyjnej a surowy produkt przekrystalizowano z mieszaniny etanol/aceton (0,15 dm³/0,03 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >91%.Wydajność 0,2 g (34%). HPLC-MS (API-ESI): [M⁺+23]=1291,59.

Synteza DIMER 5



(((2,2,3,3,4,4-heksafluoropentano-1,5-diylo)bis(oksy))bis(heksan-6,1-diyl))bis(oksy))bis([1,1'-bifenylo]-4',4'-diyl)bis(4-(3-(2,2,3,3,4,4-heptafluorobutoksy)propoksy)benzoesan) (DIMER 5): Synteza według standardowego

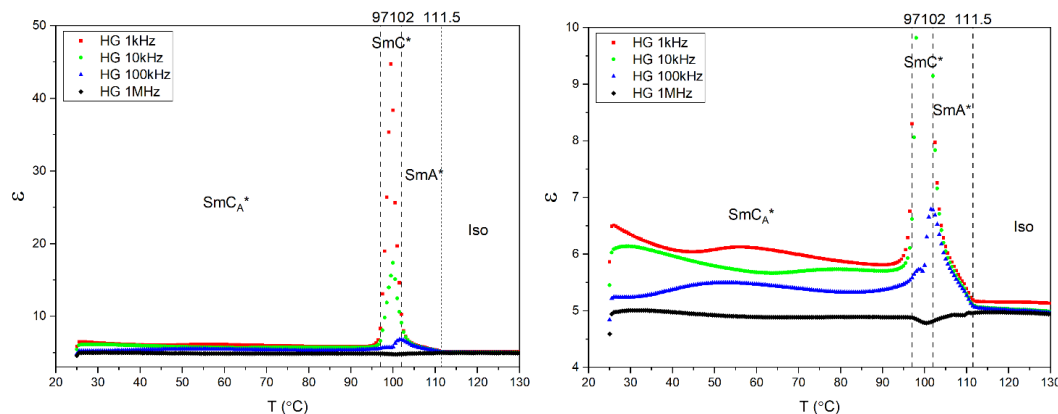
protokołu Suzuki-Miyaura. (64) (0,5 g; 0,6 mmol), (43) (0,7 g; 1,3 mmol), K_2CO_3 (0,5 g; 3,6 mmol) oraz rozpuszczalniki aceton/woda (0,05 dm³/0,01 dm³). Po zakończeniu reakcji produkt wyekstrahowano do DCM i oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wypełnieniem z żelu krzemionkowego wykorzystując DCM jako eluent. Następnie rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej a surowy produkt przekrystalizowano z acetonu (0,05 dm³).

Czystość chemiczna (HPLC-PDA) >95%. Wydajność 0,3 g (33%). HPLC-MS (API-ESI): $[M^{+}+23]=1491,42$.

B. POMIARY DIELEKTRYCZNE

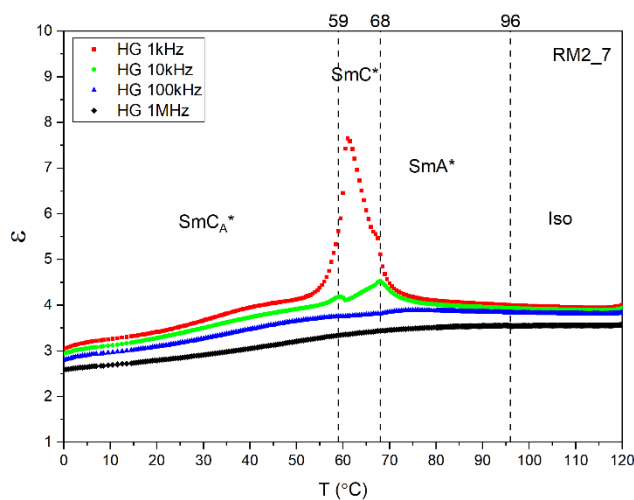
Reaktywne mezogeny

- RM1_7



Rysunek 1. Przenikalność elektryczna dla wybranych częstotliwości pola pomiarowego w funkcji temperatury T dla reaktywnego mezogenu RM1_7. Liniami pionowymi zostały zaznaczone temperatury przejść fazowych. Rysunek drugi przedstawia powiększony wykres zależności $\varepsilon(T)$ w celu dokładniejszego przedstawienia przejść fazowych.

- RM2_7



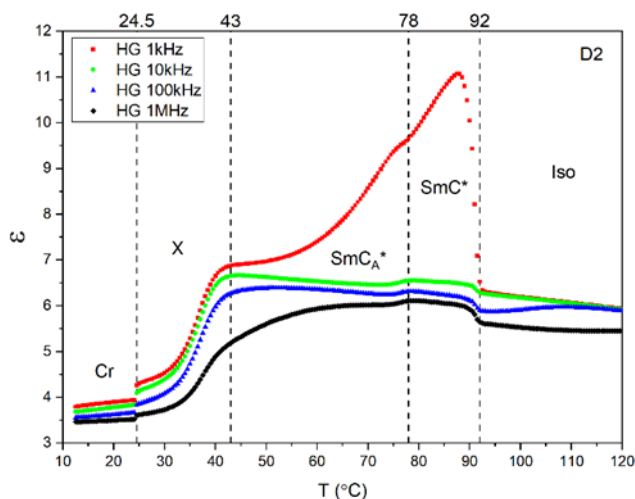
Rysunek 2. Przenikalność elektryczna dla wybranych częstotliwości pola pomiarowego w funkcji temperatury T dla reaktywnego mezogenu RM2_7. Liniami pionowymi zostały zaznaczone temperatury przejść fazowych.

Dimery ciekłokrystaliczne

- DIMER 1

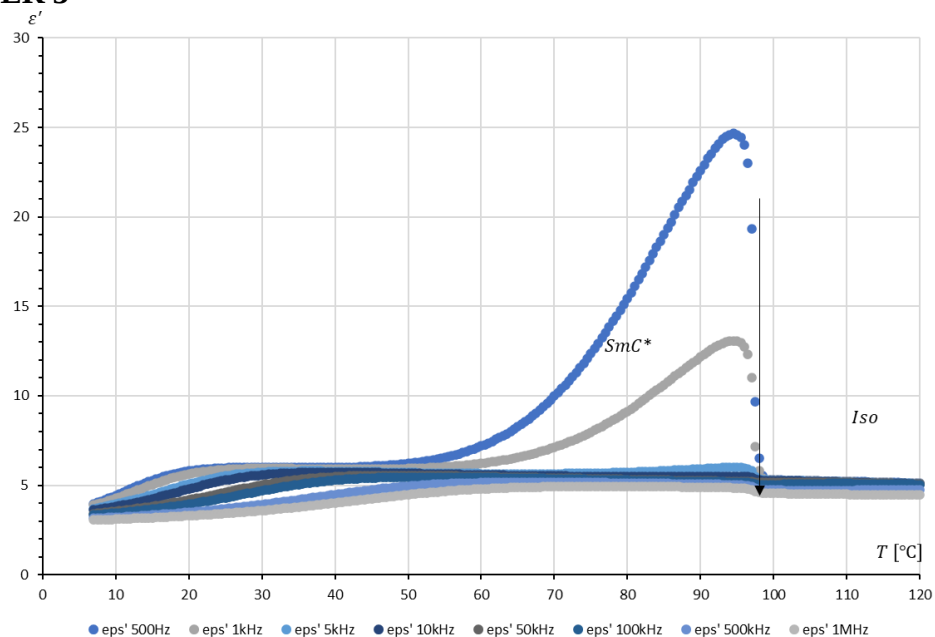
Ze względu na wysoką temperaturę izotropizacji nie udało się przeprowadzić pomiarów dielektrycznych. Związek podgrzano do temperatury (213°C), natomiast w temperaturze 210°C zaczyna topić się cyna znajdująca się przy kablach połączeniowych w elektrodach. Problemem było również wysokie przewodnictwo jonowe, a także słabe uporządkowanie materiału w komórce pomiarowej. Podczas pomiaru zaobserwowano duże odchylenia temperatur przejść fazowych w porównaniu z temperaturami zaobserwowanymi na DSC oraz POM. Były one spowodowane w tym przypadku zbyt wysoką temperaturą przeprowadzonego pomiaru. W przypadku DIMER 1 kolejność występowania faz ciekłokrystalicznych zidentyfikowano poprzez obserwację tekstur na mikroskopie polaryzacyjnym oraz DSC.

- DIMER 2



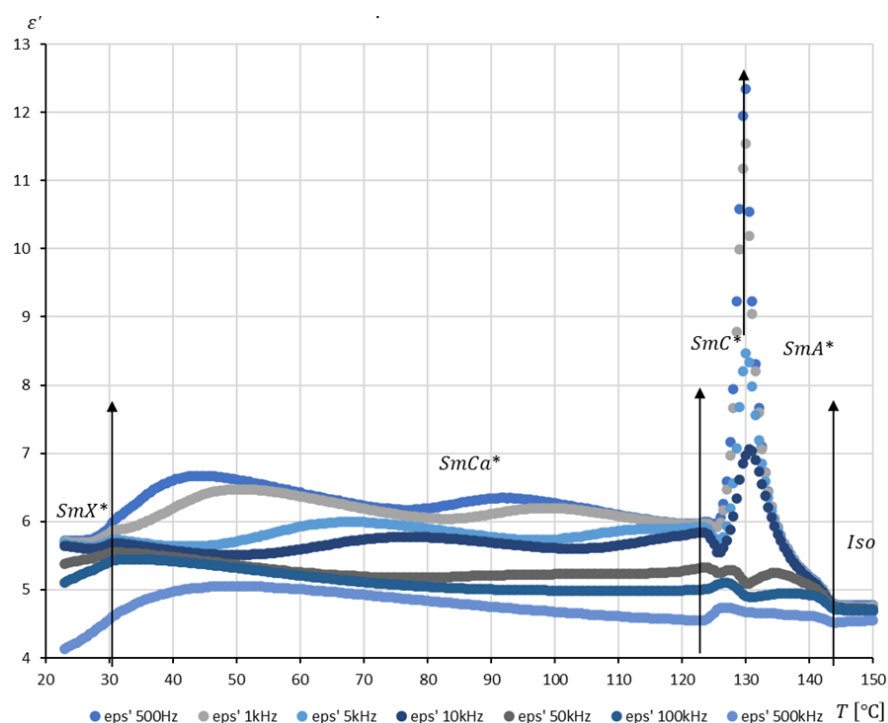
Rysunek 3. Przenikalność elektryczna dla wybranych częstotliwości pola pomiarowego w funkcji temperatury T dla dimeru ciekłokrystalicznego DIMER 2. Liniami pionowymi zostały zaznaczone temperatury przejść fazowych.

- DIMER 3



Rysunek4. Przenikalność elektryczna dla wybranych częstotliwości pola pomiarowego w funkcji temperatury T dla dimeru ciekłokrystalicznego DIMER 3.

- DIMER 4



Rysunek 5. Przenikalność elektryczna dla wybranych częstotliwości pola pomiarowego w funkcji temperatury T dla dimeru ciekłokrystalicznego DIMER 4.

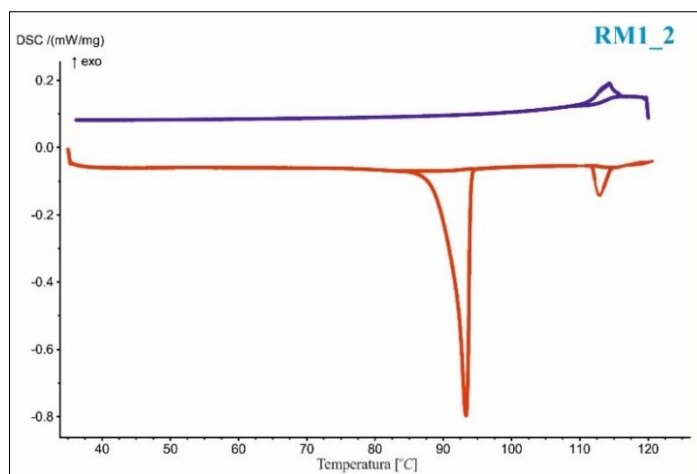
C. KRZYWE DSC I TEKSTURY OTRZYMANYCH ZWIĄZKÓW

Kolejność występowania faz, temperatury przemian fazowych oraz entalpie, badanych reaktywnych mezogenów oraz dimerów ciekłokrystalicznych, znajdują się w tabelach:

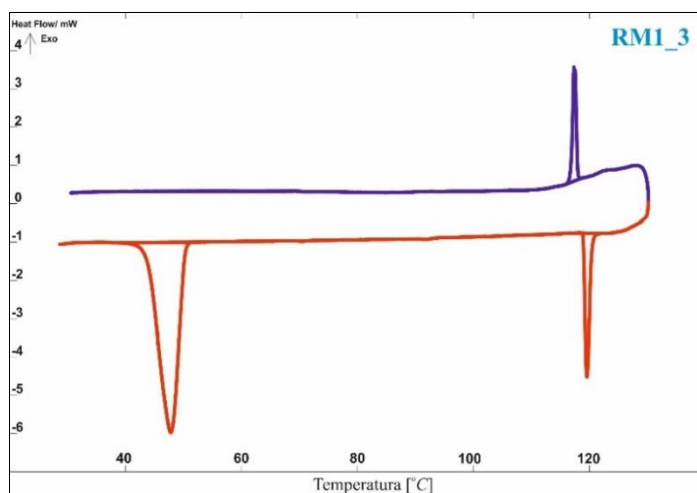
SERIA	Nr Tabeli	Strona
RM1, RM2, RM3	4	86-87
RM4, RM5	5	91
DIMERY 1, 2, 3, 4	6	93
DIMER 5	7	97

Seria RM1

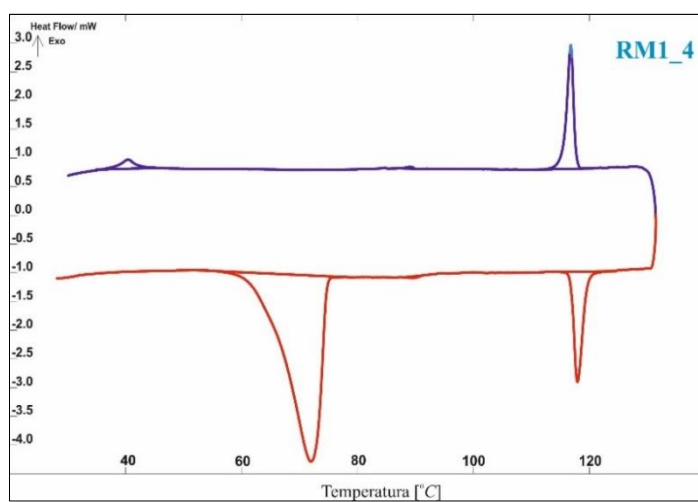
- RM1_2



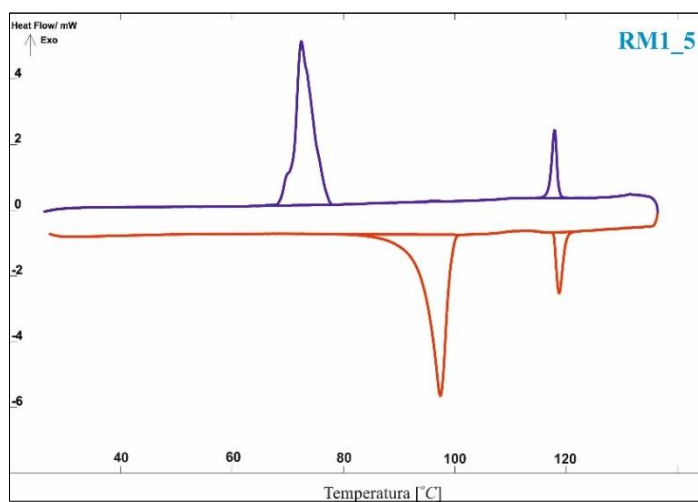
- RM1_3



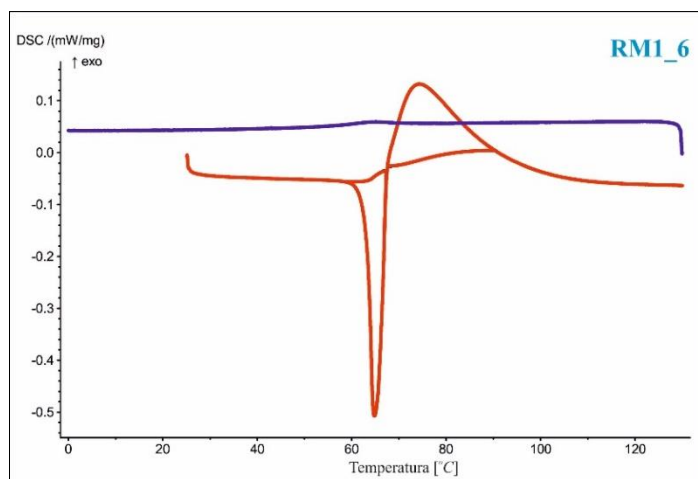
- RM1_4



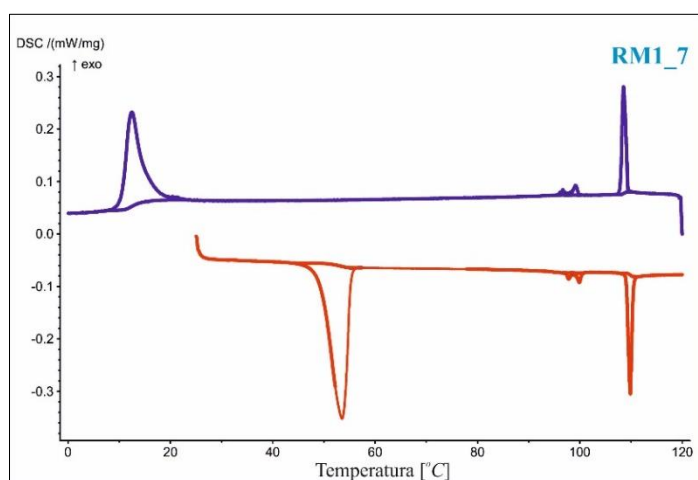
- RM1_5



- RM1_6

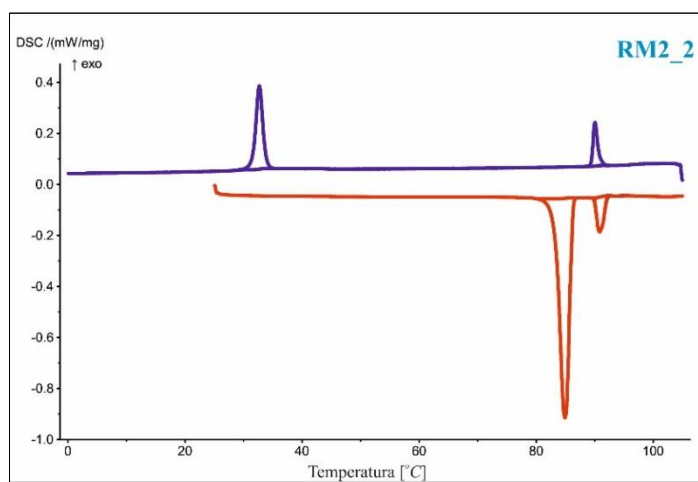


- RM1_7

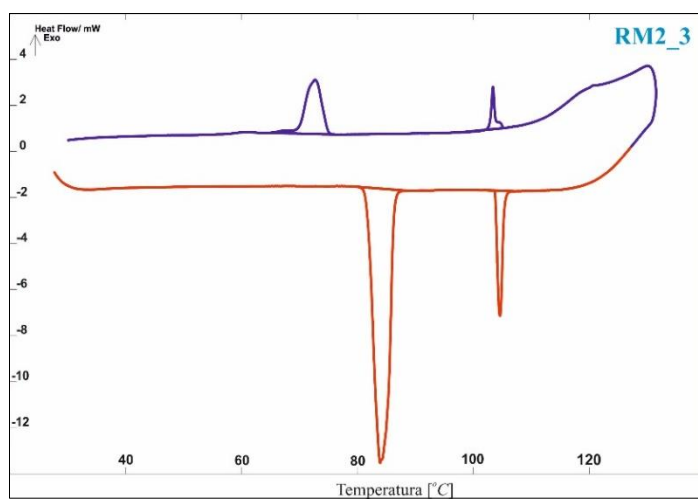


Seria RM2

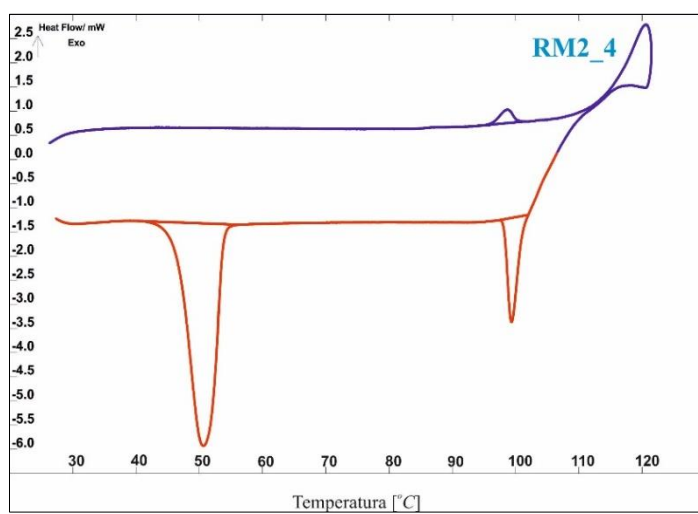
- RM2_2



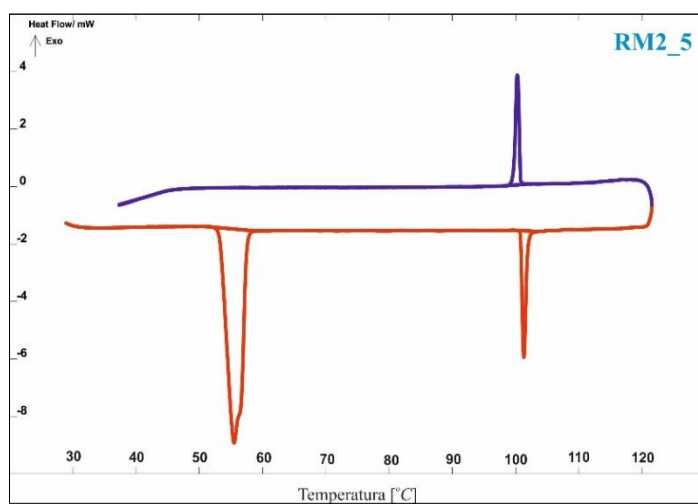
- RM2_3



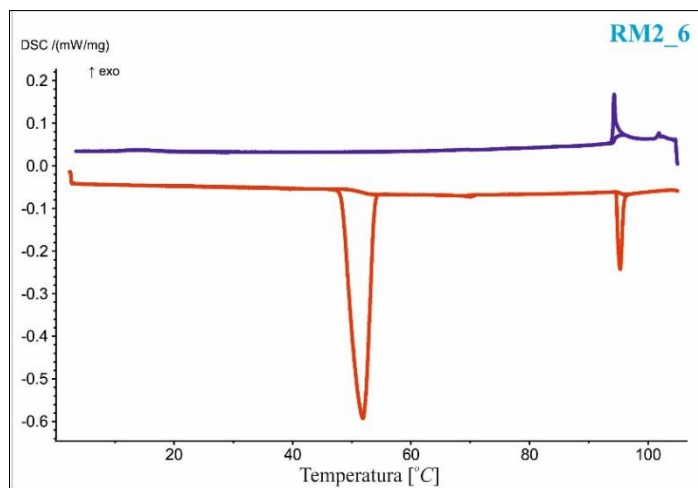
- RM2_4



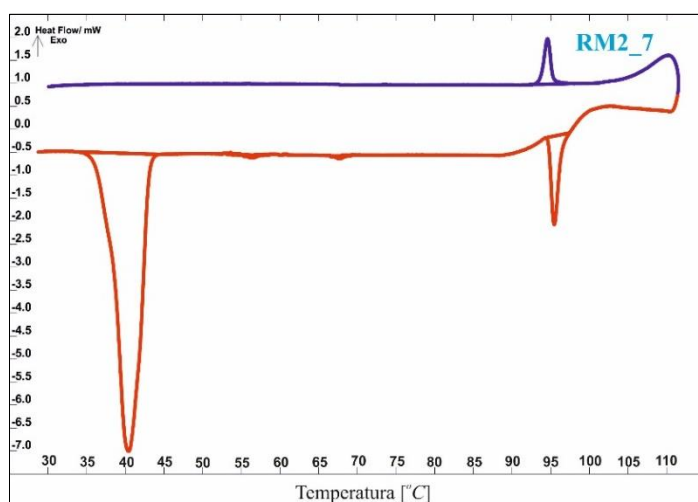
- RM2_5



- RM2_6

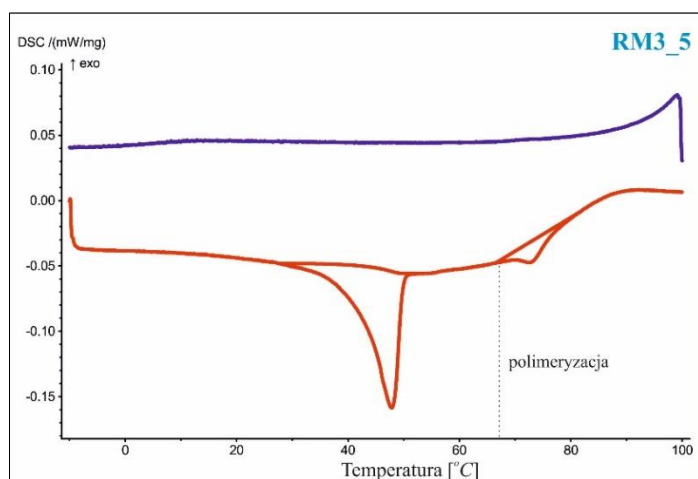


- RM2_7

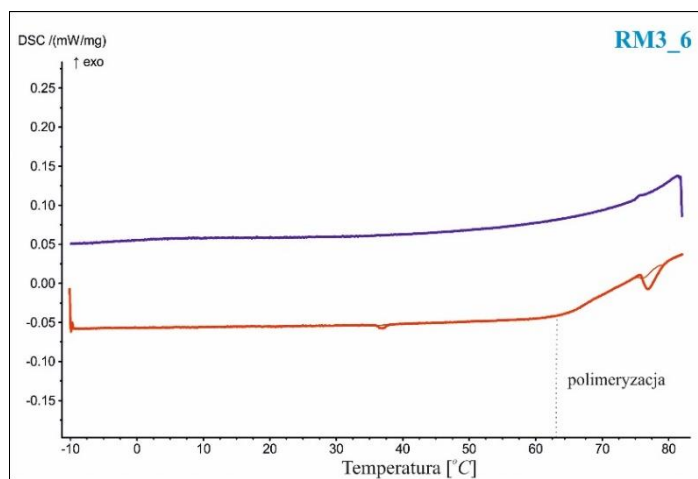


Seria RM3

- RM3_5

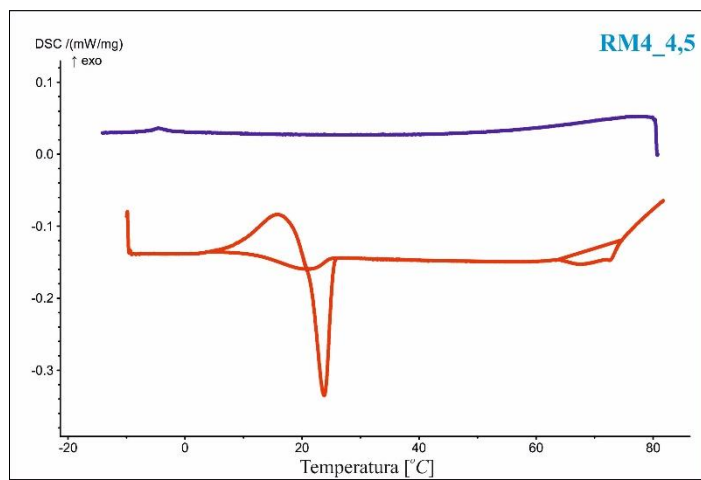


- RM3_6

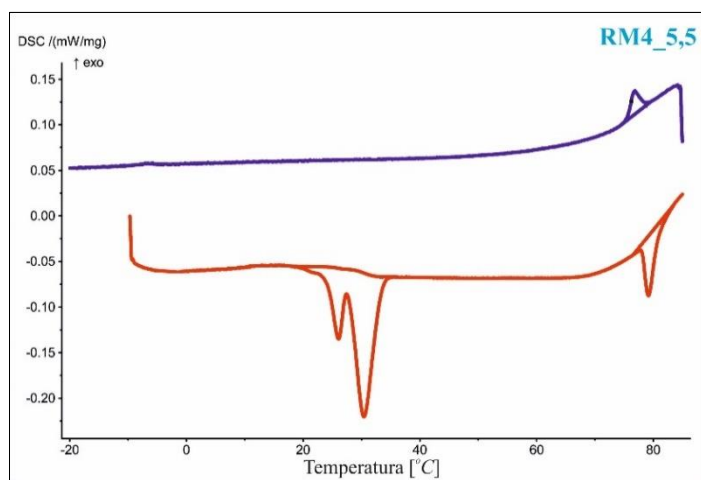


Seria RM4

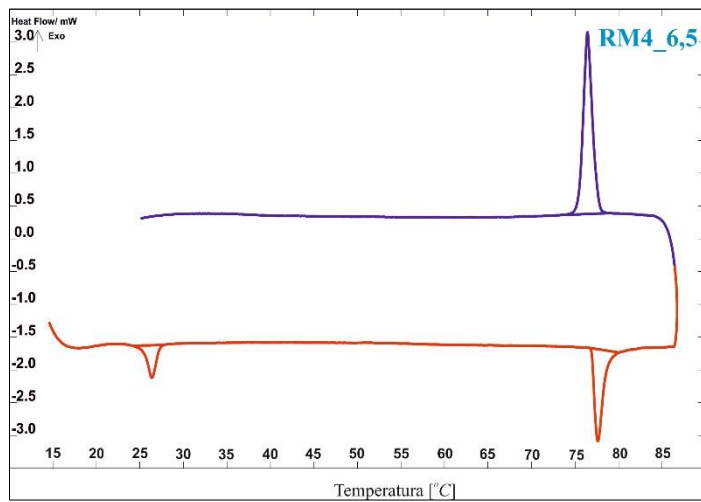
- RM4_4,5



- RM4_5,5

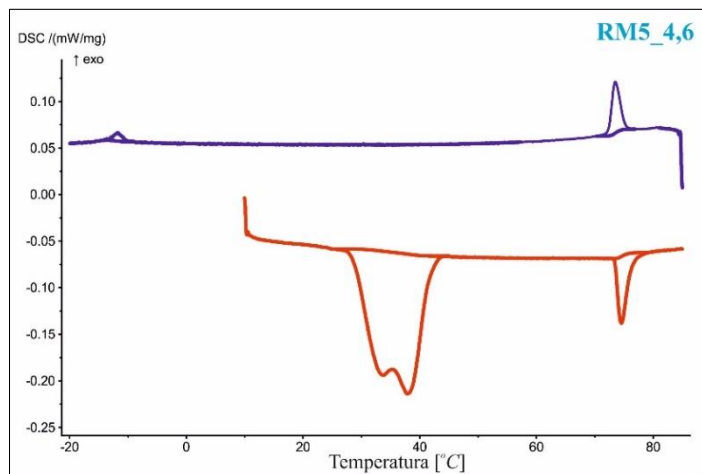


- RM4_6,5

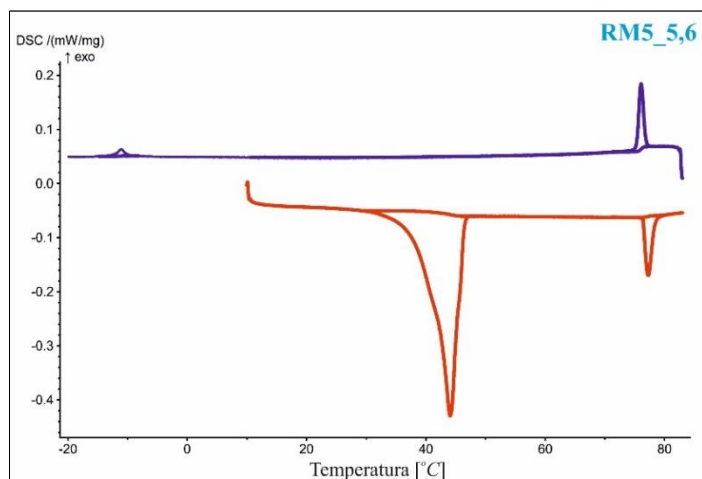


Seria RM5

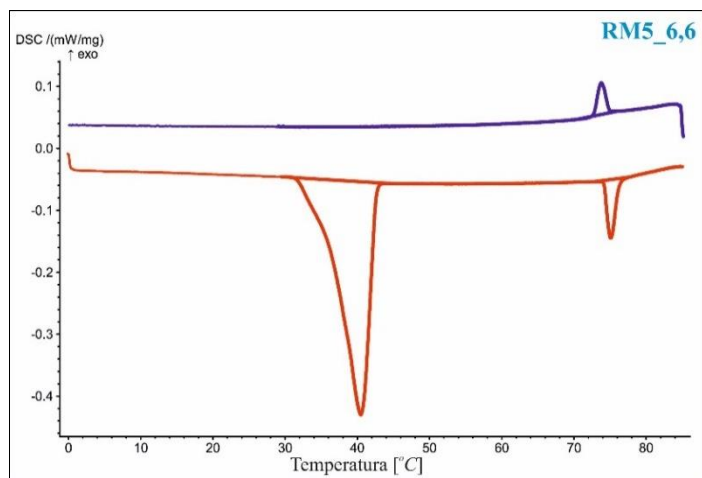
- RM5_4,6



- RM5_5,6

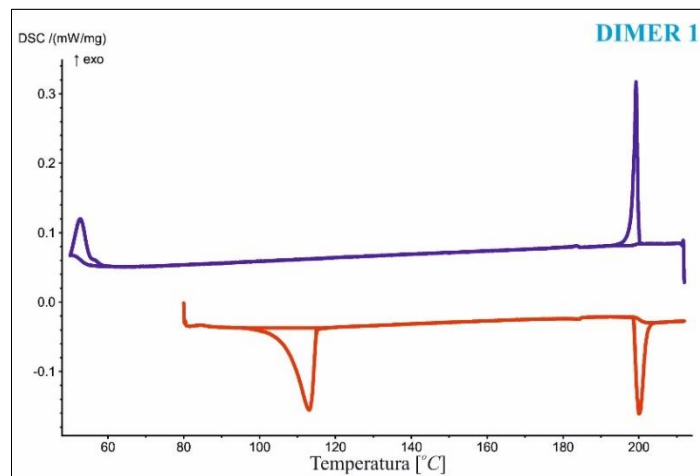


- RM5_6,6

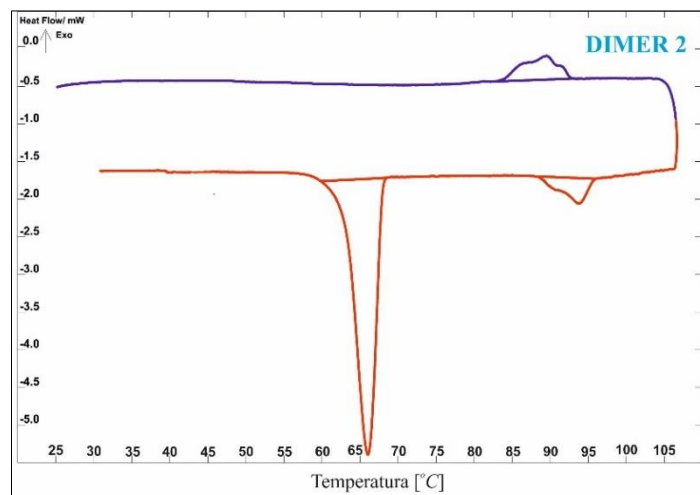


Dimery

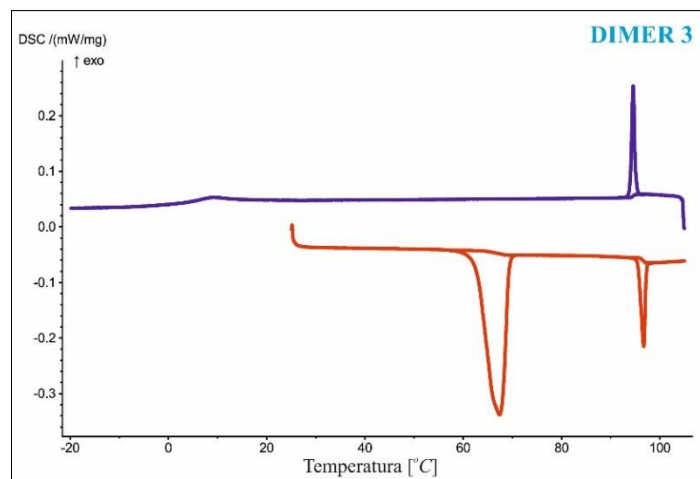
- DIMER 1



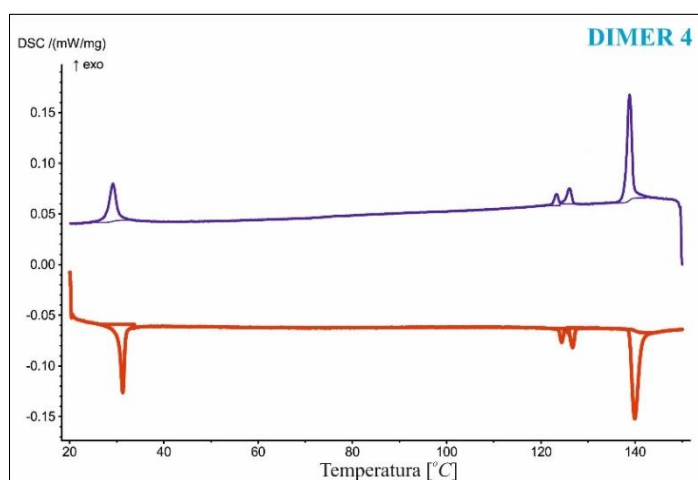
- DIMER 2



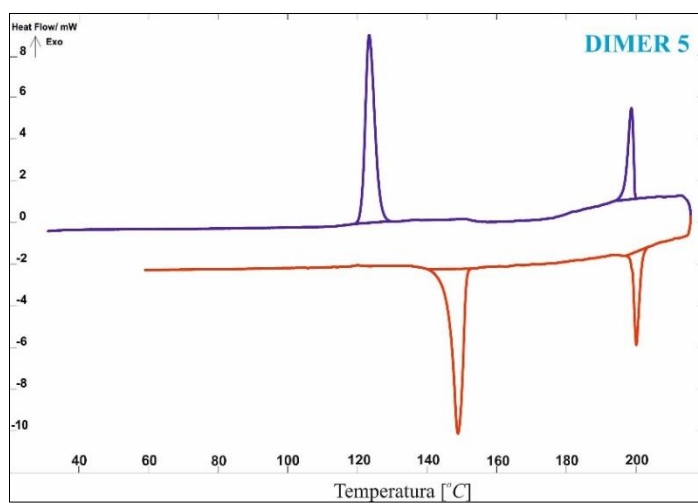
- DIMER 3



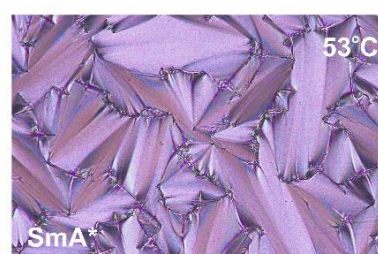
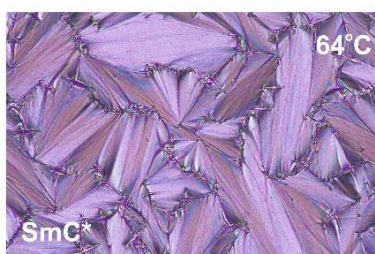
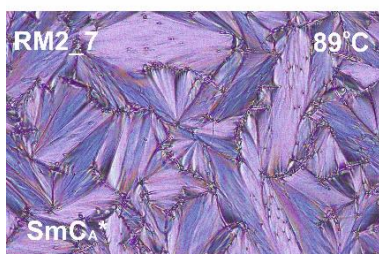
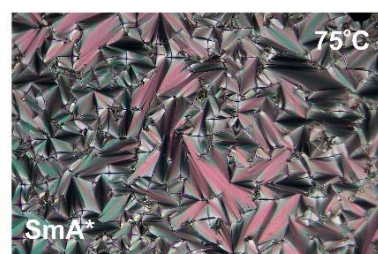
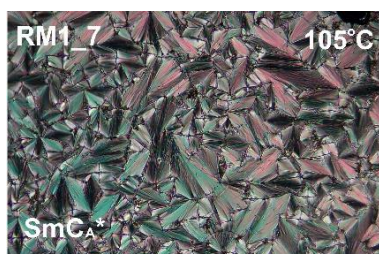
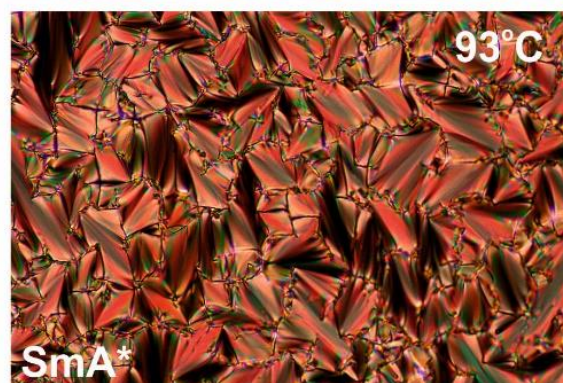
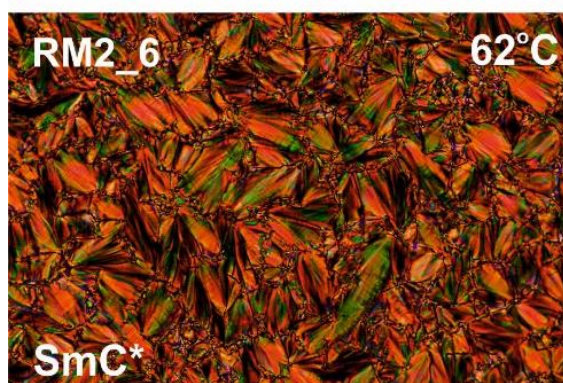
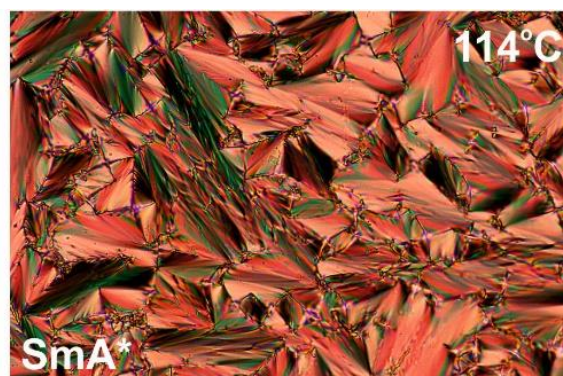
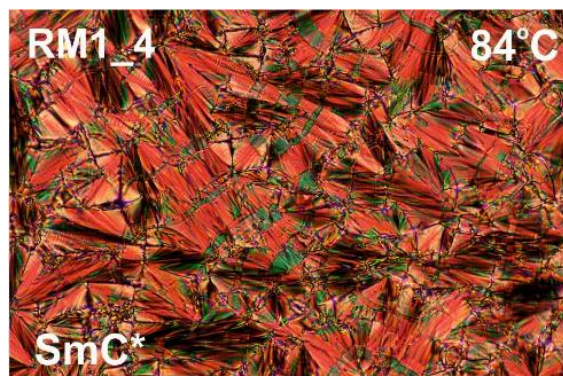
- DIMER 4

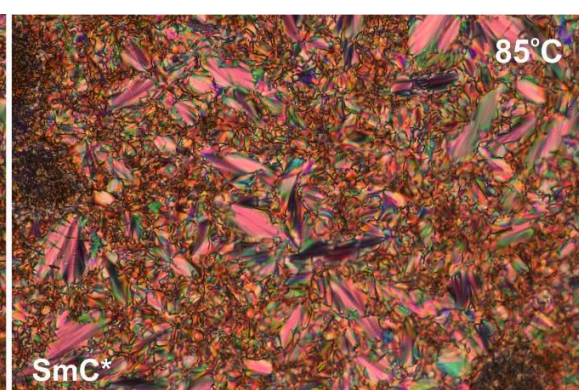
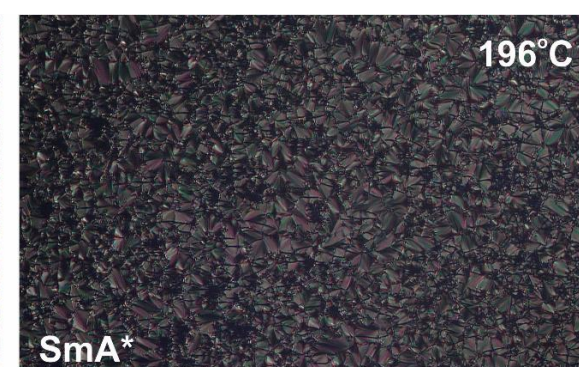
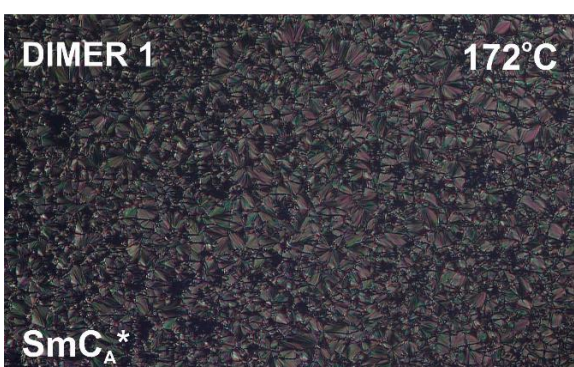
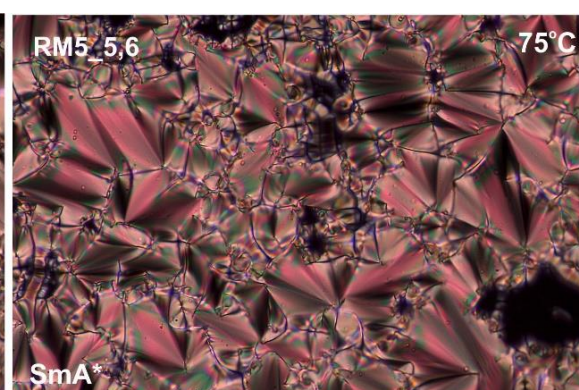
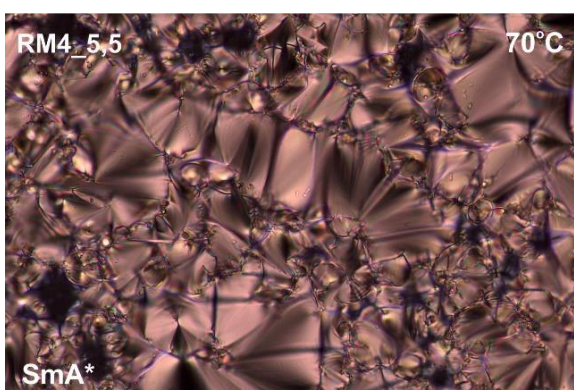
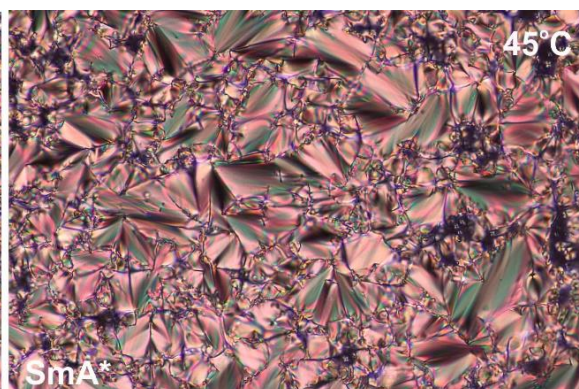
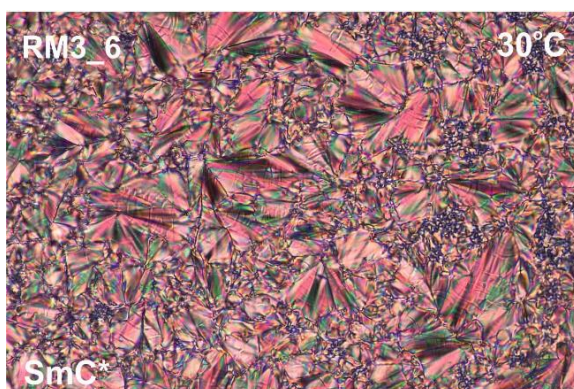


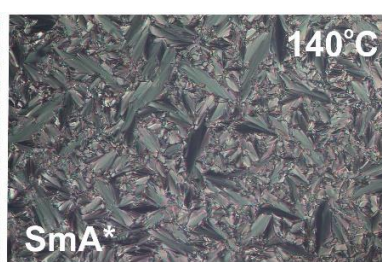
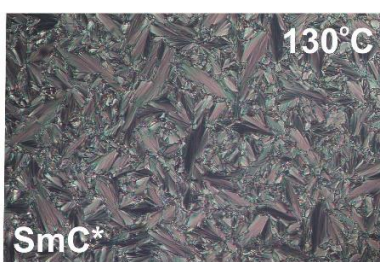
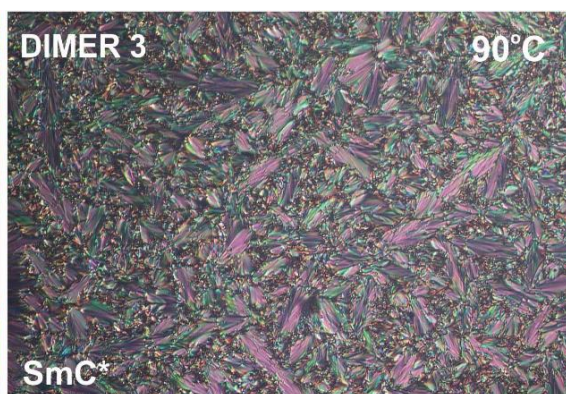
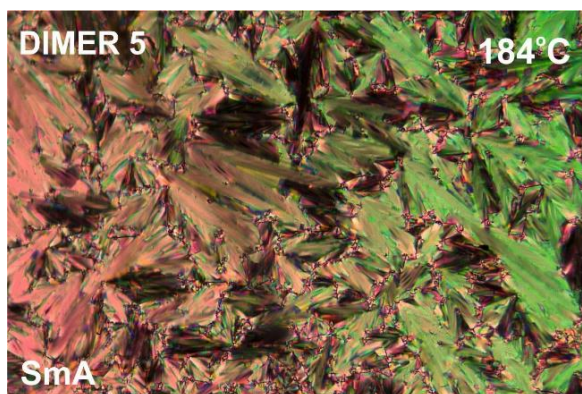
- DIMER 5



Obrazy mikroskopowe tekstur faz ciekłokrystalicznych







D. WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

Publikacje naukowe:

1. **E. Dmochowska**, J. Herman, M. Czerwiński, S. Stulov, A. Bubnov, P. Kula, *Self-assembling behaviour of chiral calamitic monoacrylates targeted for polymer stabilisation of polar smectic phases in chiral liquid crystals*, Journal of Molecular Liquids, **2021**, 331(5):115723.
2. M. Czerwiński, M. Garia de Blas, N. Bennis, J. Herman, **E. Dmochowska**, J. Oton, *Polymer stabilized highly tilted antiferroelectric liquid crystals - the influence of monomer structure and phase sequence of base mixtures*, Journal of Molecular Liquids, **2020**, 327(26):114869.
3. J. Herman, A. Aptacy, **E. Dmochowska**, P. Perkowski, P. Kula, *The effect of partially fluorinated chain length on the mesomorphic properties of chiral 2',3'-difluoroterphenylates*, Liquid Crystals, **2020**, 47(1):1-9.
4. S. Nepal, S. Mondal, A. Sinha, B. Adhikari, M. Das, **E. Dmochowska**, J. Herman, M. Czerwiński, *Fast switching behaviour and dielectric parameters of two chiral ferroelectric mesogens*, Liquid Crystals, **2020**, 47(5):1-9.
5. S. Gupta, T. Choudhury, **E. Dmochowska**, P. Kula, F. Borbone, R. Centore, *Crystal structure and mesogenic behaviour of a new fluorene derivative: 9,9-dimethyl-2,7-bis(4-pentylphenyl)-9H-fluorene*, Acta crystallographica Section C, **2019**, 75(11).
6. M. Jasiurkowska-Delaporte, T. Rozwadowski, E. Juszyńska, J. Krawczyk, **E. Dmochowska**, P. Kula, M. Massalska-Arodź, *Relaxation dynamics and crystallization study of glass-forming chiral-nematic liquid crystal S,S-2,7-bis(4-pentylphenyl)-9,9-dimethylbutyl 9H-fluorene (5P-Am*FLAm*-P5)*, The European Physical Journal E, **2019**, 42(9).
7. M. Pytlarczyk, **E. Dmochowska**, M. Czerwiński, J. Herman, *Effect of lateral substitution by chlorine and fluorine atoms of 4-alkyl-p-terphenyls on mesomorphic behaviour*, Journal of Molecular Liquids, **2019**, 292:111379.
8. **E. Dmochowska**, A. Bombalska, P. Kula, *Synthesis and mesomorphic properties of four ring, rod-like fluorene derivatives – the influence of the lateral substitution on mesomorphic properties of 2,7-bis(4-alkylphenyl)-fluorenes*, Liquid Crystals, **2019**, 47(1):1-11.

9. J. Herman, E. Dmochowska, M. Pytlarczyk, P. Harmata, *Synthesis and mesomorphism of tetrafluoro substituted 4-cyano oligophenyls*, *Liquid Crystals*, **2019**, 46(12):1-6.
10. M. Jasiurkowska-Delaporte, T. Rozwadowski, E. Dmochowska, E. Juszyńska, P. Kula, M. Massalska-Arodź, *Interplay between Crystallization and Glass Transition in Nematic Liquid Crystal 2,7-Bis(4-pentylphenyl)-9,9-diethyl-9H-fluorene*, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2018**, 122(46).
11. S. Gupta, T. Choudhury, E. Dmochowska, P. Kula, F. Borbone, R. Centore, *A new mesogenic fluorene derivative: 2,7-bis(4-pentylphenyl)-9,9-diethyl-9H-fluorene*, *Liquid Crystals*, **2018**, 46(4):1-7.
12. J. Herman, E. Dmochowska, M. Czerwiński, *Synthesis of new chiral mono- and diacrylates for ferro- and antiferroelectric liquid crystals*, *Journal of Molecular Liquids*, **2018**, 271.

Konferencje międzynarodowe – wystąpienia posterowe

1. XXIII Conference on Liquid Crystals, 18 – 22.10.2021, Karpacz, Polska.
Temat: *Self-assembling behaviour of chiral calamitic monoacrylates targeted for polymer stabilisation of polar smectic phases in chiral liquid crystals.*
2. 15th European Conference on Liquid Crystals, 30.06-5.07.2019, Wrocław, Polska.
Temat 1: *Synthesis and properties of four ring, rodlike fluorene derivatives.*
Temat 2: *Self-assembling behaviour of chiral calamitic monoacrylates targeted for polymer stabilisation of polar smectic phases in chiral liquid crystals.*
3. XXII Conference on Liquid Crystals, 17 - 21.09.2018, Jastrzębia Góra, Polska.
Temat 1: *Synthesis of rodlike fluorene derivatives.*
Temat 2: *Synthesis and properties of New Chiral Reactive Mesogens for Ferro- and Antiferroelectric Materials.*

Inne osiągnięcia:

1. II miejsce w konkursie organizowanym przez PTC (Polskie Towarzystwo Ciekłokrystaliczne) na najlepszą pracę magisterską, której obrona odbyła się w terminie od 16.07.2015 do 15.07.2017. (październik 2017).
2. Członek komitetu organizacyjnego „15th European Conference on Liquid Crystals 2019”. 30.06. – 5.07. 2019, Wrocław. Konferencja poświęcona była otrzymywaniu,

badaniom oraz zastosowaniu ciekłych kryształów. W konferencji udział wzięło ponad 200 naukowców z 31 krajów.

3. Nagroda Rektora WAT za organizację międzynarodowej konferencji „15th European Conference on Liquid Crystals” 30.06 – 05.07.2019, Wrocław, Polska (lipiec 2019).
4. III miejsce w konkursie organizowanym przez PTC na najlepsze wystąpienie studenta/doktoranta na konferencji naukowej „XXIII Conference on Liquid Crystals”, 18 – 22.10.2021, Karpacz, Polska.

Staż międzynarodowe:

1. Instytut Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze, Czechy, 28.09.2020 – 09.10.2020. Staż odbyty w ramach programu NAWA – PROM – Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kardy akademickiej.

Projekty badawcze:

1. Projekt UGB 22-840 WAT, *Nowe kalamityczne mezogeny o zwiększonej poprzecznej polaryzowalności* z dnia 04.05.2021, w okresie: maj 2021 - wrzesień 2021. Zadanie: Opracowywanie ścieżek syntezy materiałów ciekłokrystalicznych o zwiększonej poprzecznej polaryzowalności – wykonawca.
2. Projekt w ramach umowy nr UMO-2019/33/B/ST5/02658 (NCN/07-607/2020 WAT) z dnia 06.02.2020, *Samoorganizujące się, przestrajalne, organiczne medium optyczne dla generacji polarytonów ekscytonowych*, w okresie: luty-październik 2020. Zadanie: Opracowanie ścieżek syntezy ciekłokrystalicznych pochodnych bisfluorenowych – wykonawca.
3. Grant Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach umowy nr DOB-1P/01/03/2016, *Opracowanie unikalnego przestrajalnego medium optycznego dla bezpiecznej łączności światłowodowej*, w okresie: październik 2017 – marzec 2019 – wykonawca.

Lista symboli i skrótów

Δc – zmiana stężenia

T – temperatura

ΔT – zmiana temperatury

n – dyrektor; średni kierunek ułożenia molekuł w danej fazie ciekłokrystalicznej

S – parametr porządku; stopień dopasowania kierunku molekuł do direktora

γ – kąt pomiędzy długą osią cząsteczki a direktorem

Kr – faza krystaliczna

N – nematyczna faza ciekłokrystaliczna

N^* – chiralna nematyczna faza ciekłokrystaliczna (faza cholesteryczna)

Sm – smektyczna faza ciekłokrystaliczna

$Sm...(A/B/C/E/F/G/H/I/J/K/L)$ – smektyczna faza ciekłokrystaliczna...
(A/B/C/E/F/G/H/I/J/K/L)

$Sm...^*$ – chiralne fazy smektyczne

SmC_A^* – chiralna faza smektyczna C_A (faza antyferroelektryczna)

SmC^* – chiralna faza smektyczna C (faza ferroelektryczna)

Izo – faza izotropowa

R/S – konfiguracja absolutna R/S

$(+)$ – helisa prawoskrętna

$(-)$ – helisa lewoskrętna

z – normalna do warstwy

θ – kąt pochylenia direktora względem normalnej do warstwy

P_s – spontaniczna polaryzacja

ϕ – kąt azymutalny

E – pole elektryczne

P – polaryzacja

p – skok helisy

$p/2$ – połowa skoku helisy

t_{on} – czas narastania

t_{off} – czas relaksacji

R – łańcuch alifatyczny

C₂ – oś symetrii w chiralnej smektycznej fazie C (SmC*)

AFCK – antyferroelektryczne ciekłe kryształy

(A)FCK – antyferroelektryczne i ferroelektryczne ciekłe kryształy

CK – ciekłe kryształy

DCM – dichlorometan

DIAD – Azodikarboksylan diizopropylu

DMF – dimetyloformamid

DOBAMAC – ester (S)-(+)-2-metylobutyłowy kwasu (4-decyloksybenzylideno)-4-aminocynamonowego

FCK – ferroelektryczne ciekłe kryształy

HCOOH – kwas mrówkowy

LCD – wyświetlacz ciekłokrystaliczny; z ang. Liquid Crystal Display

MEK – 2-butanon

OLEDs – Organiczne Diody Elektroluminescencyjne; z ang. Organic Light-Emitting Diodes

PPh₃ – trifenylfosfina

RM – reaktywne mezogeny

RT – skrót z ang. room temperature oznaczający temperaturę pokojową

TEA – trietyloamina

TEMPO – katalizator; 2,2,6,6-tetrametylopiperydyn-1-oksyl

THF – tetrahydrofuran

Literatura

- (1) D'havé K., Dahlgren A., Rudquist P., i in. *Antiferroelectric liquid crystals with 45° tilt – a new class of promising electro-optic materials*. *Ferroelectrics*, **2000**, 244 (1), 115–128.
- (2) Czupryński K., Gąsowska J., Tykarska M., i in. *Orthoconic antiferroelectric liquid crystalline materials*. *J. Opt. Technol.*, **2005**, 72 (9), 655–658.
- (3) Dąbrowski R., Gąsowska J., Otón J., i in. *High tilted antiferroelectric liquid crystalline materials*. *Displays*, **2004**, 25 (1), 9–19.
- (4) Żurowska M., Czerwiński M. *The new high tilt mixtures with antiferroelectric phase at a broad temperature range and a long helical pitch*. *Liq. Cryst.*, **2017**, 44 (6), 1044–1049.
- (5) Urbańska M., Morawiak P., Piecek W., i in. *A new mesogenic mixture with antiferroelectric phase only at a broad temperature range*. *Liq. Cryst.*, **2016**, 43 (10), 1365–1374.
- (6) Piecek W., Perkowski P., Raszewski Z., i in. *Long pitch orthoconic antiferroelectric binary mixture for display applications*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2010**, 525 (1), 140–152.
- (7) Żurowska M., Dąbrowski R., Dziaduszek J., i in. *Influence of alkoxy chain length and fluorosubstitution on mesogenic and spectral properties of high tilted antiferroelectric esters*. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21 (7), 2144–2153.
- (8) Otón J., Sánchez-Pena J., Quintana X., i in. *Asymmetric switching of antiferroelectric liquid-crystal cells*. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78 (17), 2422.
- (9) Rudquist P., Elfström D., Lagerwall ST., i in. *Polymer-stabilized orthoconic antiferroelectric liquid crystals*. *Ferroelectrics*, **2006**, 344 (1), 177–188.
- (10) Reinitzer F. *Contributions to the knowledge of cholesterol*. *Liq. Cryst.*, **1989**, 5 (1), 7–18.
- (11) Goodby JW. *Handbook of Liquid Crystals*. Wydanie 2. Wiley, **2014**.
- (12) Kelker H. *History of Liquid Crystals*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1973**, 21 (1–2), 1–48.
- (13) Strona internetowa: <https://www.edn.com/flat-panel-displays-to-account-for-more-than-99-percent-of-all-sales-by-2015-says-displaysearch/> (dostęp 15.06.2021).
- (14) Chen HW., Lee JH., Lin BY., i in. *Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives*. *Light: Science & Applications*, **2018**, 7 (3), 17168.
- (15) Dierking I. *Textures of Liquid Crystals*. Wiley, **2003**.
- (16) Dierking I., Neto A. *Novel trends in lyotropic liquid crystals*. *Crystals*, **2020**, 10 (7), 604.
- (17) Markovitsi D., Mathis A., Simon J., i in. *Annelides V: A new type of lyotropic mesomorphic PHASE*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1980**, 64 (4), 121–125.
- (18) Friedel G. *Les états mésomorphes de la matière*. *Ann. Phys.*, **1922**, 9 (18), 273–474.
- (19) Strona internetowa :Encyklopedia PWN <https://encyklopedia.pwn.pl/> (dostęp 22.04.2021).
- (20) Carlescu I. *Introductory chapter: Nematic liquid crystals*. *Liquid Crystals and Display Technology*, IntechOpen, **2020**.
- (21) Priestly E. *Introduction to liquid crystals*; Springer Science & Business Media, **2012**.
- (22) Lubensky TC., *Molecular description of nematic liquid crystals*. *Phys. Rev. A.*, **1970**, 2 (6), 2497–2514.
- (23) Horst S. *Liquid Crystals*. Steinkopff Darmstadt, **2012**.
- (24) Gennes PG., Prost J. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, **1993**.
- (25) Chandrasekhar S. *Liquid Crystals*. Wydanie 2. Cambridge University Press: Hoboken, **1992**.
- (26) Oswald P., Pieranski P. *Nematic and cholesteric liquid crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments*. CRC Press, **2005**.
- (27) Lagerwall JPF., Giesselmann F. *Current Topics in Smectic Liquid Crystal Research*. *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.* **2006**, 7 (1), 20–45.

- (28) Goodby JW. *Materials and phase structures of calamitic and discotic liquid crystals. Handbook of visual display technology*. Springer International Publishing: Cham., **2016**.
- (29) Gray G., Goodby JW. *Smectic liquid crystals: Textures and Structures*. Heyden, **1984**.
- (30) Adamczyk A. *Basic liquid crystal structures, polymorphisms and defects*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **1994**, 249 (1), 75–95.
- (31) Cahn RS., Ingold CK., Prelog V. *The specification of asymmetric configuration in organic chemistry*. Experientia, **1956**, 12 (3), 81–94.
- (32) Strona internetowa: Podstawowa terminologia stereochemii <https://9lib.org/document/q2n0749p-podstawowa-terminologia-stereochemii.html> (dostęp 22.02.2022).
- (33) Kitzerow H., Bahr C. *Chirality in Liquid Crystals*. Springer, **2001**.
- (34) Dierking I. *Chiral liquid crystals: structures, phases, effects*. Symmetry, **2014**, 6 (2), 444–472.
- (35) Demus D. *Types and Classification of Liquid Crystals. Liquid Crystals Applications and Uses*; World Scientific, **1990**.
- (36) Brown GH., Shaw WG. *The mesomorphic state - Liquid Crystals*. Chem. Rev., **1957**, 57 (6), 1049–1157.
- (37) Pansu B. *Insights on some chiral smectic phases*. J Phys., **2003**, 61 (2), 11.
- (38) Kuczyński W., Stegemeyer H. *The helical structure of highly ordered smectic phases*. Liq. Cryst., **1989**, 5 (2), 553–562.
- (39) Collings PJ., Goodby JW. *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics, Second Edition*. CRC Press, **2019**.
- (40) Bilov LM. *Structure and properties of liquid crystals*. Springer, **2011**.
- (41) Valasek J. *Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt*. Phys. Rev., **1921**, 17 (4), 475–481.
- (42) Kuś C. *Ferroelektryczność niobianów*. Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków **2007**.
- (43) Srivastava AK., Chigrinov VG., Kwok HS. *Ferroelectric liquid crystals: excellent tool for modern displays and photonics*. J. Soc. Inf. Disp. **2015**, 23 (6), 253–272.
- (44) Meyer RB., Liebert L., Strzelecki L., i in. *Ferroelectric Liquid Crystals*. J. Phys. Lett. **1975**, 36 (3), 69–71.
- (45) Vaksman V., Panarin Y. *Measurement of ferroelectric liquid crystal parameters*. Mol. Mats., **1992**, 1, 147–154.
- (46) Lagerwall ST. *Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals*. Ferroelectrics, **2004**, 301 (1), 15–45.
- (47) Gorecka E., Chandani ADL., Ouchi Y., i in. *Molecular orientational structures in ferroelectric, ferroelectric and antiferroelectric smectic liquid crystal phases as studied by conoscope observation*. Jpn. J. Appl. Phys., **1990**, 29 (1R), 131.
- (48) Galerne Y., Liebert L. *Smectic-O films*. Phys. Rev. Lett., **1990**, 64 (8), 906–909.
- (49) Milewska K., Drzewiński W., Czerwiński M., i in. *Highly tilted liquid crystalline materials possessing a direct phase transition from antiferroelectric to isotropic phase*. Mater. Chem. Phys., **2016**, 171, 33–38.
- (50) Dąbrowski R., Drzewiński W., Dziaduszek J., i in. *Orthoconic antiferroelectric liquid crystals containing biphenyl, terphenyl, or naphthyl mesogenic unit*. Opto - Electron. Rev., **2007**, 15 (1), 32–36.
- (51) Kula P., Dąbrowski R., Tykarska M. *Orthoconic antiferroelectric liquid crystals containing a terphenyl rigid core*. Phase Transit., **2007**, 80 (6–7), 771–780.

- (52) Chandani ADL., Hagiwara T., Suzuki Y., i in. *Tristable switching in surface stabilized ferroelectric liquid crystals with a large spontaneous polarization*. Jpn. J. Appl. Phys., **1988**, 27 (5A), L729.
- (53) Johnno M., Chandani ADL., Ouchi Y., i in. *Smectic layer switching by an electric field in ferroelectric liquid crystal cells*. Jpn. J. Appl. Phys., **1989**, 28 (1A), L119.
- (54) Lagerwall ST. *Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals*. John Wiley & Sons, **2008**.
- (55) Kelly SM., O'Neill M. *Liquid crystals for electro-optic applications. Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices*; Elsevier, **2001**.
- (56) Wang H. *Studies of liquid crystal response time*. Electronic Theses and Dissertations, **2005**.
- (57) Lagerwall JPF., Scalia G. *A new era for liquid crystal research: applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology*. Curr. Appl. Phys., **2012**, 12 (6), 1387–1412.
- (58) Geelhaar T. *Liquid crystals for display applications*. Liq. Cryst., **1998**, 24 (1), 91–98.
- (59) Miniewicz A., Gniewek A., Parka J. *Liquid crystals for photonic applications*. Opt. Mater., **2003**, 21 (1), 605–610.
- (60) Johnson KM., McKnight DJ., Underwood I. *Smart spatial light modulators using liquid crystals on silicon*. IEEE J. Quantum Electron., **1993**, 29 (2), 699–714.
- (61) Tadwee I., Shahi S., Ramteke V., i in. *Liquid crystals pharmaceutical application: A review*. Int. J. Pharm. Res. Allied Sci., **2012**, 1 (2), 6–11.
- (62) Iwai H., Fukasawa J., Suzuki T. *A liquid crystal application in skin care cosmetics*. Int. J. Cosmet. Sci., **1998**, 20 (2), 87–102.
- (63) Noël C., Navard P. *Liquid crystal polymers*. Prog. Polym. Sci., **1991**, 16 (1), 55–110.
- (64) Huang Y., Hsiang EL., Deng MY., i in. *Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives*. Light: Science & Applications, **2020**, 9, 105.
- (65) Gray GW., Kelly SM. *Liquid crystals for twisted nematic display devices*. J. Mater. Chem., **1999**, 9 (9), 2037–2050.
- (66) Klasen-Memmer M., Hirschmann H. *Nematic Liquid Crystals for Display Applications. Handbook of Liquid Crystals*. Wiley, **2014**.
- (67) Raynes EP. *Nematic liquid crystals: applications. in reference module in materials science and materials engineering*; Elsevier, **2016**.
- (68) Raynes EP., Waters CM. *Supertwisted nematic liquid crystal displays*. Displays, **1987**, 8 (2), 59–63.
- (69) Takatsu H., Takeuchi K., Umezu Y. *A novel liquid crystal display: a randomly-oriented nematic liquid crystal display (RON-LCD)*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **1993**, 225 (1), 81–88.
- (70) Guo Q., Yan K., Chigrinov V., i in. *Ferroelectric liquid crystals: physics and applications*. Crystals, **2019**, 9 (9), 470.
- (71) Kim YB., Hur IK. *High speed response time of nematic liquid crystal mixtures for LCD monitor and TV applications*. J. Inf. Disp., **2001**, 2 (3), 32–38.
- (72) Algorri JF., Bennis N., Herman J., i in. *Low aberration and fast switching microlenses based on a novel liquid crystal mixture*. Opt. Express, **2017**, 25 (13), 14795–14808.
- (73) Otón E., Morawiak P., Gaładyk K., i in. *Fast self-assembly of macroscopic blue phase 3D photonic crystals*. Opt. Express, **2020**, 28 (12), 18202–18211.
- (74) Tan G., Lee YH., Zhan T., i in. *Foveated imaging for near-eye displays*. Opt. Express, **2018**, 26 (19), 25076–25085.
- (75) Gauza S., Wen CH., Wu ST., i in. *Fast-Response Nematic Liquid Crystal Mixtures*. J. Soc. Inf. Disp., **2006**, 14 (3).
- (76) Yan J., Li Y., Wu ST. *High-efficiency and fast-response tunable phase grating using a blue phase liquid crystal*. Opt. Express, **2011**, 36 (8), 1404–1406.

- (77) Ge Z., Zhu X., Wu TX., i in. *High transmittance in-plane switching liquid crystal displays*. J. Disp. Technol., **2006**, 2 (2), 114–120.
- (78) Lagerwall ST., Dahlgren A., Rudquist P., i in. *Unique electro-optical properties of liquid crystals designed for molecular optics*. Adv. Funct. Mater., **2001**, 11 (2), 87-94
- (79) Otón JM., Quintana X., Castillo PL., i in. *Antiferroelectric liquid crystal displays*. Opto-electron. Rev., **2004**, 12 (3), 263-269.
- (80) D'havé K., Rudquist P., Lagerwall ST. *Solution of the dark state problem in antiferroelectric liquid crystal displays*. Appl. Phys. Lett., **2000**, 76 (24), 3528.
- (81) Tykarska M., Stolarz Z., Dziaduszek J. *Studies of helical pitch in antiferroelectric compounds and mixtures*. Ferroelectrics, **2004**, 311 (1), 51-57.
- (82) Aksenova EV., Val'kov AY., Romanov VP. *Specific features of optical properties of helical liquid crystals with a large helix pitch*. Opt. Spectrosc., **2001**, 91 (6), 969–981.
- (83) Lagerwall JPF., Fütterer T., Moro D. *The dependence on the helical pitch of the antiferroelectric dielectric modes*. Ferroelectrics, **2000**, 244 (1), 223–231.
- (84) Kula P., Dąbrowski R., Kenig K. *New antiferroelectric compounds from chiral terphenyls*. Ferroelectrics, **2006**, 343 (1), 19–26.
- (85) Rudquist P. *Orthoconic antiferroelectric liquid crystals*. Liq. Cryst., **2013**, 40 (12), 1678–1697.
- (86) Rudquist P., Krüerke D., Lagerwall ST., i in. *The hysteretic behavior of „v-shaped switching” smectic materials*. Ferroelectrics, **2000**, 246 (1), 21-33.
- (87) White TJ., Broer DJ. *Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers*. Nat. Mater., **2015**, 14 (11), 1087–1098.
- (88) Li Y., Zhang Y., Goswami M., i in. *Liquid crystalline networks based on photo-initiated thiol–ene click chemistry*. Soft Matter, **2020**, 16 (7), 1760–1770.
- (89) Wiadomości Chemiczne, Polskie Towarzystwo Chemiczne, **1999**, 53 (11-12) (629-630).
- (90) Broer DJ., Van Haaren JAMM., Lub J. *Liquid crystal polymers and networks for display applications*. Liq. Cryst IV., **2000**, 4107.
- (91) Liu D., Broer DJ. *Liquid crystal polymer networks: preparation, properties, and applications of films with patterned molecular alignment*. Langmuir, **2014**, 30 (45), 13499-13509.
- (92) Iqbal D., Samiullah MH. *Photo-responsive shape-memory and shape-changing liquid-crystal polymer networks*. Materials, **2013**, 6 (1), 116–142.
- (93) Chen Y., Chen C., Rehman HU., i in. *Shape-memory polymeric artificial muscles: mechanisms, applications and challenges*. Mol. Basel Switz. **2020**, 25 (18), E4246.
- (94) Lv P., Yang X., Bisoyi HK., i in. *Stimulus-driven liquid metal and liquid crystal network actuators for programmable soft robotics*. Mater. Horiz., **2021**, 8 (9), 2475–2484.
- (95) van der Kooij HM., Broer DJ., Liu D., i in. *Electroplasticization of liquid crystal polymer networks*. ACS Appl. Mater. Interfaces, **2020**, 12 (17), 19927–19937.
- (96) Fuh AYG., Tsai MSTMS., Huang CYHCY. *Polymer network formed in liquid crystals: polymer-network-induced birefringence in liquid crystals*. Jpn. J. Appl. Phys., **1996**, 35 (7R), 3960.
- (97) Hikmet RM., Lub J. *Anisotropic networks with stable dipole orientation obtained by photopolymerization in the ferroelectric state*. J. Appl. Phys., **1995**, 77 (12), 6234–6238.
- (98) Broer DJ., Boven J., Mol GN., i in. *In-situ photopolymerization of oriented liquid-crystalline acrylates, 3. oriented polymer networks from a mesogenic diacrylate*. Makromol. Chem., **1989**, 190 (9), 2255–2268.
- (99) Dierking I. *Recent developments in polymer stabilised liquid crystals*. Polym. Chem., **2010**, 1 (8), 1153–1159.
- (100) Dierking I. *Polymer-modified liquid crystals*. The Royal Society of Chemistry, **2019**.

- (101) Dierking, I. *A review of polymer-stabilized ferroelectric liquid crystals*. *Materials*, **2014**, 7 (5), 3568–3587.
- (102) Jain AK., Deshmukh RR. *An overview of polymer-dispersed liquid crystals composite films and their applications*. IntechOpen, **2020**.
- (103) Broer DJ., Mol GN., Challa G. *Temperature effects on the kinetics of photoinitiated polymerization of dimethacrylates*. *Polymer*, **1991**, 32 (4), 690–695.
- (104) Hikmet RAM., Broer DJ. *Dynamic mechanical properties of anisotropic networks formed by liquid crystalline acrylates*. *Polymer*, **1991**, 32 (9), 1627–1632.
- (105) Crawford GP., Zumer S. *Liquid crystals in complex geometries Formed by polymer and porous networks*. Taylor&Francis Ltd., **1996**.
- (106) Feng Y., Zhu Z., Zhang H., i in. *Chiral polymer network stabilised blue phase liquid crystals*. *Liq. Cryst.*, **2020**, 47 (14–15), 2184–2193.
- (107) Kikuchi H., Yokota M., Hisakado Y., i in. *Polymer-stabilized liquid crystal blue phases*. *Nat. Mater.*, **2002**, 1 (1), 64–68.
- (108) Yoshizawa D., Okumura Y., Yamamoto J., i in. *Decreasing the operating voltage of a polymer-stabilized blue phase based on intermolecular affinity*. *Polym. J.*, **2019**, 51 (7), 667–673.
- (109) Rumi M., Bunning TJ., White TJ. *Polymer stabilization of cholesteric liquid crystals in the oblique helicoidal state*. *Soft Matter*, **2018**, 14 (44), 8883–8894.
- (110) Lu H., Yang L., Xia L., i in. *Band-edge-enhanced tunable random laser using a polymer-stabilised cholesteric liquid crystal*. *Liq. Cryst.*, **2021**, 48 (2), 255–262.
- (111) Zhang W., Lub J., Schenning APHJ., i in. *Polymer stabilized cholesteric liquid crystal siloxane for temperature-responsive photonic coatings*. *Int. J. Mol. Sci.*, **2020**, 21 (5), 1803.
- (112) Bobrovsky A., Boiko N., Shibaev V. *Unusual electro-optical behaviour of the nematic polyacrylate*. *Liq. Cryst.*, **2017**, 44 (12–13), 1870–1876.
- (113) Bubnov A., Domenici V., Hamplová V., i in. *First liquid single crystal elastomer containing lactic acid derivative as chiral co-monomer: synthesis and properties*. *Polymer*, **2011**, 52 (20), 4490–4497.
- (114) Czerwiński M., de Blas MG., Bennis N., i in. *Polymer stabilized highly tilted antiferroelectric liquid crystals - the influence of monomer structure and phase sequence of base mixtures*. *J. Mol. Liq.*, **2021**, 327, 114869.
- (115) Furue H., Yokoyama H. *Polymer-stabilized antiferroelectric liquid crystals*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2003**, 42 (9S), 6180.
- (116) Fujikake H., Sato H., Murashige T. *Polymer-stabilized ferroelectric liquid crystal for flexible displays*. *Displays*, **2004**, 25 (1), 3–8.
- (117) Takahashi TTT., Furue HFH., Shikada MSM., i in. *Preliminary study of field sequential fullcolor liquid crystal display using polymer stabilized ferroelectric liquid crystal display*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, 38 (5A), L534.
- (118) Baliyan VK., Lee SH., Kang SW. *Optically and spatially templated polymer architectures formed by photopolymerization of reactive mesogens in periodically deformed liquid crystals*. *NPG Asia Mater.*, **2017**, 9 (8), e429–e429.
- (119) Czerwiński M., Urbńska M., Bennis N., i in. *Influence of the type of phase sequence and polymer-stabilization on the physicochemical and electro-optical properties of novel high-tilt antiferroelectric liquid crystalline materials*. *J. Mol. Liq.*, **2019**, 288, 111057.
- (120) Lee KM., Ware TH., Tondiglia VP., i in. *Initiatorless photopolymerization of liquid crystal monomers*. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8 (41), 28040–28048.

- (121) Sergan VV., Sergan TA., Bos PJ. *Control of the molecular pretilt angle in liquid crystal devices by using a low-density localized polymer network*. Chem. Phys. Lett., **2010**, 486 (4), 123–125.
- (122) Broer D., Crawford GP., Zumer S. *Cross-linked liquid crystalline systems: from rigid polymer networks to elastomers*. CRC Press, **2011**.
- (123) Dierking I. *Polymer network-stabilized liquid crystals*. Adv. Mater., **2000**, 12 (3), 167–181.
- (124) Strona internetowa: Chemistry (IUPAC), <https://goldbook.iupac.org/terms/view/FT07505> (dostęp 18.05.2021).
- (125) Alemán JV., Chadwick AV., He J., i in. *Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials*. Pure Appl. Chem., **2007**, 79 (10), 1801–1829.
- (126) Nalwa HS. *Advanced functional molecules and polymers: electronic and photonic properties*. CRC Press, **2001**.
- (127) Hikmet RAM., Lub J. *Anisotropic networks and gels obtained by photopolymerisation in the liquid crystalline state: synthesis and applications*. Prog. Polym. Sci., **1996**, 21 (6), 1165–1209.
- (128) Chan JX., Hassan A., Wong J., i in. *Plastics in outdoor applications*. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, **2020**.
- (129) Thiem H., Jandke M., Hanft D., i in. *Synthesis and orientation of fluorene containing reactive mesogens*. Macromol. Chem. Phys., **2006**, 207 (4), 370–381.
- (130) Aldred MP., Eastwood AJ., Kelly SM., i in. *Light-emitting fluorene photoreactive liquid crystals for organic electroluminescence*. Chem. Mater., **2004**, 16 (24), 4928–4936.
- (131) Thiem H., Strohmriegl P., Shkunov M., i in. *Photopolymerization of reactive mesogens*. Macromol. Chem. Phys., **2005**, 206 (21), 2153–2159.
- (132) Imrie CT. *Liquid Crystal Dimers*. *Liquid Crystals II*. Springer, **1999**.
- (133) Imrie CT., Luckhurst GR. *Liquid crystal dimers and oligomers*. *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley & Sons Ltd, **1998**.
- (134) Griffin AC., Britt TR. *Effect of molecular structure on mesomorphism. 12. flexible-center siamese-twin liquid crystalline diesters - a "prepolymer" model*. J. Am. Chem. Soc., **1981**, 103 (16), 4957–4959.
- (135) Imrie CT., Henderson PA. *Liquid Crystal Dimers and Oligomers*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **2002**, 7 (5), 298–311.
- (136) Cestari M., Frezza E., Ferrarini A., i in. *Crucial role of molecular curvature for the bend elastic and flexoelectric properties of liquid crystals: mesogenic dimers as a case study*. J. Mater. Chem., **2011**, 21 (33), 12303–12308.
- (137) Kumar S., Pal SK. *Bent-core LC dimers*. *Liquid crystal dimers*. Cambridge University Press, **2017**.
- (138) Blumstein A., Thomas O. *Odd-even effect in thermotropic liquid crystalline 4,4'-dihydroxy-2,2'-dimethylazoxybenzene-alkanedioic acid polymer*. Macromolecules, **1982**, 15 (5), 1264–1267.
- (139) So BK., Lee SM., Choi OB., i in. *Bent-shaped liquid crystal dimers: effect of molecular shapes on mesomorphic properties*. Bull. Korean Chem. Soc., **2009**, 30 (7), 1634–1636.
- (140) Yoon KR., So BK., Kim KH., i in. *Molecular structure of bent-shaped liquid crystal dimers*. J. Ind. Eng. Chem., **2012**, 18 (1), 6–10.
- (141) Heggulustoy CM., Darda MB., Montani RS., i in. *Symmetric bent-shaped liquid crystal dimers showing transitions between optically uniaxial and biaxial smectic phases*. Liq. Cryst., **2015**, 42 (7), 1013–1023.
- (142) Kim YK., Breckon R., Chakraborty S., i in. *Properties of the broad-range nematic phase of a laterally linked h-shaped liquid crystal dimer*. Liq. Cryst., **2014**, 41 (9), 1345–1355.

- (143) Kołpaczyńska M., Madrak K., Mieczkowski J., i in. *H-shaped liquid crystalline dimers*. Liq. Cryst. **2011**, 38, 149–154.
- (144) Medeiros DR., Hale MA., Leitko JK., i in. *Laterally linked liquid crystal dimers with electrooptic properties*. Chem. Mater., **1998**, 10 (7), 1805–1813.
- (145) Horčič M., Svoboda J., Seidler A., i in. *W-shaped liquid crystalline dimers*. RSC Adv., **2016**, 6 (48), 41972–41981.
- (146) Donaldson T., Staesche H., Lu ZB., i in. *Symmetric and non-symmetric chiral liquid crystal dimers*. Liq. Cryst., **2010**, 37 (8), 1097–1110.
- (147) Barberá J., Omenat A., Serrano JL., i in. *New dimeric liquid crystals with chiral flexible spacers*. Liq. Cryst., **1989**, 5 (6), 1775–1782.
- (148) Coles HJ., Clarke MJ., Morris SM., i in. *Strong flexoelectric behavior in bimesogenic liquid crystals*. J. Appl. Phys., **2006**, 99 (3), 034104.
- (149) Emsley JW., Luckhurst GR., Shilstone GN., i in. *The preparation and properties of the α,ω -bis(4,4'-cyanobiphenyloxy)alkanes: nematogenic molecules with a flexible core*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **1984**, 102 (8–9), 223–233.
- (150) Luckhurst GR. *Liquid crystals: a chemical physicist's view*. Liq. Cryst., **2005**, 32 (11–12), 1335–1364.
- (151) Imrie CT., Luckhurst GR. *Liquid crystal trimers. the synthesis and characterisation of the 4,4'-bis[ω -(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)alkoxy]biphenyls*. J. Mater. Chem., **1998**, 8 (6), 1339–1343.
- (152) Date RW., Imrie CT., Luckhurst GR., i in. *Smectogenic dimeric liquid crystals. the preparation and properties of the α,ω -bis(4-n-alkylanilinebenzylidene-4'-oxy)alkanes*. Liq. Cryst., **1992**, 12 (2), 203–238.
- (153) Luckhurst GR. *Liquid crystal dimers and oligomers: experiment and theory*. Macromol. Symp., **1995**, 96 (1), 1–26.
- (154) Kumar S. *Liquid Crystal Dimers*. Wydanie 1. Cambridge University Press, **2017**.
- (155) Yeap GY., Osman F., Imrie CT. *Non-symmetric chiral liquid crystal dimers. preparation and characterisation of the (s)-(benzylidene-4'-substitutedaniline)-2"-methylbutyl-4'''-(4'''-phenyloxy)-benzoateoxy)hexanoates*. J. Mol. Struct., **2016**, 1111, 118–125.
- (156) Yoshizawa A., Matsuzawa, K., Nishiyama I. *Coupling between chirality and odd-even effect of twin materials in smectic liquid-crystalline phases*. J. Mater. Chem., **1995**, 5 (12), 2131–2137.
- (157) Blatch AE., Fletcher ID., Luckhurst GR. *Symmetric and non-symmetric liquid crystal dimers with branched terminal alkyl chains: racemic and chiral*. J. Mater. Chem., **1997**, 7 (1), 9–17.
- (158) Marcelis ATM., Koudijs A., Sudhölter EJR. *Dimer liquid crystals with bent mesogenic units*. Liq. Cryst., **2000**, 27 (11), 1515–1523.
- (159) Yelamaggad CV., Shashikala IS., Hiremath US., i in. *Liquid crystal dimers possessing chiral rod-like anisometric segments: synthesis, characterization and electro-optic behaviour*. Liq. Cryst., **2007**, 34 (2), 153–167.
- (160) Huang HZ., Cong YH., Du A., i in. *Liquid crystalline dimers containing a cholesteryl group: chiral smectic phases and TGBA* phase*. Liq. Cryst., **2021**, 346, 117920.
- (161) Nishiyama I., Yamamoto J., Goodby JW., i in. *Symmetric chiral liquid-crystalline twin exhibiting stable ferroelectric and antiferroelectric phases and a chirality-induced isotropic–isotropic liquid transition*. J. Mater. Chem., **2001**, 11 (11), 2690–2693.
- (162) Shanker G., Yelamaggad CV. *Synthesis and thermal behavior of chiral dimers: occurrence of highly frustrated and cholesteric liquid crystal phases*. New J. Chem., **2012**, 36 (4), 918–926.

- (163) Imrie CT., Henderson PA. *Liquid crystal dimers and higher oligomers: between monomers and polymers*. Chem. Soc. Rev., **2007**, 36 (12), 2096–2124.
- (164) Suzuki Y., Isozaki T., Hashimoto S., i in. *Stability of the antiferroelectric phase in dimeric liquid crystals having two chiral centres with CF₃ or CH₃ groups; evaluation of conformational and electric interactions*. J. Mater. Chem., **1996**, 6 (5), 753–760.
- (165) Shimbo Y., Górecka E., Pocięcha D., i in. *Electric-field-induced polar biaxial order in a nontilted smectic phase of an asymmetric bent-core liquid crystal*. Phys. Rev. Lett., **2006**, 97 (11), 113901.
- (166) Górecka E., Nakata M., Mieczkowski J., i in. *Induced antiferroelectric smectic- C(*) (A) phase by doping ferroelectric- C* phase with bent-shaped molecules*. Phys. Rev. Lett., **2000**, 85 (12), 2526–2529.
- (167) Takezoe H., Takanishi Y. *Bent-core liquid crystals: their mysterious and attractive world*. Jpn. J. Appl. Phys., **2006**, 45 (2A), 597–625.
- (168) Broer DJ. *On the history of reactive mesogens: interview with Dirk J. Broer*. Adv. Mater., **2020**, 32 (20), 1905144.
- (169) Broer DJ., Gossink RG., Hikmet RAM. *Oriented polymer networks obtained by photopolymerization of liquid-crystalline monomers*. Angew. Makromol. Chem., **1990**, 183 (1), 45–66.
- (170) Hikmet RAM. *Electrically induced light scattering from anisotropic gels with negative dielectric anisotropy*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **1992**, 213 (1), 117–131.
- (171) Fung YK., Yang DK., Ying S., i in. *Polymer networks formed in liquid crystals*. Liq. Cryst., **1995**, 19 (6), 797–801.
- (172) Hikmet, RAM. *Anisotropic gels and plasticized networks formed by liquid crystal molecules*. Liq. Cryst., **1991**, 9 (3), 405–416.
- (173) Fung YK., Borstnik A., Zumer S., i in. *Pretransitional nematic ordering in liquid crystals with dispersed polymer networks*. Phys. Rev. E, **1997**, 55 (2), 1637–1645.
- (174) Mery S., Lotzsch D., Heppke G., i in. *Antiferroelectric and ferrielectric liquid crystalline low molar mass materials and polymers*. Liq. Cryst., **1997**, 23 (5), 629–644.
- (175) Kühnpast K., Springer J., Scherowsky G., i in. *Ferroelectric liquid-crystalline side group polymers spacer length variation and comparison with the monomers*. Liq. Cryst., **1993**, 14 (3), 861–869.
- (176) Ruth J., Naciri J., Shashidhar R. *Ferroelectric properties of mixtures of a liquid crystalline polymer and its side-group mesogen*. Liq. Cryst., **1994**, 16 (5), 883–892.
- (177) Scherowsky G., Schliwa A., Springer J., i in. *Fast switching ferroelectric liquid-crystalline polymers*. Liq. Cryst., **1989**, 5 (4), 1281–1295.
- (178) Bolton EC., Lacey D., Smith PJ., i in. *Twisted smectic a phases in side chain liquid crystal polymers*. Liq. Cryst., **1992**, 12 (2), 305–318.
- (179) Nishiyama I., Goodby JW. *Effect of polymerization on the stability of antiferroelectric liquid-crystalline phases: liquid-crystalline properties of some chiral acrylates and their corresponding polyacrylates*. J. Mater. Chem., **1993**, 3 (2), 169–182.
- (180) Dąbrowski R., Kula P., Raszewski Z., i in. *New orthoconic antiferroelectrics useful for applications*. Ferroelectrics, **2010**, 395 (1), 116–132.
- (181) Żurowska M., Dziaduszek J., Szala M., i in. *Effect of lateral fluorine substitution far from the chiral center on mesomorphic behaviour of highly titled antiferroelectric (s) and (r) enantiomers*. J. Mol. Liq., **2018**, 267, 504–510.

- (182) Ziobro D., Dąbrowski R., Tykarska M., i in. *Synthesis and properties of new ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals with a biphenyl benzoate rigid core*. Liq. Cryst., **2012**, 39 (8), 1011–1032.