



Rozprawa doktorska

**Ciekłe kryształy jako powierzchniowy wskaźnik temperatury.
Charakterystyka mezofaz wybranych alkanianów
(E)-4-((4-alkiloksyfenylo)diazenylo)fenylu i ich mieszanin**

Autor: mgr inż. Marcin Piwowarczyk

Promotorzy: dr hab. Mirosław Gałązka, prof. IFJ PAN

dr hab. Zbigniew Galewski, prof. UW

Promotor pomocniczy: dr Natalia Osiecka–Drewniak

Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk

Kraków 2022

Podziękowania

Serdecznie dziękuję wszystkim, dzięki którym niniejsza praca nie mogłaby powstać. W szczególności składam podziękowania:

dr. hab. Zbigniewowi Galewskiemu, prof. UW, dr. hab. Mirosławowi Gałązce, prof. IFJ PAN i dr. Natalii Osieckiej-Drewniak, moim Promotorom, za wszelką pomoc i dzielenie się swoją wiedzą na każdym etapie przygotowania pracy;

dr. hab. Ewie Juszyńskiej-Gałązce, prof. IFJ PAN, za przeprowadzenie pomiarów DSC mieszanin ciekłokrystalicznych, pomiarów FTIR, przeprowadzeniu obliczeń DFT oraz za wiele owocnych dyskusji;

dr. hab. Małgorzacie Jasiurkowskiej-Delaporte, za wprowadzenie do metody BDS, pomoc w przeprowadzeniu pomiarów i analizie wyników;

dr. inż. Annie Drzewicz, za pomoc w analizie wyników dwuwymiarowej analizy korelacyjnej „*moving-window*”;

dr. Aleksandrze Deptuch, za przeprowadzenie pomiarów XRD i pomoc w analizie wyników;

dr. hab. Damianowi Pocieszce z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego za umożliwienie wykonania pomiarów XRD w zakresie niskokątowym;

mgr. Jakubowi Zamarkowi z Laboratorium Analiz Termicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego za przeprowadzenie pomiarów DSC;

pracownikom Laboratorium Analiz Elementarnych oraz Laboratorium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego za przeprowadzenie pomiarów dla zsyntetyzowanych związków ciekłokrystalicznych;

wszystkim pozostałym pracownikom Oddziału Fizyki Materii Skondensowanej (NO3) IFJ PAN, a także koleżankom i kolegom ze studiów FCB za życzliwą atmosferę w trakcie studiów doktoranckich;

oraz Żonie za nieustające wsparcie, wyrozumiałość i motywowanie.

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, nr projektu POWR.03.02.00-00-I004/16, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.

Ciekłe kryształy jako powierzchniowy wskaźnik temperatury.

Charakterystyka mezofaz wybranych alkanianów

(E)-4-((4-alkiloksyfenylo)diazenylo)fenylu i ich mieszanin.

Przeprowadzono analizę sytuacji fazowej metodami wzajemnie uzupełniającymi się związków z grupy alkanianów (E)-4-((4-alkiloksyfenylo)diazenylo)fenylu ($n\text{OABOOC}m$), między innymi: metodami mikroskopii polaryzacyjnej (POM), analizy termo-optycznej (TOA) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Badane związki $n\text{OABOOC}m$ można podzielić na pięć szeregów homologicznych (dla $n = 3, 5, 7, 8$ lub 10) składających się z przynajmniej 18 homologów (dla $m = 1 - 19$). Łącznie uzyskano 94 związki, w tym 74 wcześniej nie opisane w literaturze. Obserwowano występowanie fazy N, faz smektycznych (SmC, SmI, SmF, SmG oraz SmH), a także polimorfizmu fazy krystalicznej.

Dla wybranych przedstawicieli związków z rodziny $n\text{OABOOC}m$ wykonano dodatkowe pomiary parametrów fizykochemicznych z wykorzystaniem metod: dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD), Fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni (FTIR), szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS) oraz spektroskopii w zakresie światła widzialnego oraz nadfioletu (UV-Vis).

Celem głównym niniejszej pracy doktorskiej było przygotowanie i analiza diagramów fazowych dwuskładnikowych mieszanin związków ciekłokrystalicznych, w których jeden ze składników posiada centrum chiralne. Układy tego typu potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w termografii kontaktowej. Do przygotowania mieszanin ciekłokrystalicznych zawierających związki $n\text{OABOOC}m$ z chiralnymi mezogenami wyselekcjonowano dwa homologi: $7\text{OABOOC}5$ oraz $7\text{OABOOC}8$. Materiałami zawierającymi grupę chiralną były: pochodna cholesterolu (nonanan cholesterylu) oraz związek zawierający ugrupowanie diazenylowe (2-chloropropionian (E)-4-((4-undecylofenylo)diazenylo)fenylu). Sytuację fazową przeanalizowano metodami POM i DSC. Wykazano występowanie zjawiska indukowania fazy N*, a także zwiększenie temperaturowego zakresu występowania fazy N* względem czystych związków.

Liquid crystals as surface temperature indicators. Characteristics of mesophases of selected (E)-4-((4-alkoxyphenyl)diazenyl)phenyl alkanoates and their mixtures.

An analysis of the phase situation of compounds from the group of (E)-4-((4-alkoxyphenyl)diazenyl)phenyl alkanoates was carried out with the use of complementary methods, including polarization optical microscopy (POM), thermo-optical analysis (TOA) and differential scanning calorimetry (DSC). The investigated ***nOABOOCm*** compounds can be divided into five homologous series (for $n = 3, 5, 7, 8,$ or 10) consisting of at least 18 homologues (for $m = 1 - 19$). A total of 94 compounds were obtained, including 74 never reported in the literature. The occurrence of the N phase, smectic phases (SmC, SmI, SmF, SmG, and SmH), as well as the polymorphism of the crystalline phases were observed.

For selected ***nOABOOCm*** compounds additional measurements of physicochemical parameters were performed, using the following methods: X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), broadband dielectric spectroscopy (BDS), and visible light and ultraviolet spectroscopy (UV-Vis).

The main aim of this dissertation was to prepare and analyse phase diagrams of two-component mixtures of liquid crystal compounds, in which one of the components has a chiral center. Such systems can potentially find application in contact thermography. Two ***nOABOOCm*** homologues were selected for the preparation of liquid crystal mixtures: **7OABOOC5** and **7OABOOC8**. The materials containing the chiral group were: a derivative of cholesterol (cholesteryl nonanoate) and a compound containing a diazenyl moiety ((E)-4-((4-undecylphenyl)diazenyl)phenyl 2-chloropropionate). The phase situation was analysed by POM and DSC methods. The phenomenon of induction of the N* phase, as well as an increase in the temperature range of the N* phase occurrence in relation to pure compounds were demonstrated.

Spis treści

| | |
|---|----|
| Wstęp | 11 |
| Cel oraz kompozycja pracy | 11 |
| 1. Część teoretyczna | 14 |
| 1.1. Mezomorfizm faz skondensowanych | 14 |
| 1.2. Klasyfikacja ciekłych kryształów | 15 |
| 1.3. Polimorfizm termotropowych kalamityków | 16 |
| 1.3.1. Fazy nematyczne | 18 |
| 1.3.2. Fazy smektyczne | 20 |
| 1.4. Zastosowanie ciekłych kryształów | 22 |
| 1.4.1. Wyświetlacze (ciekłokrystaliczne) | 22 |
| 1.4.2. Termografia ciekłokrystaliczna | 23 |
| 1.5. Diagramy fazowe mieszanin związków ciekłokrystalicznych | 24 |
| 2. Metody badań właściwości fizykochemicznych | 27 |
| 2.1. Optyczna mikroskopia polaryzacyjna (<i>POM – Polarized Optical Microscopy</i>) | 27 |
| 2.2. Analiza termooptyczna (<i>TOA – Thermo-Optical Analysis</i>) | 29 |
| 2.3. Różnicowa kalorymetria skaningowa (<i>DSC – Differential Scanning Calorimetry</i>) | 31 |
| 2.4. Dyfrakcja promieni rentgenowskich (<i>XRD – X-Ray Diffraction</i>) | 32 |
| 2.5. Fourierowska spektroskopia w podczerwieni (<i>FTIR – Fourier Transform InfraRed spectroscopy</i>) | 34 |
| 2.6. Dwuwymiarowa spektroskopia korelacyjna w podczerwieni (<i>2D IR – Two-dimensional InfraRed spectroscopy</i>) | 37 |
| 2.7. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (<i>BDS – Broadband Dielectric Spectroscopy</i>) | 39 |
| 2.8. Spektroskopia w świetle UV-Vis (<i>Ultra Violet and Visible light spectroscopy</i>) | 42 |
| 3. Synteza | 45 |
| 4. Metody oczyszczania materiałów | 47 |
| 4.1. Analiza elementarna | 47 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 4.2. | Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) | 49 |
| 4.2.1. | Analiza widm NMR alkanianów (E)-4-[(4-heptyloksyfenilo)diazenylo]fenylu | 49 |
| 5. | Badanie polimorfizmu związków <i>n</i> OABOOC <i>m</i> | 58 |
| 5.1. | Alkaniany (E)-4-((4-propyloksyfenilo)diazenylo)fenylu (3OABOOC <i>m</i>) | 58 |
| 5.2. | Alkaniany (E)-4-((4-pentyloksyfenilo)diazenylo)fenylu (5OABOOC <i>m</i>)..... | 74 |
| 5.3. | Alkaniany (E)-4-((4-heptyloksyfenilo)diazenylo)fenylu (7OABOOC <i>m</i>)..... | 90 |
| 5.4. | Alkaniany (E)-4-((4-oktyloksyfenilo)diazenylo)fenylu (8OABOOC <i>m</i>)..... | 110 |
| 5.5. | Alkaniany (E)-4-((4-decyloksyfenilo)diazenylo)fenylu (10OABOOC <i>m</i>) | 130 |
| 5.6. | Analiza zmiany entropii (ΔS) dla związków <i>n</i> OABOOC <i>m</i> | 150 |
| 6. | Polimorfizm oraz opis zachowania w fazach termodynamicznych na podstawie dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD)..... | 156 |
| 7. | Opis oddziaływań między- i wewnątrzmolekularnych z zastosowaniem Fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni (FTIR) | 166 |
| 8. | Dynamika molekula z zastosowaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS) | 179 |
| 9. | Obserwacja procesu fotoizomeryzacji trans–cis metodą spektroskopii UV-Vis..... | 188 |
| 10. | Mieszanie <i>n</i> OABOOC <i>m</i> z chiralnymi mezogenami..... | 191 |
| | Podsumowanie | 208 |
| | Alkaniany (E)-4-((4-alkiloksyfenilo)diazenylo)fenylu (<i>n</i> OABOOC <i>m</i>)..... | 208 |
| | Mieszanie dwuskładnikowe: <i>n</i> OABOOC <i>m</i> – chiralny mezogen..... | 210 |
| | Załącznik 1 (Synteza)..... | 212 |
| | Załącznik 2 (Wyniki NMR i AE)..... | 215 |
| | Literatura | 223 |

Wstęp

Początek badań nad ciekłymi kryształami datuje się na koniec XIX wieku. Wiąże się on z pierwszymi obserwacjami Friedricha Reinitzera, dotyczącymi zjawiska podwójnego topnienia benzoesu cholesterylu (1888) [1]. Rozważania w tej problematyce rozwinął Otto Lehmann w roku następnym [2]. Pierwszy rozkwit badań nad związkami tego typu nastąpił w trzeciej i czwartej dekadzie wieku XX., m. in. za sprawą grupy badawczej na Uniwersytecie w Halle pod kierownictwem Daniela Vörländera [3]. Drugi dynamiczny rozwój, trwający do dziś, był wynikiem rozpowszechnienia materiałów ciekłokrystalicznych do celów aplikacyjnych. Na przełomie lat 50. i 60. XX wieku powstały pierwsze układy do zastosowań w termografii kontaktowej oraz w technologii wyświetlaczy ciekłokrystalicznych [4]. Ciągły rozwój technologii wymusza poszukiwanie nowych materiałów ciekłokrystalicznych, których właściwości fizykochemiczne będą spełniały żądane wymagania. W praktyce stosuje się układy składające się z dwóch i więcej związków mezomorficznych. Wytwarzanie mieszanin pozwala na niemal nieograniczone możliwości poszukiwania nowych materiałów.

Interesującą grupą związków ciekłokrystalicznych dla zastosowań w termografii kontaktowej są te, zawierające w swej strukturze ugrupowanie diazenylowe (-N=N-). Poza możliwym bogatym polimorfizmem obecność grupy diazenylowej pozwala obserwować procesy fotoizomeryzacji. W zależności od budowy molekuly można obserwować jedynie fazę nematyczną w zakresie wysokich temperatur [5] lub materiały wykazujące różnorodność faz ciekłokrystalicznych. Przykładem związków o bogatym polimorfizmie mezofaz są związki z grupy alkanianów (E)-4-((4-alkiloksyfenylo)diazenylo)fenylu (*nOABOOCm*) gdzie $n = 6$ lub 9 [6, 7].

W niniejszej pracy przedstawiono analizę sytuacji fazowej związków ciekłokrystalicznych z grupy *nOABOOCm*, które podzielono na pięć szeregów homologicznych (dla $n = 3, 5, 7, 8$ lub 10) składających się z przynajmniej 18 homologów (dla $m = 1 - 19$). Łącznie uzyskano 94 związki, w tym 74 wcześniej nie opisane w literaturze.

Analiza ta była punktem wyjścia do przygotowania oraz opisu sytuacji fazowej mieszanin dwuskładnikowych składających się z wybranych związków *nOABOOCm*, natomiast drugim składnikiem był związek z chiralnym centrum w strukturze molekuly.

Cel oraz kompozycja pracy

Głównym celem przedstawionej rozprawy doktorskiej była synteza i opis właściwości związków zawierających grupę diazenylową (*nOABOOCm*), a następnie sporządzenie

dwuskładnikowych mieszanin ciekłokrystalicznych wybranych związków z grupy ***nOABOOCm***, które mogłyby zostać wykorzystane w termografii kontaktowej. Aby scharakteryzować właściwości fizykochemiczne, to jest sekwencje fazowe, identyfikację mezofaz, stabilności jak i zakres temperaturowego występowania obserwowanych mezofaz oraz temperatury przemian fazowych, wykorzystano mikroskopię w świetle spolaryzowanym (POM) i analizę termooptyczną (TOA).

Cel główny został rozbudowany o cztery cele szczegółowe. Do pełnego opisu faz i mezofaz wszystkich zsyntezowanych związków oraz przygotowanych mieszanin ciekłokrystalicznych, dołączono metodę skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Kolejnym celem szczegółowym było poznanie polimorfizmu, struktur i istniejących oddziaływań w wybranych związkach ***nOABOOCm*** z wykorzystaniem metod dyfrakcji promienia rentgenowskiego (XRD) i Fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Dodatkowo zastosowano szerokopasmową spektroskopię dielektryczną (BDS), także do wybranych związków ***nOABOOCm***, celem opisu odpowiedzi elektrycznej. Ponieważ mieszaniny ciekłokrystaliczne pochłaniające część promieniowania widzialnego oraz nadfioletowego, stosowane w termografii kontaktowej nie wymagają użycia dodatkowych substancji (kontrastu czy warstwy pochłaniającej takie promieniowanie), użyto spektroskopii w zakresie światła widzialnego oraz nadfioletu (UV–Vis), celem sprawdzenia absorpcji promieniowania o długości fali między 400 a 700 nm przez związki z rodziny ***nOABOOCm***.

Praca składa się ze wstępu, 10 rozdziałów głównych, podsumowania uzyskanych rezultatów oraz 2 załączników. Rozdział 1. zawiera opis mezomorfizmu faz skondensowanych z naciskiem na zaprezentowanie polimorfizmu termotropowych związków ciekłokrystalicznych o prętopodobnym kształcie. Druga część rozdziału 1. przedstawia opis tworzenia diagramów fazowych mieszanin dwuskładnikowych oraz zastosowania materiałów ciekłokrystalicznych. Rozdział 2. przedstawia teoretyczne podstawy metod wykorzystanych do opisu właściwości fizykochemicznych. Rozdział 3. zawiera schematyczny opis syntezy związków ***nOABOOCm***. Rozdział 4. przedstawia procedury oczyszczania otrzymanych w drodze syntezy związków oraz analizę czystości i poprawności uzyskanych struktur. Rozdział 5. prezentuje szczegółowy opis sytuacji fazowej dla poszczególnych homologów z rodziny ***nOABOOCm*** uzyskany za pomocą metod: POM, TOA i DSC. Rozdział 6. opisuje analizę polimorfizmu metodą XRD. Rozdział 7. zawiera charakterystykę oddziaływań między- i wewnątrz-molekularnych uzyskanych za pomocą FTIR, a także dwuwymiarowej analizy korelacyjnej typu „*moving–window*”. Rozdział 8. przedstawia opis dynamiki molekuł pozyskanej metodą BDS. Rozdział 9. prezentuje analizę występującego procesu

fotoizomeryzacji obserwowanego metodą spektroskopii UV–Vis. Rozdział 10. dotyczy przeglądu sytuacji fazowej dla uzyskanych mieszanin ciekłokrystalicznych metodami POM i DSC. Podsumowanie zawiera zebranie najważniejszych rezultatów uzyskanych metodami wzajemnie się uzupełniającymi zarówno dla mieszanin ciekłokrystalicznych, jak i czystych związków *nOABOOCm*. Załącznik 1. Opisuje szczegółowo poszczególne etapy syntezy homologów *nOABOOCm*. Podano także dane dotyczące wydajności ostatniego etapu syntezy. Załącznik 2. Zestawia wyniki jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) oraz analizy elementarnej (AE) dla poszczególnych związków z grupy *nOABOOCm*.

1. Część teoretyczna

1.1. Mezomorfizm faz skondensowanych

Faza skondensowana obejmuje dwa stany w jakiej może znajdować się materia, a mianowicie stan stały i ciekły. Molekuły w stanie ciekłym posiadają możliwość wykonywania swobodnych ruchów translacyjnych i rotacyjnych, jak także zmian konformacyjnych, czyli zmian w geometrycznym ułożeniu części składowych molekuł. Natomiast w krystalicznych ciałach stałych obserwuje się pozycyjne (translacyjne) i rotacyjne (orientacyjne) uporządkowanie dalekiego zasięgu. W przypadku molekuł termin uporządkowanie translacyjne dotyczy środków ich ciężkości. Natomiast uporządkowanie orientacyjne dotyczy pewnego wyróżnionego kierunku, którym zazwyczaj jest najdłuższa oś molekuły. Jej uśredniona wartość ma znaczenie makroskopowe i nazywana jest direktorem. Proces przechodzenia materii z jednego stanu termodynamicznego w drugi (z jednej fazy o pewnym stopniu uporządkowania molekuł do drugiej z ich odmiennym uporządkowaniem) jest określany mianem przejścia fazowego typu porządek–nieporządek i zachodzi w określonej temperaturze przy zadanym ciśnieniu. Niektóre przemiany zachodzące pomiędzy fazami skondensowanymi mogą mieć charakter złożony i wieloetapowy. Wieloetapowe uwalnianie lub zamrażanie stopni swobody cząsteczek/molekuł/części molekuł daje możliwość pojawienia się jednej lub więcej faz pośrednich, na przykład faz mezomorficznych (mezofaz) czy metastabilnych faz krystalicznych. Mezofaza jest fazą pośrednią między stanem ciekłym i dobrze uporządkowanym krystalicznym stanem skupienia materii. Charakteryzuje ją zdolność do łatwej zmiany kształtu, a nawet płynięcia w przypadku fazy nematycznej (co jest charakterystyczne dla cieczy) i jednocześnie uporządkowanie translacyjne tworzących ją molekuł (podobnie jak dla fazy krystalicznej). Do mezofaz zalicza się stany ciekłokrystaliczne (np. fazy nematyczne, fazy smektyczne, fazy kolumnowe, fazy kubiczne, itp.), fazę plastyczno-krystaliczną typu ODIC (ang. *Orientationally DISordered (Plastic) Crystal* lub *Orientalional Disorder In (Plastic) Crystal*), czyli plastyczno-krystaliczną fazę orientacyjnie nieuporządkowanego kryształu, oraz fazę krystaliczną typu CONDIS (ang. *CONformationally DISordered (Crystal)*), czyli konformacyjnie nieuporządkowaną fazę krystaliczną [8, 9]. Fazę ODIC cechuje porządek pozycyjny molekuł z obecnym nieporządkiem rotacyjnym. Mezofaza typu CONDIS zaś charakteryzuje się pełnym lub częściowym nieporządkiem konformacyjnym, z obecnym porządkiem pozycyjnym i orientacyjnym molekuł [9]. W nomenklaturze IUPAC pojęcie

mezofazy jest pojęciem szerszym, obejmującym więcej rodzajów faz, chociaż bardzo często jest stosowana zamiennie z pojęciem faza ciekłokrystaliczna [10, 11].

W czasie ochładzania faz posiadających pewien rodzaj nieporządku, z odpowiednio dobranym tempem zmian temperatury, może nie nastąpić przemiana do fazy cechującej się wyższym stopniem uporządkowania. Wówczas taka faza nazywana jest fazą przechłodzoną (z ang. *supercooled phase*). Dalsze ochładzanie powoduje stopniowe spowalnianie procesów relaksacyjnych, wzrost lepkości, itp. W pewnej temperaturze, temperaturze przemiany szklistej lub temperaturze witrifikacji T_g (z ang. *glass transition temperature* lub *vitrification temperature*) następuje przejście do stanu szklistego [9, 12]. Opis właściwości faz przechłodzonych jak i stanów szklistych nie jest głównym tematem tej pracy.

Pierwszy raz stan pośredni między fazą krystaliczną, a ciekłą został odnotowany w roku 1888 przez Friedricha Reinitzera. Zaobserwował on „podwójne topnienie” dla benzoesu cholesterolu, gdzie kryształy uległy stopieniu do mętnej cieczy w temperaturze 145,5°C, by w temperaturze 178,5°C ulec pełnemu wyklarowaniu [1]. Jednakże dopiero rok później Otto Lehmann dokonał pełniejszych badań „krystalograficznych” i nazwał nowo odkryty rodzaj fazy mianem „*fließende Krystalle*” (niem. płynące kryształy) [2]. Bardziej ogólny termin – mezomorfizm, został użyty pierwszy raz w roku 1921 także w kontekście faz ciekłokrystalicznych [13]. Ciekłe kryształy posiadają uporządkowanie orientacyjne, przy czym molekuly pozostają mobilne. Powinny przy tym, zgodnie z obecną nomenklaturą, posiadać przynajmniej jeden stopień nieuporządkowania translacyjnego.

1.2. Klasyfikacja ciekłych kryształów

Pierwsze próby usystematyzowania wiedzy na temat związków ciekłokrystalicznych przypisuje się George’owi Friedelowi. W pracy „*Les états mésomorphes de la matière*” (fr. *Mezomorficzne stany materii*), poza utworzeniem terminu mezomorfizmu materii, dokonał także opisu mezofazy nematycznej, smektycznej oraz cholesterycznej na podstawie ich obrazów tekstur dla orientacji planarnej i homeotropowej [13].

Ciekłe kryształy można podzielić na przynależność do różnych klas/grup na kilka sposobów. Jednym z nich jest rozważenie czynnika wpływającego na tworzenie mezofaz, którym jest: temperatura (termotropowe ciekłe kryształy) [14, 15], ciśnienie (barotropowe ciekłe kryształy) [16], światło w zakresie UV (fototropowe ciekłe kryształy) [17] lub rozpuszczalnik (liotropowe ciekłe kryształy) [18].

Wśród termotropowych ciekłych kryształów można wyróżnić te o małej i dużej masie cząsteczkowej. Podział ten pozwala na wyodrębnienie polimerowych ciekłych kryształów,

gdzie mezogeny mogą być częścią łańcucha głównego lub łańcuchów pobocznych [19–22]. Można wydzielić także grupę ciekłokrystalicznych oligomerów, np. dimerów [23]. Szerszą grupę stanowią ciekłokrystaliczne struktury supramolekularne, powstające na drodze samoorganizacji za sprawą słabych oddziaływań międzycząsteczkowych [24].

Małocząsteczkowe związki ciekłokrystaliczne można z kolei podzielić, biorąc pod uwagę kształt molekuł, na: kalamityki (prętopodobne), dyskotyki (o kształcie dysku) [25–27], sanidytyki (o kształcie prostopadłościanu) [28], miski (ang. *bowl-shape*) [29], bananopodobne (ang. *bent-core*, których dwa sztywne fragmenty molekuły tworzą kąt rozwarty) [30–34], gwiazdy [35] oraz dendrymery [36–38].

Niezależnie od kształtu molekuł, odrębną grupę stanowią metalomezogeny. Są to ciekłe kryształy, które zawierają przynajmniej jeden atom metalu z bloku s, p, d lub f. Pojawiające się mezofazy mogą mieć charakter termotropowy [39–42] bądź liotropowy [43, 44].

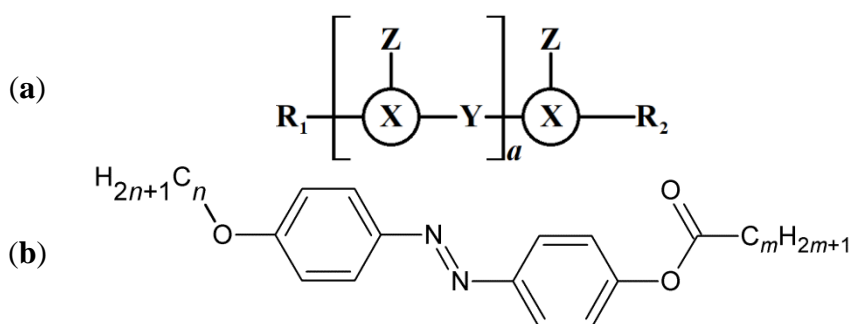
Termotropowe związki ciekłokrystaliczne można także podzielić ze względu na obecność lub brak centrum chiralnego. Obecność ugrupowania chiralnego w molekułe diametralnie wpływa na oddziaływania międzymolekularne, co w konsekwencji powoduje pojawienie się specyficznych właściwości, z których za najważniejsze uważane jest tworzenie helisy. Ma to dalsze konsekwencje między innymi poprzez pojawienie się właściwości ferroicznych. Mezofazy tworzone przez molekuły chiralne nazywa się mezofazami chiralnymi. Jednakże fazy chiralne mogą być również tworzone przez molekuły niechiralne, co zostało dowiedzione w przypadku niektórych molekuł o kształcie bananopodobnym [45–47].

1.3. Polimorfizm termotropowych kalamityków

Termotropowość oznacza ściśle powiązanie występowania mezofaz ze zmianą temperatury układu ciekłokrystalicznego. Każda z molekuł równorzędnie bierze udział w tworzeniu struktury danej mezofazy, która wykazuje różny stopień uporządkowania bliskiego i dalekiego zasięgu. Dotyczy to zarówno czystych substancji, jak i mieszanin ciekłokrystalicznych [48].

Cechami charakterystycznymi kalamitycznych (łac. *calamus*, trzcina lub łodyga) [49] molekuł tworzących mezofazy jest ich wydłużony kształt wzdłuż jednej z osi, a także sztywność cząsteczki. Dlatego wymiennie używa się określenia molekuły prętopodobne (ang. *rod-like*). Cechą budowy pojedynczej molekuły tego typu jest występowanie specyficznych segmentów (patrz **Rys. 1.1a**). Wyróżnia się sztywny rdzeń molekuły (**X**), zbudowany najczęściej z jednego lub dwóch układów alicyklicznych lub aromatycznych,

np. cykloheksanu, fenylu, bifenylu, itp. Mogą być one połączone grupami mostkowymi (**Y**), np.: azoksy, etenowa, iminowa, itp. Obecne mogą być również podstawniki boczne (**Z**). Na końcach molekuly zaś znajdują się ugrupowania terminalne (**R₁** i **R₂**), np. łańcuch: alkilowy, alkiloksyłowy lub acylowy, grupa halogenowa, cyjanowa, itp. [50]. Na **Rys. 1.1b** został przedstawiony wzór strukturalny związków z grupy alkanianów (E)-4-((4-alkiloksyfenylo)diazenylo)fenylu (**nOABOOC_m**). Sztywny rdzeń stanowią dwa pierścienie aromatyczne połączone ugrupowaniem (mostkiem) diazenyłowym (azowym). Nie występują jakiegokolwiek podstawniki boczne. Obecne są dwie różne grupy terminalne. Jedną stanowi łańcuch alkiloksyłowym *n* (gdzie *n* = 3, 5, 7, 8 lub 10). Drugą zaś jest łańcuch alkilowy *m* (gdzie *m* = 1 – 19), połączony ze sztywnym rdzeniem poprzez grupę estrową.



Rys. 1.1. Kalamityczne molekuly mezogenne: (a) schemat budowy (najczęściej $a = 0, 1$ lub 2), (b) wzór strukturalny związków **nOABOOC_m** (gdzie $n = 3, 5, 7, 8, 10$ oraz $m = 1 - 19$).

Na własności fizykochemiczne wpływa szczególnie rodzaj obecnych w molekule grup terminalnych. Wzrost długości alifatycznych łańcuchów końcowych powoduje obniżenie temperatury przejść mezofaza – ciecz izotropowa oraz ciecz izotropowa – mezofaza. Notuje się także w tej sytuacji tendencję do wzrostu stabilności i zakresu temperatur występowania faz smektycznych. Dzieje się to często kosztem zanikającej fazy nematycznej. Innym zjawiskiem związanym ze zmianą długości terminalnego łańcucha alifatycznego jest efekt „parzysty–nieparzysty” (ang. *odd–even effect*), dotyczący temperatur przejść fazowych głównie między mezofazą a cieczą izotropową (zarówno w czasie ochładzania jak i ogrzewania) dla homologów o parzystej i nieparzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu alifatycznym. Pochodne z nieparzystą liczbą atomów węgla wykazują wyższe wartości wspomnianej temperatury przemiany fazowej od sąsiednich homologów z parzystą liczbą atomów węgla. Różnica może wynosić od dziesiątych części stopnia do rzędu kilku stopni na skali temperatury [48].

Zjawisko polimorfizmu mezofaz występuje, gdy ciekły kryształ wykazuje obecność więcej niż jednej mezofazy. Kolejność ich występowanie jest ściśle związana z parametrem,

jakim jest stopień uporządkowania molekuł w danej mezofazie. Kolejność w trakcie ochładzania, zgodnie z uszeregowaniem mezofaz według tego parametru, można przedstawić następująco: ciecz izotropowa, faza nematyczna, fazy smektyczne, kryształopodobne fazy smektyczne, faza krystaliczna. Oprócz tego typowego zachowania zanotowano również następującą sekwencję mezofaz: Cr – N₂ – SmA – N₁ – Iso. Niskotemperaturową mezofazę nematyczną N₂ nazywa się powracającą fazą nematyczną (ang. *reentrant nematic phase*). Zjawisko to zostało odkryte przez Cladis w roku 1975 [51, 52].

W dalszej części opisane zostały wybrane rodzaje mezofaz występujące dla molekuł termotropowych kalamityków.

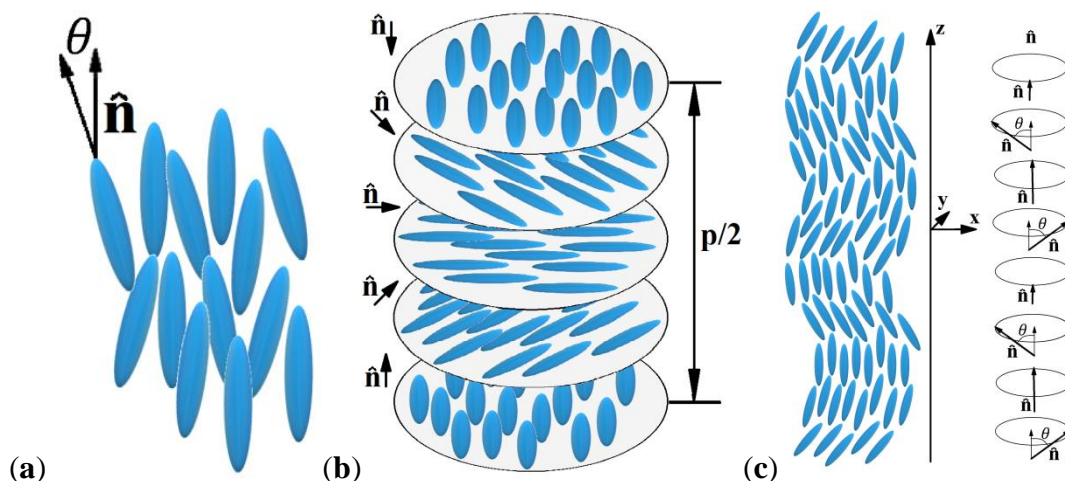
1.3.1. Fazy nematyczne

Dłgie osie molekuł ciekłokrystalicznych, w fazie nematycznej (N), ułożone są (zorientowane) wzdłuż wypadkowego wektora kierunkowego (\hat{n}), nazywanego też директором (**Rys. 1.2a**), natomiast środki ciężkości molekuł nie są uporządkowane. Miarę porządku orientacyjnego określa parametr uporządkowania:

$$S = \langle \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) \rangle, \quad (\text{W. 1.1})$$

gdzie θ jest kątem między długą osią pojedynczej molekuly a директором. Nawias ostrokątny oznacza uśrednienie statystyczne. Wartość parametru S dla znanych układów kalamitycznych jest dodatnia i mieści się w zakresie od 0 (odpowiada fazie izotropowej) do 1 (dla idealnie równoległego ułożenia molekuł) [53].

Wprowadzenie centrum chiralnego do molekuly indukujе występowanie fazy cholesterycznej (faza skręconego nematyka lub chiralny nematyk, N*, **Rys. 1.2b**). Cechujе ją struktura pseudowarstwowa (brak uporządkowania translacyjnego), gdzie molekuly w poszczególnych warstwach są ułożone wzdłuż direktora, podobnie jak w klasycznym nematyku. Z każdą kolejną warstwą директор zmienia swój kierunek o pewien stały kąt. Powstałą z wielu warstw helisę można scharakteryzować wartością skoku helisy p . Jest on równoznaczny z zatoczeniem przez директор kąta pełnego. Parametr ten jest czuły na zmiany temperatury i umożliwia zachodzenie zjawiska selektywnego odbicia światła w zakresie widzialnym [54].



Rys. 1.2. Ułożenie molekuł w fazie nematycznej: (a) jednoosiowej, gdzie θ – kąt między długą osią molekuly a директором (\hat{n}); (b) chiralnej, gdzie p – skok helisy; (c) „twist–bend”, gdzie θ – kąt między osią helisy a директором (\hat{n}).

Dodatkowo znane są jeszcze trzy odmiany fazy nematycznej. Dla silnie chiralnych ciekłych kryształów można zaobserwować trzy fazy niebieskie (ang. *blue phases*, BP1 – 3) [45, 55, 56]. Obserwowane już podczas eksperymentów F. Reinitzera z benzoesanem cholesterylu [1]. Ze względu na symetrię tych mezofaz obecnie zalicza się je raczej do faz kubicznych. Zjawiskiem spodziewanym było odkrycie nematyków dwuosiowych N_b . Po raz pierwszy opisał je w 1980 roku Yu i Saupe w układach liotropowych [57]. Natomiast w fazach termotropowych zaobserwowano tę fazę w estrach kwasu galusowego w 1986 roku [58, 59]. Ponieważ kluczowym dowodem ich istnienia są obserwacje konoskopowe, to wciąż w literaturze istnieją wątpliwości co do ich rzeczywistego istnienia [60]. Również dla molekuł bananopodobnych stwierdzono występowanie tej mezofazy. Istotą tej fazy jest występowanie oprócz direktora \hat{n} , drugiego prostopadłego wektora kierunkowego \hat{m} [61-63].

Kolejną „niespodzianką” było odkrycie, tzw. „twist–bend” fazy nematycznej (Rys. 1.2c). Było to konsekwencją wielu prób teoretycznego przewidywania nowych rodzajów faz z uporządkowaniem orientacyjnym. Jedną z takich prac była publikacja Dozova z roku 2001 [64]. Przewidział możliwość tworzenia fazy „twist–bend” nematyka oraz „splay–bend” nematyka. Praktycznie stwierdzono obecność tego typu uporządkowania, włącznie z polimorfizmem dwóch faz nematycznych, wśród molekuł achiralnych typu bliźniaków połączonych łańcuchem alkilowym o nieparzystej liczbie atomów. W fazach tych dyrektor jest pochylony względem osi helisy i wykonuje periodyczny ruch względem osi helisy, formując stożkową spiralę [64-66].

W ostatnim okresie pojawiły się doniesienia o odkryciu jeszcze innego rodzaju fazy nematycznej, nazywanej nematyczną fazą ferroelektryczną N_F ze względu na dużą wartość

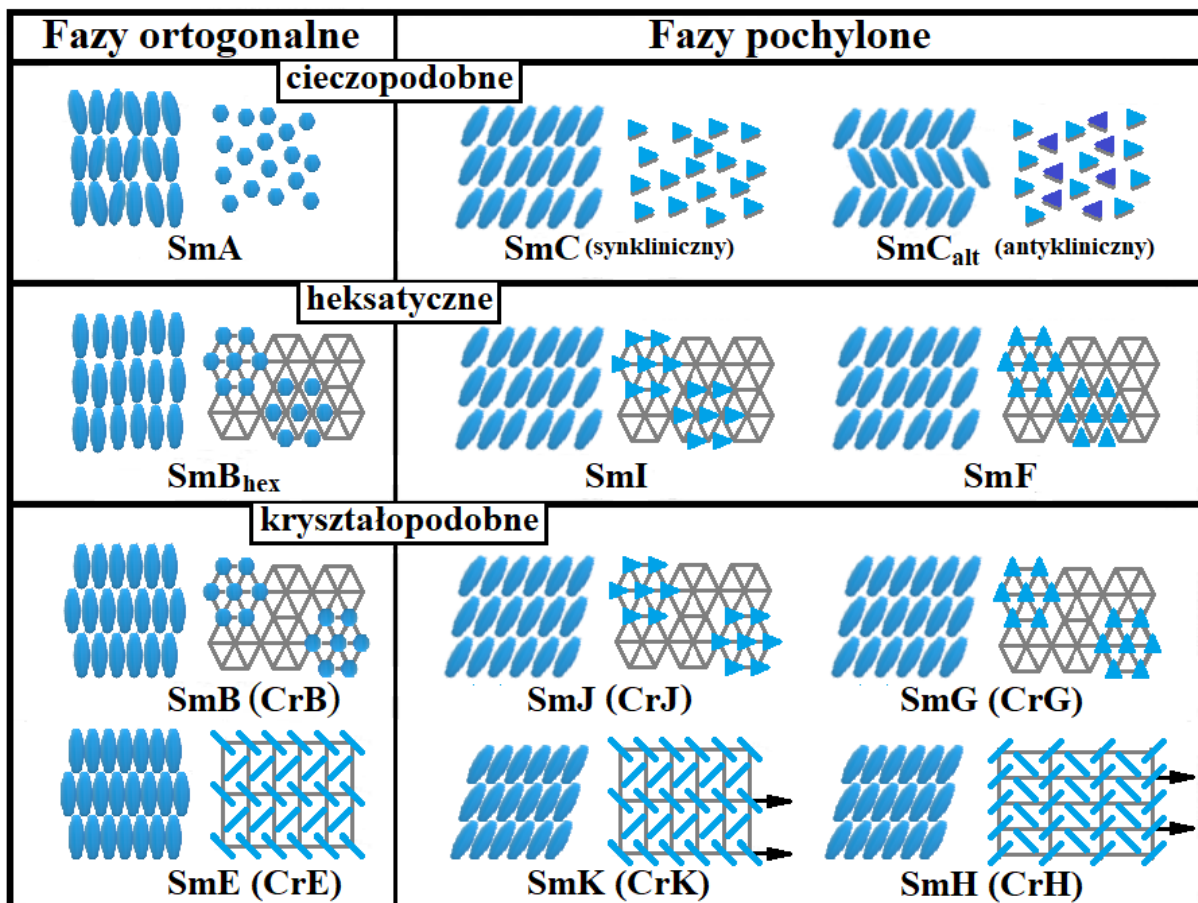
przenikalności elektrycznej [67]. Związane to jest ze złamaniem symetrii $n \equiv -n$ na skutek wzajemnych oddziaływań molekuł z asymetrią kształtu oraz silnym momentem dipolowym równoległym do długiej osi molekuł. Poprzez wprowadzenie chiralności do fazy N_F , np. poprzez domieszkę chiralnej molekuly, udało się również utworzyć nowy typ fazy nematycznej – helielektryczny nematyk HN^* jako analog heliferromagnetyzmu [68].

1.3.2. Fazy smektyczne

Większy stopień uporządkowania molekuł wykazują fazy smektyczne. Oprócz ich uporządkowania orientacyjnego pojawia się częściowy porządek położeniowy poprzez ułożenie warstwowe (środki ciężkości molekuł leżą na wspólnej płaszczyźnie) oraz, w niektórych fazach smektycznych, porządek pozycyjny (środków ciężkości) molekuł w warstwie smektycznej. Odkrytych i opisanych jest wiele rodzajów faz tego typu [38]. Każda oznaczona jest literą alfabetu: A, B (oznaczana także jako heksatyczna faza smektyczna B_{hex}), C [69], D (wykazano, że jest mezofazą kubiczną) [70], E [71], F, G [72], H [73], I [74], J, K [75], L (określana także jako kryształopodobna faza smektyczna B) [76], M [77], O oraz Q [78]. Kolejność stosowanych oznaczeń literowych odpowiada chronologii ich odkrywania. Fazy smektyczne można podzielić na ortogonalne (direktor jest prostopadły do powierzchni warstwy) oraz pochylone (direktor tworzy pewien kąt z powierzchnią warstwy). Drugie kryterium podziału stanowi uporządkowanie molekuł wewnątrz warstwy na: cieczipodobne, heksatyczne oraz kryształopodobne. Czasami fazy heksatyczne także zaliczane są do faz kryształopodobnych. Biorąc pod uwagę stabilność termodynamiczną, można uszeregować fazy smektyczne w kolejności ich występowania wraz z obniżaniem temperatury: A, C, B_{hex} , M, I, F, B, J, G, E, K, H. Na **Rys. 1.3** przedstawiono jak uporządkowane są molekuly w wybranych fazach smektycznych [79, 80].

Faza smektyczna A (SmA) oraz C (SmC) należą do mezofaz cieczipodobnych, dla których molekuly wewnątrz pojedynczej warstwy ułożone są w sposób przypadkowy i mogą dyfundować w jej obrębie. Faza SmA jest fazą ortogonalną, faza SmC zaś należy do mezofaz pochylonych. Z tego powodu grubość pojedynczej warstwy SmC jest mniejsza niż długość molekuly. Obserwuje się także zmianę grubości warstwy w funkcji temperatury. Z powodu nachylenia molekuł faza ta jest optycznie dwuosiowa. W przypadku fazy SmA grubość pojedynczej warstwy mieści się w zakresie od L do $2L$, gdzie L oznacza długość pojedynczej molekuly. Cieczipodobne smektyki cechują się brakiem korelacji między położeniem molekuł w sąsiadujących warstwach. Jednakże w fazie SmC można zaobserwować relację między nachyleniem molekuł w poszczególnych warstwach. Jeżeli molekuly są nachylone

w jednym kierunku jest to faza synkliniczna. Jeśli w sąsiadujących warstwach molekuly nachylone są o ten sam kąt lecz w przeciwnych kierunkach, jest to faza SmC antykliniczna (SmC_A) nazywaną niekiedy fazą de Vriesa [81].



Rys. 1.3. Uporządkowanie molekuł w wybranych fazach smektycznych [50, 79].

Do grupy smektyków heksatycznych zaliczają się fazy SmB_{hex}, SmI oraz SmF. W przypadku faz heksatycznych poza uporządkowaniem środków ciężkości molekuł obserwuje się krótkozasięgowy i wewnątrzwarstwowy porządek pozycyjny. Pośród nich odmianą ortogonalną jest faza SmB_{hex}. Z kolei w mezofazie SmI i SmF długie osie molekuł są odchylone względem wektora normalnego płaszczyzny warstwy. Kierunek nachylenia może geometrycznie być skierowany na podstawę sześciokąta (SmF) lub jego wierzchołek (SmI).

Dalsze zwiększanie zasięgu porządku pozycyjnego molekuł pomiędzy warstwami daje początek smektycznym fazom kryształopodobnym. Są one odpowiednikami heksatycznych smektyków, gdzie faza SmB odpowiada fazie SmB_{hex}, SmJ fazie SmI, a SmG fazie SmF. Dalsze zmniejszanie odległości między molekułami powoduje zmianę upakowania z heksagonalnej w strukturę nazywaną „jodełką” (ang. *herring-bone*, dosłownie „ość

śledzia”). Typem tej fazy jest ortogonalna mezofaza SmE oraz pochylone SmK oraz SmH. Są one analogami kryształopodobnych faz heksagonalnych [48, 81].

1.4. Zastosowanie ciekłych kryształów

Bogactwo i różnorodność struktur ciekłokrystalicznych, a co za tym idzie również ich właściwości fizykochemicznych, tworzy możliwość szerokiego zastosowania materiałów mezogennych. Można wydzielić trzy główne kierunki aplikacyjne. Pierwszą grupę stanowią wyświetlacze ciekłokrystaliczne (LCD). Drugim kierunkiem jest ciekłokrystaliczna termografia. Zastosowania te zostały opisane w dalszych podrozdziałach niniejszej pracy. Do trzeciego zbioru włączone zostały wszelkie pozostałe zastosowania, np. przestrzenna modulacja światła, filtry oraz lasery z przestrajalną długością fali, elementy urządzeń fotowoltaicznych, organicznych tranzystorów polowych (OFET, ang. *organic field-effect transistor*), korelatorów optycznych, połączeń optycznych czy optoelektronicznych sieci neuronowych [21, 48, 53, 82-89], szerzej nie opisanych w tej pracy.

1.4.1. Wyświetlacze (ciekłokrystaliczne)

Początek dynamicznego rozwoju badań na tym polu datuje się na rok 1968, kiedy George H. Heilmeyer i jego współpracownicy opublikowali pracę na temat pierwszego wyświetlacza ciekłokrystalicznego. Ten wyświetlacz LCD wykorzystywał zjawisko dynamicznego rozproszenia światła wywołane efektem elektrooptycznym. Jednakże działał on w temperaturze powyżej 80°C [90]. Na początku lat 70-tych nastąpiło kolejne przełomowe odkrycie, którym było opisanie efektu skręconego nematyka (ang. *twisted nematic*, TN), a także synteza szeregu związków chemicznie stabilnych z fazą nematyczną w zakresie temperatur pokojowych, 4-alkilo-4-cyjanobifenyle, które stały się podstawą technologii LCD [91, 92]. W roku 1973 powstały pierwsze komercyjne urządzenia z wyświetlaczem ciekłokrystalicznym – zegarek Seiko 06LC oraz kalkulator firmy Sharp [93]. Kolejnym przełomowym momentem była prezentacja w roku 1988 pierwszego kolorowego wyświetlacza ciekłokrystalicznego przez firmę Sharp. Był on wykonany w technologii TN TFT (ang. *thin film transistor*) [94]. Lata przełomu XX. i XXI. wieku wiążą się z wprowadzeniem matryc typu IPS TFT (ang. *In-Plane Switching* TFT) [95] oraz VA TFT (ang. *Vertical Alignment* TFT) [96]. Wykorzystywały one kalamityczne związki ciekłokrystaliczne o odpowiednio dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej [93].

1.4.2. Termografia ciekłokrystaliczna

Termografia jest metodą obrazowania promieniowania cieplnego (promieniowania podczerwonego w zakresie długości fal od 9 do 14 μm), pozwalająca mierzyć temperatury obiektów fizycznych. Wyróżnia się dwa główne kierunki realizacji pomiarów tego typu. Pierwsze wykorzystują cyfrowe kamery wychwytyjące w obserwowanym obszarze źródła promieniowania podczerwonego. Następnie oprogramowanie konwertuje sygnał na barwny obraz wyświetlany na ekranie [97]. Drugim sposobem jest obrazowanie za pomocą materiałów ciekłokrystalicznych umieszczonych na powierzchni badanego obiektu. Może być on naniesiony w formie ciekłej zawiesiny lub folii, wewnątrz której umieszczony jest materiał ciekłokrystaliczny, np. w formie zdyspergowanej lub mikroenkapsulacji w polimerze [48]. Oba sposoby realizacji pomiaru ilości promieniowania cieplnego cechują się podobną rozdzielczością temperaturową ($0,1^\circ\text{C}$) oraz przestrzenną ($0,01\text{ mm}$) [98]. Termografię ciekłokrystaliczną wykorzystuje się do budowy termometrów, czujników przepływu ciepła, wskaźników jakości żywności, itp. Może być wykorzystana do pomiaru temperatury w układach elektronicznych, obrazowania medycznego, a także nieinwazyjnych i nieniszczących badaniach przemysłowych, np. łopatek turbin gazowych [99-108].

Ciekłokrystaliczna termografia opiera się na szczególnej właściwości cholesterycznej fazy nematycznej. Polega ona na krytycznej zależności temperaturowej selektywnego odbicia światła widzialnego. Zakres pasma o szerokości $\Delta\lambda$, którego środek wyznacza długość fali λ_0 , selektywnie odbitego od helikoidalnej struktury fazy cholesterycznej wyznaczają zależności:

$$\lambda_0 = \bar{n}p = \frac{1}{2}(n_o + n_e)p, \quad (\text{W. 1.2})$$

$$\Delta\lambda = \Delta np = (n_e - n_o)p, \quad (\text{W. 1.3})$$

gdzie \bar{n} to uśredniony współczynnik załamania światła, n_o to współczynnik załamania promienia zwyczajnego, n_e to współczynnik załamania promienia nadzwyczajnego, Δn to wartość dwójłomności układu, a p to skok helisy. Zmiana skoku helisy powoduje zmianę obserwowanej barwy światła odbitego w funkcji temperatury. Odpowiedź danego układu ciekłokrystalicznego w określonej temperaturze jest powtarzalna [48, 81, 109, 110].

W celu lepszej kontroli barwnej odpowiedzi układu w praktyce nie stosuje się czystych związków ciekłokrystalicznych, lecz ich mieszaniny. Dodatkowo kilka czynników musi zostać spełnionych, aby pomiar był efektywny i wiarygodny. Pojemność cieplna badanego obiektu musi być większa niż pojemność cieplna warstwy ciekłego kryształu. Wielkość mierzonego obiektu musi przekraczać zdolność rozdzielczą filmu ciekłokrystalicznego (wynosi ona ok. $0,01\text{ mm}$). Zmiany temperatury muszą być na tyle wolne, by układ

pomiarowy był w stanie na nie reagować (odpowieź na zmiany jest rzędu 0,1 ms). Temperatura badanego obiektu musi zawierać się w zakresie odpowiedzi barwnej dostępnych materiałów cholesterycznych, tj. od ok. (-30°C) do ok. 200°C. Konieczne jest także, aby badana powierzchnia była olejoodporna, a także pokryta czarnym podkładem. Czarny podkład pochłania tę część spektrum światła białego, które nie zostało rozproszone przez cholesteryczną mieszaninę ciekłokrystaliczną [99, 111].

Dodatek do mieszanin ciekłokrystalicznych związków mezogennych z grupą diazenylową może nieść dodatkowe korzyści, ponieważ wspomniane związki absorbują część promieniowania w zakresie UV-Vis. Pozwala to wyeliminować, w niektórych przypadkach, problem nanoszenia kontrastującej warstwy podkładowej. Absorpcja promieniowania nadfioletowego poprawia stabilność fotochemiczną mieszanin. Z kolei absorpcja światła widzialnego w zakresie barwy fioletowej ułatwia określenie górnej granicy odpowiedzi barwnej, szczególnie mieszanin opartych na estrach cholesterolu. Jednakże wspomniane związki nie są stosowane w mieszaninach w dużej koncentracji ze względu na stosunkowo wysokie temperatury topnienia. Ogranicza to możliwości kontrolowania temperaturowego zakresu barwnej odpowiedzi mieszaniny [99].

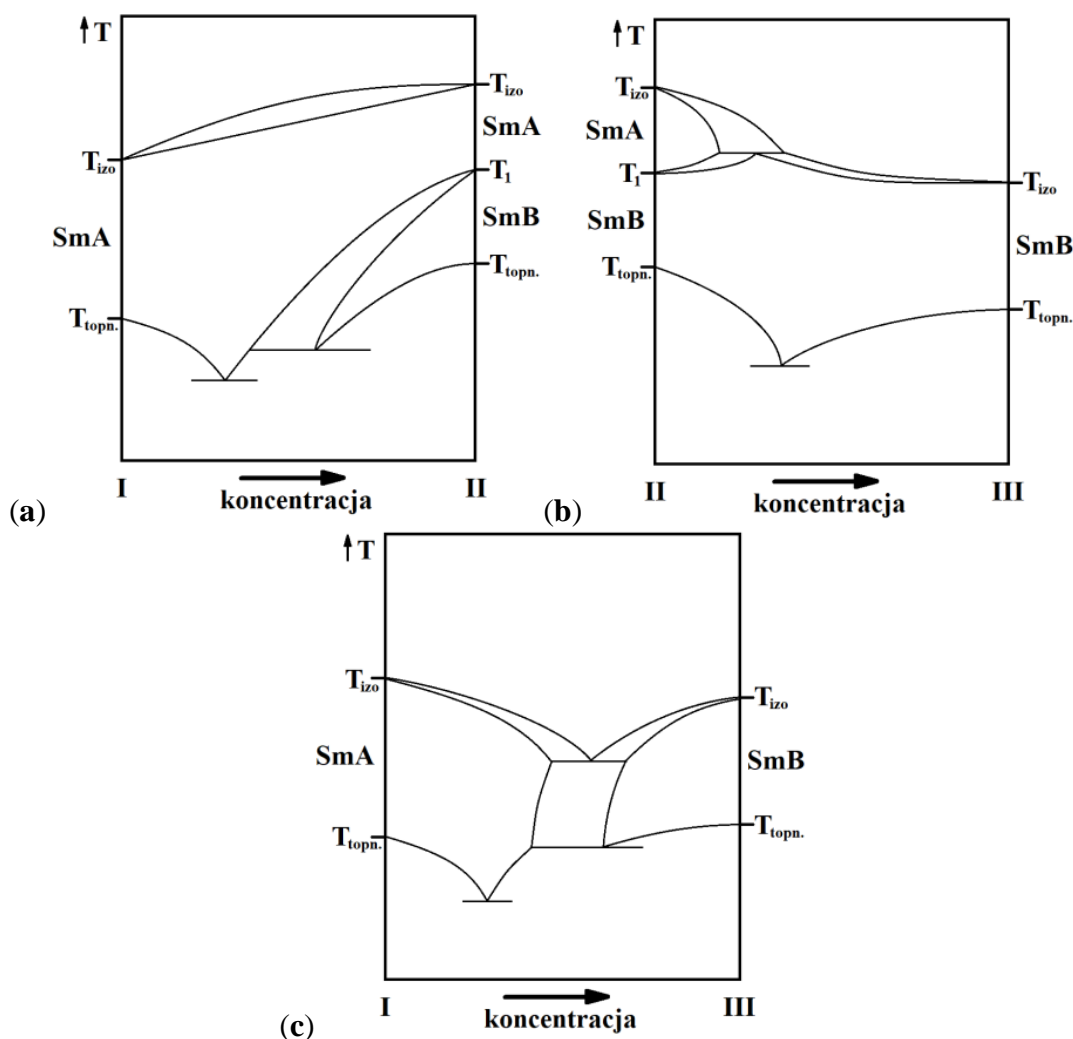
1.5. Diagramy fazowe mieszanin związków ciekłokrystalicznych

Biorąc pod uwagę mnogość istniejących, a także potencjalnych, zastosowań materiałów ciekłokrystalicznych, widoczna jest istotna rola badania mezogennych układów wieloskładnikowych. Daje ona możliwość projektowania i przewidywania właściwości fizykochemicznych mieszanin składających się z odpowiednio dobranych substancji, dla których znane są, między innymi, sekwencja fazowa i temperatury przemian fazowych. Szczegółowe badania, z wykorzystaniem doświadczalnych metod wzajemnie się uzupełniających (badań komplementarnych), pozwalają na poznanie nowych sposobów porządkowania się molekuł, obserwację pojawiania się bądź zaniku niektórych mezofaz i ich stabilizacji czy opisu zjawisk krytycznych [8].

Ważną funkcją tworzenia diagramów fazowych jest również identyfikacja mezofaz w obecności wzorca o znanych właściwościach ciekłokrystalicznych. Metoda ta nazywana jest metodą współmieszalności i została zaproponowana przez Sackmanna i Demusa. Jej głównym założeniem jest pełna mieszalność dwóch związków ciekłokrystalicznych jedynie w przypadku, gdy wykazują one obecność takiej samej mezofazy. Wpływ na rodzaj występujących mezofaz ma struktura samych molekuł ciekłokrystalicznych. Pomimo

potencjalnie występujących różnic w budowie czy symetrii molekuł, jeśli występuje ich pełna mieszalność, oznacza to identyczność uporządkowania mezofaz [112, 113].

Na **Rys. 1.4** przedstawiono trzy przykładowe diagramy fazowe z możliwymi sytuacjami zmian zakresów temperaturowych i obecności mezofaz w mieszaninach [112]. **Rys. 1.4a** prezentuje ciągłość fazy SmA związku **II** z mezofazą związku **I** w całym zakresie stężeń. Oznacza to, że fazy te są identyczne. Widoczne są także wygaszanie i destabilizacja fazy SmB związku **II** wraz ze spadkiem stężenia tego związku w mieszaninie. Na **Rys. 1.4b** z kolei ciągłość na diagramie dotyczy mezofazy SmB składnika **II** z mezofazą związku **III**, co świadczy o ich identyczności. W tym przypadku wraz ze spadkiem zawartości związku **II** destabilizuje się faza SmA. Sytuacja na **Rys. 1.4c** obrazuje brak pełnego mieszania się związków z różnymi mezofazami. Jednakże brak mieszalności może występować również w przypadku identycznych faz ciekłokrystalicznych.



Rys. 1.4. Schematyczne diagramy fazowe prezentujące kryteria mieszalności Sackmanna – Demusa [112], gdzie $T_{topn.}$ oznacza temperaturę topnienia fazy krystalicznej do mezofazy SmA lub SmB; T_{izo} – temperaturę przemiany mezofazy SmA lub SmB do fazy izotropowej ciekłej; T_1 – temperaturę przemiany SmB – SmA (temperatury zdefiniowane dla ogrzewania).

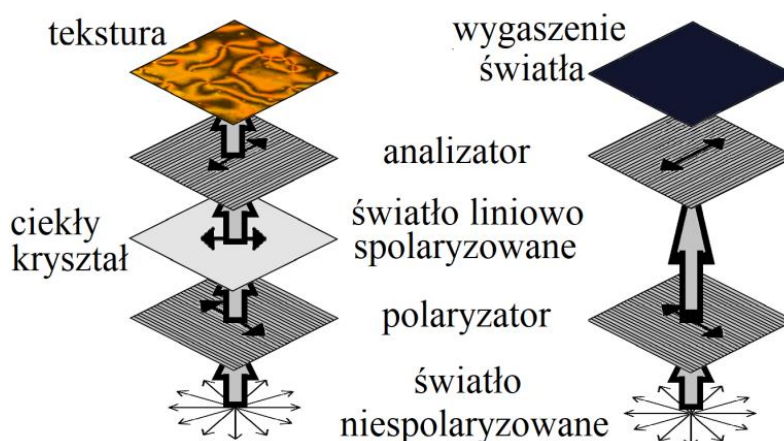
W praktyce diagramy fazowe można uzyskać na dwa sposoby. Pierwszy, kontaktowy, polega na umieszczeniu na szkiełku nakrywkowym niewielkich ilości substancji ciekłokrystalicznych. Następnie ogrzewa się je do osiągnięcia fazy izotropowej. Na styku naniesionych substancji powstaje gradient stężeń. Tą metodą można wstępnie ocenić współmieszalność badanych związków. Bardziej dokładna jest metoda pojedynczych stężeń, w której bada się, między innymi, sekwencje fazowe i temperatury przejść fazowych poszczególnych mieszanin, na przykład, dwuskładnikowych. Zawierają one różne proporcje stężeń (wyrażonych ułamkami molowymi) poszczególnych składników. Do określenia temperatur przemian fazowych wykorzystuje się metodę POM lub DSC. Na bazie tych wyników powstaje końcowy diagram fazowy (dwuskładnikowej) mieszaniny ciekłokrystalicznej [8].

2. Metody badań właściwości fizykochemicznych

2.1. Optyczna mikroskopia polaryzacyjna (*POM – Polarized Optical Microscopy*)

Dwójłomność optyczna molekuł zapewnia obserwacje w świetle spolaryzowanym tekstur ciekłokrystalicznych mezofaz, które mają charakter cienkich warstw o przypadkowym uśrednionym kierunku długich osi molekuł (direktora). Odkrycie dwójłomności ciekłych kryształów przez Otto Lehmana stanowi początek badań tej grupy związków [2]. Każda z poszczególnych mezofaz może być zaobserwowana w formie jednej lub wielu rodzajów tekstur. Wygląd każdej z nich zależy jest od wielu czynników, m.in.: grubości warstwy ciekłego kryształu, rodzaju materiału z którego wykonano płytki oraz rodzaju pokrywającego go materiału, jakości najczęściej stosowanych płytek szklanych, gradientu temperatury w układzie, naprężeń mechanicznych, a także wpływu oddziaływania zewnętrznego pola magnetycznego bądź elektrycznego [80].

Schemat powstawania obrazów tekstur w mikroskopie polaryzacyjnym przedstawiono na **Rys. 2.1**. Po prawej stronie przedstawiono sytuację dla dwóch polaryzatorów zorientowanych prostopadle względem siebie tak, aby ich płaszczyzny polaryzacji były ustawione wzajemnie prostopadle. W tym przypadku następuje całkowite zaciemnienie obrazu. Po lewej stronie zaś, między polaryzatorem i analizatorem znajduje się substancja dwójłomna, np. ciekły kryształ [8].



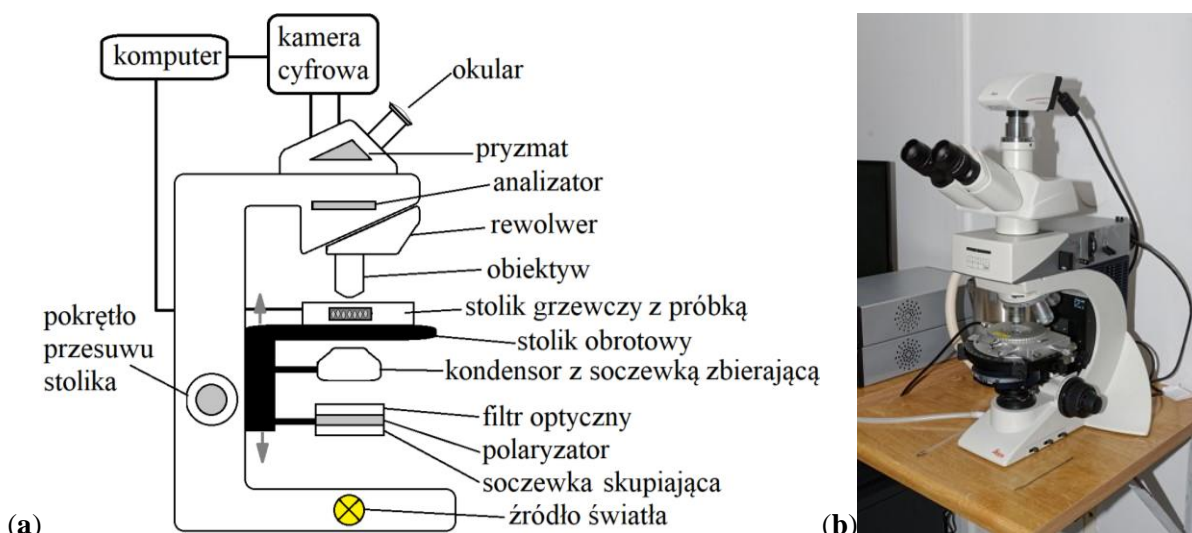
Rys. 2.1. Schemat działania układu dwóch polaryzatorów: „ujawnienie” obrazu tekstury ciekłokrystalicznej (po lewej) oraz wygaszanie światła (po prawej) [8].

Istnieje też możliwość całkowitego wygaszenia widzianego obrazu (homeotropizacja) tekstury ciekłego kryształu, podobnie jak w przypadku ośrodków izotropowych optycznie. Dzieje się tak, gdy długie osie molekuł układają się równoległe względem kierunku padania

światła. Zjawisko to dotyczy w szczególności fazy nematycznej, ale również wielu tzw. prostopadłych faz smektycznych. Efekt ten można wyeliminować poprzez wymuszenie orientacji planarnej molekuł (prostopadle względem kierunku padania światła), np. modyfikując powierzchnię komórki pomiarowej substancją wymuszającą taką orientację [81].

Rzeczywista aparatura pomiarowa jest bardziej skomplikowana, niż uproszczony model polaryskopu w formie dwóch skrzyżowanych polaryzatorów przedstawionych na **Rys. 2.1**. Schemat rzeczywistego mikroskopu polaryzacyjnego zaprezentowano na **Rys. 2.2a**. Źródłem światła może być żarówka wolframowa, bądź lampa typu LED, emitująca światło białe o znanej charakterystyce spektralnej. Następnie promieniowanie odbite od zwierciadła przechodzi przez pierwszy obrotowy polaryzator, gdzie następuje liniowa polaryzacja światła. Dodatkowo można za polaryzatorem umieścić filtr (np. czerwony), w celu zmiany charakterystyki spektralnej światła. Jest to ważny element w badaniach materiałów światłoczułych, którymi są pochodne azobenzenu badane w niniejszej pracy. Odcięcie krótkofalowej części światła białego wystarcza, by wyeliminować izomeryzację trans-cis, i dać pewność, że jest badany czysty izomer trans. Kolejnym elementem układu jest kondensator, pozwalający maksymalnie oświetlić znajdujący się nad nim stolik grzewczy z obserwowaną próbką. Stolik grzewczy umieszczony jest na stoliku obrotowym. Jego położenie można precyzyjnie przesuwając wzdłuż osi mikroskopu za pomocą pokrętła, dzięki czemu uzyskuje się ostry obraz w zależności od dobranej soczewki. Dalej znajduje się analizator, którego płaszczyzna polaryzacji jest prostopadła względem pierwszego polaryzatora. Między okulem a analizatorem znajduje się pryzmat, który umożliwia równoległą obserwację przez okular i rejestrację obrazu za pomocą kamery cyfrowej. Taki układ optyczny pozwala obserwować próbki w sposób ortoskopowy. Zamontowanie między analizatorem a pryzmatem dodatkowej soczewki powiększającej – soczewki Bertrand, pozwala na obserwację w układzie konoskopowym. Taka zmiana biegu promieni umożliwia dodatkowo odróżnić układy dwuosiowe od jednoosiowych [8, 80, 114].

Do obserwowania i fotografowania tekstur ciekłokrystalicznych wykorzystano mikroskop polaryzacyjny Leica DM2700P (**Rys. 2.2b**), który jest na wyposażeniu Zakładu Badań Materii Miękkiej (NZ35) IFJ PAN. Mikroskop zaopatrzony jest w kamerę cyfrową (5 Mpix), stolik grzewczy Linkam THMS600, układ sterujący Linkam T96-S i układ chłodzenia ciekłym azotem Linkam LNP95. Układ pozwala na obserwację tekstur w zakresie temperatur od (-100°C) do 600°C. Układ sterujący temperaturą pozwala na jej odczyt z dokładnością do 0,1°C.



Rys. 2.2. Mikroskop polaryzacyjny: (a) schemat budowy POM [80], (b) wykorzystywany mikroskop polaryzacyjny Leica DM2700P.

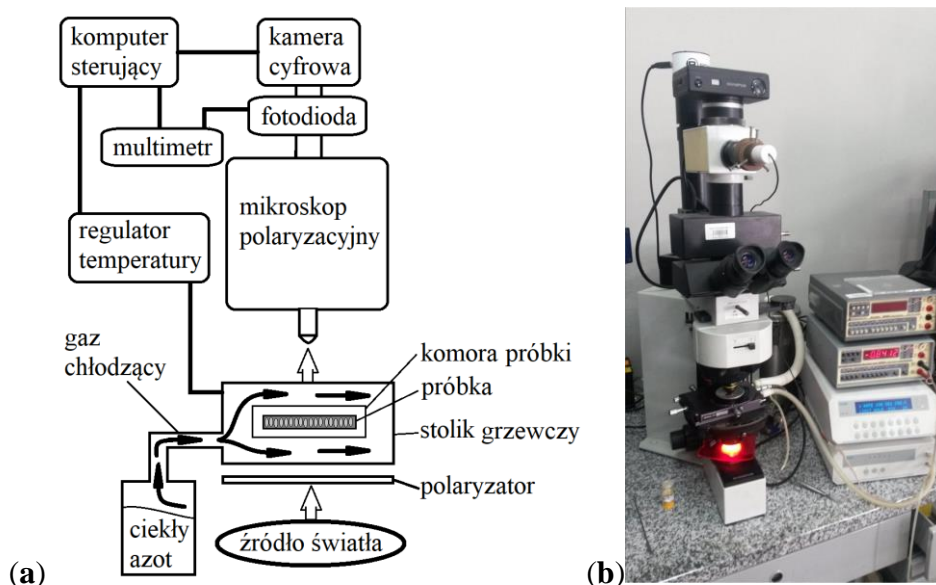
Przygotowanie próbek do pomiarów POM przebiegało w następujący sposób. Niewielką ilość badanego materiału ogrzewano na szkiełku nakrywkowym, aż do otrzymania fazy izotropowej. Następnie obok roztopionej substancji umieszczono drugie, mniejsze szkiełko nakrywkowe. Przesuwanie szkiełka górnego w kierunku roztopionej substancji pozwala na wypełnienie przestrzeni pomiędzy obu szkiełkami nakrywkowymi siłami kapilarnymi. Szkiełka nie były wcześniej w jakikolwiek sposób modyfikowane.

2.2. Analiza termooptyczna (TOA – *Thermo-Optical Analysis*)

Metoda analizy termooptycznej (TOA) jest najważniejszą techniką termomikroskopii, ogólnie klasyfikowanej wg ICTAC (ang. *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) jako termooptometria [115]. Metoda ta również określana jest jako TLI (ang. *Transmitted Light Intensity*) [116] lub DLI (ang. *Depolarized Light Intensity*) [117]. Bazuje ona ściśle na metodzie POM. Głównym elementem aparatury pozostaje mikroskop działający w świetle spolaryzowanym. Został on rozbudowany o układ mierzący intensywność światła przechodzącego przez próbkę w funkcji temperatury. Pomiar może zostać zrealizowany za pomocą fotodiody. Na jej powierzchni pod wpływem światła przechodzącego przez próbkę wytwarza się napięcie. Jest ono mierzone przez multimetr i wysyłane do komputera sterującego. Ten sam komputer steruje regulatorem temperatury, odpowiadającym za utrzymanie zadanego reżimu temperaturowego. Dostosowuje on moc dostarczaną do elementów grzejnych w stoliku, na którym umieszczona jest próbka. Dodatkowo komputer steruje modułem regulującym ilość przesyłanego do stolika grzewczego czynnika chłodzącego (ciekłego azotu). Pozwala to prowadzić pomiar dla ochładzania

z ustalonym tempem (zmian temperatury) do temperatury -180°C . Dozowanie ciekłego azotu stabilizuje także tempo zmiany temperatury w trakcie ogrzewania próbki. Komputer sterujący wykorzystuje skrypt napisany w programie Scilab przez dra Władysława Wrzeszcza z Uniwersytetu Wrocławskiego. Umożliwia on programowanie zakresu i tempa zmiany temperatury, a także archiwizację wyników. Wartości intensywności światła przechodzącego w funkcji temperatury poddano normalizacji. Najniższą i najwyższą zanotowaną wartość przedstawiono jako odpowiednio 0 i 1 [j.w.]. Schemat budowy aparatury TOA został przedstawiony na **Rys. 2.3a** [118-120].

Możliwe jest również zastąpienie fotodiody. W tym podejściu pomiar TOA bazuje na nagrany filmie za pomocą kamery cyfrowej. Nagrany film jest analizowany przez skrypt (autorstwa dr N. Osieckiej–Drewniak, IFJ PAN) napisany w języku Python – TOApy. Zawarte w nim algorytmy przypisują wartości liczbowe każdemu pikselowi, a ich suma dla poszczególnych klatek jest przedstawiana jako wykres w funkcji temperatury [121].



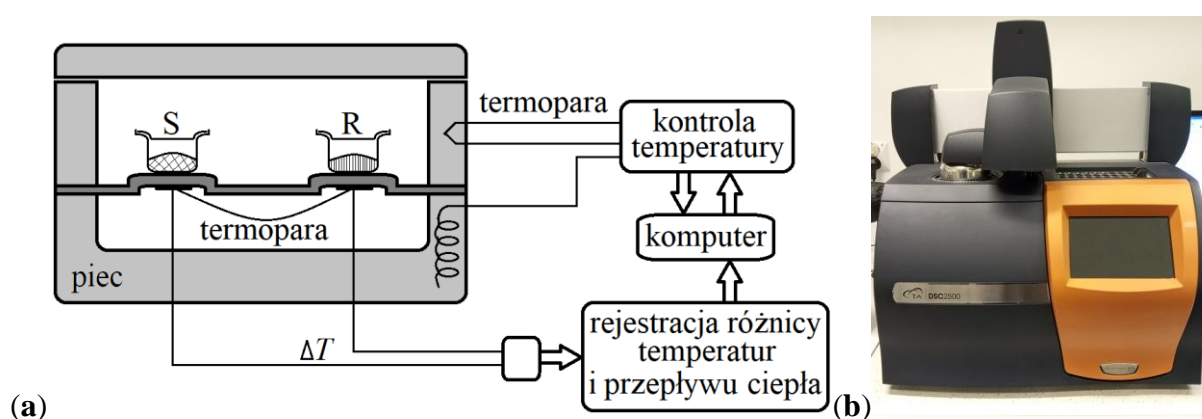
Rys. 2.3. Analiza termooptyczna: (a) schemat budowy aparatury TOA [118], (b) wykorzystany układ pomiarowy.

Do pomiarów TOA wykorzystano mikroskop polaryzacyjny Olympus BX61-P (TRF). Jest on zaopatrzony w fotodiode, multimetr Black and Star 4503, stolik grzewczy Linkam THMS600 z układem sterującym Linkam TMS93 (**Rys. 2.3b**). Zestaw ten był na wyposażeniu Pracowni Ciekłych Kryształów w Zespole Ferroelektryków i Ciekłych Kryształów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (ZB20). Pomiary prowadzono w zakresie od 20° do 150°C . Szybkość ochładzania i ogrzewania ustalono na $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Próbki do pomiarów metodą TOA przygotowano tą samą metodą co w przypadku POM.

2.3. Różnicowa kalorymetria skaningowa (*DSC – Differential Scanning Calorimetry*)

W celu określenia sytuacji fazowej i wyznaczenia funkcji termodynamicznych, czyli zmian wartości entalpii i entropii w odpowiednich przejściach fazowych, przeprowadzono pomiary kalorymetryczne w Laboratorium Analiz Termicznych (LW-8) znajdującym się na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Wykorzystano instrument Mettler Toledo DSC 3. Tempo ogrzewania i ochładzania próbki ustalono, podobnie jak w metodzie TOA, na $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$. Do obliczeń wykorzystano dane uzyskane w trakcie drugiego cyklu ogrzewania i ochładzania. Masy próbek pomiarowych wahały się między 1,394 mg (dla **5OABOOC2**), a 4,958 mg (dla **3OABOOC2**). Do kalibracji przyrządu wykorzystano ind jako materiał odniesienia.

Druga seria pomiarów dotyczyła mieszanin chiralnych związków ciekłokrystalicznych z wybranymi związkami z grupy **nOABOOCm**. Podobnie jak w przypadku pierwszej grupy pomiarów tempo ochładzania i ogrzewania ustalono na $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$. Do tego typu eksperymentów użyto kalorymetru TA Instruments DSC 2500 (**Rys. 2.4b**), który jest na wyposażeniu Zakładu Badań Materii Miękkiej (NZ35) IFJ PAN. Masy próbek zawierały się w przedziale 2 – 10 mg.



Rys. 2.4. Różnicowa kalorymetria skaningowa: (a) schemat budowy kalorymetru typu „heat-flux” [122] oraz (b) kalorymetr TA Instruments DSC 2500.

Oba przyrządy pomiarowe użyte we wszystkich seriach pomiarowych opierają się na technice pomiaru przepływu ciepła (*heat-flux*). Kalorymetry tego typu mają wspólną komorę grzewczą dla próbki odniesienia i próbki badanej. W trakcie pomiaru czujniki pomiarowe mierzą ile wynosi różnica temperatur między próbkami. Na tej podstawie określany jest strumień przepływu ciepła. Schemat budowy tego typu kalorymetru przedstawiono na

Rys. 2.4a. Literami S oraz R oznaczono odpowiednio próbkę badaną oraz próbkę odniesienia (referencyjną) [122].

Jeżeli w próbce badanej zachodzi przemiana fazowa I-go rodzaju obserwuje się na wykresie DSC anomalię ($\Delta H \neq 0$). Według konwencji założonej w niniejszej pracy przemiany fazowe mogą przybierać formę lokalnego minimum ($\Delta H < 0$, przemiana endotermiczna) lub maksimum ($\Delta H > 0$, przemiana egzotermiczna). Wartość zmiany entalpii, która stanowi pole powierzchni pod anomalią, określana jest zależnością:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{dt} \frac{dt}{dT} dT, \quad (\text{W. 2.1})$$

gdzie $\frac{dQ}{dt} \equiv \Delta W$ to różnica mocy cieplnych pobranych przez badaną próbkę i próbkę referencyjną, $\frac{dt}{dT}$ to odwrotność szybkości zmian temperatury, T_1 oraz T_2 oznaczają temperatury wyznaczające początek i koniec anomalii [8].

Maksimum anomalii było bardziej odpowiednie do dokładnego wyznaczenia temperatury przejścia, w porównaniu do temperatury „onset”, szczególnie w przypadku przemian wzajemnie się nakładających. Temperatura odczytana w maksimum anomalii również jest wykorzystywana do wyznaczania wartości zmiany entropii ΔS w trakcie przejść fazowych:

$$\Delta S \equiv \Delta H / T_{p.f.}, \quad (\text{W. 2.2})$$

gdzie ΔH to wartość zmiany entalpii przemiany fazowej w [J mol^{-1}] obliczoną według wzoru (W. 2.1), $T_{p.f.}$ oznacza temperaturę przemiany fazowej w [K] [123].

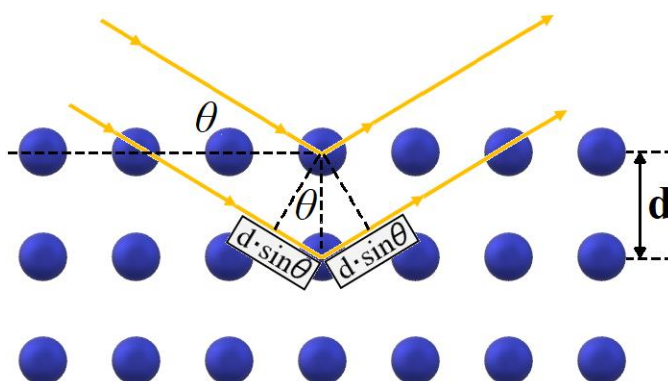
2.4. Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD – *X-Ray Diffraction*)

Struktura mezofaz i analiza uporządkowania atomów lub molekuł może być badana za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Dla materiałów ciekłokrystalicznych najczęściej stosowana jest dyfrakcja proszkowa, ze względu na polikrystaliczny charakter tego typu układów. Fundamentalnym prawem, na którym opiera się ta metoda, jest prawo Braggów:

$$2d \sin \theta = n \lambda, \quad (\text{W. 2.3})$$

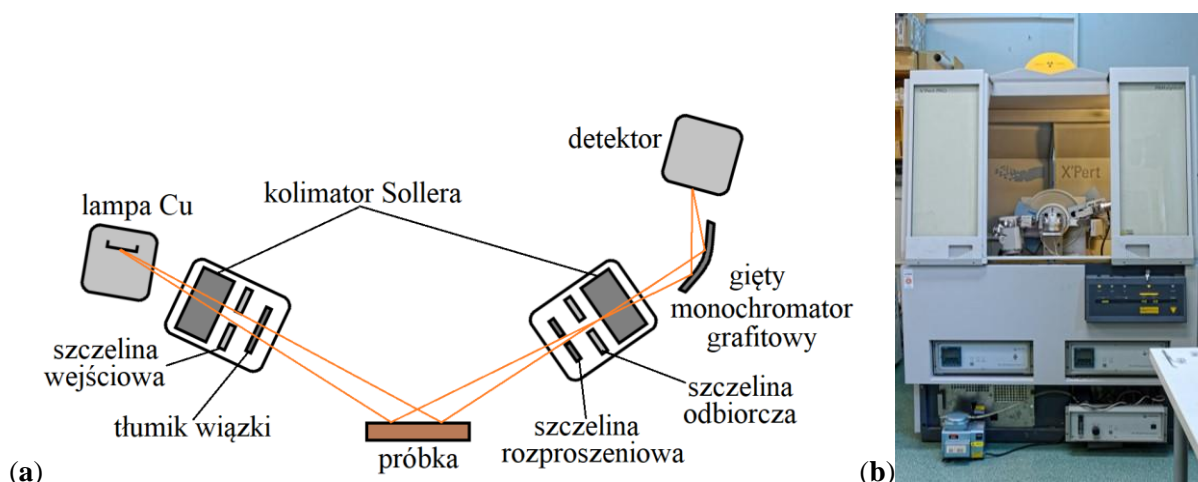
gdzie: d – odległość między przyległymi warstwami molekuł lub atomów, θ – kąt między płaszczyzną próbki i wiązką fali promieniowania rentgenowskiego, n – liczba naturalna określająca rząd refleksu, λ – długość fali promieniowania X. W sposób graficzny jest ona przedstawiona na **Rys. 2.5.** [116, 124-127]. Warunkiem wzmocnienia promieni odbitych przez próbkę jest równość różnicy dróg optycznych dla promieni odbitych od sąsiednich warstw

(lewa strona równania (W. 2.3)) całkowitej wielokrotności długości fali padającej (prawa strona równania (W. 2.3)).



Rys. 2.5. Graficzna prezentacja prawa Braggów [127].

Schemat budowy dyfraktometru do pomiaru próbek proszkowych w geometrii Bragga – Brentano przedstawiono na **Rys. 2.6a**. Źródłem promieniowania jest lampa rentgenowska z anodą miedzianą. Następnie kolimator Sollera ustala zbieżność wiązki, która po przejściu przez szczelinę wejściową i tłumik wiązki pada na próbkę. Odbite od próbki promieniowanie X poprzez szczelinę rozproszeniową, szczelinę odbiorczą, drugi kolimator Sollera i monochromator trafia do detektora [128].



Rys. 2.6. Dyfraktometr rentgenowski: (a) schemat budowy oraz (b) dyfraktometr Panalytical X'PERT PRO [128].

Charakter pomiaru metodą XRD, wiążący się ze stosunkowo długim czasem zbierania danych, zazwyczaj uniemożliwia obserwację przemian fazowych w trakcie ich trwania. Chcąc uzyskać wiarygodne i dokładne dane na temat struktury układu, dla określonego przedziały temperaturowego, korzystniejszym jest obserwowanie stanu początkowego i końcowego przejścia [116].

Do otrzymania dyfraktogramów proszkowych wykorzystano dyfraktometr Panalytical X'PERT PRO (**Rys. 2.6b**), znajdujący się na wyposażeniu Zakładu Badań Materii Miękkiej (NZ35) IFJ PAN. Pracuje on w oparciu o geometrię Bragga–Brentano. Do kontroli temperatury użyto przystawki TTK 450 Anton Paar. Przygotowanie próbki polegało na wypełnieniu naczynia pomiarowego (o wymiarach 18 x 19 x 0,2 mm i wykonanego z miedzi pokrytej niklem) poprzez ogrzewanie substancji badanej do osiągnięcia izotropowej fazy ciekłej. Następnie schłodzono do momentu przejścia do fazy krystalicznej. Dyfraktogramy otrzymywano z określonym krokiem temperaturowym. Opracowanie wyników XRD przeprowadzono w programach FullProf [129] i WinPLOTR [130].

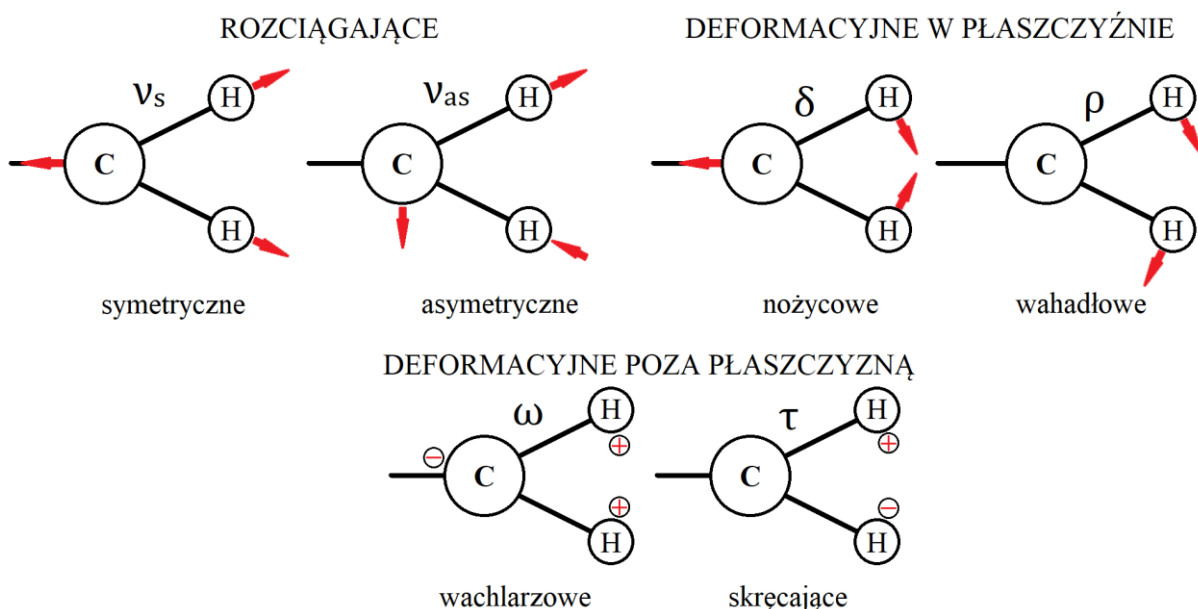
Pomiary zależności temperaturowej grubości warstwy fazy SmC dla związków z grupy **7OABOOCm** wykonano w Pracowni Fizykochemii Dielektryków i Magnetyków, będącego częścią Zakładu Chemii Teoretycznej i Strukturalnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Aparaturę pomiarową stanowił dyfraktometr proszkowy D8 Discovery (WAXS, ang. *Wide–Angle X-ray Scattering*).

2.5. Fourierowska spektroskopia w podczerwieni (*FTIR – Fourier Transform InfraRed spectroscopy*)

Oddziaływanie materii z promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu średniej i dalekiej podczerwieni pozwala określić oddziaływania intra- i intermolekularne. Najważniejszym rodzajem ruchów w tym zakresie częstości są oscylacje opisywane ilościowo jako drgania normalne. Zakres energetyczny podczerwieni odpowiada więc głównie ruchom oscylacyjnym, ale również rotacyjnym, a także drganiom sieci krystalicznej. Efektem absorpcji kwantu światła jest powstanie widma obserwowanego układu, które cechuje się charakterystycznym rozkładem pasm o określonym kształcie, częstości, intensywności oraz szerokości [116].

Na charakter widma wpływ mają cechy poziomów energetycznych (ich liczba, rodzaj, energia, degeneracja oraz obsadzenie), a także trzy reguły wyboru, które dopuszczają istnienie przejść pomiędzy tymi poziomami. Pierwsza wymaga, by kwant energii przekazywany molekułom przez foton odpowiadał odstępom między poziomami energetycznymi. Druga pozwala na przejścia między tonami podstawowymi ($\Delta v = \pm 1$), a także nadtonami ($\Delta v = \pm 2, \pm 3$, itd.). Ostatnia dotyczy konieczności zmiany momentu dipolowego molekuły w trakcie przejścia między poziomami energetycznymi. Występowanie ruchów molekularnych wpływa na szerokość i intensywność pasm obecnych w widmie absorpcyjnym, co wykorzystuje się do badań dynamiki faz krystalicznych, jak również mezofaz [116, 131, 132].

Te same grupy atomów, niezależnie od zmian w pozostałych częściach cząsteczki, absorbują promieniowanie podczerwone w wąskim zakresie długości falowej. Częstości te nazywane są grupowymi częstościami charakterystycznymi, np. $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, itp. [133, 134]. Drgania fragmentów molekuł w cząsteczce (np. CH_2) można podzielić na rozciągające (zmianie ulegają długości wiązań w sposób symetryczny i asymetryczny) i deformacyjne (zmiana kątów między drgającymi atomami w płaszczyźnie jak i poza płaszczyzną). Graficzna prezentacja drgań normalnych w sposób schematyczny została przedstawiona na **Rys. 2.7**. Strzałkami oznaczono ruchy w płaszczyźnie, symbolem „+” ruchy ponad płaszczyznę, a symbolem „-” ruchy skierowane pod płaszczyznę. Całkowita liczba drgań molekuly linowej oraz nieliniowej wynoszą odpowiednio $3N-5$ oraz $3N-6$, gdzie N to liczba atomów molekuly. Przy czym, $N-1$ stanowią drgania rozciągające, a $2N-5$ to drgania deformacyjne [133, 135].



Rys. 2.7. Rodzaje drgań normalnych dla CH_2 [135].

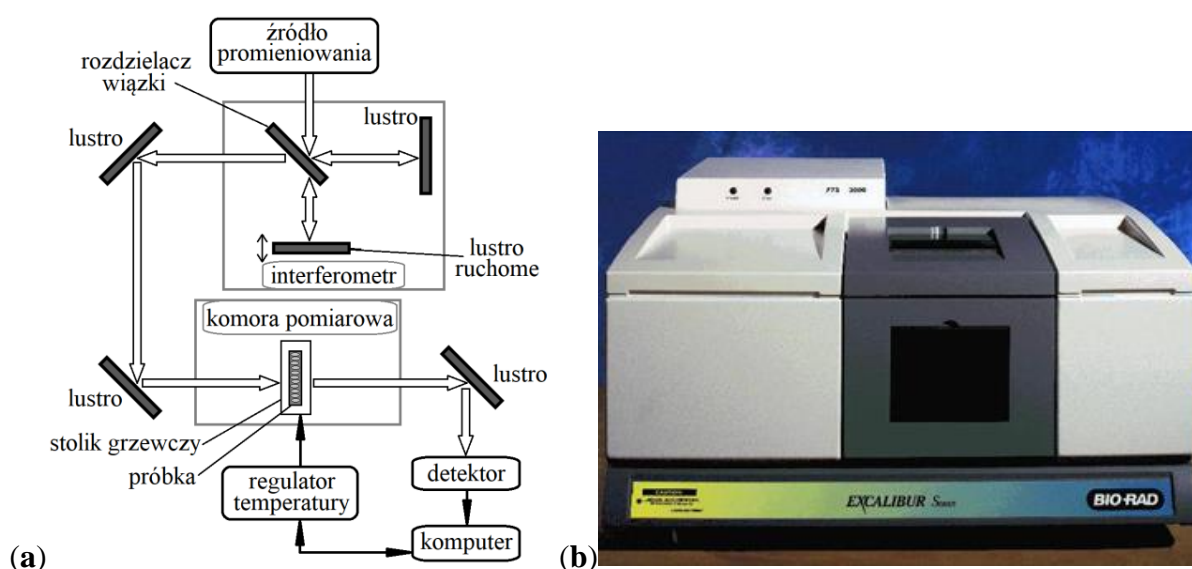
Biorąc pod uwagę wszystkie czynniki wpływające na zmianę położenia i charakteru obserwowanych pasm dla widm absorpcyjnych, można wykorzystać je pośrednio do określenia sytuacji fazowej ciekłych kryształów w funkcji temperatury [116].

Zasadniczo występują dwa rodzaje konstrukcji przyrządów wykonujących pomiar w zakresie IR. Pierwszy, starszy, mierzący w domenie częstotliwości (technika dyspersyjna) oraz drugi rodzaj mierzący w domenie czasu (technika FTIR). Przykładowy schemat budowy powszechnie dziś stosowanego spektrometru FTIR do pomiaru widm absorpcyjnych przedstawiono na **Rys. 2.8a** [8]. Zasadniczo można wydzielić dwa główne elementy aparatury tego rodzaju. Pierwszym jest interferometr Michelsona (na **Rys. 2.8a** oznaczony jako

interferometr), drugim zaś komora pomiarowa z umieszczoną w niej próbką. Wiązka promieniowania ciągłego zostaje rozdzielona w komorze interferometru, a następnie dociera do próbki. Osłabiona przez próbkę w procesie absorpcji wiązka promieniowania ponownie wraca do interferometru. Tam dochodzi do interferencji wiązek odbitych od lustra ruchomego i nieruchomego. W kolejnym etapie sygnał w formie interferogramu trafia do detektora. Natężenie rejestrowanego sygnału zależne jest od położenia lustra ruchomego, a więc różnicy dróg optycznych między dwiema wiązkami [116]. W ostatnim etapie z uzyskanego interferogramu otrzymuje się zależność natężenia promieniowania od liczby falowej ν , wykorzystując transformatę Fouriera według zależności:

$$I(\nu) = 4 \int_0^{\infty} \left[S(\Delta) - \frac{1}{2} S(0) \right] \cdot \cos(2\pi\nu\Delta) d\Delta, \quad (\text{W. 2.4})$$

gdzie $S(\Delta)$ i $S(0)$ oznaczają odpowiednio zależność natężenia od różnicy dróg optycznych Δ oraz natężenie przy różnicy dróg optycznych równej 0 [136].



Rys. 2.8. Aparatura do pomiarów FTIR: (a) schemat budowy [8] oraz (b) spektrometr Digilab Excalibur FTS 3000 [137].

Do pomiarów wykorzystano spektrometr Digilab Excalibur FTS 3000 (**Rys. 2.8b**), który pozwala na pomiar w zakresie średniej podczerwieni ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), z rozdzielczością $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Układ pomiarowy pozwala na przeprowadzenie pomiarów w szerokim zakresie temperatur (od 15 K do 400 K). Widma były rejestrowane w czasie 64 skanów. Podczas pracy spektrometru był on przedmuchiwany azotem. Próbka do pomiarów była w postaci cienkiej warstwy (powstałej po przetopieniu ciekłego kryształu), umieszczonej pomiędzy, przepuszczającymi promieniowanie, okienkami selenku cynku ZnSe. Spektrometr jest na wyposażeniu Zakładu Badań Materii Miękkiej (NZ35) IFJ PAN.

2.6. Dwuwymiarowa spektroskopia korelacyjna w podczerwieni (2D IR – Two-dimensional InfraRed spectroscopy)

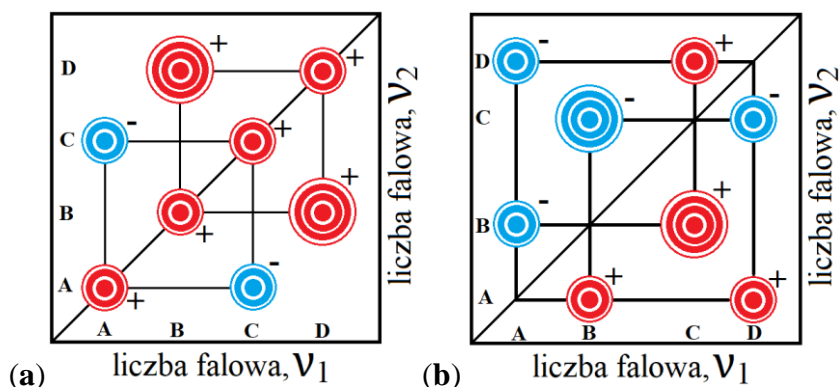
Rozwinięciem metody FTIR jest dwuwymiarowa spektroskopia korelacyjna. Wywodzi się ona z analogicznych analiz przeprowadzanych dla pomiarów magnetycznego rezonansu jądrowego (MRJ, ang. NMR). Klasyczna metoda FTIR pozwala na badanie wpływu czynnika zewnętrznego (np. temperatury lub ciśnienia) na poszczególne części uzyskiwanego widma. Metoda dwuwymiarowej korelacji pozwala uzyskać informacje jak zmiany poszczególnych pasm są ze sobą powiązane (skorelowane) w funkcji zewnętrznej zmiennej (najczęściej temperatury). Na bazie widm FTIR w funkcji temperatury tworzona jest macierz, gdzie intensywności pasm są funkcjami zmiennej spektralnej ν oraz zmiennej dynamicznej t . Tak utworzone widmo dynamiczne:

$$\tilde{y}(\nu, t) = \begin{cases} y(\nu, t) - \tilde{y}(\nu) & \text{dla } T_{min} \leq t \leq T_{max} \\ 0 & \text{poza tym przedziałem} \end{cases} \quad (\text{W. 2.5})$$

gdzie $\tilde{y}(\nu)$ to widmo uśrednione po czynniku t , stanowiące punkt odniesienia dla $y(\nu, t)$, czyli zbioru intensywności pasm zależnych od zmiennej spektralnej ν dla zaburzenia o wartości t . Jej wartość jest równa zero, poniżej (T_{min}) i powyżej (T_{max}) obserwowanego zakresu wartości zaburzenia. Dwuwymiarowe widmo korelacyjne może być przedstawione jako funkcja zespolona:

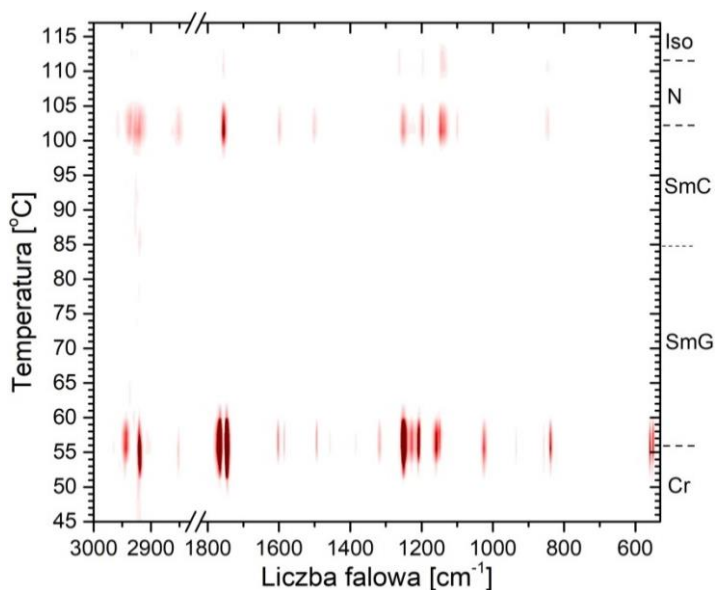
$$X(\nu_1, \nu_2) = \Phi(\nu_1, \nu_2) + i\Psi(\nu_1, \nu_2). \quad (\text{W. 2.6})$$

Część rzeczywista $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ określana jest jako widmo synchroniczne. Z kolei część urojona $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ opisuje widmo asynchroniczne. Graficznie zostało to przedstawione w sposób schematyczny na **Rys. 2.9**. Część synchroniczna (**Rys. 2.9a**) informuje o jednakowej odpowiedzi wartości intensywności dla par pasm (ν_1, ν_2). Na przekątnej tej mapy korelacji znajdują się sygnały autokorelacyjne, których wartość jest zawsze dodatnia. Pozytywna odpowiedź oznacza jednoczesny wzrost lub spadek intensywności pasm ν_1 i ν_2 pod wpływem czynnika zewnętrznego. Ujemna korelacja oznacza sytuację gdy zmiana wartości intensywności pasma ν_1 jest odwrotnego znaku niż zmiana dla pasma ν_2 . Korelacyjne widmo asynchroniczne (**Rys. 2.9b**) określa przesunięcie w fazie zmiany intensywności poszczególnych pasm. Nie ma widocznych sygnałów na przekątnej mapy. Pozytywna korelacja poniżej przekątnej oznacza, że zmiana intensywności pasma ν_1 występuje przed zmianą intensywności dla pasma ν_2 . Sytuację przeciwną obserwuje się dla negatywnego sygnału korelacji [138-141].



Rys. 2.9. Schematyczne przedstawienie korelacyjnego widma (a) synchronicznego oraz (b) asynchronicznego [141].

Do wyznaczania, jaka wartość zaburzenia powoduje zmiany określonych pasm, służy analiza „*moving-window*” („*ruchomego okna*”, MW). W analizie tej buduje się macierz, której wiersze są zebranymi widmami dla poszczególnych wartości zewnętrznego zaburzenia (np. temperatury). Macierz ta jest dzielona na podmacierze, które minimalnie mogą składać się z trzech sąsiadujących ze sobą wierszy. Dla każdej z podmacierzy wykonywana jest analiza korelacyjna. Na podstawie części synchronicznej widma otrzymano wartości sygnałów autokorelacyjnych [142]. Na podstawie analizy MW otrzymuje się informacje dotyczące zmian intensywności pasm w zależności od temperatury, pokazując, które pasma (ich intensywność) zmieniają się w okolicy przemiany fazowej. **Rys. 2.10** pokazuje przykładowy wynik analizy danych FTIR metodą MW dla związku **10OABOOC5**. Obliczenia tą metodą wykonano za pomocą programu 2D-SHIGE [143]. Do przeprowadzenia analizy MW użyto okna o szerokości trzech widm.



Rys. 2.10. Przykładowy wynik analizy „*moving-window*” w trakcie ochładzania z krokiem co 2°C dla związku **10OABOOC5**.

2.7. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (*BDS* – *Broadband Dielectric Spectroscopy*)

Układy, niezależnie od stanu skupienia i stopnia nieuporządkowania (krystaliczne, amorficzne, polimerowe, itp.), które nie przewodzą prądu elektrycznego określa się mianem dielektryków. Wielkością podstawową dla opisu badanej substancji w kontekście pomiarów dielektrycznych jest jej moment dipolowy μ . Można wyróżnić dielektryki polarne i niepolarne. Pierwsze posiadają niezerowy moment dipolowy μ w sytuacji braku zewnętrznego pola elektrycznego. Drugie wykazują obecność momentu dipolowego jedynie w obecności tego pola, powracając do zerowego momentu dipolowego wraz z usunięciem zewnętrznego pola elektrycznego. W metodzie BDS badana jest makroskopowa odpowiedź elektryczna mierzonego układu na przyłożone zewnętrzne pole elektryczne. W idealnym przypadku przesunięcia ładunków są ograniczane przez rozmiary pojedynczych cząsteczek lub stałych sieci krystalicznej.

Zmiana siły oddziaływania dipoli z zewnętrznym polem elektrycznym jest zależna od czynników zewnętrznych (np. temperatury, ciśnienia) oraz wewnętrznych (energii i rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych). W czasie pomiarów badana jest zależność przenikalności elektrycznej od, między innymi, temperatury i częstotliwości elektrycznego pola mierzącego. W okolicy przemiany fazowej przenikalność elektryczna może być funkcją nieciągłą temperatury (skok wartości mierzonej).

Względna przenikalność elektryczna ε określa się jako stosunek pojemności kondensatora z dielektrykiem C do pojemności pustego kondensatora C_0 .

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}. \quad (\text{W. 2.7})$$

Wynika ona z polaryzacji ośrodka, którą indukuje zewnętrzne pole elektryczne. Polaryzacja ośrodka, określona jako moment dipolowy odnoszący się do jednostki objętości dielektryka, wyznaczana jest z poniższej zależności:

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_S - 1)E, \quad (\text{W. 2.8})$$

gdzie ε_0 to przenikalność elektryczna próżni ($\varepsilon_0 = 8,853 \cdot 10^{-12}$ [F/m]), $(\varepsilon_S - 1)$ to podatność elektryczna ośrodka, E to wartość zewnętrznego pola elektrycznego. Sam mechanizm polaryzacji może pochodzić od deformacji powłok elektronowych w atomach (polaryzacja elektronowa). Drugim jest polaryzacja atomowa, związana ze sprężystą deformacją wiązań międzyatomowych w ośrodku. Trzeci wiąże się z reorientującymi polarnymi molekułami w ośrodku, porządkowanych polem elektrycznym (polaryzacja orientacyjna). Czasami przy bardzo niskich częstotliwościach może pojawiać się polaryzacja jonowa.

Zjawisko relaksacji jest odpowiedzią danego ośrodka materialnego na zaburzenie zewnętrzne. Zaburzeniem takim w spektroskopii BDS jest pojawianie się i zanikanie pola elektrycznego. Czas niezbędny na dostosowanie się układu molekularnego do zaburzenia powiązany jest z ruchami molekularnymi. Do badania tych ruchów wykorzystywana jest metoda BDS.

Zjawisko relaksacji dielektrycznej można opisać ilościowo za pomocą funkcji wykładniczej $\exp(-t/\tau)$, gdzie τ jest średnim czasem relaksacji dielektrycznej. Zespolona przenikalność elektryczna $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, gdzie ε' oraz ε'' oznaczają odpowiednio przenikalność i straty dielektryczne, opisywana jest przez klasyczny model zaproponowany przez Debye'a [116, 136, 144-146]:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_{stat.} - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau}, \quad (\text{W. 2.9})$$

gdzie $\varepsilon_{stat.}$ to przenikalność statyczna, ε_∞ to przenikalność dla górnej granicy częstotliwości pola elektrycznego (mierzącego). Model Debye'a zaproponowany został do opisu relaksacji dipoli elektrycznych w ośrodkach rozrzedzonych lub dla układów nieoddziałujących dipoli elektrycznych. W celu opisu „realnych” sytuacji, czyli relaksacji (nieoddziałujących) dipoli elektrycznych w ośrodkach lepkich, powstało wiele modeli, między innymi, Cole'a–Cole'a [147], Cole'a–Davidsona [148] lub Havriliaka–Negami [149], opisane w najogólniejszej postaci wzorem:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_{stat.} - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^{1-\alpha}\beta}, \quad (\text{W. 2.10})$$

gdzie wykładniki α oraz β odpowiadają odpowiednio za asymetrię i szerokość obserwowanych procesów relaksacyjnych. Dla $\alpha = 0$ otrzymuje się model Cole'a–Davidsona ($0 < \beta < 1$), dla $\beta = 1$ model Cole'a–Cole'a ($0 < \alpha < 1$), a dla $\alpha = 0$ i $\beta = 1$ – model Debye'a. Dla modelu Havriliaka–Negami parametry α i β mogą przyjmować wartości $0 < \alpha < 1$ oraz $0 < \beta(1 - \alpha) < 1$.

Zależność średniego czasu relaksacji od temperatury opisywana jest zależnością Arrheniusa:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right), \quad (\text{W. 2.11})$$

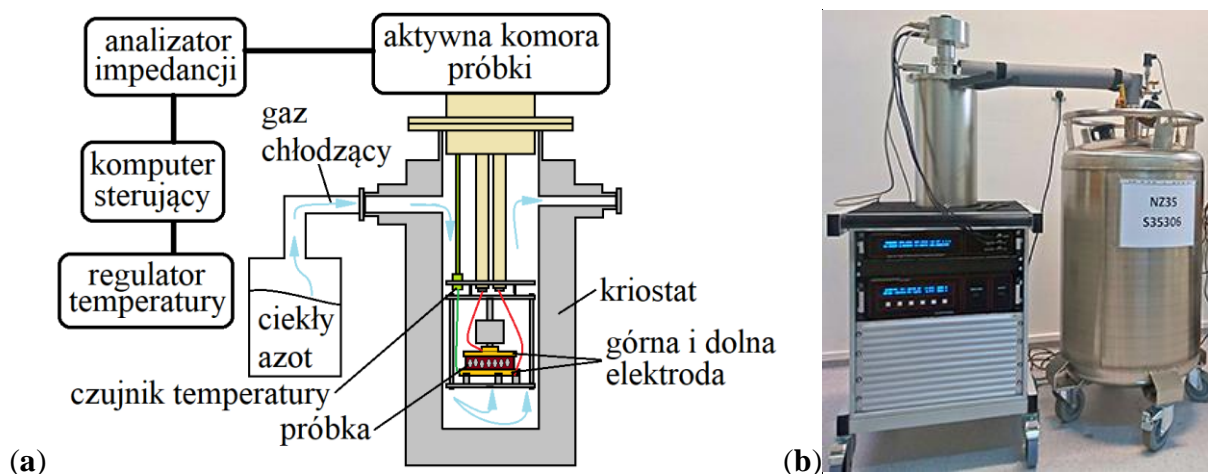
gdzie τ_0 jest niezależną od temperatury stałą, R to stała gazowa ($R = 8,314 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$), T to temperatura wyrażona w K, a ΔE_a odpowiada energii aktywacji wyrażonej w $[\text{J mol}^{-1}]$ lub, jak w przypadku faz przechłodzonych (między innymi), zależnością Vogela–Fulchera–Tammanna [144]. Zależność średniego czasu relaksacji τ od temperatury T (a ściślej od odwrotności temperatury $1/T$) może być dodatkowym sposobem obrazowania przemian fazowych czy

opisu własności obserwowanych mezofaz, rozumianych jako każdą fazę występującą pomiędzy fazą gazową, a fazą krystaliczną w temperaturze 0 K [150].

Do analizy danych doświadczalnych należy wyznaczyć zależności rzeczywistej części przenikalności elektrycznej od częstotliwości, $\varepsilon'(\omega)$, oraz urojonej części przenikalności elektrycznej od częstotliwości, $\varepsilon''(\omega)$, w zależności od użytego modelu. W prezentowanej pracy wykorzystano model Havriliaka–Negami. Należy pamiętać, że dla małych wartości częstotliwości (w zależności od fazy termodynamicznej) zauważalny jest wkład od przewodnictwa elektrycznego do urojonej części przenikalności elektrycznej, tzn. $\varepsilon''(\omega) = \sigma_0/(\varepsilon_0\omega^n)$ [144, 151-153], gdzie σ_0 opisuje przewodnictwo elektryczne niezależne od częstotliwości, a wykładnik n przyjmuje wartości z zakresu $0 < n \leq 1$, w zależności od fazy termodynamicznej [144, 151-153]. Tak samo dla małych wartości częstotliwości, w zależności od fazy termodynamicznej, możliwy jest wkład od polaryzacji elektrycznej elektrod do rzeczywistej części przenikalności elektrycznej, w postaci $\varepsilon'_B(\omega) = B_0/\varepsilon_0\omega^m$ [144, 151, 152, 154], gdzie B_0 opisuje wkład niezależny od częstotliwości, a wykładnik m przyjmuje wartości z zakresu $0 < m < 2$, w zależności od fazy termodynamicznej [144, 151, 152, 154].

Schemat przykładowego spektrometru szerokopasmowego przedstawiono na **Rys. 2.11a**. Pomiaru dokonuje się poprzez wyznaczenie wartości zespolonej impedancji $Z^*(\omega)$ kondensatora, na podstawie którego obliczane jest widmo zespolonej przenikalności elektrycznej $\varepsilon^*(\omega)$ i przewodnictwa elektrycznego $\sigma^*(\omega)$, gdzie $\omega = 2\pi\nu$. Podstawą aparatury jest analizator impedancji, który mierzy wartości składowej rzeczywistej i urojonej $Z^*(\omega)$, a także ich stosunku (określanym jako współczynnik strat $\tan(\delta)$). Wieko uszczelniające komorę kriostatu stanowi głowica aktywnej komory pomiarowej próbki. Jest z nią zintegrowany konwerter impedancji. Pozwala to na maksymalne skrócenie połączenia z próbką, która jest umieszczona między dwiema elektrodami pokrytymi złotem, tworząc kondensator. Izolację próbki od otoczenia, a także kontrolowanie temperatury w komorze pomiarowej zapewnia kriostat, wraz z regulatorem temperatury. Jako medium chłodzące wykorzystywany jest ciekły azot [155].

Do pomiarów wykorzystano szerokopasmowy spektrometr dielektryczny firmy Novocontrol Technologies (**Rys. 2.11b**), znajdujący się na wyposażeniu Zakładu Badań Materii Miękkiej (NZ35) IFJ PAN, pozwalający na charakterystykę mierzonych układów w zakresie częstotliwości od $3 \cdot 10^{-5}$ Hz do $4 \cdot 10^7$ Hz. Osiągalny zakres temperaturowy wynosi 173 – 523 K, i jest kontrolowany przez układ Novocool wykorzystujący ciekły azot [156].



Rys. 2.11. Aparatura do pomiarów BDS: (a) schemat budowy [155] oraz (b) dielektryczny spektrometr szerokopasmowy Novocontrol Technologies [156].

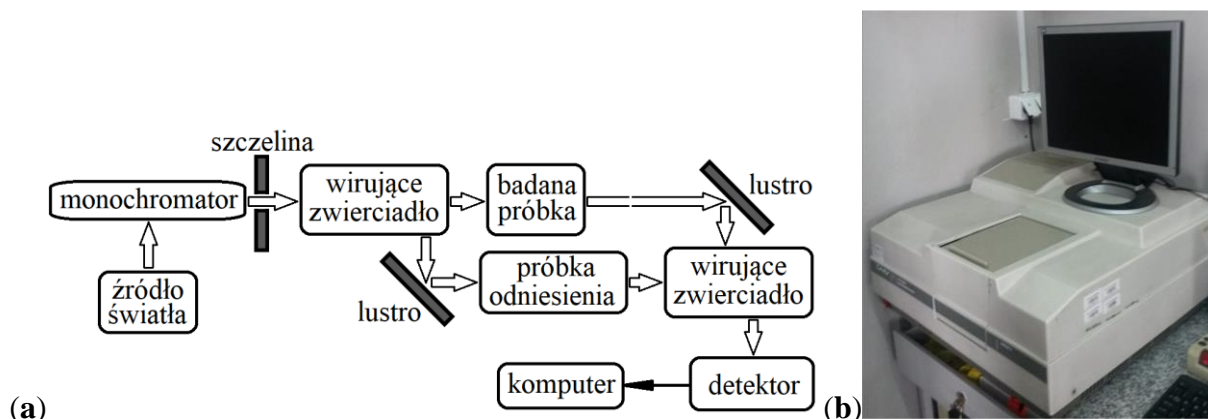
Komórkę pomiarową stanowił kondensator na który składały się dwie połączane elektrody o średnicy 10 mm, między którymi umieszczano substancję badaną. Warunkiem koniecznym było pełne i równomierne wypełnienie przestrzeni między okładkami. Jednolitą warstwę mierzonej substancji ciekłokrystalicznej uzyskano wykorzystując jako dystanse między okładkami taśmę teflonową o grubości 70 μm . W tej metodzie pomiarowej niestety nie było możliwe uzyskanie jednorodnego uporządkowania direktora. W związku z tym zmierzone wartości przenikalności elektrycznej nie mają wartości niezależnych parametrów fizycznych.

Drugi rodzaj eksperymentów wykorzystywał komórki pomiarowe WAT-3A z elektrodami ITO (tlenek cynowo – indowy, ang. *Indium Tin Oxide*). Powierzchnia każdej z okładek wynosiła 5 mm², a szczelina między nimi 5,0 \pm 0,3 μm . Powierzchnia elektrod była pokryta poliimidem indukującym porządkowanie planarne (SE-130) lub homeotropowe (SE-1112). Komórki zakupiono w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Pomiar w tych komórkach dawał możliwość otrzymania fizycznych parametrów ϵ_{\perp} oraz ϵ_{\parallel} , lecz niestety tylko w fazach nematycznych jak również w najbardziej nieuporządkowanych fazach smektycznych jak SmA oraz SmC. Komórki pomiarowe ITO nie są w stanie uporządkować faz smektycznych, szczególnie tych o wyższym stopniu uporządkowania. Ich konstrukcja również nie pozwala mierzyć przenikalności elektrycznej powyżej 2 MHz [157, 158].

2.8. Spektroskopia w świetle UV-Vis (*Ultra Violet and Visible light spectroscopy*)

Spektroskopia w zakresie światła nadfioletowego i widzialnego obejmuje badania zjawiska absorpcji przez elektrony walencyjne promieniowania o długości fali między

400 a 700 nm. Elektrony te ulegają wzbudzeniu, co skutkuje przejściem na wyższe poziomy energetyczne. W sposób szczególny objawia się to dla przejść typu $\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$ oraz $n - \sigma^*$ [135].



Rys. 2.12. Spektroskopia w świetle UV-Vis: (a) schemat budowy spektrofotometru [159] oraz (b) wykorzystywany spektrofotometr Varian Cary 1.

Do pomiarów tego typu oddziaływań służy spektrofotometr, którego schemat budowy przedstawiono na **Rys. 2.12a**. Źródłem promieniowania jest lampa wolframowa i deuterowa, odpowiednio do generowania światła widzialnego oraz z zakresu UV. Następnie monochromator (w formie pryzmatu lub siatki dyfrakcyjnej) dzieli wiązkę światła ze względu na długość jej fali. Promieniowanie monochromatyczne przechodząc przez szczelinę trafia na wirujące zwierciadło. Jego celem jest naprzemienne dostarczanie światła do badanej próbki oraz próbki odniesienia (próbki referencyjnej), która zawiera czysty rozpuszczalnik. Próbka referencyjna pozwala zniwelować wpływ rozpuszczalnika na widmo absorpcyjne badanej substancji. Próbka badana ma formę roztworu umieszczonego w szczelnie zamykanej kuwecie, wykonanej z kwarcu lub tworzywa sztucznego. Ostatnim elementem spektrofotometru jest układ fotonowielacz – fotodiody [160]. Dokonuje on pomiaru intensywności promieniowania UV-Vis przechodzącego przez próbkę (I). Następnie porównuje je z wartością intensywności światła dostarczanego do próbki (I_0). Stosunek tych wartości określany jest mianem transmitancji (T). Na tej podstawie otrzymuje się widmo absorbancji (A) badanej próbki w funkcji długości fali. Zależność ta została przedstawiona poniżej:

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{I}{I_0}, \quad (\text{W. 2.12})$$

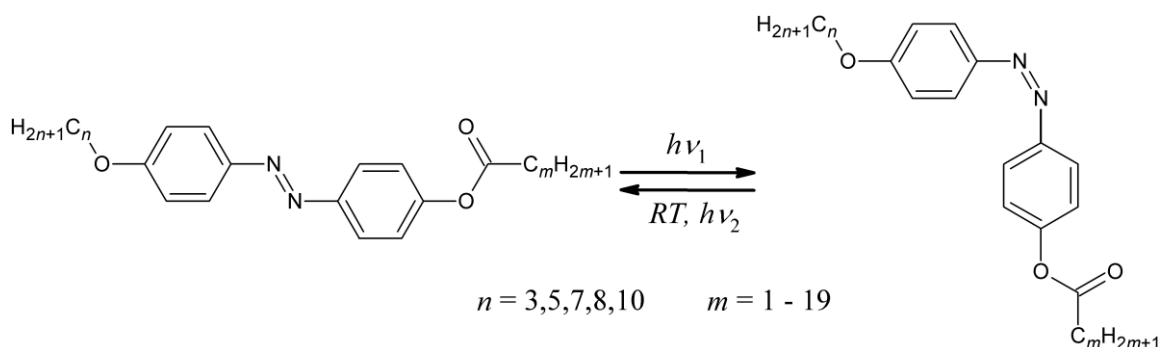
która jest pochodną empirycznego prawa Lamberta-Beera:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{1}{T}. \quad (\text{W. 2.13})$$

W przypadku badanej grupy związków, gdzie obecna jest grupa diazenylowa (-N=N-), zmiana stanu energetycznego cząsteczki powoduje zmianę konformacji. Proces ten określany jest jako fotoizomeryzacja trans–cis, która jest rodzajem fotochromizmu [161-163]. Może być on indukowany przez naświetlanie światłem UV (np. o długości fali 365 nm). Schemat tego typu reakcji dla związków z grupy **nOABOOCm** przedstawiono na **Rys. 2.13**. Analiza szybkości zachodzenia tego procesu polegała na wyznaczeniu zmiany wartości absorbancji dla lokalnego maksimum odpowiadającego przejściu $\pi - \pi^*$ (długość fali = 350 nm) w funkcji czasu. Można ją zaprezentować jako zależność:

$$\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = -kt, \quad (\text{W. 2.14})$$

gdzie A_t oznacza absorbancję po czasie t , A_∞ to wartość absorbancji formy cis, A_0 to wartość absorbancji formy trans, k oznacza stałą kinetyczną fotoizomeryzacji trans–cis. Na bazie wartości stałej kinetycznej k można wyznaczyć okres półtrwania reakcji fotoizomeryzacji ($\ln 2/k$) oraz średni czas życia molekuly w konformacji trans (k^{-1}) [123, 133, 135, 164, 165].

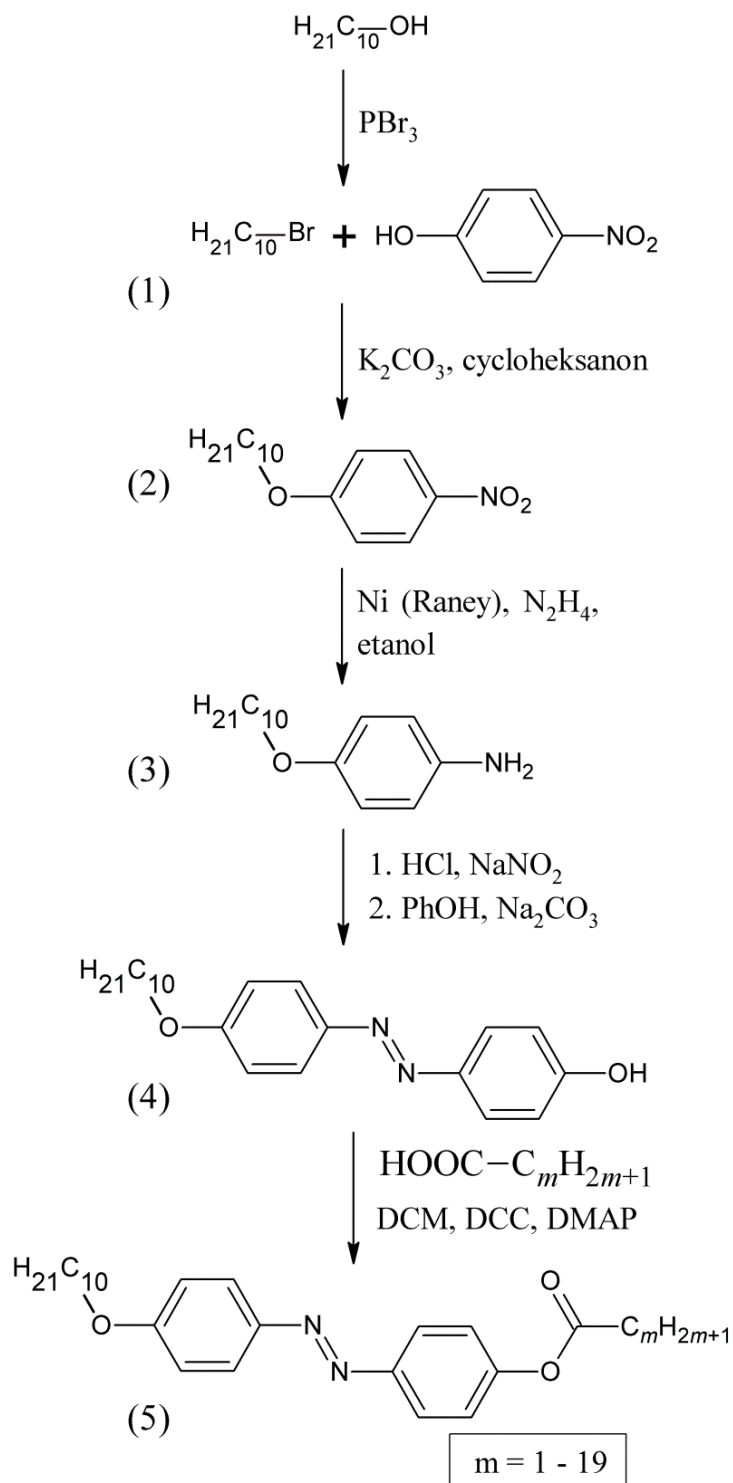


Rys. 2.13. Schemat reakcji fotoizomeryzacji trans – cis homologów **nOABOOCm**.

Pomiar przeprowadzono za pomocą spektrofotometru Varian Cary 1 (**Rys. 2.12b**), który był na wyposażeniu pracowni Ciekłych Kryształów w Zespole Ferroelektryków i Ciekłych Kryształów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (ZB20). Pomiary prowadzono w standardowych kuwetach kwarcowych w temperaturze pokojowej. Próbki umieszczano w kuwetach w formie roztworów badanych substancji w DCM. Stężenia roztworów wynosiły $C = 5 \cdot 10^{-5}$ [mol dm⁻³]. Do naświetlania próbek wykorzystano lampę UV CAMAG 4, dającej światło o długości fali 365 nm.

3. Synteza

Na **rysunku 3.1** przedstawiono ścieżkę obraną do przeprowadzenia syntezy alkanianów (E)-4-[(4-decyloksyfenylo)diazenylo]fenyłu (**10OABOOCm**). Analogicznie otrzymano pochodne z łańcuchem propyloksy-, pentyloksy-, heptyloksy- i oktyloksylovym (**nOABOOCm**, dla $n = 3, 5, 7, 8$ oraz $m = 1 - 19$).



Rys. 3.1. Schemat syntezy alkanianów (E)-4-[(4-decyloksyfenylo)diazenylo]fenyłu.

Syntezę rozpoczęto od bromowania alifatycznego alkoholu decylowego (patrz pkt 1 na **Rys. 3.1**). Następnym krokiem było otrzymanie 4-decyloksy-nitrobenzenu (patrz pkt 2 na **Rys. 3.1**). Kolejnym etapem była redukcja grupy nitrowej za pomocą niklu Raney'a [166, 167], uzyskując 4-decyloksy-anilinę (patrz pkt 3 na **Rys. 3.1**). Z pochodnej aniliny w dwuetapowej reakcji diazowania i sprzęgania z fenolem (patrz pkt 4 na **Rys. 3.1**) otrzymano (E)-4-[(4-decyloksyfenylo)diazenylo]fenol. Ostatni etap syntezy stanowiła reakcja estryfikacji z alifatycznym kwasem karboksylowym (patrz pkt 5 na **Rys. 3.1**). Wydajność tego etapu wynosiła od 36% (dla **5OABOOC8**) do 92% (dla **8OABOOC1**).

Poszczególne kroki syntezy alkanianów (E)-4-[(4-decyloksyfenylo)diazenylo] fenylu oraz analogicznych szeregów homologicznych zostały szczegółowo opisane w **Załączniku 1**. Wydajności reakcji estryfikacji związków $n\text{OABOOC}m$ przedstawiono w **Tabeli T1**, która została umieszczona w **Załączniku 1**.

Po syntezie przystąpiono do oczyszczenia i analizy stopnia czystości produktów reakcji, który opisano w rozdziale 4.

4. Metody oczyszczania materiałów

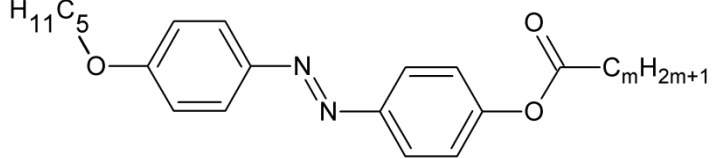
Oczyszczanie końcowych produktów syntezy jest konieczne, aby uzyskane w toku dalszych analiz wyniki były wiarygodne. W tym celu wykorzystano chromatografię kolumnową (CC). Dodatkowo posłużono się chromatografią cienkowarstwową (TLC) do kontrolowania przebiegu reakcji estryfikacji opisanej w rozdziale 3. Mechanizm rozdziału opiera się na różnicy w sile oddziaływania między eluentem, a analizowaną mieszaniną poreakcyjną. Eluentem w obu przypadkach był DCM, który jest wysoce efektywny przy rozdzielaniu niepolarnych i dużych molekuł estrów, a bardziej polarnymi pochodnymi (E)-4-[(4-alkiloksyfenylo)diazenylo]fenolu. Fazą stacjonarną w metodzie TLC była warstwa silikażelu naniesionego na aluminiową płytkę. W przypadku CC na fazę stacjonarną składa się złożone silikażelu umieszczonego w szklanej kolumnie z zaworem, który kontroluje szybkość przepływu eluentu. Dodatkowym etapem oczyszczania produktów reakcji była krystalizacja w heksanie. Celem procedury jest uzyskanie końcowych produktów w takiej postaci i czystości, aby mogły być uzyskiwane powtarzalne wyniki parametrów przemian fazowych. Sprawdzianem czystości jest zakres obszaru dwufazowości podczas przejścia do fazy izotropowej. Przyjęto w niniejszej pracy, że obszar ten nie powinien przekraczać 0,5°C.

Następnie przeprowadzono badanie czystości wszystkich otrzymanych związków za pomocą analizy elementarnej (AE) i spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Jeśli zaobserwowano niższą czystość od założonej, konieczne było powtórne oczyszczenie materiału na kolumnie chromatograficznej i krystalizacja. Wyniki AE i NMR opisano w podrozdziałach poniżej.

4.1. Analiza elementarna

Wszystkie otrzymane alkaniany (E)-4-[(4-alkiloksyfenylo)diazenylo]fenylo zostały poddane analizie pod kątem zawartości procentowej pierwiastków: węgla, azotu oraz wodoru. Pomiar przeprowadzono za pomocą analizatora elementarnego Elementar Vario EL III, który jest na wyposażeniu Laboratorium Analiz Elementarnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Jako akceptowalne uznano różnice między zmierzoną a obliczoną zawartością pierwiastków na poziomie 0,35% dla węgla i azotu oraz 0,6% dla wodoru. Wyniki odbiegające od oczekiwanych mogą być spowodowane pewną zawartością rozpuszczalników – pozostałości chromatografii lub krystalizacji. Należy w tym przypadku dokładnie wysuszyć związki lub wykorzystać inny rozpuszczalnik podczas krystalizacji. Jako przykład wyniki dla szeregu z łańcuchem pentyloksylowym zestawione zostały w **Tabeli 4.1**. Rezultaty dla pozostałych szeregów umieszczono w **Załączniku 2**.

Tabela 4.1. Wyniki analizy elementarnej alkanianów (E)-4-[(4-pentyloksyfenylo)diazenylo]fenylu.

|  | | | | | | | | | | |
|--|--------------|-------------|-------|------|-----------------|-------|------|---------|-------|-------|
| <i>m</i> | M [g/mol] | teoretyczne | | | eksperymentalne | | | różnica | | |
| | | %C | %H | %N | %C | %H | %N | %C | %H | %N |
| 1 | 326,39 | 69,92 | 6,79 | 8,58 | 69,86 | 7,05 | 8,62 | -0,06 | 0,26 | 0,03 |
| 2 | 340,42 | 70,56 | 7,11 | 8,23 | 70,47 | 7,36 | 8,27 | -0,09 | 0,25 | 0,04 |
| 3 | 354,44 | 71,16 | 7,39 | 7,90 | 71,09 | 7,67 | 7,95 | -0,07 | 0,28 | 0,04 |
| 4 | 368,47 | 71,71 | 7,66 | 7,60 | 71,62 | 7,91 | 7,64 | -0,09 | 0,25 | 0,04 |
| 5 | 382,50 | 72,22 | 7,91 | 7,32 | 72,09 | 8,22 | 7,33 | -0,13 | 0,32 | 0,00 |
| 6 | 396,52 | 72,70 | 8,13 | 7,06 | 72,58 | 8,34 | 7,10 | -0,12 | 0,21 | 0,03 |
| 7 | 410,55 | 73,14 | 8,35 | 6,82 | 73,11 | 8,69 | 6,83 | -0,03 | 0,34 | 0,01 |
| 8 | 424,58 | 73,55 | 8,55 | 6,60 | 73,28 | 8,88 | 6,58 | -0,27 | 0,34 | -0,02 |
| 9 | 438,60 | 73,94 | 8,73 | 6,39 | 73,77 | 9,02 | 6,41 | -0,17 | 0,29 | 0,02 |
| 10 | 452,63 | 74,30 | 8,91 | 6,19 | 74,16 | 9,28 | 6,20 | -0,14 | 0,37 | 0,01 |
| 11 | 466,66 | 74,64 | 9,07 | 6,00 | 74,55 | 9,35 | 6,03 | -0,09 | 0,27 | 0,03 |
| 12 | 480,68 | 74,96 | 9,23 | 5,83 | 74,85 | 9,56 | 5,85 | -0,12 | 0,34 | 0,02 |
| 13 | 494,71 | 75,26 | 9,37 | 5,66 | 75,12 | 9,65 | 5,71 | -0,15 | 0,27 | 0,05 |
| 14 | 508,74 | 75,55 | 9,51 | 5,51 | 75,48 | 9,99 | 5,55 | -0,07 | 0,48 | 0,04 |
| 15 | 522,76 | 75,82 | 9,64 | 5,36 | 75,77 | 10,12 | 5,39 | -0,05 | 0,48 | 0,03 |
| 16 | 536,79 | 76,08 | 9,76 | 5,22 | 75,94 | 9,66 | 5,25 | -0,14 | -0,10 | 0,03 |
| 17 | 550,82 | 76,32 | 9,88 | 5,09 | 76,18 | 10,19 | 5,13 | -0,14 | 0,31 | 0,04 |
| 18 | 564,84 | 76,55 | 9,99 | 4,96 | 77,15 | 8,91 | 4,68 | -0,19 | 0,32 | 0,28 |
| 19 | 578,87 | 76,77 | 10,10 | 4,84 | 76,55 | 10,43 | 4,99 | -0,22 | 0,33 | 0,15 |

4.2. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

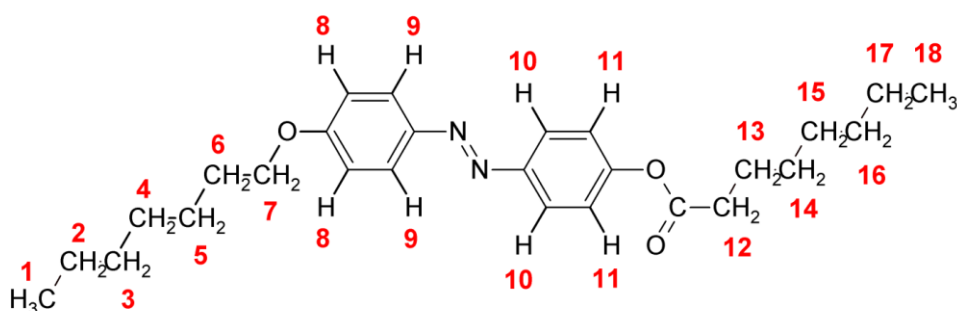
Drugą metodą, która posłużyła do określenia czystości oraz potwierdzenia struktury zsyntetyzowanych związków, jest spektroskopia NMR. Badania tą metodą przeprowadzono za pomocą spektrometru Bruker 300 i 500 MHz, który jest na wyposażeniu Laboratorium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Przygotowanie próbek do pomiaru polegało na umieszczeniu badanej substancji w próbówce NMR o średnicy 5 mm, a następnie rozpuszczenie jej w deuterowanym chloroformie (CDCl_3), uzyskując klarowny roztwór.

Wyniki badań NMR świadczą o poprawnej strukturze otrzymanych związków względem oczekiwań. Należy tu jednak zaznaczyć, iż sam pomiar związków organicznych będących estrami, może dawać zafałszowane wyniki ze względu na możliwość katalizowania przez rozpuszczalnik CDCl_3 reakcji hydrolizy estrów. W tym przypadku należy zwrócić uwagę na czas od sporządzenia roztworu do momentu pomiaru.

4.2.1. Analiza widm NMR alkanianów (E)-4-[(4-heptyloksyfenylo)diazenylo]fenylo

Dla wszystkich materiałów zmierzono widma ^1H NMR. Widma ^{13}C NMR, COSY i HMQC wyznaczono dla wybranych związków. Wszystkie zsyntetyzowane materiały posiadają w strukturze pojedynczej molekule rdzeń azobenzenowy, do którego przyłączone są różnej długości łańcuchy alkiloksylowe i alkilowe. Rezultaty dla wszystkich pochodnych zostały umieszczone w **Załączniku 2**. Biorąc pod uwagę bardzo duże podobieństwo budowy badanych materiałów, poniżej przedstawiono dokładną analizę widm dla jednego przedstawiciela – oktanianu (E)-4-[(4-heptyloksyfenylo)diazenylo]fenylo (**7OABOOC7**).

Analiza widma ^1H NMR dla **7OABOOC7**



Rys. 4.1. Oznaczenie grup protonów dla **7OABOOC7**.

Rysunek 4.1 pokazuje przyjęte oznaczenia protonów (atomów wodoru) dla **7OABOOC7**. W widmie protonowym **7OABOOC7** (**Rys. 4.2**) widoczne są sygnały charakterystyczne dla wszystkich badanych związków. Dotyczą one atomów wodoru

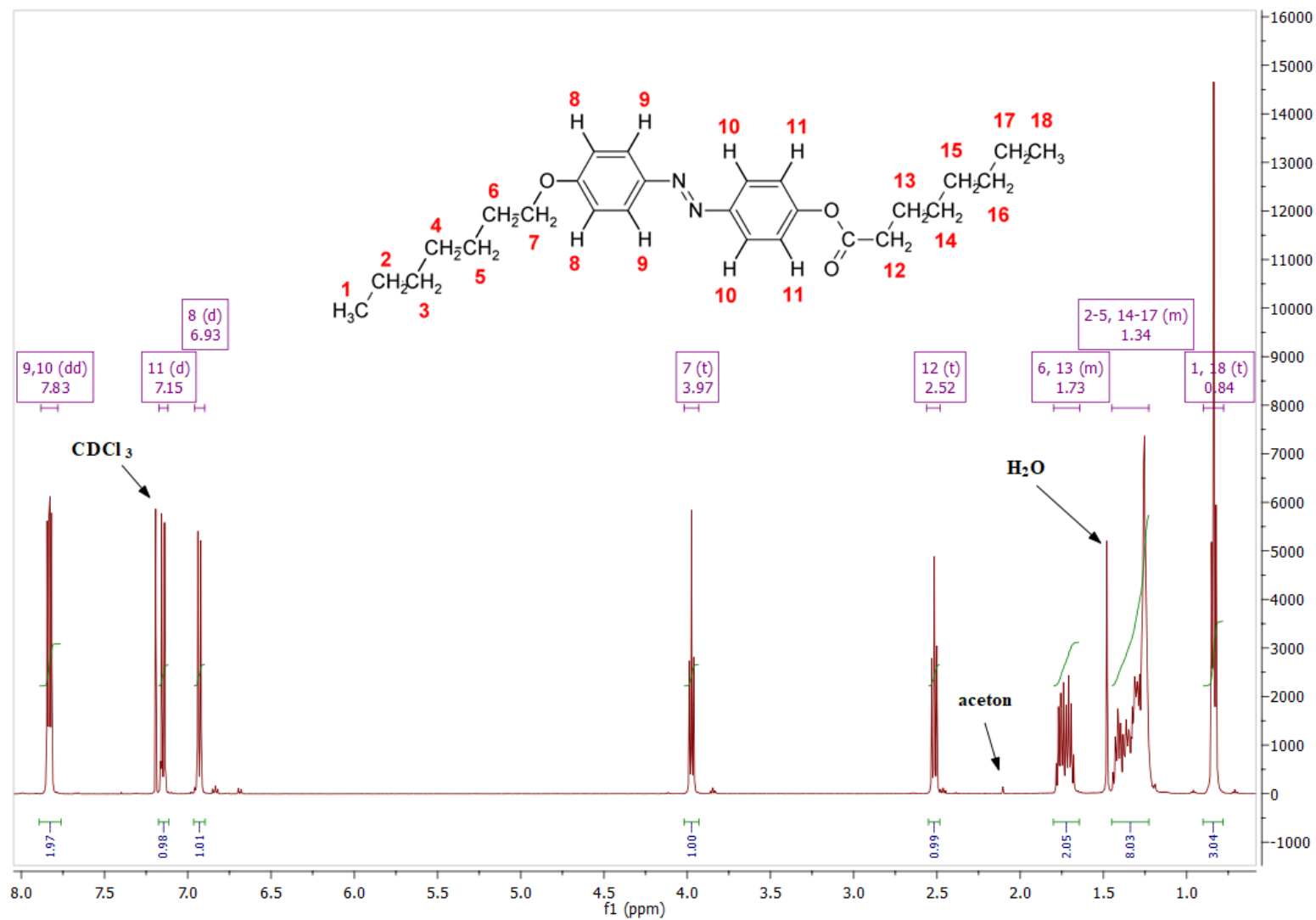
znajdujących się w pierścieniach aromatycznych. Pierwszy dublet dubletów przy 7,83 ppm odpowiada wodorom w pozycjach **9** i **10**. Kolejne dwa dublety przy 7,15 ppm i 6,93 ppm odpowiadają wodorom odpowiednio w pozycjach **8** oraz **11**.

W części alifatycznej również zaobserwowano piki tożsame dla tej grupy związków. Pierwszym jest tryplet dwóch grup metylowych – CH₃ (pozycje **1** i **18**), których przesunięcie chemiczne wynosi od 0,80 do 0,95 ppm. Podobny sygnał dla obu tych grup zaobserwowano dla pochodnych: **3OABOOC3**, **5OABOOC5**, **5OABOOC6**, **7OABOOC_m**, **8OABOOC_m** i **10OABOOC_m** (gdzie $m = 6 - 19$). Rozdzielenie tego piku na dwa niezależne, osobne dla każdej z grup, występuje dla pozostałych pochodnych. Wartości przesunięć chemicznych w tym przypadku wynoszą odpowiednio ok. 0,85 i 1,00 ppm. Kolejnym specyficznym sygnałem jest tryplet, którego położenie wynosi ok. 4,00 ppm. Związany jest on z grupą metylenową CH₂, znajdującą się najbliżej mostka tlenowego w łańcuchu alkiloksyłowym (położenie **7** na **Rys. 4.1**). Ugrupowanie metylenowe znajdujące się w pozycji **12** daje sygnał, którego wartość przesunięcia chemicznego wynosi około 2,50 ppm. Jest on obecny dla widm wszystkich związków, za wyjątkiem pochodnych, gdzie $m = 1$. Charakterystyczny dla badanej grupy substancji pik o złożonej multipletowości odnotowano także w zakresie ok. 1,70 ppm. Odpowiada on za dwie grupy metylenowe obecne w położeniu **6** i **13** (**Rys. 4.1**). Wpływ długości łańcuchów terminalnych można zaobserwować w złożonym sygnale zlokalizowanym około 1,30 ppm, którego intensywność integralna wzrasta wraz ze zwiększeniem się ilości grup metylenowych w cząsteczce.

W **Tabeli 4.2** zestawiono wszystkie sygnały zaobserwowane na widmie protonowym (**Rys. 4.2**) **7OABOOC7**, wraz z wartością przesunięcia chemicznego, przypisaniem sygnałów do poszczególnych ugrupowań molekuly i odpowiadającą im liczbą protonów.

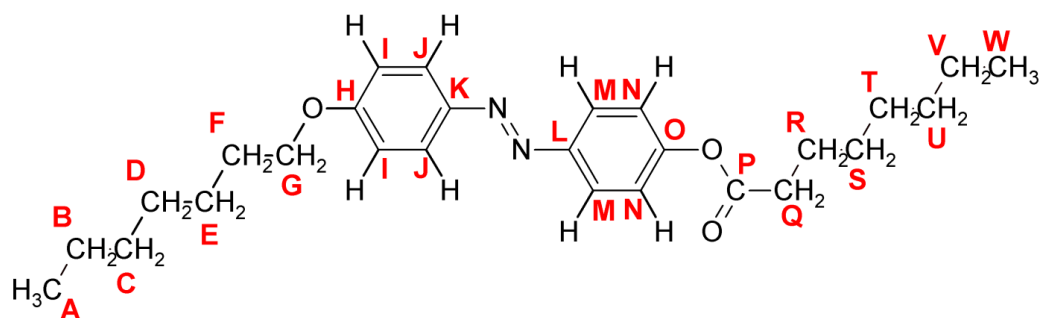
Tabela 4.2. Przypisane sygnały z widma ¹H NMR związku **7OABOOC7**.

| Numer grupy | Multipletowość | Przesunięcie [ppm] | Liczba protonów |
|----------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| 1, 18 | tryplet | 0,84 | 6 |
| 2 – 5, 14 – 17 | złożony | 1,45 – 1,23 | 16 |
| 6, 13 | złożony | 1,73 | 4 |
| 12 | tryplet | 2,52 | 2 |
| 7 | tryplet | 3,97 | 2 |
| 8 | dublet | 6,93 | 2 |
| 11 | dublet | 7,15 | 2 |
| 9, 10 | dublet dubletów | 7,83 | 4 |



Rys. 4.2. Widmo ^1H NMR dla 7OABOOC7, gdzie d oznacza dublet, dd – dublet dubletów, t – triplet, a m - multiplet.

Analiza widma ^{13}C NMR dla 7OABOOC7

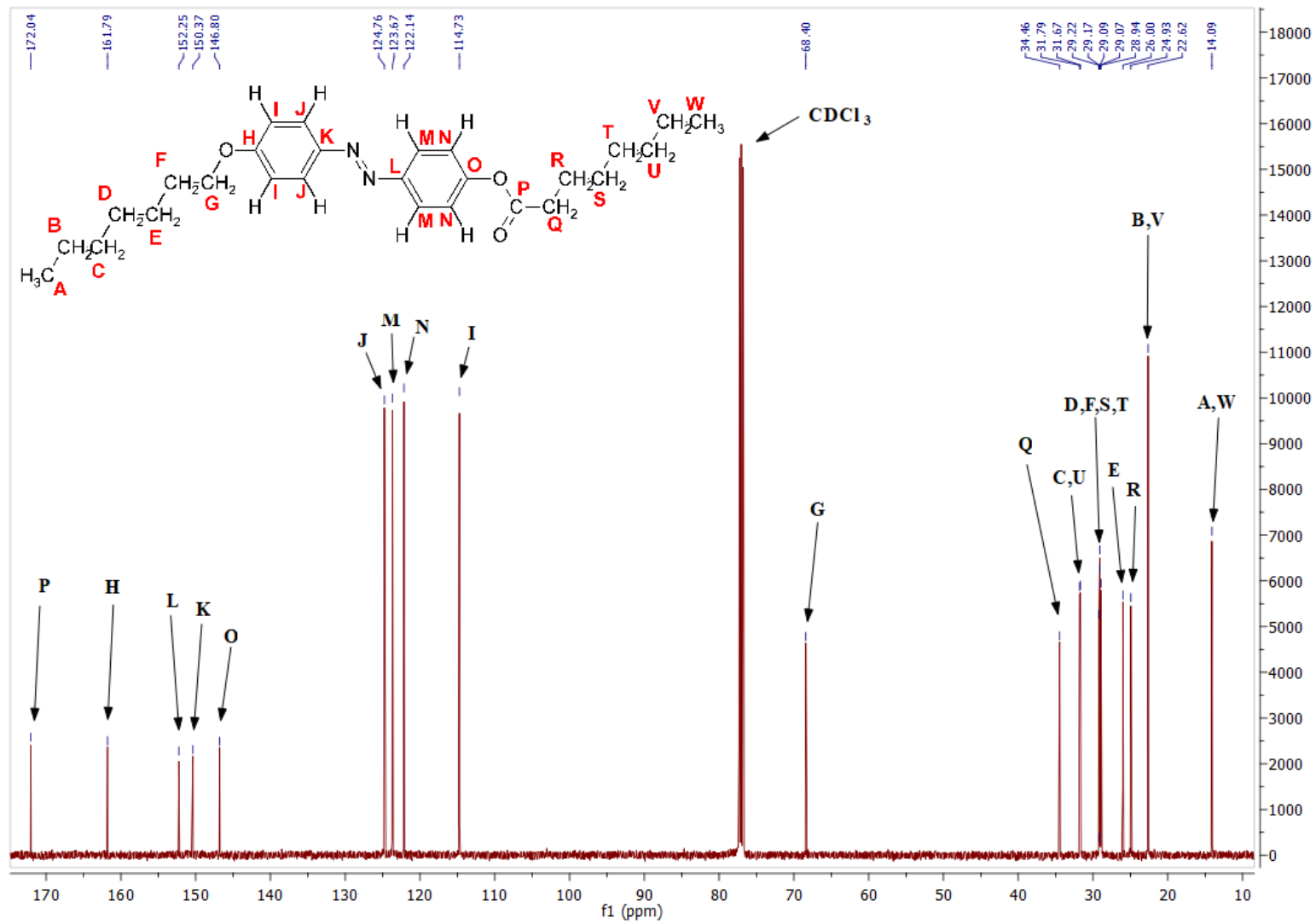


Rys. 4.3. Oznaczenie węgli dla 7OABOOC7.

Oznaczenie atomów węgla dla 7OABOOC7 przedstawiono na Rys. 4.3. Widmo ^{13}C NMR (Rys. 4.4) umożliwia, analogicznie jak dla widma protonowego, analizę struktury cząsteczki na bazie wartości przesunięć chemicznych i intensywności integralnej pików pochodzących od poszczególnych atomów węgla w molekuale. Podobnie jak w przypadku widma ^1H widoczna jest duża zbieżność w otrzymanych rezultatach pomiędzy poszczególnymi pochodnymi. Tu także różnice wynikają z długości łańcuchów terminalnych cząsteczek. Wyniki analizy widma ^{13}C NMR dla 7OABOOC7 zebrano w Tabeli 4.3.

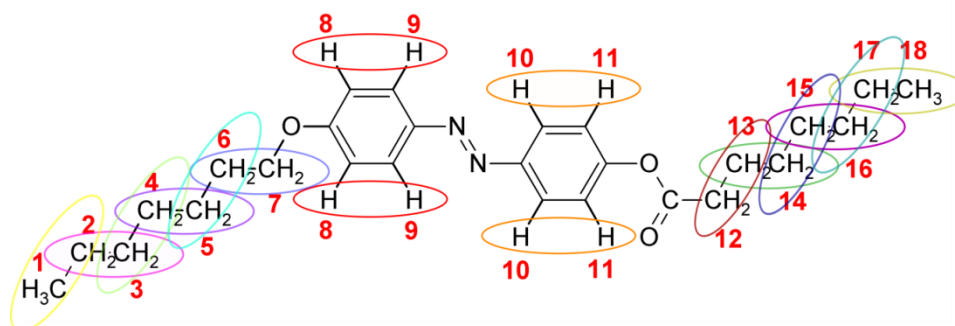
Tabela 4.3. Przypisane sygnały z widma ^{13}C NMR 7OABOOC7.

| Symbol atomu | Przesunięcie [ppm] | Rodzaj atomu węgla |
|--------------|--------------------|--------------------|
| A, W | 14,09 | alkilowy |
| B, V | 22,62 | alkilowy |
| C, U | 31,67; 31,79 | alkilowy |
| D, F, S, T | 28,94 – 29,22 | alkilowy |
| E | 26,00 | alkilowy |
| G | 68,40 | alkilowy |
| H | 161,79 | pierścieniowy |
| I | 114,73 | pierścieniowy |
| J | 124,76 | pierścieniowy |
| K | 150,37 | pierścieniowy |
| L | 152,25 | pierścieniowy |
| M | 123,67 | pierścieniowy |
| N | 122,14 | pierścieniowy |
| O | 146,80 | pierścieniowy |
| P | 172,04 | alkilowy |
| Q | 34,46 | alkilowy |
| R | 24,93 | alkilowy |



Rys. 4.4. Widmo ^{13}C NMR 7OABOOC7.

Spektroskopia korelacyjna (*Correlation Spectroscopy, COSY*)

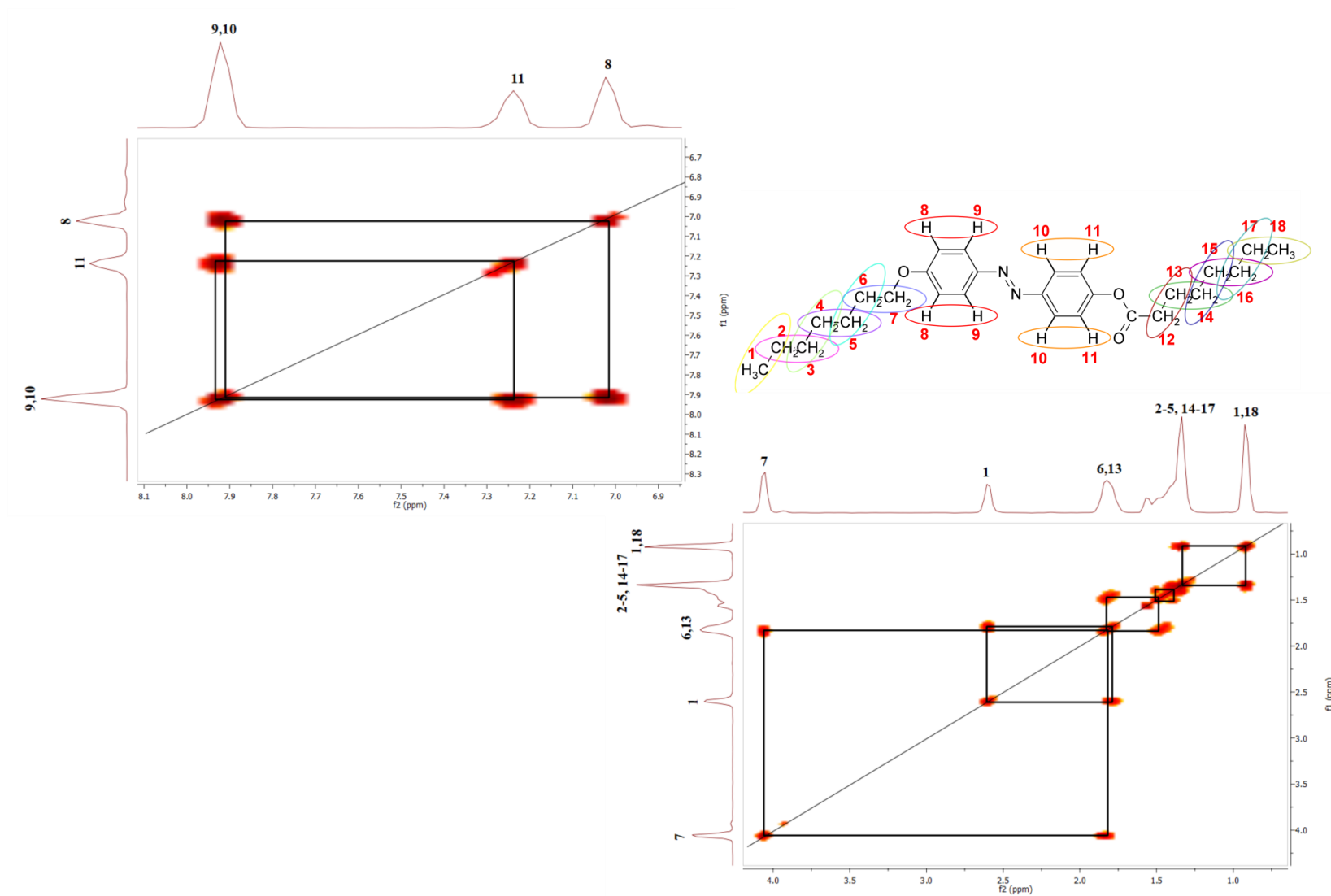


Rys. 4.5. Graficzne przedstawienie wzajemnych sprzężeń protonowych dla **7OABOOC7**.

Rysunek 4.5 pokazuje graficzne przedstawienie wzajemnych sprzężeń protonowych dla **7OABOOC7**, czyli grup zawierających atomy wodoru znajdujące się blisko siebie. Sprzężenia wzajemne sąsiadujących ze sobą grup protonów są widoczne w widmie korelacyjnym 2D COSY, pokazanym na Rys. 4.6. Pozwala to na dokładniejszą i bardziej dogłębną analizę struktury cząsteczki. Lewa górna część Rys. 4.6 pokazuje sprzężenia dla grup protonów znajdujących się w pierścieniach fenyłowych, natomiast prawa dolna część – łańcuchach alkilowych. Punkty znajdujące się na diagonalnej (ang. *diagonal-peaks*) odpowiadają pikom z jednowymiarowego eksperymentu NMR, natomiast piki pozadiagonalne (ang. *cross-peaks*) opisują sprzężenia między odpowiednimi parami protonowymi. Obecność pików pozadiagonalnych wskazuje, że dwa protony (jądra atomów wodoru) są ze sobą sprzężone, co jest efektem transferu magnetycznego (zobacz, na przykład, podrozdział 7.1 w [168] oraz podrozdział 12.3 w [169]). Wyniki analizy COSY dla **7OABOOC7** zebrano w Tabeli 4.4.

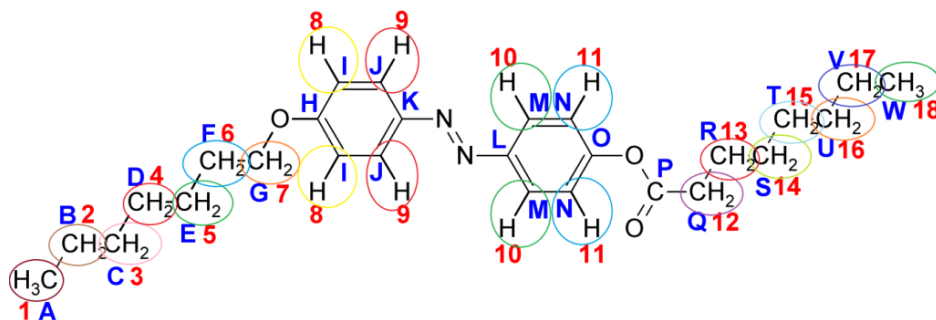
Tabela 4.4. Wzajemne sprzężenia grup protonowych dla **7OABOOC7** wyznaczone na podstawie metody COSY.

| Grupa 1 | Grupa 2 | Rodzaj jąder H | Grupa 1 | Grupa 2 | Rodzaj jąder H |
|---------|---------|----------------|---------|---------|----------------|
| 1 | 2 | alkilowe | 10 | 11 | pierścieniowe |
| 2 | 3 | alkilowe | 12 | 13 | alkilowe |
| 3 | 4 | alkilowe | 13 | 14 | alkilowe |
| 4 | 5 | alkilowe | 14 | 15 | alkilowe |
| 5 | 6 | alkilowe | 15 | 16 | alkilowe |
| 6 | 7 | alkilowe | 16 | 17 | alkilowe |
| 8 | 9 | pierścieniowe | 17 | 18 | alkilowe |



Rys. 4.6. Dwuwymiarowe widmo korelacyjne (COSY) dla 7OABOOC7.

Heterojądrowa korelacja z detekcją przejść wielokwantowych (*Heteronuclear Multiple Quantum Correlation, HMQC*)

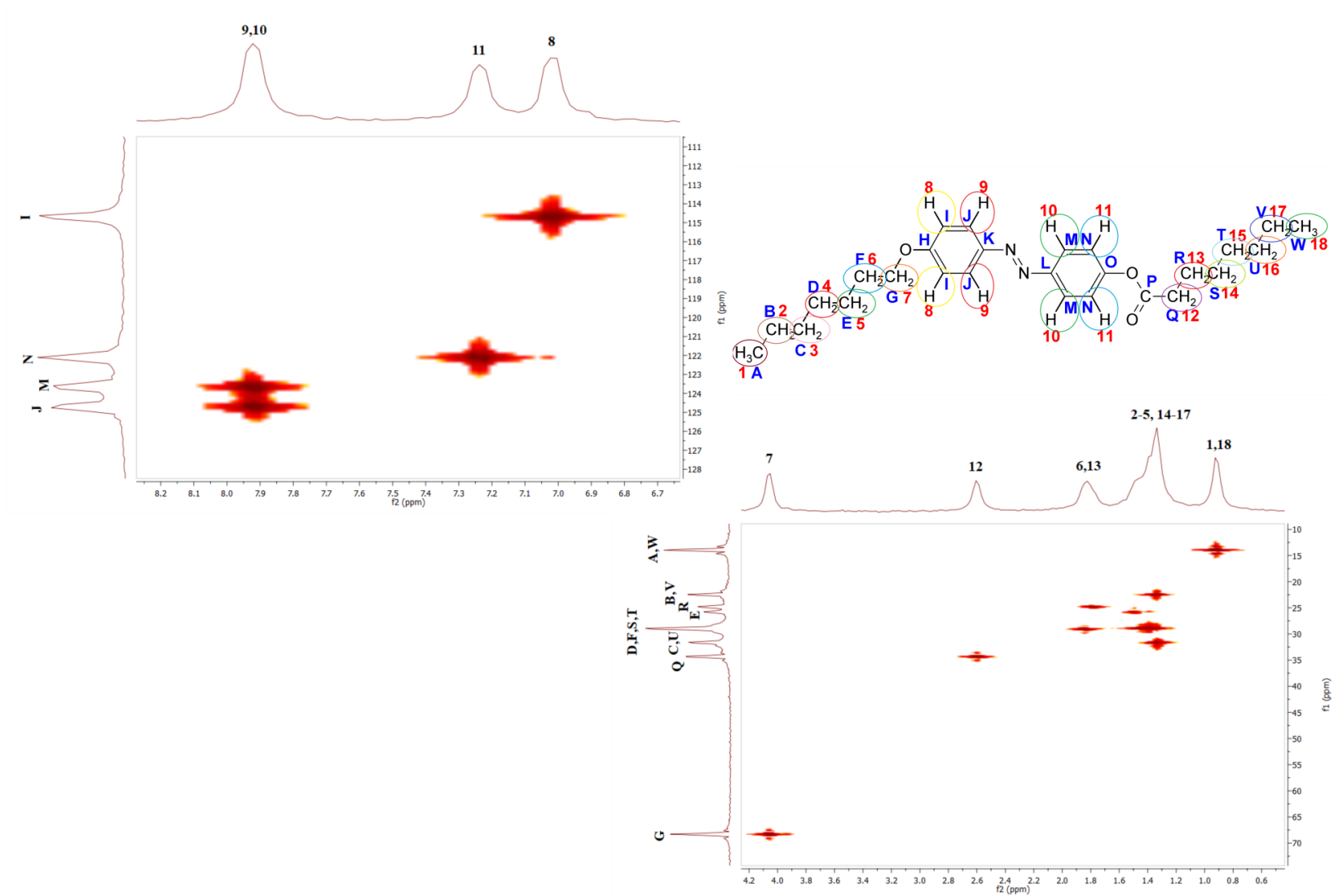


Rys. 4.7. Graficzne przedstawienie sprzężeń heterojądrowych (HMQC) **7OABOOC7**.

Grupy jąder atomowych między którymi występują sprzężenia dla cząsteczki **7OABOOC7** zostały oznaczone na **Rys. 4.7**. Sprzężenia jąder wodoru i węgla znajdujących się w najbliższym sąsiedztwie są obserwowane na dwuwymiarowym widmie korelacyjnym HMQC (zobacz na przykład, podrozdział 12.4 w [169]), które dla **7OABOOC7** jest pokazane na **Rys. 4.8**. Eksperyment HMQC obejmuje przeniesienie magnetyzacji z protonu (jądra wodoru) do innego jądra (tutaj ^{13}C) poprzez INEPT (z ang. *Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer*). Po pewnym opóźnieniu czasowym namagnesowanie jest przenoszone z powrotem do protonu poprzez etap retro-INEPT, a następnie sygnał jest rejestrowany. Oś horyzontalna F_2 pokazuje przesunięcie chemiczne dla ^1H , natomiast oś wertykalna F_1 – dla ^{13}C . Piki pozadiagonalne (ang. *cross-peaks*) na widmie HMQC obrazują bezpośrednie korelacje $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$. Widmo HMQC ma słabszą rozdzielczość niż widmo HSQM (z ang. *Heteronuclear Single Quantum Correlation*). Wyniki analizy HMQC dla **7OABOOC7** zebrano w **Tabeli 4.5**.

Tabela 4.5. Sprzężenia HMQC dla **7OABOOC7**.

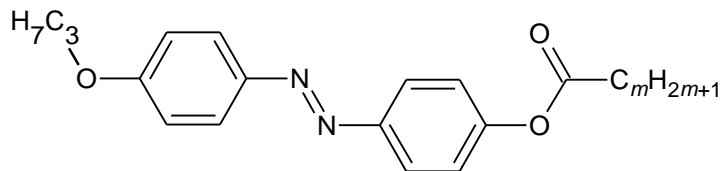
| Atom C | Atom H | Rodzaj jąder | Atom C | Atom H | Rodzaj jąder |
|--------|--------|---------------|--------|--------|---------------|
| A | 1 | alkilowe | M | 10 | pierścieniowe |
| B | 2 | alkilowe | N | 11 | pierścieniowe |
| C | 3 | alkilowe | Q | 12 | alkilowe |
| D | 4 | alkilowe | R | 13 | alkilowe |
| E | 5 | alkilowe | S | 14 | alkilowe |
| F | 6 | alkilowe | T | 15 | alkilowe |
| G | 7 | alkilowe | U | 16 | alkilowe |
| I | 8 | pierścieniowe | V | 17 | alkilowe |
| J | 9 | pierścieniowe | W | 18 | alkilowe |



Rys. 4.8. Dwuwymiarowe widmo korelacyjne (HMQC) dla 7OABOOC7.

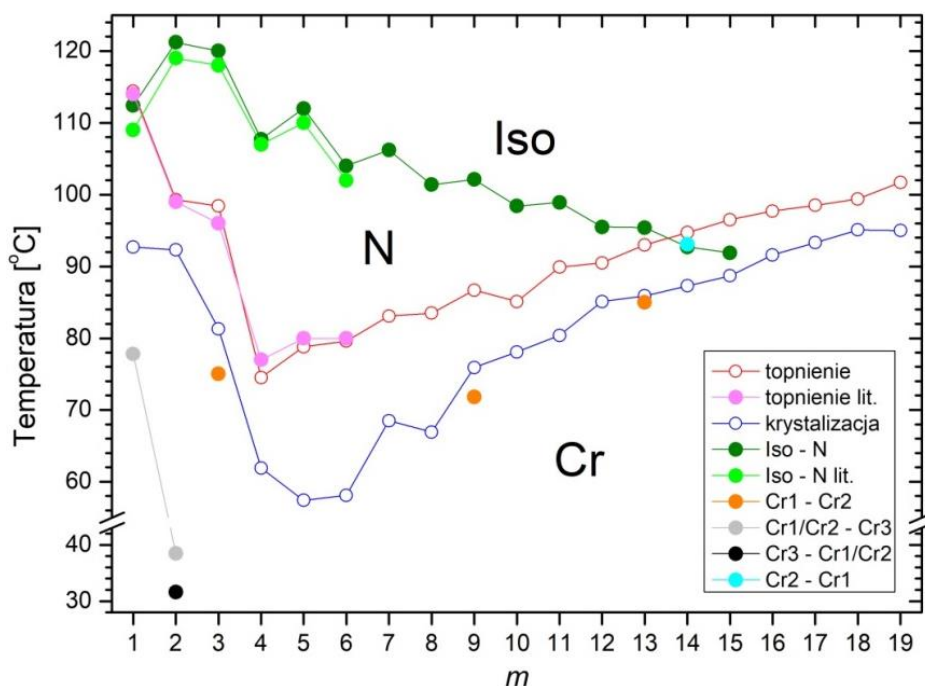
5. Badanie polimorfizmu związków $n\text{OABOOC}m$

5.1. Alkaniany (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu ($3\text{OABOOC}m$)



Rys. 5.1.1. Wzór strukturalny szeregu homologów $3\text{OABOOC}m$.

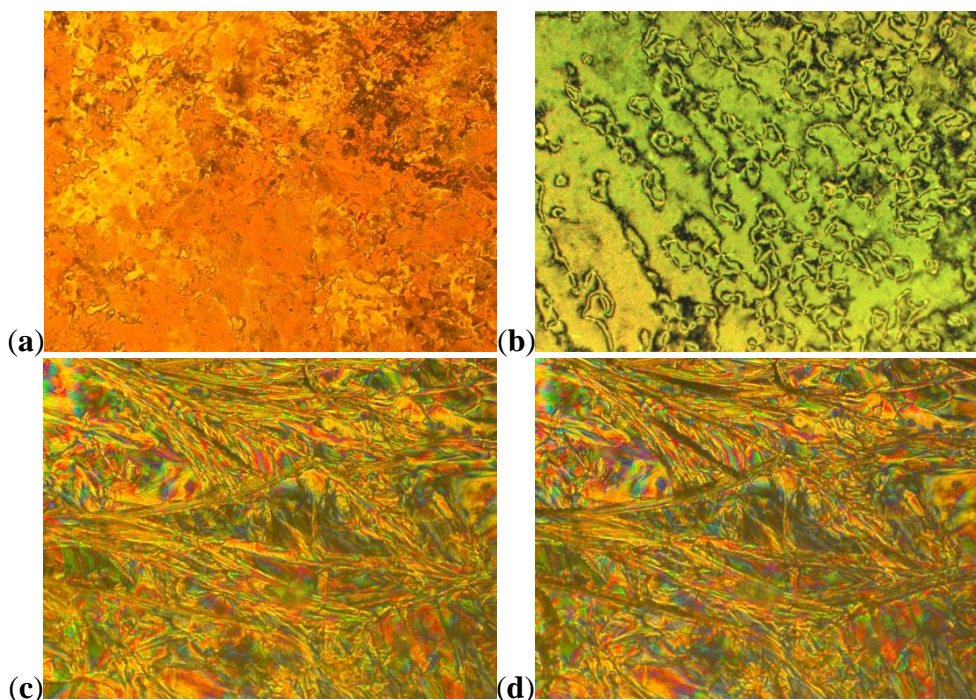
Nie wszystkie związki należące do szeregu homologicznego alkanianów (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu ($3\text{OABOOC}m$, wzór strukturalny przedstawiony na Rys. 5.1.1) posiadają właściwości ciekłokrystaliczne. W homologach, gdzie $m = 16 - 19$, zaobserwowano jedynie fazę krystaliczną oraz ciecz izotropową. W przypadku pochodnych, gdzie $m = 1, 14$ i 15 , zanotowano obecność monotropowej fazy nematycznej w trakcie ochładzania. Związki z krótszym łańcuchem alkilowym posiadają enancjotropową mezofazę nematyczną. Niektóre spośród pochodnych $3\text{OABOOC}m$ wykazują również polimorfizm fazy krystalicznej. Metodami POM, TOA i DSC zaobserwowano je dla pochodnych, gdzie $m = 1, 2, 3, 9, 13$ oraz 14 . Sytuację fazową uzyskaną metodą TOA, którą uznano za najwłaściwszą do wyznaczania temperatur przemian fazowych, przedstawiono na Rys. 5.1.2 Punkty opisane na niniejszym rysunku jako „lit.” odnoszą się do rezultatów uzyskanych i opublikowanych przez McCaffrey'a [170].



Rys. 5.1.2. Sytuacja fazowa związków $3\text{OABOOC}m$ otrzymana metodą TOA.

Analizując zmianę temperatury przejścia Iso – N w funkcji długości łańcucha m , można zaobserwować wpływ tzw. efektu „parzysty–nieparzysty” (ang. *odd–even effect*). Oznacza to, że temperatury wspomnianego przejścia fazowego w homologach dla m nieparzystych są wyższe niż dla sąsiadujących pochodnych, gdzie m jest parzyste. Wyjątek stanowią tu pochodne dla $m = 1$ oraz 2. Temperatura przejścia Iso – N dla tych pochodnych rośnie, co jest obserwowane również dla pozostałych opisanych w niniejszej pracy szeregach homologicznych.

Sytuacja fazowa była badana również za pomocą metody POM poprzez obserwację tekstur. Dla wybranych homologów przedstawiono na **Rys. 5.1.3** ich reprezentatywne fotografie. Mezofaza nematyczna uwidacznia się w formie tekstury marmurkowej (**Rys. 5.1.3a**) i typu „Schlieren” (**Rys. 5.1.3b**). Metoda POM pozwoliła także na badanie polimorfizmu fazy krystalicznej poprzez obserwację zmian tekstur faz krystalicznych, co zostało pokazane na **Rys. 5.1.3c** oraz **Rys. 5.1.3d**.



Rys. 5.1.3. Obrazy tekstury wybranych związków **3OABOOC m** otrzymanych metodą POM dla tempa zmian $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$: (a) **3OABOOC2** – tekstura marmurkowa fazy nematycznej (105°C), (b) **3OABOOC4** – tekstura typu „Schlieren” nematyka (85°C), (c) **3OABOOC2** – faza krystaliczna Cr1 (80°C), (d) **3OABOOC2** – faza krystaliczna Cr3 (30°C).

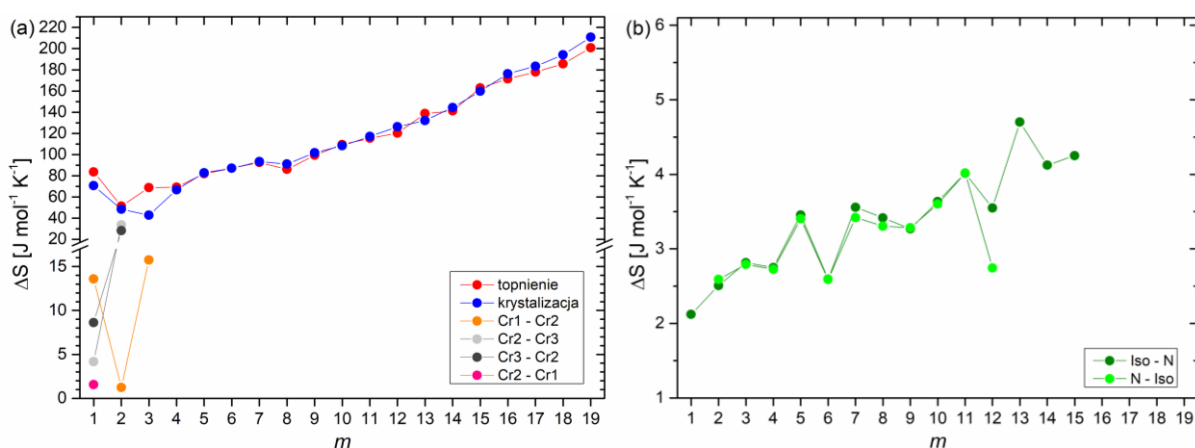
Pomiary DSC poza określeniem temperatur przejść fazowych pozwoliły na wyznaczenie odpowiadającej każdej przemianie fazowej wartości entalpii ΔH . W **Tabeli 5.1** przedstawiono wyznaczone wyniki dla poszczególnych pochodnych z szeregu homologicznego **3OABOOC m** .

Tabela 5.1. Temperatuty [°C] i wartości zmian entalpii ΔH [kJ mol⁻¹] (w nawiasach kwadratowych) przejść fazowych **3OABOOCm**. Fazy obserwowane dla danej pochodnej oznaczono symbolem „•”.

| <i>m</i> | ochładzanie | | | | | | ogrzewanie | | | | | | | | |
|----------|-------------|-----------------|-----|--------------------------------|-----|--------------------------------|------------|-----------------|-----|--------------------------------|---|--------------------------------|---|------------------|---|
| | Iso | N | Cr1 | Cr2 | Cr3 | Cr2 | Cr1 | N | Iso | | | | | | |
| 1 | • | 110,5 [0,81] | • | 92,1 [25,83] | • | 79,5 [4,79] | • | 68,5 [1,43] | • | 89,6 [3,13] | • | 108,0 [0,59] | • | 115,5 [32,55] | • |
| 2 | • | 118,7 [0,93] | • | 91,5 [17,65] | • | 87,6 [0,45] | • | 35,1 [10,38] | • | 74,7 [9,83] | • | 99,9 [19,14] | • | 119,6 [1,02] | • |
| 3 | • | 118,7 [1,10] | • | 83,4 [15,30] | • | 74,2 [5,47] | • | | • | | • | 98,6 [25,64] | • | 119,4 [1,10] | • |
| 4 | • | 106,6 [1,04] | • | 61,5 [22,36] | • | | • | | • | | • | 75,7 [24,18] | • | 107,3 [1,04] | • |
| 5 | • | 111,0 [1,33] | • | 60,4 [27,64] | • | | • | | • | | • | 79,9 [28,94] | • | 111,7 [1,31] | • |
| 6 | • | 101,5 [0,97] | • | 67,6 [29,71] | • | | • | | • | | • | 78,6 [30,65] | • | 102,1 [0,97] | • |
| 7 | • | 104,7 [1,34] | • | 71,5 [32,18] | • | | • | | • | | • | 83,9 [33,08] | • | 105,5 [1,29] | • |
| 8 | • | 100,1 [1,28] | • | 74,7 [31,72] | • | | • | | • | | • | 84,3 [30,79] | • | 100,7 [1,24] | • |
| 9 | • | 99,3 [1,22] | • | 75,0 [35,44] ⁽¹⁾ | • | 73,4 [35,44] ⁽¹⁾ | • | | • | | • | 87,0 [35,82] | • | 100,2 [1,23] | • |
| 10 | • | 96,6 [1,34] | • | 80,3 [38,30] | • | | • | | • | | • | 87,0 [39,45] | • | 97,6 [1,34] | • |
| 11 | • | 97,8 [1,49] | • | 82,6 [41,66] | • | | • | | • | | • | 91,4 [42,08] | • | 98,7 [1,49] | • |
| 12 | • | 94,9 [1,31] | • | 85,5 [45,29] | • | | • | | • | | • | 92,2 [43,93] | • | 95,8 [1,01] | • |
| 13 | • | 94,5 [1,73] | • | 87,6 [47,81] ⁽¹⁾ | • | 86,9 [47,81] ⁽¹⁾ | • | | • | | • | 95,2 [51,12] | • | | • |
| 14 | • | 92,3 [1,51] | • | 88,1 [52,18] | • | | • | | • | 94,5 [52,24] ⁽¹⁾ | • | 96,6 [52,24] ⁽¹⁾ | • | | • |
| 15 | • | 91,8 [1,55] | • | 89,5 [57,92] | • | | • | | • | | • | 97,9 [60,47] | • | | • |
| 16 | • | | • | 91,4 [64,26] | • | | • | | • | | • | 98,7 [63,75] | • | | • |
| 17 | • | | • | 93,2 [67,18] | • | | • | | • | | • | 99,6 [66,29] | • | | • |
| 18 | • | | • | 94,7 [71,41] | • | | • | | • | | • | 101,1 [69,48] | • | | • |
| 19 | • | | • | 95,5 [77,71] | • | | • | | • | | • | 101,7 [75,25] | • | | • |

⁽¹⁾ przemiany fazowe opisane przez złożoną anomalie, dla której widać rozdzielone dwa maksima, ale nie ma możliwości wyznaczenia osobno zmian entalpii dla tych przemian fazowych, zob. **Rys. 5.1.13b** dla $m = 9$, **Rys. 5.1.16b** dla $m = 12$, **Rys. 5.1.17b** dla $m = 13$, **Rys. 5.1.18b** dla $m = 14$. Podane wartości są wartościami sumarycznymi dla złożonej anomalii.

Dalsza analiza wyników uzyskanych metodą DSC polegała na wyznaczeniu wartości zmiany entropii ΔS zgodnie z zależnością **W. 2.2** (patrz rozdział **2.3**). Zależność entropii w funkcji zmieniającej się długości łańcucha terminalnego m przedstawiono na **Rys. 5.1.4**. Wartości ΔS przejść fazowych ciecz izotropowa – nematyk i nematyk – ciecz izotropowa (**Rys. 5.1.4b**), w ogólności, mogą być opisane funkcją rosnącą dla wzrastających wartości m (wraz z wydłużaniem się łańcucha terminalnego m). Wartości te wahają się między 2,12 [J mol⁻¹ K⁻¹], a 4,70 [J mol⁻¹ K⁻¹] – odpowiednio dla pochodnej octanowej ($m = 1$) i mirystynianowej ($m = 13$). Podobną tendencję zaobserwowano dla procesu krystalizacji i topnienia (**Rys. 5.1.4a**). Wyjątek stanowią dla topnienia pochodne z $m = 1$ oraz 2, a także dla krystalizacji homologi dla $m = 1 - 3$. Należy pamiętać, że dla wspomnianych homologów występują dodatkowe przemiany fazowe pomiędzy fazami krystalicznymi. We wspomnianych przypadkach należałoby rozpatrywać sumaryczną wartość zmian entropii dla ochładzania, to jest, na przykład, dla $m = 2$, $\Delta S_{N-Cr1} + \Delta S_{Cr1-Cr2} + \Delta S_{Cr2-Cr3}$, oraz dla ogrzewania, dla przywołanego homologu, $\Delta S_{Cr3-Cr2} + \Delta S_{Cr2-N}$.

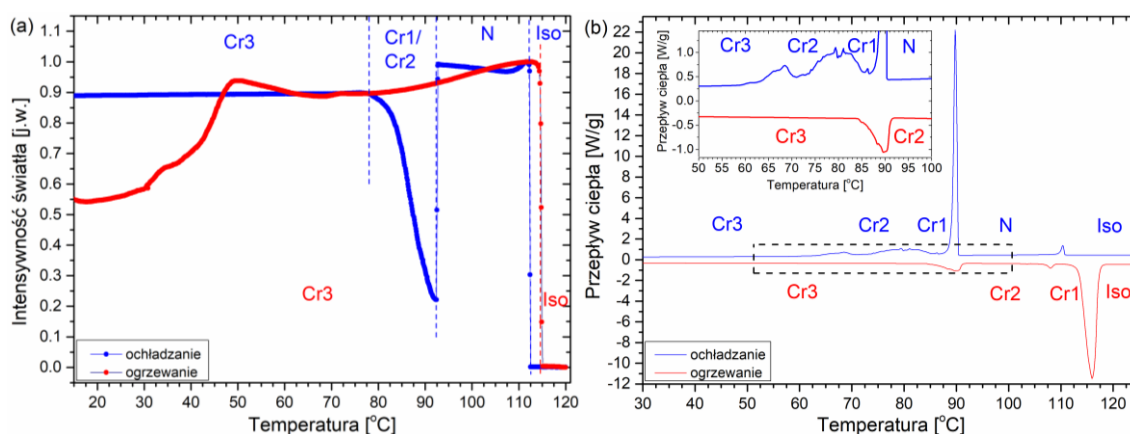


Rys. 5.1.4. Wartości zmian entropii ΔS dla związków **3OABOOC m** dla przemian: (a) topnienia, krystalizacji oraz między fazami krystalicznymi; (b) Iso – N oraz N – Iso.

Poniżej zaprezentowano wyniki otrzymane z metod TOA i DSC dla poszczególnych pochodnych z omawianego szeregu homologicznego. Przedstawiono sekwencje fazowe wraz z temperaturami przejść fazowych zarówno dla ochładzania, jak i ogrzewania. Przejścia fazowe w metodzie TOA oznaczone są przerywanymi liniami: czerwonymi (obecnymi tylko w trakcie ogrzewania), niebieskimi (obserwowane tylko w trakcie ochładzania) oraz czarnymi (przejścia fazowe obecne w obu przypadkach). Dla obu powyższych metod występujące fazy zostały opisane kolorem niebieskim (dla cyklu ochładzania) i czerwonym (dla cyklu ogrzewania). Przed nazwami systematycznymi badanych związków podano w nawiasach (o ile występuje) nazwę tradycyjną poszczególnych homologów.

(Octan) Etanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (3OABOOC1)

Sekwencja fazowa: TOA (Rys. 5.1.5a) dla ochładzania – Iso (112,4°C) N (92,7°C) Cr1/Cr2 (78°C) Cr3, dla ogrzewania – Cr3 (114,4°C) Iso; DSC (Rys. 5.1.5b) dla ochładzania – Iso (110,5°C) N (92,1°C) Cr1 (79,5°C) Cr2 (68,5°C) Cr3, dla ogrzewania – Cr3 (89,6°C) Cr2 (108,0°C) Cr1 (115,5°C) Iso. Uzyskane temperatury topnienia, krystalizacji oraz przejścia Iso – N pozostają w zgodności dla obu metod. Pomiar kalorymetryczny ujawnił obecność szeregu przejść pomiędzy trzema fazami krystalicznymi. Fazy Cr1 i Cr2 są fazami metastabilnymi, ponieważ przemiany fazowe Cr1 – Cr2, Cr2 – Cr3 i Cr3 – Cr2 na termogramach DSC uwidaczniają się w postaci szerokich i złożonych anomalii opisanych małymi zmianami entropii ΔS . Zmiana intensywności światła poniżej temperatury krzepnięcia w trakcie ochładzania od wartości około 0,2 [j.w.] do wartości około 0,9 [j.w.], pokrywa się z fazą Cr1 oraz szeroką anomalią opisującą przemianę fazową pomiędzy metastabilnymi fazami Cr1 i Cr2. Zmiana entropii ΔS dla przemiany fazowej Cr2 – Cr3 jest rzędu 4,2 [J mol⁻¹ K⁻¹] i świadczy o zamrożeniu jednego stopnia swobody [9]. Natomiast dla ogrzewania widać, że intensywność światła przechodzącego przez próbkę (Rys. 5.1.5a, krzywa czerwona) zaczyna wzrastać z wartości plateau około 0,92 [j.w.] do wartości 1,00 [j.w.] w okolicach temperatury topnienia. Przedział ten pokrywa się z temperaturami istnienia metastabilnych faz Cr2 i Cr1 (patrz Rys. 5.1.5b, krzywa czerwona, dane DSC).

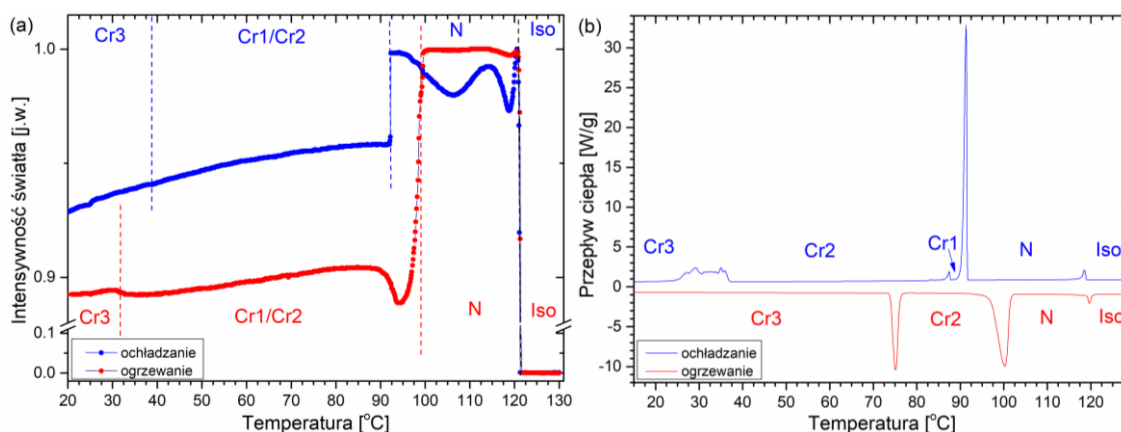


Rys. 5.1.5. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 3OABOOC1 dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Propionian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (3OABOOC2)

Sekwencja fazowa: TOA (Rys. 5.1.6a) dla ochładzania – Iso (121,2°C) N (92,3°C) Cr1/Cr2 (38,9°C) Cr3, dla ogrzewania – Cr3 (31,6°C) Cr1/Cr2 (99,3°C) N (121,2°C) Iso; DSC (Rys. 5.1.6b) dla ochładzania – Iso (118,7°C) N (91,5°C) Cr1 (87,6°C) Cr2 (35,1°C) Cr3, dla ogrzewania – Cr3 (74,7°C) Cr2 (99,9°C) N (119,6°C) Iso. Przejście Cr1 – Cr2 widoczne

w pomiarze DSC (**Rys. 5.1.6b**, krzywa niebieska) nie jest obserwowane w TOA. Natomiast widać, że dla ogrzewania na krzywej otrzymanej z pomiarów TOA przemiana fazowa Cr₃ – Cr₂ zachodzi w temperaturze o około 42°C niższej niż analogiczna przemiana fazowa otrzymana metodą DSC (porównaj **Rys. 5.1.6a** i **5.1.6b**, krzywe czerwone). Co więcej, intensywność światła przechodzącego przez próbkę (**Rys. 5.1.6a**, krzywa czerwona) w okolicach przemiany fazowej widocznej jako anomalia dla temperatury około 100°C (dla pomiarów DSC) lekko spada, a następnie szybko wzrasta do wartości 1 [j.w.]. Tej przemianie fazowej towarzyszy ciągła zmiana intensywności światła przechodzącego przez próbkę, a nie zmiana skokowa – nieciągła – jak dla przemiany N – Cr₁/Cr₂ dla ochładzania. Oznacza to, że faza Cr₂ może topić się do fazy N poprzez metastabilną fazę Cr₁. Potwierdza to analiza zmian entropii. Dla ochładzania suma zmian entropii dla przemian N – Cr₁ i Cr₁ – Cr₂ wynosi około 252 [J mol⁻¹ K⁻¹], a dla ogrzewania Cr₂ – N około 268 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Świadczy to, że anomalia obserwowana na krzywej DSC w okolicach 100°C opisuje złożoną przemianę Cr₂ – Cr₁ – N. Temperatury pozostałych przemian fazowych otrzymanych z metod DSC i TOA pozostają w zgodności. Kształt krzywej TOA dla ochładzania (**Rys. 5.1.6a**) w zakresie występowania fazy nematycznej jest związany z dyfrakcją światła spowodowana zmianą grubości badanej próbki. Zjawisko to jest często obserwowane dla fazy N, również w analizowanych związkach typu *nOABOOCm*.

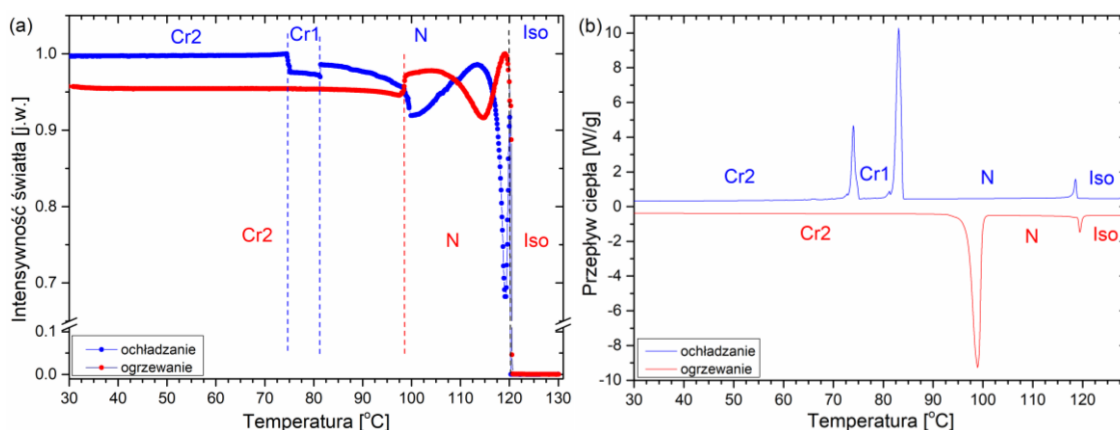


Rys. 5.1.6. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC2** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Maślan) Butanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (3OABOOC3)

Sekwencja fazowa: **TOA** (**Rys. 5.1.7a**) dla ochładzania – Iso (120,3°C) N (81,3°C) Cr₁ (74,6°C) Cr₂, dla ogrzewania – Cr₂ (98,4°C) N (120,3°C) Iso; **DSC** (**Rys. 5.1.7b**) dla ochładzania – Iso (118,7°C) N (83,4°C) Cr₁ (74,2°C) Cr₂, dla ogrzewania – Cr₂ (98,6°C) N (119,4°C) Iso. Temperatury przemian fazowych dla obydwu metod pozostają w zgodności.

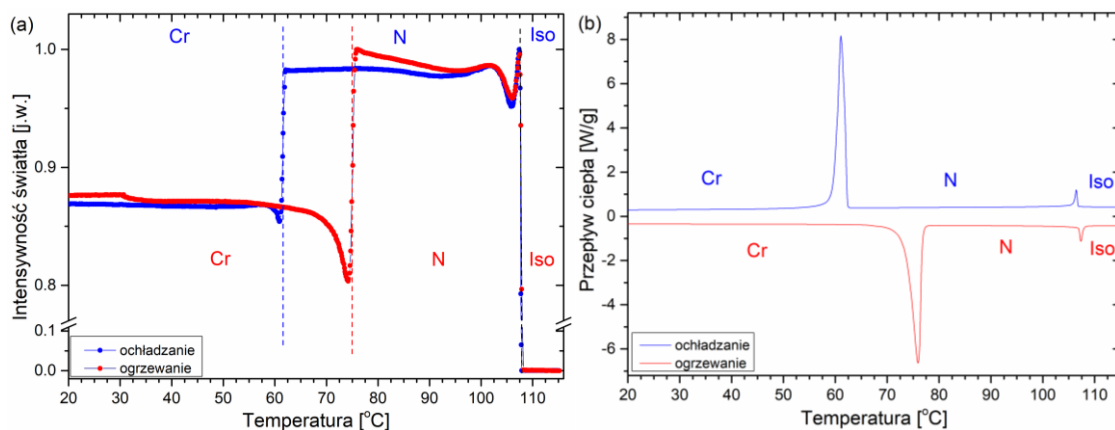
W trakcie ochładzania zaobserwowano przejście między fazami krystalicznymi Cr1 i Cr2 (dla TOA i DSC), natomiast dla ogrzewania nie zaobserwowano przemiany między fazami krystalicznymi.



Rys. 5.1.7. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC3** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min.}$.

(Walerian) Pentanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (**3OABOOC4**)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.1.8a)** dla ochładzania – Iso ($107,7^\circ\text{C}$) N ($61,9^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($74,5^\circ\text{C}$) N ($107,7^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.1.8b)** dla ochładzania – Iso ($106,6^\circ\text{C}$) N ($61,5^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($75,7^\circ\text{C}$) N ($107,3^\circ\text{C}$) Iso. Temperatures przejść fazowych dla obu metod są zgodne.

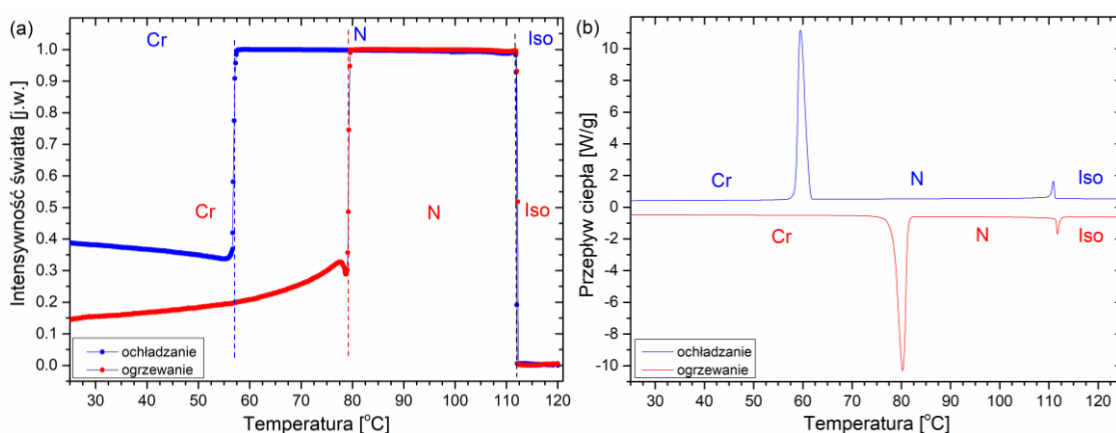


Rys. 5.1.8. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC4** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min.}$

(Kapronian) Heksanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (**3OABOOC5**)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.1.9a)** dla ochładzania – Iso ($112,0^\circ\text{C}$) N ($57,4^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($78,8^\circ\text{C}$) N ($112,0^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.1.9b)** dla ochładzania – Iso

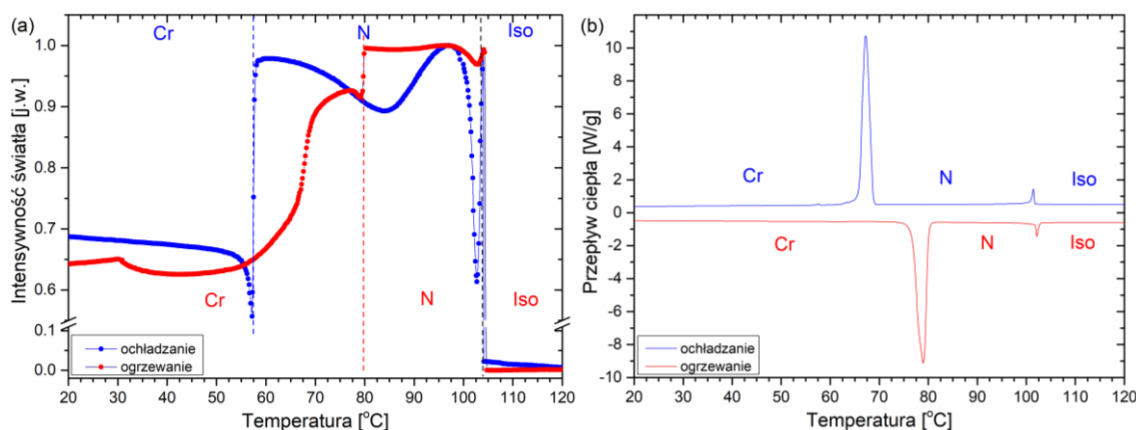
(111,0°C) N (60,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (79,9°C) N (111,7°C) Iso. Temperatures przejść fazowych dla obu metod pozostają w zgodności.



Rys. 5.1.9. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 3OABOOC5 dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Enantian) Heptanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (3OABOOC6)

Sekwencja fazowa: TOA (Rys. 5.1.10a) dla ochładzania – Iso (104,0°C) N (58,1°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (79,6°C) N (104,0°C) Iso; DSC (Rys. 5.1.10b) dla ochładzania – Iso (101,5°C) N (67,6°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (78,6°C) N (102,1°C) Iso. Temperatures przemian fazowych otrzymane dla obydwu metod są zgodne. Wyjątkiem jest proces krzepnięcia, gdzie był on obserwowany w temperaturze 58,1°C i 67,6°C – odpowiednio dla metody TOA i DSC.

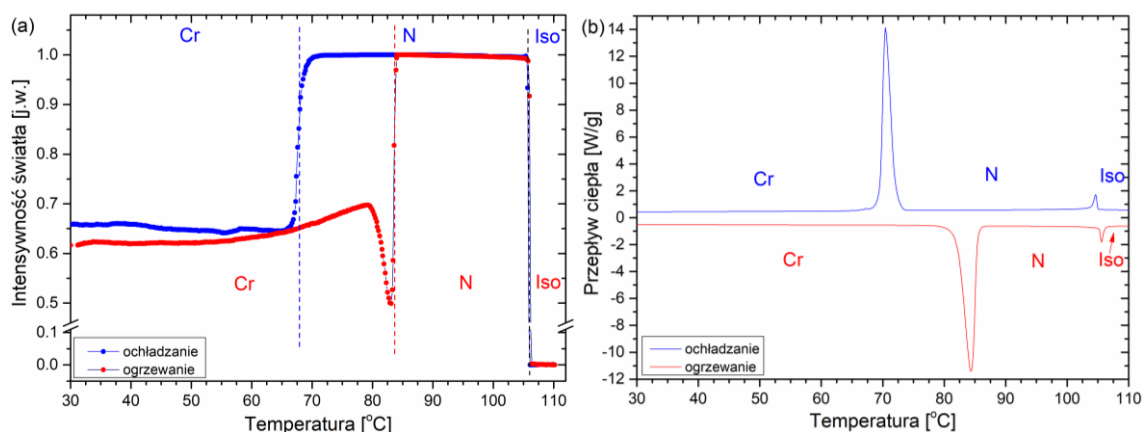


Rys. 5.1.10. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 3OABOOC6 dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Oktanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (3OABOOC7)

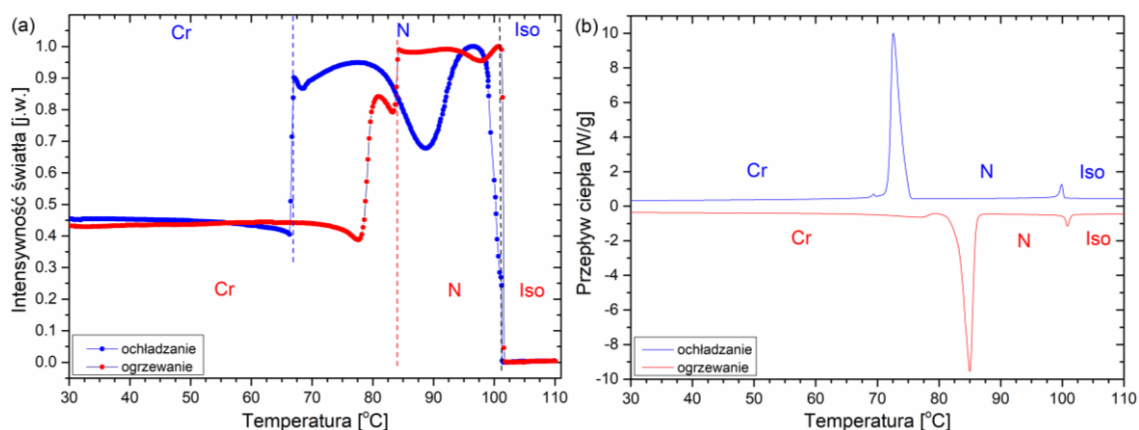
Sekwencja fazowa: TOA (Rys. 5.1.11a) dla ochładzania – Iso (106,2°C) N (68,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (83,1°C) N (106,2°C) Iso; DSC (Rys. 11b) dla ochładzania – Iso

(104,7°C) N (71,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (83,9°C) N (105,5°C) Iso. Różnica w odnotowanych temperaturach krzepnięcia, 68,5°C i 71,5°C odpowiednio dla pomiaru TOA i DSC, wynosi 3°C. Pozostałe temperatury przejść fazowych pozostają w zgodności.



Rys. 5.1.11. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC7** dla tempa $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

**(Pelargonian) Nonanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(3OABOOC8)**



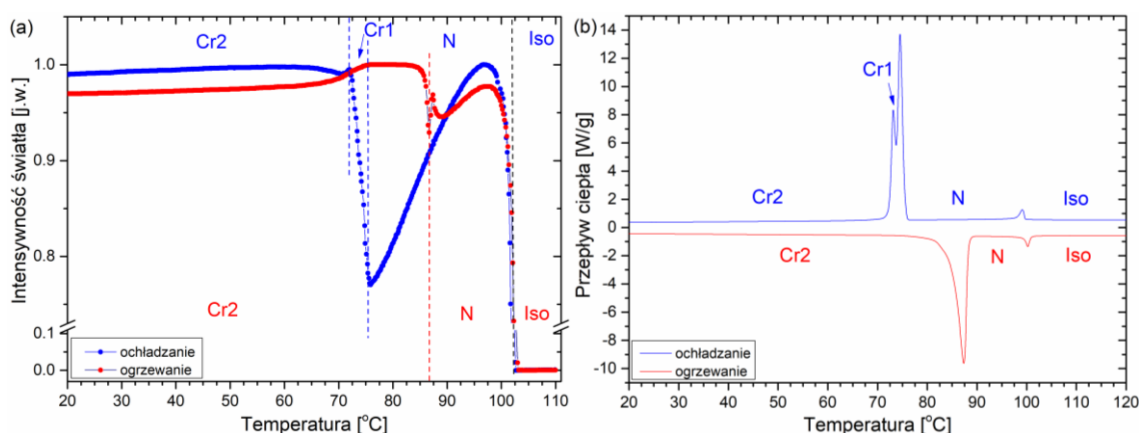
Rys. 5.1.12. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC8** dla tempa $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.1.12a)** dla ochładzania – Iso (101,4°C) N (66,9°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (83,5°C) N (101,4°C) Iso; **DSC (Rys. 1.12b)** dla ochładzania – Iso (100,1°C) N (74,7°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (84,3°C) N (100,7°C) Iso. Różnica między obserwowanymi temperaturami krystalizacji wynosi 7,8°C – dla metody TOA i DSC odpowiednio 66,9°C oraz 74,7°C. Temperatury pozostałych przemian fazowych są zbliżone. Dla obu pomiarów widoczny jest w trakcie ogrzewania efekt przedtopnieniowy – w okolicach 80°C. Dla metody DSC jest on obrazowany w postaci bardzo małej i szerokiej anomalii, natomiast dla metody TOA – jako skokowa zmiana intensywności światła przechodzącego

przez próbkę z wartości około 0,44 [j.w.] do około 0,8 [j.w.]. Warto zauważyć, że podczas ochładzania tuż po krystalizacji widoczna jest bardzo mała (ostra) anomalia przy około 70°C (tylko w metodzie DSC). Można sądzić, że pomiędzy raportowaną fazą Cr, a fazą N znajduje się metastabilna faza krystaliczna. Jednakże zmiana entalpii i entropii między fazami krystalicznymi byłaby na tyle mała, że jej jednoznaczny opis jest trudny.

(Kaprynian) Dekanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (3OABOOC9)

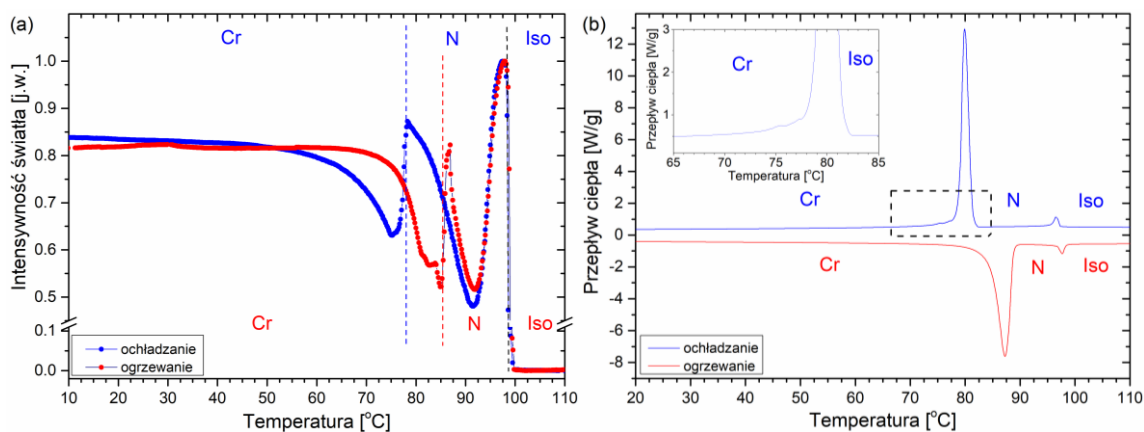
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.1.13a)** dla ochładzania – Iso (102,1°C) N (75,9°C) Cr1 (71,8°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (86,7°C) N (102,1°C) Iso; **DSC (Rys. 5.1.13b)** dla ochładzania – Iso (99,3°C) N (75,0°C) Cr1 (73,4°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (87,0°C) N (100,2°C) Iso. Metodą TOA zaobserwowano przemianę N – Iso w temperaturze 102,1°C zarówno dla ochładzania jak i ogrzewania próbki. Dla metody DSC temperatura tego przejścia fazowego wynosi dla ochładzania 99,3°C, a dla ogrzewania 100,2°C. Na termogramie DSC, **Rys. 5.1.13b**, widać złożoną anomalię dla przemiany N – Cr1 – Cr2 dla ochładzania. Natomiast w metodzie TOA obserwuje się ciągły wzrost intensywności światła przechodzącego przez próbkę z wartości około 0,75 [j.w.] do blisko 1 [j.w.]. Sugeruje to, że faza Cr1 jest metastabilną fazą krystaliczną. Natomiast dla ogrzewania na krzywej DSC (**Rys. 5.1.13b**, krzywa czerwona) widać bardzo szeroką anomalię z jednym maksimum, i z wyraźną zmianą nachylenia dla temperatury około 83°C. W czasie ogrzewania następuje przemiana z fazy krystalicznej Cr2 do metastabilnej fazy Cr1 znajdującej się bardzo blisko temperatury topnienia. Z **Tabeli 5.1** wynika, że zmiany entalpii (bądź entropii) dla przemian N – Cr1 – Cr2 (ochładzanie) oraz Cr2 – (Cr1) – N (ogrzewanie) są bardzo zbliżone, co pozwala przypuszczać, że topnienie fazy Cr2 zachodzi z przejściem przez metastabilną fazę Cr1.



Rys. 5.1.13. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC9** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Undekanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (3OABOOC10)

Sekwencja fazowa: TOA (Rys. 5.1.14a) dla ochładzania – Iso (98,4°C) N (78,1°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (85,1°C) N (98,4°C) Iso; DSC (Rys. 5.1.14b) dla ochładzania – Iso (96,6°C) N (80,3°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (87,0°C) N (97,6°C) Iso. Uzyskane obie metody temperatury przejść fazowych są zbliżone. Warto zauważyć, że dla ochładzania (metoda TOA, Rys. 5.1.14a, krzywa niebieska) w momencie krystalizacji następuje gwałtowny spadek intensywności światła przechodzącego przez próbkę z wartości około 0,88 [j.w.] dla 78,1°C, do wartości około 0,63 [j.w.] dla temperatury 75°C, po którym następuje wolne narastanie intensywności światła przechodzącego przez próbkę aż do osiągnięcia wartości plateau (około 0,84 [j.w.]). Natomiast na krzywej DSC w okolicach 75°C widać bardzo małą anomalię. Dla ogrzewania widać ciągły spadek intensywności światła przechodzącego przez próbkę z wartości około 0,82 [j.w.] do wartości 0,55 – 0,51 [j.w.] (w przedziale temperatur 81 – 85,1°C), zob. Rys. 5.1.14a, krzywa czerwona. Natomiast termogram otrzymany dla ogrzewania (Rys. 5.1.14b) pokazuje bardzo szeroką anomalię Cr – N z wyraźnym jednym maksimum. Prawdopodobnie pomiędzy raportowanymi fazami Cr i N znajduje się metastabilna faza krystaliczna. Jednak wyznaczona wartość entalpii/entropii dla tej przemiany jest na tyle mała (zaniedbywalna), że trudno jest jednoznacznie wydzielić tę fazę.

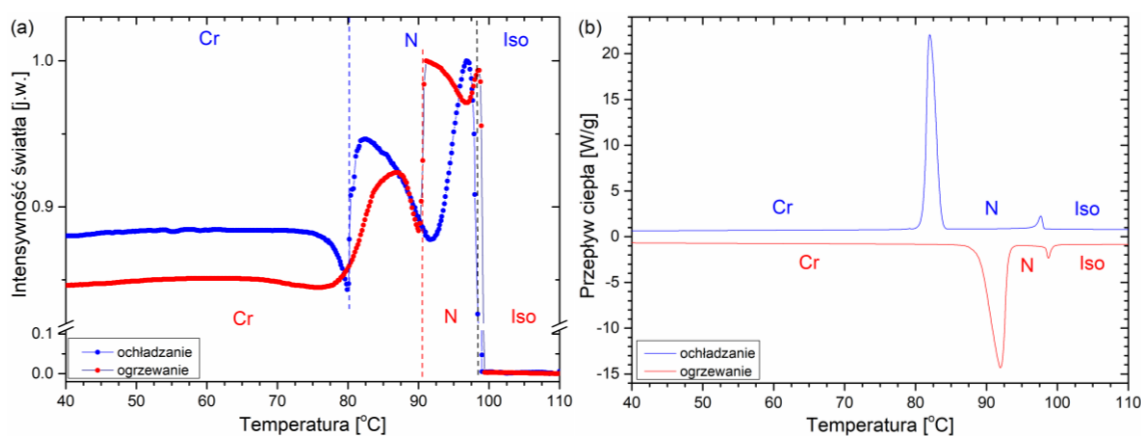


Rys. 5.1.14. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 3OABOOC10 dla tempa $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

(Laurynian) Dodekanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (3OABOOC11)

Sekwencja fazowa: TOA (Rys. 5.1.15a) dla ochładzania – Iso (98,9°C) N (80,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (89,9°C) N (98,9°C) Iso; DSC (Rys. 5.1.15b) dla ochładzania – Iso

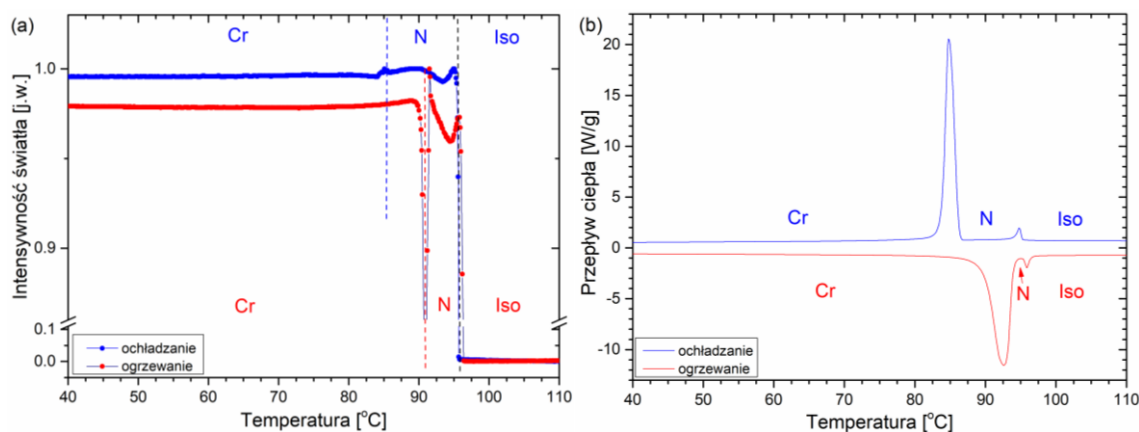
(97,8°C) N (82,6°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (91,4°C) N (98,7°C) Iso. Temperatures wszystkich obserwowanych przemian fazowych są zgodne.



Rys. 5.1.15. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC11** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tridekanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (**3OABOOC12**)

Sekwencja fazowa: **TOA** (Rys. 5.1.16a) dla ochładzania – Iso (95,5°C) N (85,1°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (90,5°C) N (95,5°C) Iso; **DSC** (Rys. 5.1.16b) dla ochładzania – Iso (94,9°C) N (85,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (92,2°C) N (95,8°C) Iso. Wszystkie temperatury przejść fazowych pozostają w zgodności dla omawianych metod pomiarowych.

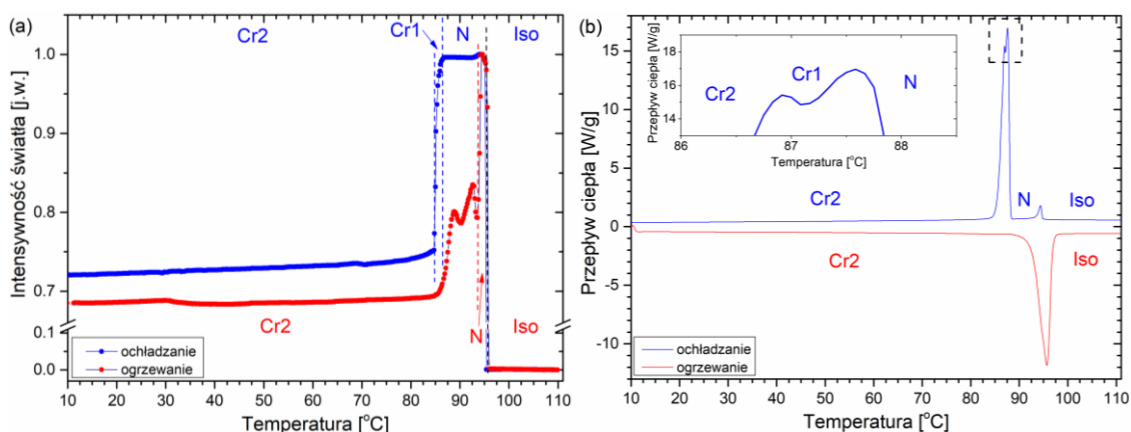


Rys. 5.1.16. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC12** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Mirystynian) Tetradekanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (**3OABOOC13**)

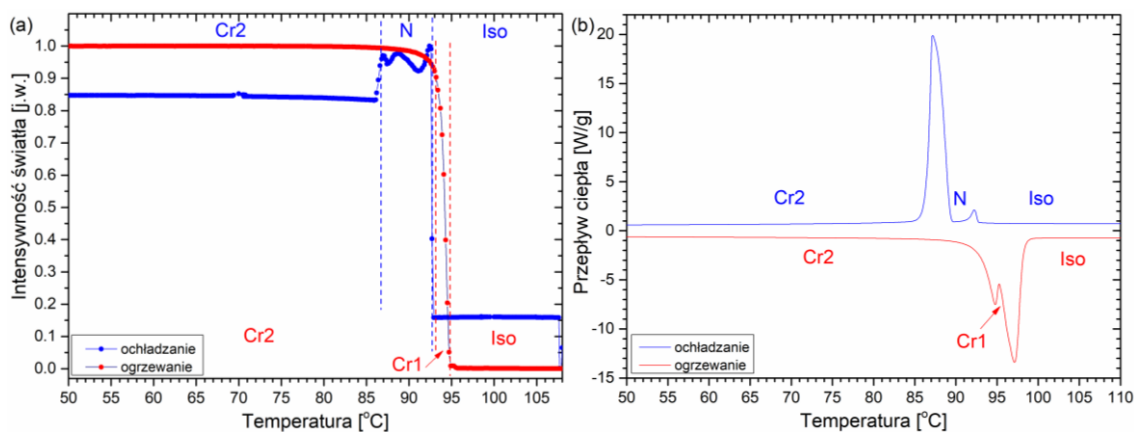
Sekwencja fazowa: **TOA** (Rys. 5.1.17a) dla ochładzania – Iso (95,4°C) N (85,9°C) Cr1 (85,0°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (93,0°C) N (95,4°C) Iso; **DSC** (Rys. 5.1.17b) dla ochładzania – Iso (94,5°C) N (87,6°C) Cr1 (86,9 °C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (95,2°C) Iso.

Temperatury przejść Iso – N, krystalizacji i topnienia pozostają w dobrej zgodności dla obydwu metod pomiarowych. W metodzie TOA w trakcie ogrzewania obserwowano występowanie fazy nematycznej. Warto zauważyć, że dla przemiany fazowej N – Cr2 zmiana intensywności światła przechodzącego przez próbkę (TOA, **Rys. 5.1.17a**) jest zadana przez bardzo stromą funkcję ciągłą temperatury. Może to świadczyć o istnieniu metastabilnej fazy Cr1 widocznej na termogramie DSC (**Rys. 5.1.17b**, krzywa niebieska). Natomiast dla ogrzewania widać, że intensywność światła przechodzącego przez próbkę w okolicach temperatury 85°C zaczyna wzrastać z wartości plateau około 0,69 [j.w.] do wartości 0,8 – 0,84 [j.w.], by w temperaturze 95,4°C osiągnąć wartość 1 [j.w.] (w fazie N). Ten zakres temperatur, to jest 85 – 95,4°C, pokrywa się z zakresem anomalii opisującej topnienie fazy Cr2 do fazy Iso (**Rys. 5.1.17b**). Być może jest to obszar występowania metastabilnej fazy Cr1 (widoczny tylko pod mikroskopem polaryzacyjnym) lub/i fazy N.



Rys. 5.1.17. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC13** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pentadekanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (**3OABOOC14**)

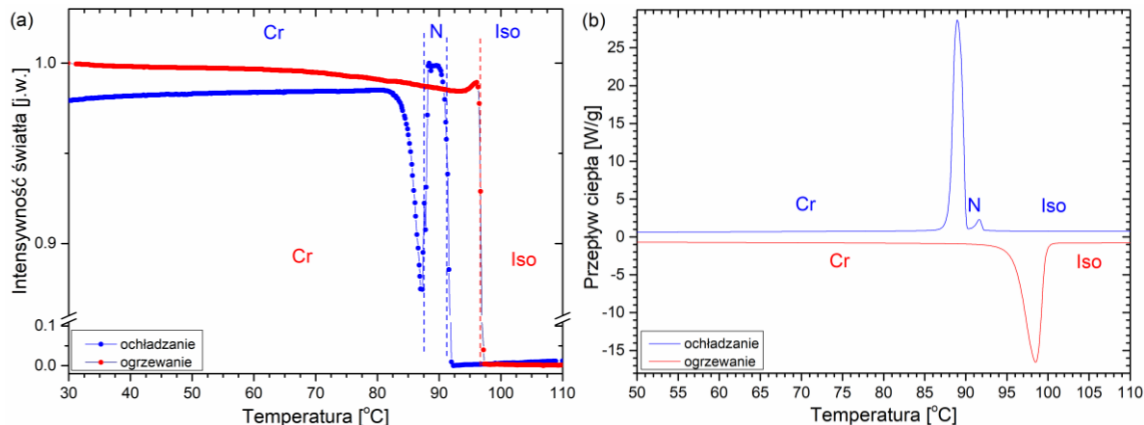


Rys. 5.1.18. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC14** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.1.18a)** dla ochładzania – Iso (92,7°C) N (87,3°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (93,1°C) Cr1 (94,7°C) Iso; **DSC (Rys. 5.1.18b)** dla ochładzania – Iso (92,3°C) N (88,1°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (94,5°C) Cr1 (96,6°C) Iso. W trakcie ogrzewania próbki w pomiarze kalorymetrycznym zaobserwowano złożoną anomalię. W metodzie TOA nachylenie prostej odpowiadającej zmianie intensywności światła w trakcie topnienia sugeruje występowanie metastabilnej fazy Cr1. Pozostałe przejścia fazowe dla obu metod są zgodne. Warto zauważyć, że sumaryczna zmiana entropii dla ochładzania wynosi około $146 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ (obejmująca przemiany fazowe Iso – N i N – Cr2), a dla ochładzania około $145 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ (dla złożonej przemiany fazowej Cr2 – Cr1 – Iso).

(Palmitynian) Heksadecanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenyлу (3OABOOC15)

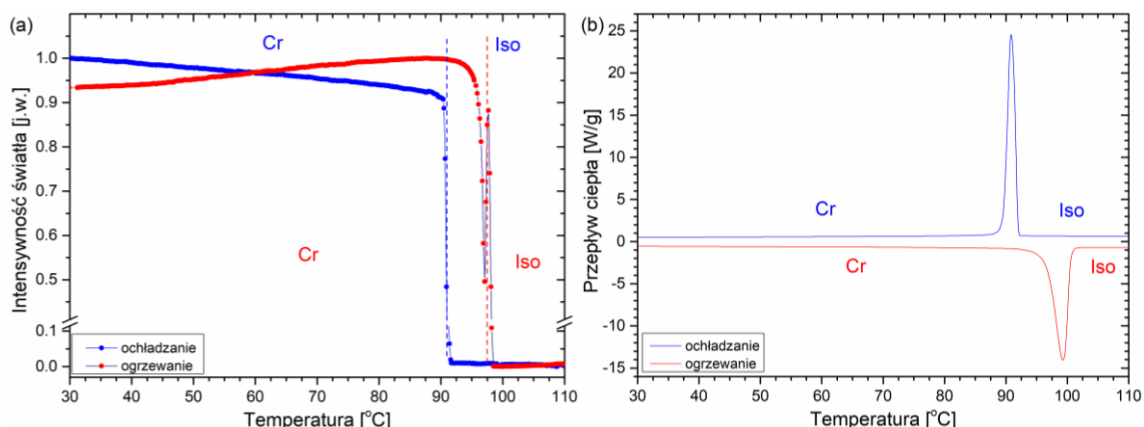
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.1.19a)** dla ochładzania – Iso (91,9°C) N (88,7°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (96,5°C) Iso; **DSC (Rys. 5.1.19b)** dla ochładzania – Iso (91,8°C) N (89,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (97,9°C) Iso. Temperatuty przemian fazowych pozostają w dobrej zgodności dla obu typu pomiarów.



Rys. 5.1.19. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC15** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Margarynian) Heptadecanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenyлу (3OABOOC16)

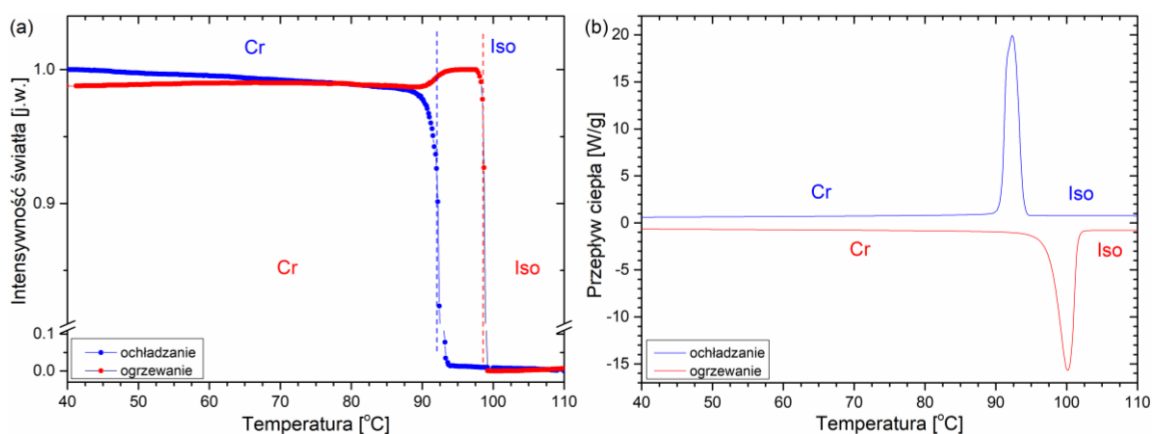
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.1.20a)** dla ochładzania – Iso (91,6°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (97,7°C) Iso; **DSC (Rys. 5.1.20b)** dla ochładzania – Iso (91,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (98,7°C) Iso. Temperatuty przejść fazowych zanotowane na podstawie obu metod są zgodne. Omawiany związek nie posiada mezofaz ciekłokrystalicznych.



Rys. 5.1.20. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC16** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Stearnian) Oktadekanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylo (3OABOOC17)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.1.21a)** dla ochładzania – Iso ($93,3^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($98,5^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.1.21b)** dla ochładzania – Iso ($93,2^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($99,6^\circ\text{C}$) Iso. Temperatry przemian fazowych pozostają w dobrej zgodności dla pomiarów TOA i DSC. Omawiany związek nie posiada mezofaz ciekłokrystalicznych.

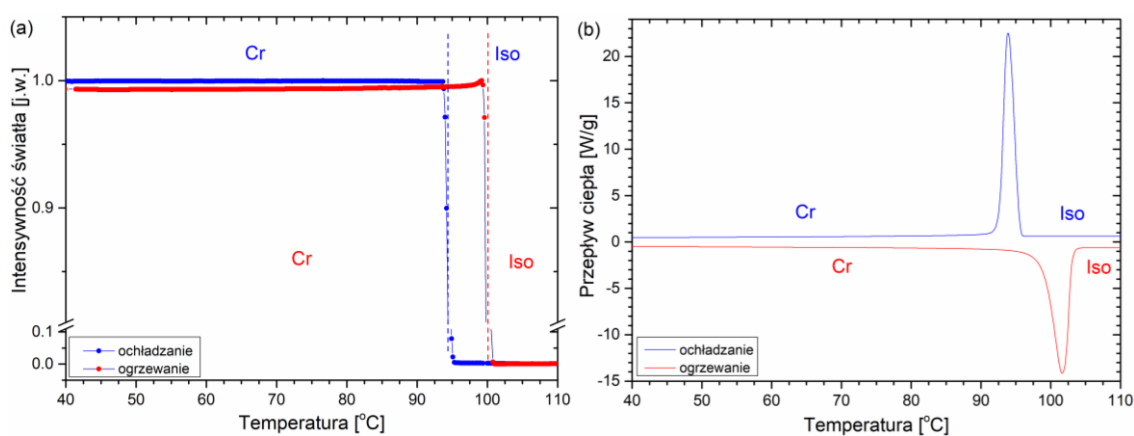


Rys. 5.1.21. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC17** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Nonadekanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylo (3OABOOC18)

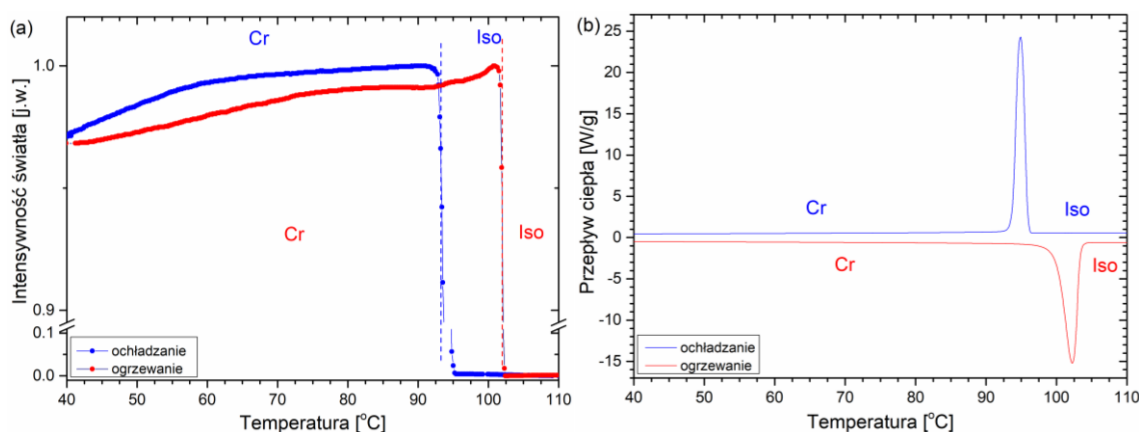
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.1.22a)** dla ochładzania – Iso ($95,1^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($99,4^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.1.22b)** dla ochładzania – Iso ($94,7^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($101,1^\circ\text{C}$) Iso. Wszystkie temperatury przejść fazowych obserwowane na

podstawie obu metod są zgodne. Omawiany związek nie posiada mezofaz ciekłokrystalicznych.



Rys. 5.1.22. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC18** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

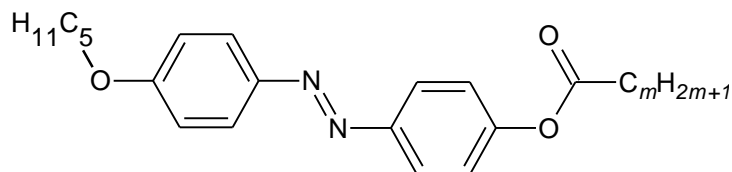
**(Arachidynian) Eikozanian (E)-4-((4-propyloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(3OABOOC19)**



Rys. 5.1.23. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC19** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

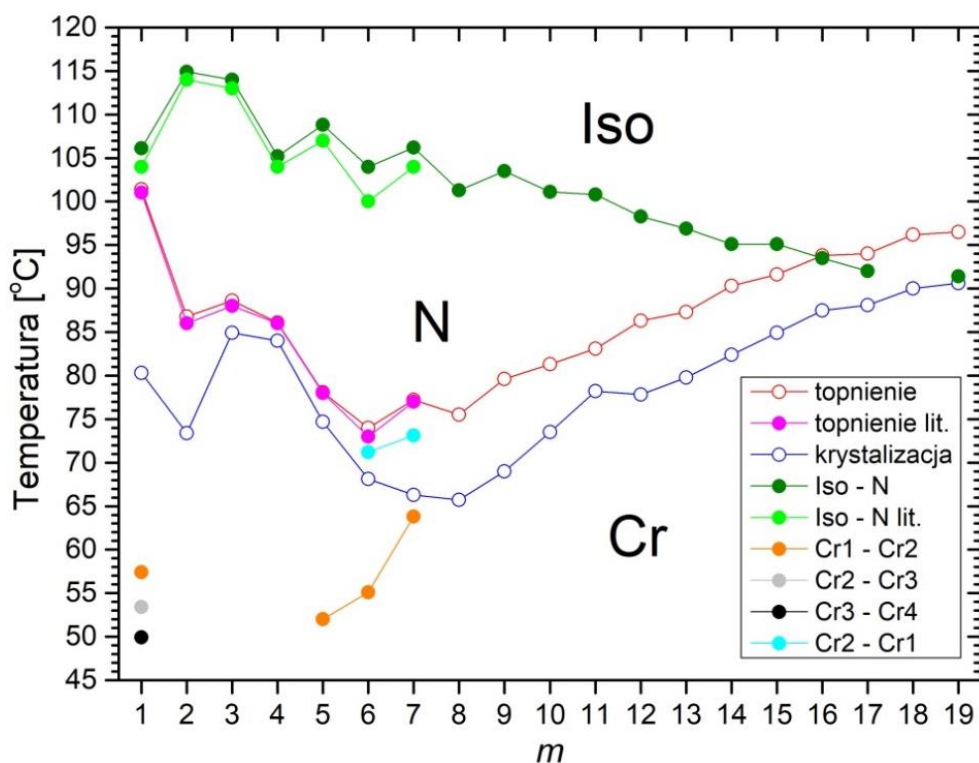
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.1.23a)** dla ochładzania – Iso ($95,0^\circ\text{C}$) Cr , dla ogrzewania – Cr ($101,7^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.1.23b)** dla ochładzania – Iso ($95,5^\circ\text{C}$) Cr , dla ogrzewania – Cr ($101,7^\circ\text{C}$) Iso. Temperatry przemian fazowych pozostają w dobrej zgodności dla obu typu pomiarów. Omawiany związek nie posiada mezofaz ciekłokrystalicznych.

5.2. Alkaniany (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (5OABOOC m)



Rys. 5.2.1. Wzór strukturalny szeregu homologów 5OABOOC m .

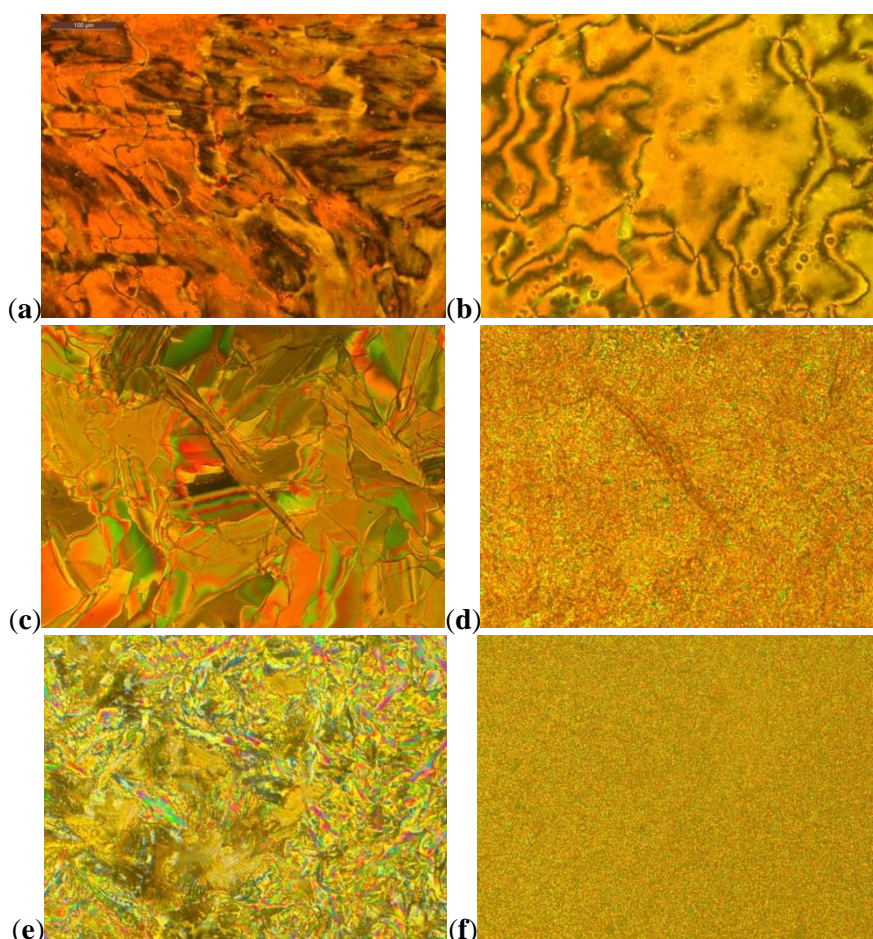
Wszystkie związki należące do szeregu homologicznego alkanianów (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (5OABOOC m , wzór strukturalny przedstawiony na Rys. 5.2.1) wykazują właściwości ciekłokrystaliczne. W przypadku pochodnych, gdzie $m = 16 - 19$, zanotowano obecność monotropowej fazy nematicznej w trakcie ochładzania. Związki z krótszym łańcuchem alkiowym posiadają enancjotropową mezofazę nematiczną. Niektóre spośród pochodnych 5OABOOC m wykazują polimorfizm fazy krystalicznej. Metodami POM, TOA i DSC zaobserwowano je dla pochodnych, gdzie $m = 1, 6, 7$. Dodatkowo drugą fazę krystaliczną zaobserwowano metodami POM i TOA dla pochodnej z $m = 5$. Sytuację fazową tego szeregu homologicznego uzyskaną metodą TOA przedstawiono na Rys. 5.2.2. Punkty opisane na niniejszym rysunku jako „lit.” odnoszą się do rezultatów uzyskanych i opublikowanych przez McCaffrey’ a [170].



Rys. 5.2.2. Sytuacja fazowa związków 5OABOOC m otrzymana metodą TOA.

Analizując zmianę temperatury przejścia Iso – N w funkcji długości łańcucha m , można zaobserwować analogiczną sytuację jak w przypadku szeregu **3OABOOC m** – efekt „parzysty–nieparzysty”. Wyjątkiem jest pochodna octanowa ($m = 1$), w której temperatura przejścia N- Iso jest niższa niż w kolejnej pochodnej – propionianowej ($m = 2$), czego należało się spodziewać

Sytuacja fazowa była obserwowana także za pomocą metody POM. Dla wybranych homologów przedstawiono na **Rys. 5.2.3** charakterystyczne tekstury fazy N i faz krystalicznych. Mezofaza nematiczna uwidacznia się w formie tekstury marmurkowej (**Rys. 5.2.3a**) i tekstury smugowej typu „Schlieren” (**Rys. 5.2.3b**). Metoda mikroskopii polaryzacyjnej pozwoliła także na obserwację różnych tekstur dla faz krystalicznych Cr1 i Cr2 obecnych w wybranych związkach, na przykład, dla **5OABOOC6** (faza Cr1 – **Rys. 5.2.3c** i faza Cr2 – **Rys. 5.2.3d**), **5OABOOC7** (faza Cr1 – **Rys. 5.2.3e** i faza Cr2 – **Rys. 5.2.3f**).



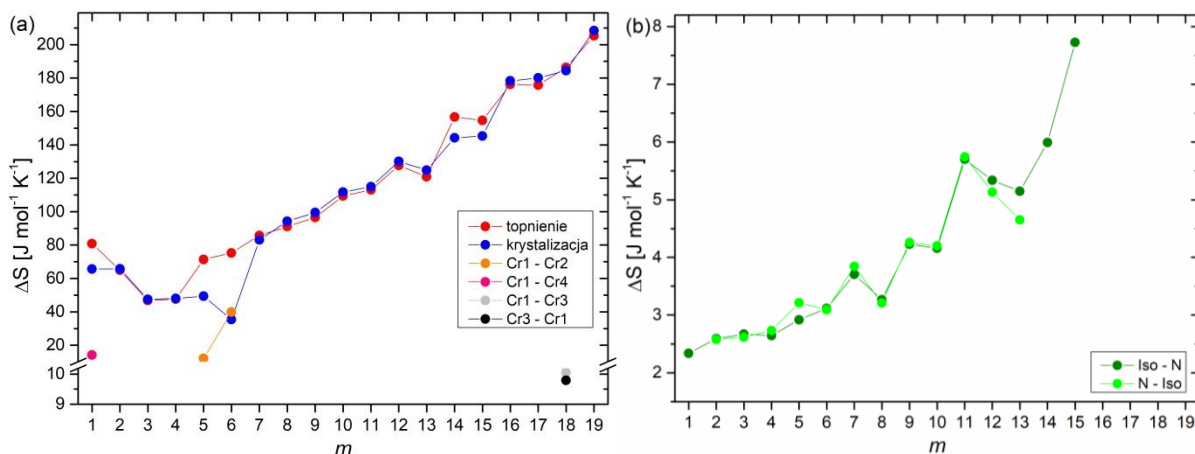
Rys. 5.2.3. Obrazy tekstury wybranych pochodnych **5OABOOC m** otrzymanych metodą POM dla tempa zmian $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$: (a) **5OABOOC2** – tekstura marmurkowa fazy nematicznej (100°C), (b) **5OABOOC7** – tekstura typu „Schlieren” nematiczka (90°C), (c) **5OABOOC6** – faza krystaliczna Cr1 (62°C), (d) **5OABOOC6** – faza krystaliczna Cr2 (40°C), (e) **5OABOOC7** – faza krystaliczna Cr1 (64°C), (f) **5OABOOC7** – faza krystaliczna Cr2 (50°C).

Tabela 5.2. Temperatury [°C] i wartości zmian entalpii ΔH [kJ mol⁻¹] (w nawiasach kwadratowych) przejść fazowych **5OABOOC_m**. Fazy obserwowane dla danej pochodnej oznaczono symbolem „•”.

| <i>m</i> | ochładzanie | | | | | | | | ogrzewanie | | | | |
|----------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----|-----|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|--|
| | Iso | N | Cr1 | Cr2 | Cr3 | Cr4 | Cr3 | Cr2 | Cr1 | N | Iso | | |
| 1 | • 105,4 [0,88] | • 76,0 [22,91] | • 56,9 [4,67] ⁽¹⁾ | • 54,9 [4,67] ⁽¹⁾ | • 47,9 [4,67] ⁽¹⁾ | • | | | | • 102,6 [30,36] ⁽¹⁾ | • 104,0 [30,36] ⁽¹⁾ | • | |
| 2 | • 114,2 [1,00] | • 77,7 [23,08] | • | | | | | | | • 87,7 [23,42] | • 115,0 [1,00] | • | |
| 3 | • 113,2 [1,03] | • 85,9 [17,03] | • | | | | | | | • 90,3 [17,00] | • 114,3 [1,01] | • | |
| 4 | • 104,6 [1,00] | • 82,7 [17,11] | • | | | | | | | • 86,9 [17,15] | • 105,8 [1,04] | • | |
| 5 | • 108,2 [1,11] | • 74,7 [17,17] | • 42,9 [3,84] | • | | | | | | • 78,6 [25,10] | • 109,1 [1,23] | • | |
| 6 | • 102,1 [1,16] | • 67,1 [12,04] | • 53,7 [13,04] | • | | | | | | • 75,5 [26,25] | • 103,7 [1,17] | • | |
| 7 | • 104,8 [1,40] | • 64,5 [28,05] ⁽¹⁾ | • 60,7 [28,05] ⁽¹⁾ | • | | | | | • 74,4 [30,12] ⁽¹⁾ | • 77,9 [30,12] ⁽¹⁾ | • 106,1 [1,46] | • | |
| 8 | • 101,3 [1,22] | • 68,8 [32,24] | • | | | | | | | • 78,0 [32,02] | • 102,6 [1,21] | • | |
| 9 | • 102,3 [1,59] | • 70,4 [34,20] | • | | | | | | | • 80,4 [34,16] | • 103,7 [1,61] | • | |
| 10 | • 98,1 [1,54] | • 74,7 [38,88] | • | | | | | | | • 82,2 [38,90] | • 99,8 [1,57] | • | |
| 11 | • 99,3 [2,12] | • 78,6 [40,44] | • | | | | | | | • 84,7 [40,47] | • 100,6 [2,15] | • | |
| 12 | • 96,1 [1,97] | • 79,5 [45,89] | • | | | | | | | • 87,3 [46,02] | • 97,7 [1,90] | • | |
| 13 | • 93,1 [1,88] | • 79,7 [44,08] | • | | | | | | | • 87,7 [43,63] | • 94,8 [1,71] | • | |
| 14 | • 93,6 [2,20] | • 83,8 [51,46] | • | | | | | | | • 91,7 [57,15] ⁽¹⁾ | • 95,4 [57,15] ⁽¹⁾ | • | |
| 15 | • 93,5 [2,59] | • 84,7 [52,02] | • | | | | | | | • 93,1 [56,62] | • | • | |
| 16 | • 91,6 [64,46] ⁽¹⁾ | • 88,3 [64,46] ⁽¹⁾ | • | | | | | | | • 94,6 [64,77] | • | • | |
| 17 | • ~89,0 [64,90] ⁽¹⁾ | • 87,0 [64,90] ⁽¹⁾ | • 86,3 [64,90] ⁽¹⁾ | • | | | | | | • 94,2 [64,58] | • | • | |
| 18 | • | • 89,7 [66,92] | • 28,2 [3,03] ⁽¹⁾ | • 15,5 [3,03] ⁽¹⁾ | • | | | • 18,3 [2,99] ⁽¹⁾ | • 32,5 [2,99] ⁽¹⁾ | • 95,5 [68,71] | • | • | |
| 19 | • | • 91,5 [76,00] | • | | | | | | | • 97,8 [76,17] | • | • | |

⁽¹⁾ przemiany fazowe opisane przez złożoną anomalię, dla której widać rozdzielone maksima, ale nie ma możliwości wyznaczenia osobno zmian entalpii dla tych przemian fazowych, zob. **Rys. 5.2.5b, 5.2.11b, 5.2.18b, 5.2.20b, 5.2.21b, 5.2.22b** odpowiednio dla $m = 1, 7, 14, 16, 17, 18$. Podane wartości są wartościami sumarycznymi dla złożonej anomalii.

Pomiary DSC poza potwierdzeniem temperatur przejść fazowych pozwoliły na wyznaczenie odpowiadającym im wartościom zmian entalpii ΔH . W Tabeli 5.2 przedstawiono otrzymane wartości dla poszczególnych pochodnych z szeregu homologicznego **5OABOOCm**.



Rys. 5.2.4. Wartości zmiany entropii dla związków **5OABOOCm** dla: (a) procesu krystalizacji, topnienia oraz przemian między fazami krystalicznymi; (b) Iso – N oraz N – Iso.

Kolejnym krokiem była analiza wyników uzyskanych metodą DSC, która polegała na wyznaczeniu wartości zmiany entropii ΔS , w trakcie przejść fazowych, na podstawie zależności (patrz równanie **W. 2.2** w rozdziale **2.3**). Jej zależność w funkcji zmieniającej się długości łańcucha terminalnego m przedstawiono na **Rys. 5.2.4**. Wartości ΔS przejścia fazowego N – Iso i Iso – N (**Rys. 5.2.4b**), podobnie jak w przypadku szeregu **3OABOOCm** (**Rys. 5.1.4b**), mogą być opisane funkcją rosnącą wraz z wydłużaniem się łańcucha terminalnego m (wzrostem wartości m). Wartości te dla procesu Iso – N wahają się między 2,34 [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$], a 7,73 [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] – odpowiednio dla pochodnej octanowej ($m = 1$) i palmitynianowej ($m = 15$). Dla analogicznego procesu przebiegającego w trakcie ogrzewania (N – Iso) wartości mieszczą się w przedziale 2,58 – 5,74 [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$], odpowiednio dla pochodnej z $m = 2$ (propionianowa) i $m = 11$ (laurynianowa).

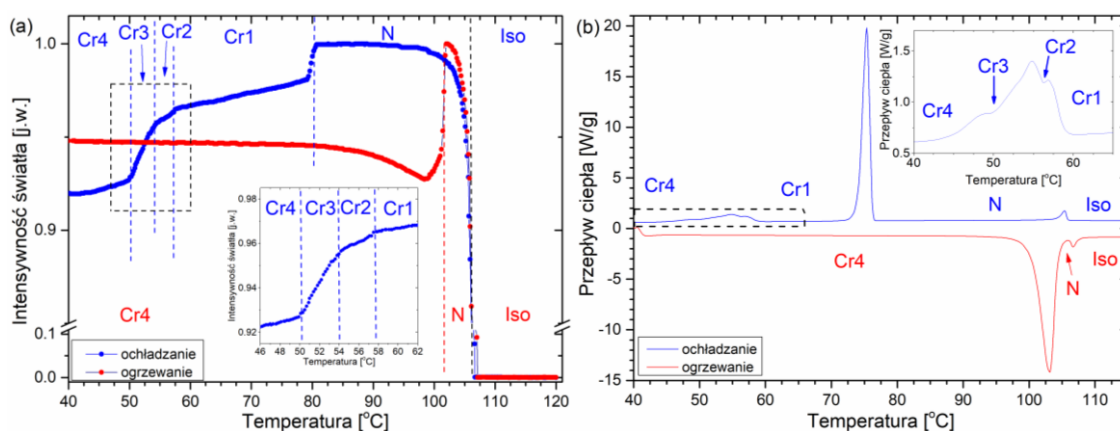
Podobną tendencję liniowego wzrostu zaobserwowano dla procesu krystalizacji i topnienia (**Rys. 5.2.4a**). Wyjątek stanowią, dla procesu topnienia pochodne z $m = 1 - 4$, a dla procesu krystalizacji również dla pochodnych z $m = 5$ oraz 6 , co związane jest z występowaniem drugiej fazy krystalicznej. Pochodna oktanianowa ($m = 7$) stanowi również przykład obecności polimorfizmu fazy krystalicznej. Jednakże anomalie przepływu ciepła dla procesów topnienia i krzepnięcia nakładają się na wspomniane przemiany fazowe, uniemożliwiając szczegółową analizę. W tym przypadku najlepiej brać pod uwagę sumaryczną wartość zmian entropii w trakcie ochładzania – $\Delta S_{N-Cr1} + \Delta S_{Cr1-Cr2}$, a dla

ogrzewania tego homologa – $\Delta S_{Cr2-Cr1} + \Delta S_{Cr1-N}$. Dla pochodnych z $m = 14$ i 15 w trakcie ogrzewania przejście N – Iso nakłada się na anomalię opisującą proces topnienia (Cr – N) i nie ma możliwości wyznaczenia entropii dla tych przemian osobno. Natomiast dla ochładzania widać dwie rozdzielone anomalie opisujące przemiany Iso – N i N – Cr. W tych przypadkach najlepiej byłoby porównać sumaryczną wartość zmiany entropii dla ochładzania, to jest $\Delta S_{Iso-N} + \Delta S_{N-Cr}$, z wartością zmiany entropii dla ogrzewania $\Delta S_{Cr-N-Iso}$, które dają zbliżone wartości.

Poniżej zaprezentowano wyniki otrzymane metodami TOA i DSC dla poszczególnych pochodnych szeregu homologicznego **5OABOOC m** . Przejścia fazowe w metodzie TOA oznaczone są przerywanymi liniami: czerwonymi (obecnymi tylko w trakcie ogrzewania), niebieskimi (obserwowane tylko w trakcie ochładzania) oraz czarnymi (przejścia fazowe obecne w obu przypadkach). Dla obu powyższych metod występujące fazy zostały opisane kolorem niebieskim (dla cyklu ochładzania) i czerwonym (dla cyklu ogrzewania).

Przed nazwami systematycznymi badanych związków podano w nawiasach (o ile występuje) nazwę tradycyjną poszczególnych homologów.

(Octan) Etanian (E)-4-((4-pentylotoksyfenyl)diazenyl)fenylu (**5OABOOC1**)

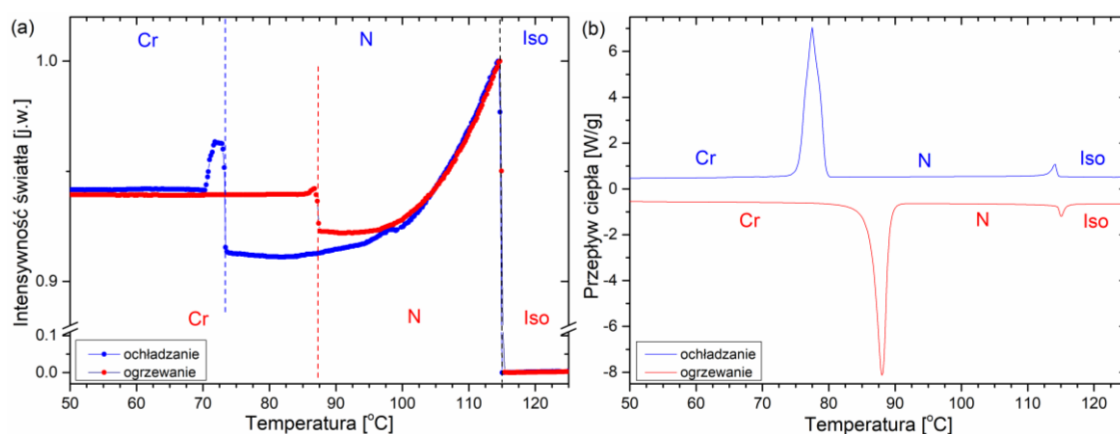


Rys. 5.2.5. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC1** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.5a)** dla ochładzania – Iso ($106,1^\circ\text{C}$) N ($80,3^\circ\text{C}$) Cr1 ($57,4^\circ\text{C}$) Cr2 ($53,4^\circ\text{C}$) Cr3 ($49,9^\circ\text{C}$) Cr4, dla ogrzewania – Cr4 ($101,4^\circ\text{C}$) N ($106,1^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.2.5b)** dla ochładzania – Iso ($105,4^\circ\text{C}$) N ($76,0^\circ\text{C}$) Cr1 ($56,9^\circ\text{C}$) Cr2 ($54,9^\circ\text{C}$) Cr3 ($47,9^\circ\text{C}$) Cr4, dla ogrzewania – Cr4 ($102,6^\circ\text{C}$) N ($104,0^\circ\text{C}$) Iso. Zanotowane temperatury topnienia, przejść Iso – N oraz N – Iso pozostają w zgodności dla obydwu metod. Pomiar TOA oraz DSC pozwoliły na obserwowanie bogatego polimorfizmu fazy krystalicznej w trakcie ochładzania. Złożona anomalia występująca w zakresie temperatur $60 - 45^\circ\text{C}$

(rysunek dodany na **Rys. 5.2.5b**) posiada trzy maksima o niewielkich zmianach entropii ΔS i sugeruje obecność dwóch metastabilnych faz krystalicznych (Cr2 i Cr3). Potwierdzają to zmiany intensywności światła w trakcie ochładzania próbki (**Rys. 5.2.5a**) w tym samym zakresie temperatur, gdzie poniżej temperatury krzepnięcia widoczny jest stały spadek intensywności światła przechodzącego przez badaną próbkę. Widoczne są trzy zmiany nachylenia wykresu TOA w trakcie których następuje zmiana wartości od około 0,97 [j.w.] do poziomu 0,92 [j.w.] (rysunek dodany na **Rys. 5.2.5a**). W trakcie ogrzewania obserwowano jedną fazę krystaliczną (Cr4). Dla obu metod jest widoczna obecność procesów przedtopieniowych. W metodzie TOA od ok. 85°C widoczny jest spadek intensywności światła przechodzącego przez próbkę z wartości plateau (ok. 0,95 [j.w.]) do minimalnej wartości, ok. 0,93 [j.w.], osiągniętej w temperaturze 98,6°C. Dalsze ogrzewanie powoduje wzrost intensywności światła do poziomu plateau, by w momencie topnienia (w temp. 101,4°C) nastąpił skokowy wzrost to wartości 1 [j.w.]. W przypadku metody DSC ogrzewanie próbki ujawniło szerszą, w porównaniu do krystalizacji, anomalię związaną z procesem topnienia. Biorąc pod uwagę sumaryczne wartości entropii dla wszystkich przejść w trakcie ochładzania i ogrzewania można założyć, że występuje w trakcie ogrzewania proces przedtopieniowy. Najprawdopodobniej jest on związany z występowaniem metastabilnej fazy krystalicznej.

Propionian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (5OABOOC2)

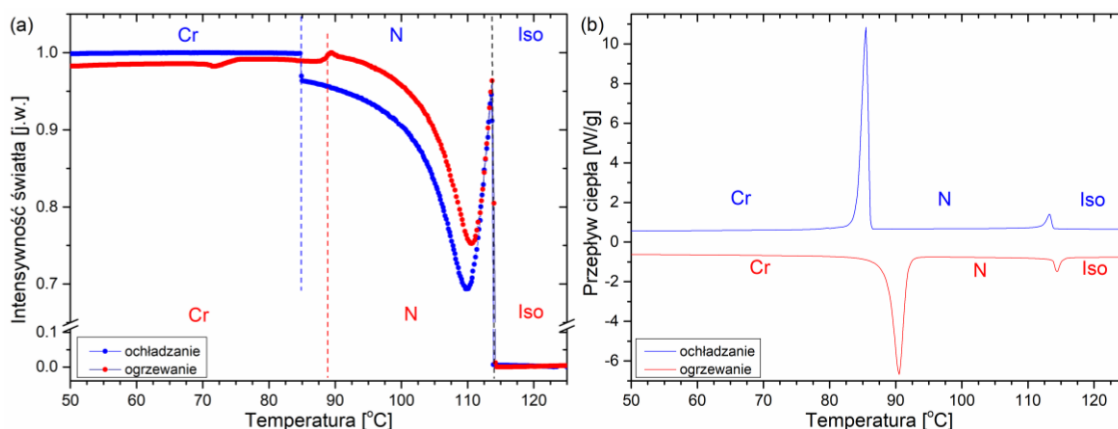


Rys. 5.2.6. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC2** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.6a)** dla ochładzania – Iso (114,9°C) N (73,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (86,8°C) N (114,9°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.6b)** dla ochładzania – Iso (114,2°C) N (77,7°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (87,7°C) N (115,0°C) Iso. Wyniki uzyskane metodami TOA i DSC w trakcie ochładzania (kolor niebieski) świadczą o występowaniu

poniżej temperatury krzepnięcia metastabilnej faz krystalicznej. Dla TOA obserwowano ją w trakcie krystalizacji jako skokowy wzrost intensywności światła z poziomu ok. 0,91 [j.w.] do wartości 0,96 [j.w.], by w temperaturze ok. 71,5°C nastąpił jej spadek do ok. 0,94 [j.w.]. W przypadku kalorymetrii skaningowej zanotowano stosunkowo szerszą i mniej intensywną (w porównaniu do anomalii powiązanej z topnieniem) anomalię, której maksimum wystąpiło w temperaturze 77,7°C. Na anomalii tej zauważyć można dwie części różniące się nachyleniem. Ten wynik może świadczyć o występowaniu dwóch procesów krystalizacji nakładających się na siebie ze względu na wąski obszar występowania tej krystalicznej mezofazy oraz stosunkowo małe przewodnictwo cieplne tych faz. Jest to potwierdzenie obecności monotropowej mezofazy krystalicznej, wyraźnie widocznej metodą TOA. Pozostałe temperatury przemian fazowych dla obu metod są zgodne.

(Maślan) Butanian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (5OABOOC3)

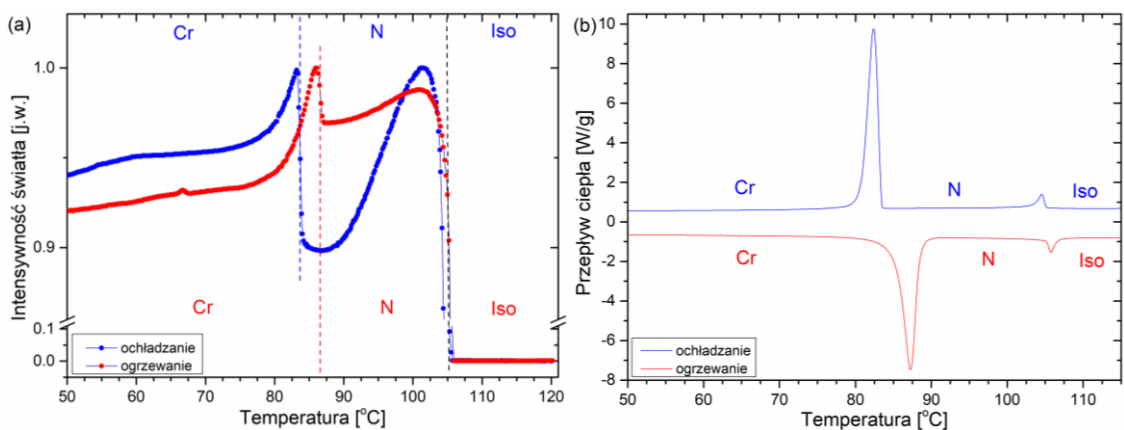


Rys. 5.2.7. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC3** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.7a)** dla ochładzania – Iso (114,0°C) N (84,9°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (88,6°C) N (114,0°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.7b)** dla ochładzania – Iso (113,2°C) N (85,9°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (90,3°C) N (114,3°C) Iso. Temperatury wszystkich przemian fazowych obserwowanych metodami TOA i DSC są zgodne.

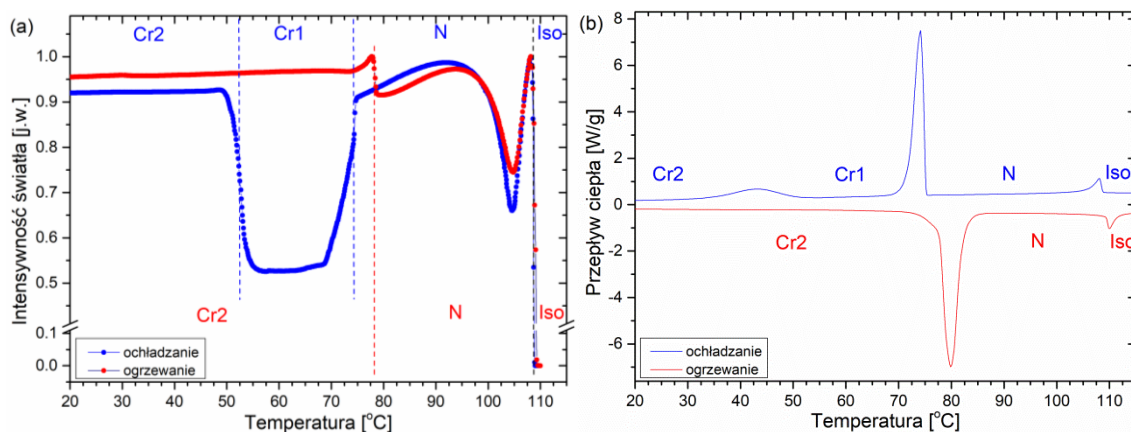
(Walerian) Pentanian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (5OABOOC4)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.8a)** dla ochładzania – Iso (105,2°C) N (84,0°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (86,1°C) N (105,2°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.8b)** dla ochładzania – Iso (104,6°C) N (82,7°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (86,9°C) N (105,8°C) Iso. Temperatury przemian fazowych pozostają w dobrej zgodności dla obydwu metod pomiarowych.



Rys. 5.2.8. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC4** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Kapronian) Heksanian (E)-4-((4-pentylksofenylo)diazenylo)fenylu (5OABOOC5)

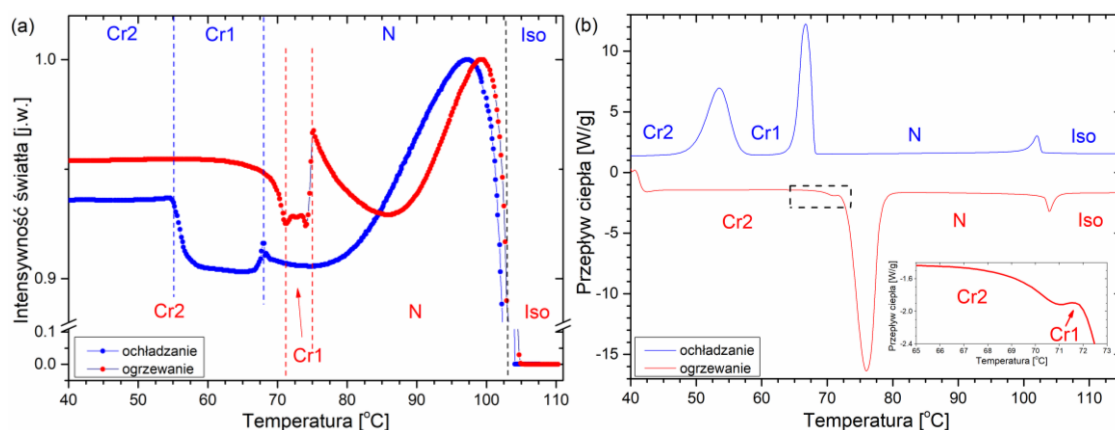


Rys. 5.2.9. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC5** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.9a)** dla ochładzania – Iso ($108,8^\circ\text{C}$) N ($74,7^\circ\text{C}$) Cr1 ($52,0^\circ\text{C}$) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 ($78,1^\circ\text{C}$) N ($108,8^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.2.9b)** dla ochładzania – Iso ($108,2^\circ\text{C}$) N ($74,7^\circ\text{C}$) Cr1 ($42,9^\circ\text{C}$) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 ($78,6^\circ\text{C}$) N ($109,1^\circ\text{C}$) Iso. Obserwowane temperatury topnienia, krzepnięcia, przejścia N – Iso oraz Iso – N są zgodne w przypadku obu prezentowanych metod. W trakcie ochładzania próbki pomiar termo – optyczny oraz kalorymetria ujawniły obecność drugiej fazy krystalicznej (Cr2). W metodzie TOA w ok. 52°C obserwowano nagły wzrost intensywności światła przechodzącego przez próbkę od wartości ok. $0,51$ [j.w.] do ok. $0,91$ [j.w.]. W przypadku pomiaru DSC zanotowano szeroką anomalię o niskiej wartości zmiany przepływu ciepła, której maksimum znajduje się dla temperatury ok. 43°C . Ogrzewając próbkę nie zaobserwowano powtórnego przejścia z fazy Cr2 do Cr1. Topnienie do fazy nematycznej nastąpiło bezpośrednio z fazy Cr2.

(Enantian) Heptanian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenylo (5OABOOC6)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.10a)** dla ochładzania – Iso (104,0°C) N (68,1°C) Cr1 (55,1°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (71,2°C) Cr1 (74,0°C) N (104,0°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.10b)** dla ochładzania – Iso (102,1°C) N (67,1°C) Cr1 (53,7°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (75,5°C) N (103,7°C) Iso. W trakcie ochładzania dla obu metod zaobserwowano tę samą sekwencję faz, których temperatury przejść pomiędzy nimi pozostają w zgodności. Podobnie z przemianą N – Iso w trakcie ogrzewania. Różnicę zanotowano w trakcie procesu topnienia. W metodzie TOA przed topnieniem przy temperaturze ok. 71°C następuje spadek intensywności światła z poziomu 0,95 [j.w.] do wartości ok. 0,93 [j.w.]. Odpowiada to przejściu Cr2 – Cr1. Następnie w temperaturze 74°C następuje skokowy wzrost intensywności światła do wartości ok. 0,97 [j.w.] związany z topnieniem. W pomiarze kalorymetrycznym przejście Cr2 – N zanotowano jako intensywną i szeroką anomalię z widocznym procesem przedtopnieniowym. Sugeruje on występowanie metastabilnej fazy Cr1 (rysunek dodany na **Rys. 5.2.10b**). Suma entropii w trakcie ochładzania i ogrzewania próbki wyniosły odpowiednio 75,28 [J mol⁻¹ K⁻¹] i 75,29 [J mol⁻¹ K⁻¹]. W związku z powyższym fazę Cr1 można traktować jako monotropową fazę rotacyjną, ze względu na wartość entropii Cr1 – Cr2. Jednakże brak jest dowodów by obserwowana w trakcie ogrzewania (w metodzie TOA i częściowo w DSC) widoczna mezofaza była fazą Cr1.

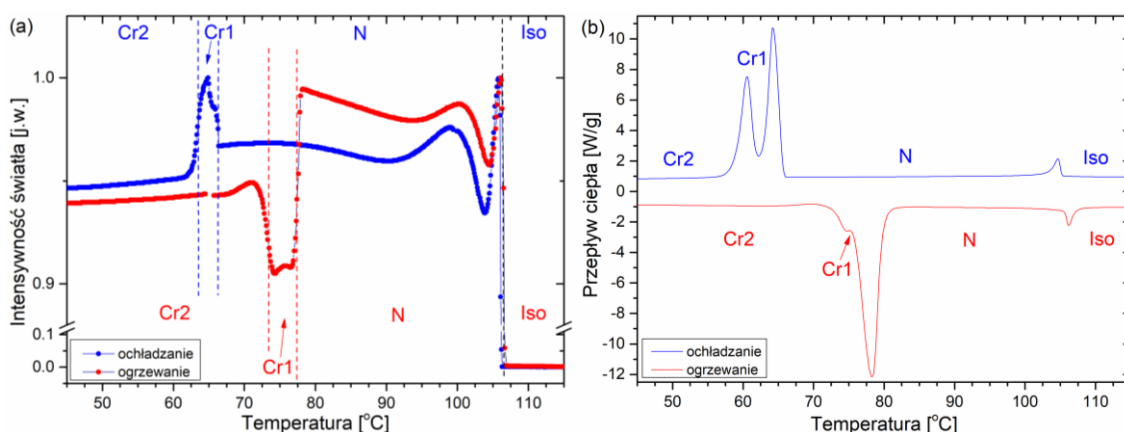


Rys. 5.2.10. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 5OABOOC6 dla tempa $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Oktanian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenylo (5OABOOC7)

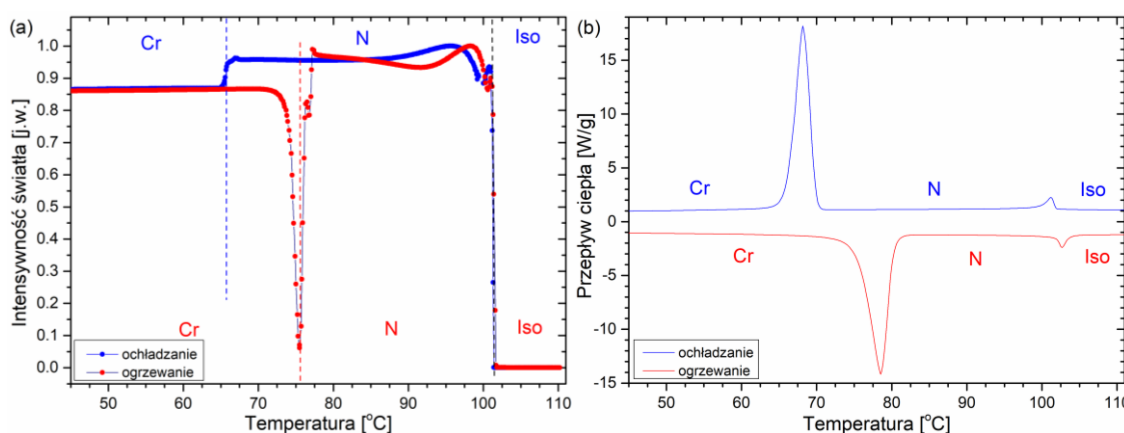
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.11a)** dla ochładzania – Iso (106,2°C) N (66,3°C) Cr1 (63,8°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (73,1°C) Cr1 (77,2°C) N (106,2°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.11b)** dla ochładzania – Iso (104,8°C) N (64,5°C) Cr1 (60,7°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2

(74,4°C) Cr1 (77,9°C) N (106,1 °C) Iso. Obie metody pozwalają na obserwacje tej samej sekwencji fazowej zarówno dla ochładzania jak i ogrzewania próbki. Temperatury przejść fazowych zanotowanych w trakcie ochładzania dla metody TOA są od 1,4°C (dla Iso – N) do 3°C (Cr1 – Cr2) wyższe w porównaniu do pomiaru DSC. Dla ogrzewania temperatury przejść fazowych pozostają w zgodności. Jedynie przejście Cr2 – Cr1 obserwowano w temperaturze o 1,4°C wyższej w kalorymetrii skaningowej w odniesieniu do TOA. Wąski zakres temperaturowy fazy Cr1 uniemożliwił rozdzielenie entalpii i entropii sekwencji przejść N – Cr1 – Cr2 (sumaryczna wartość $\Delta H = 28,05$ [kJ mol⁻¹]) dla ochładzania oraz Cr2 – Cr1 – N (sumaryczna wartość $\Delta H = 30,12$ [kJ mol⁻¹]) w trakcie ogrzewania. Podobnie jak w przypadku pochodnej heptanianowej fazy Cr1 można traktować jako fazę rotacyjną.



Rys. 5.2.11. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC7** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

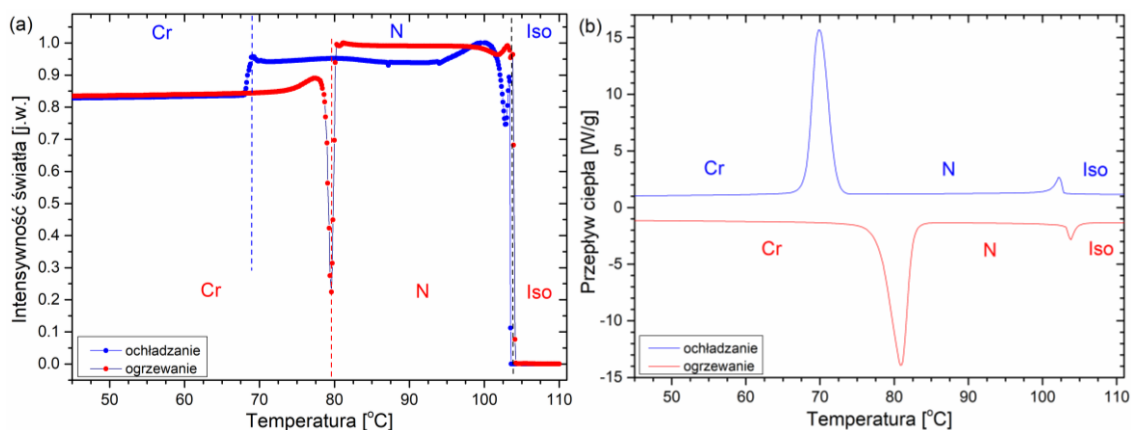
(Pelargonian) Nonanian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenylo
(5OABOOC8)



Rys. 5.2.12. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC8** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.12a)** dla ochładzania – Iso (101,3°C) N (65,7°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (75,5°C) N (101,3°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.12b)** dla ochładzania – Iso (101,3°C) N (68,8°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (78,0°C) N (102,6°C) Iso. Temperatuzy przejść fazowych zanotowane na podstawie obu metod są zgodne.

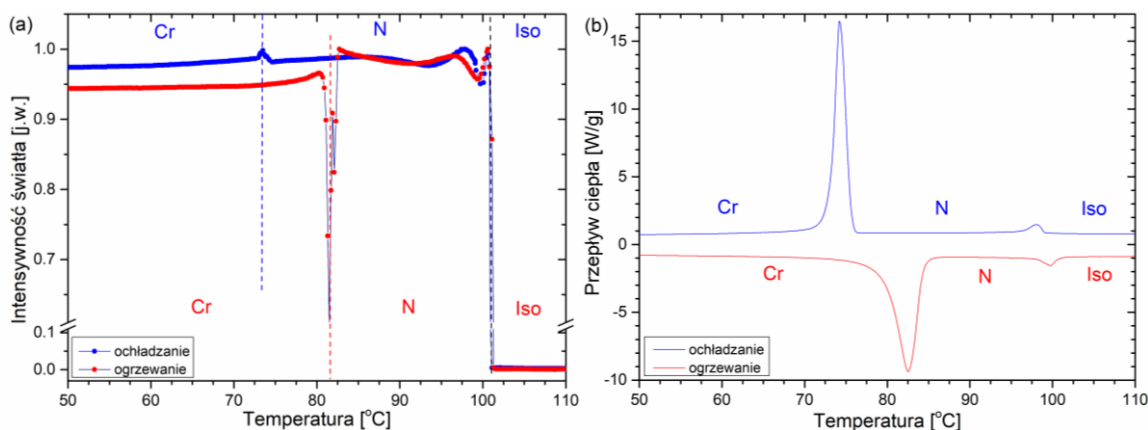
(Kaprynian) Dekanian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (5OABOOC9)



Rys. 5.2.13. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC9** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.13a)** dla ochładzania – Iso (103,5°C) N (69,0°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (79,6°C) N (103,5°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.13b)** dla ochładzania – Iso (102,3°C) N (70,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (80,4°C) N (103,7°C) Iso. Temperatuzy przemian fazowych pozostają w dobrej zgodności dla pomiarów TOA i DSC.

Undekanian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (5OABOOC10)

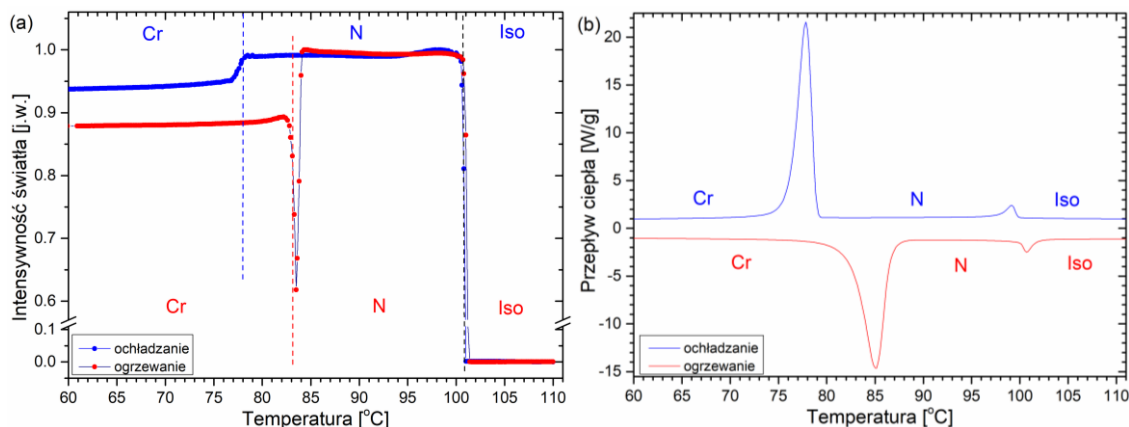


Rys. 5.2.14. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC10** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.14a)** dla ochładzania – Iso (101,1°C) N (73,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (81,3°C) N (101,1°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.14b)** dla ochładzania – Iso

(98,1°C) N (74,7°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (82,2°C) N (99,8°C) Iso. Dla obu typu pomiarów zanotowane temperatury przejść fazowych są zgodne.

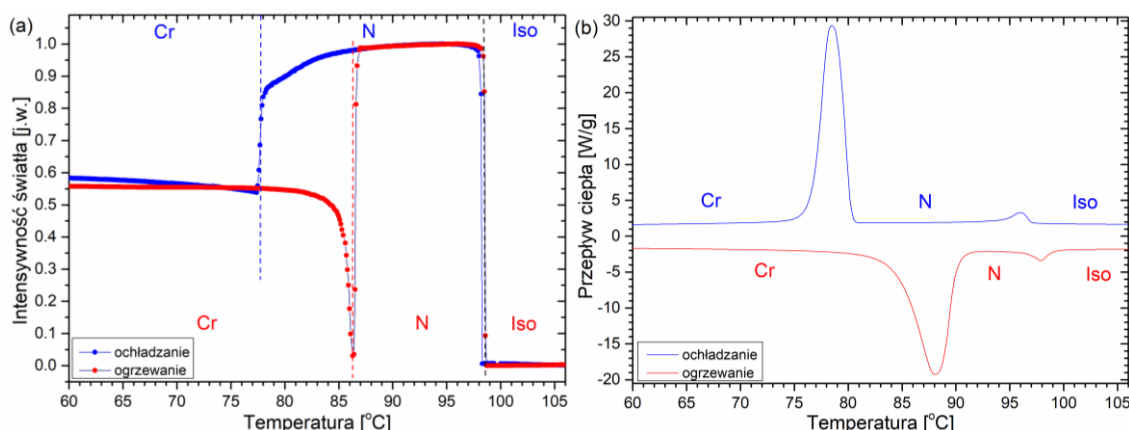
**(Laurynian) Dodekanian (E)-4-((4-pentylksyfenylo)diazenylo)fenylu
(5OABOOC11)**



Rys. 5.2.15. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC11** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.15a)** dla ochładzania – Iso (100,8°C) N (78,2°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (83,1°C) N (100,8°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.15b)** dla ochładzania – Iso (99,3°C) N (78,6°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (84,7°C) N (100,6°C) Iso. Z porównania temperatur przemian fazowych uzyskanych obydwiema metodami wynika wzajemna dobra zgodność rezultatów.

Tridekanian (E)-4-((4-pentylksyfenylo)diazenylo)fenylu (5OABOOC12)

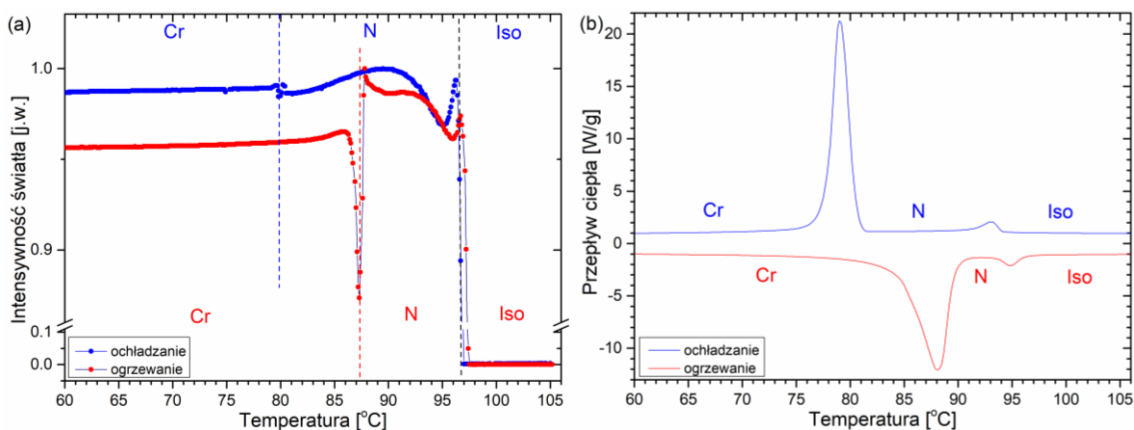


Rys. 5.2.16. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC12** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.16a)** dla ochładzania – Iso (98,3°C) N (77,8°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (86,3°C) N (98,3°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.16b)** dla ochładzania – Iso

(96,1°C) N (79,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (87,3°C) N (97,7°C) Iso. Dla ogrzewania temperatury przejść obserwowane obiema metodami są zgodne. W trakcie ochładzania przemiany fazowe zanotowano w temperaturach ok. 2°C wyższych w metodzie TOA w porównaniu do metody DSC.

(Mirystynian) Tetradekanian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (5OABOOC13)

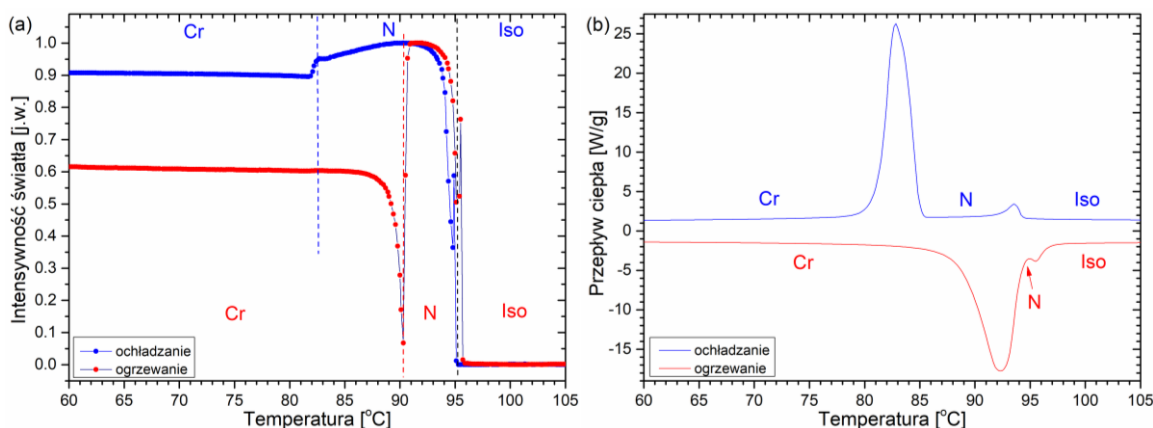


Rys. 5.2.17. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC13** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.17a)** dla ochładzania – Iso (96,9°C) N (79,8°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (87,3°C) N (96,9°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.17b)** dla ochładzania – Iso (93,1°C) N (79,7°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (87,7°C) N (94,8°C) Iso. Temperatury krzepnięcia i topnienia pozostają dla obu metod w dobrej zgodności. W pomiarze TOA przejścia Iso – N oraz N – Iso są obserwowane w temperaturach odpowiednio o 3,8°C i 2,1°C wyższych w porównaniu do metody DSC.

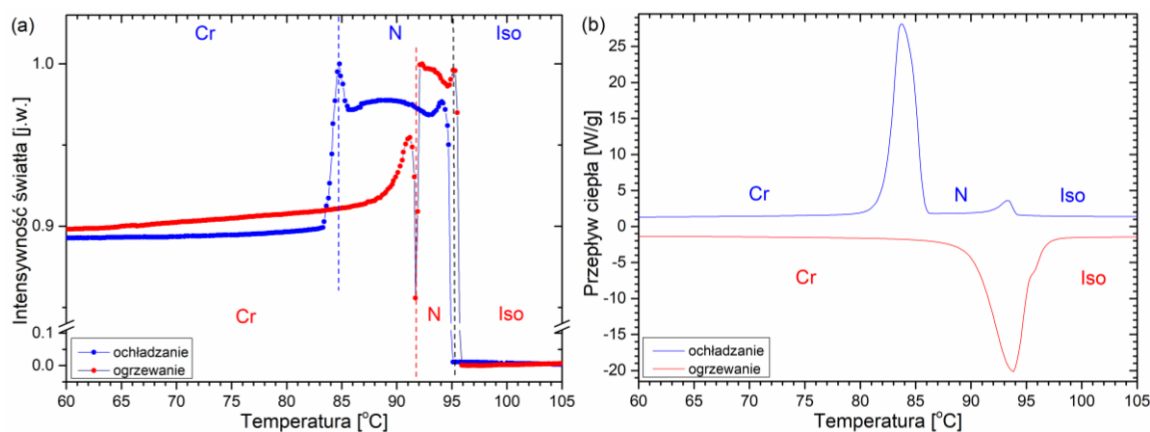
Pentadekanian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (5OABOOC14)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.18a)** dla ochładzania – Iso (95,1°C) N (82,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (90,3°C) N (95,1°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.18b)** dla ochładzania – Iso (93,6°C) N (83,8°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (91,7°C) N (95,4°C) Iso. Temperatury przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności pomiędzy obiema metodami (różnica oszacowanych temperatur przemian fazowych poniżej 1,5 °C). Z powodu wąskiego zakresu temperaturowego występowania fazy nematycznej w trakcie ogrzewania, nie było możliwe wyznaczenie osobnej wartości zmiany entalpii, a w konsekwencji również zmian entropii, dla topnienia i przejścia N – Iso.



Rys. 5.2.18. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC14** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

**(Palmitnian) Heksadekanian (E)-4-((4-pentylloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(5OABOOC15)**



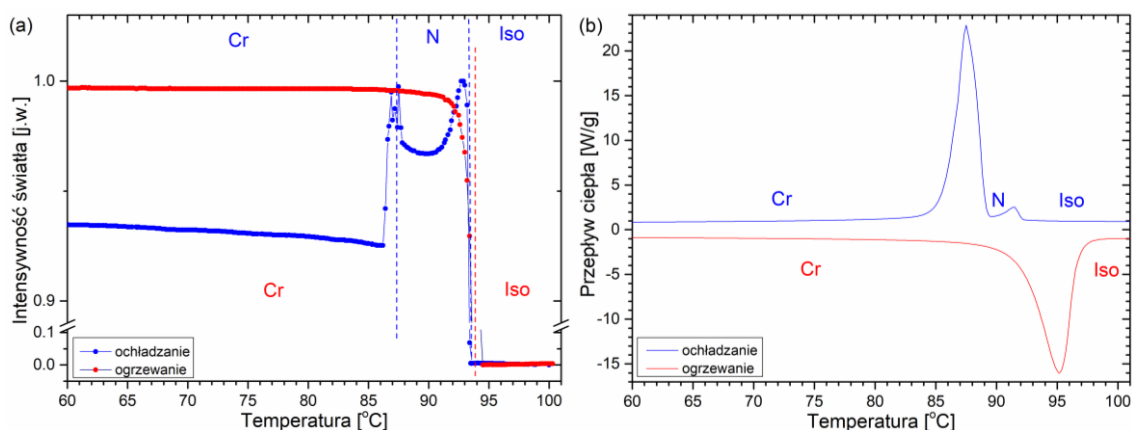
Rys. 5.2.19. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC15** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.19a)** dla ochładzania – Iso ($95,1^\circ\text{C}$) N ($84,9^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($91,6^\circ\text{C}$) N ($95,1^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.2.19b)** dla ochładzania – Iso ($93,5^\circ\text{C}$) N ($84,7^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($93,1^\circ\text{C}$) Iso. Temperatura krzepnięcia jest zgodna dla pomiaru TOA i DSC. Kształty krzywej TOA i anomalii na termogramie DSC dla procesu krzepnięcia sugerują występowanie metastabilnej mezofazy krystalicznej. W metodzie TOA przejście Iso – N zanotowano w temperaturze o $1,6^\circ\text{C}$ wyższej w porównaniu do pomiaru DSC. Większe różnice zaobserwowano w trakcie ogrzewania. Metoda TOA pozwoliła wyodrębnić fazę nematyczną. W metodzie DSC anomalie odpowiadające za proces topnienia oraz przejście N – Iso nakładają się. Uniemożliwiło to oddzielną analizę zmiany entalpii i entropii dla powyższych przemian fazowych. Sumaryczna

zmiana entropii dla ochładzania wynosi 152,4 [J/Kmol] ($\Delta S_{Iso-N} + \Delta S_{N-Cr}$), a dla ogrzewania 154,6 [J/Kmol] (ΔS_{Cr-Iso}) pozostając w zgodności.

**(Margarynian) Heptadekanian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(5OABOOC16)**

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.20a)** dla ochładzania – Iso (93,5°C) N (87,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (93,8°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.20b)** dla ochładzania – Iso (91,6°C) N (88,3°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (94,6°C) Iso. Temperatry przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności dla obu metod. W metodzie DSC blisko przejść Iso – N oraz krystalizacji uniemożliwiły odrębną analizę zmian entalpii i entropii obu tych przemian fazowych. Również w tej pochodnej można doszukiwać się obecności wąskiej mezofazy krystalicznej podczas krzepnięcia. Sugerują to dwie anomalie w metodzie TOA oraz dwa nachylenia w krzywej DSC.

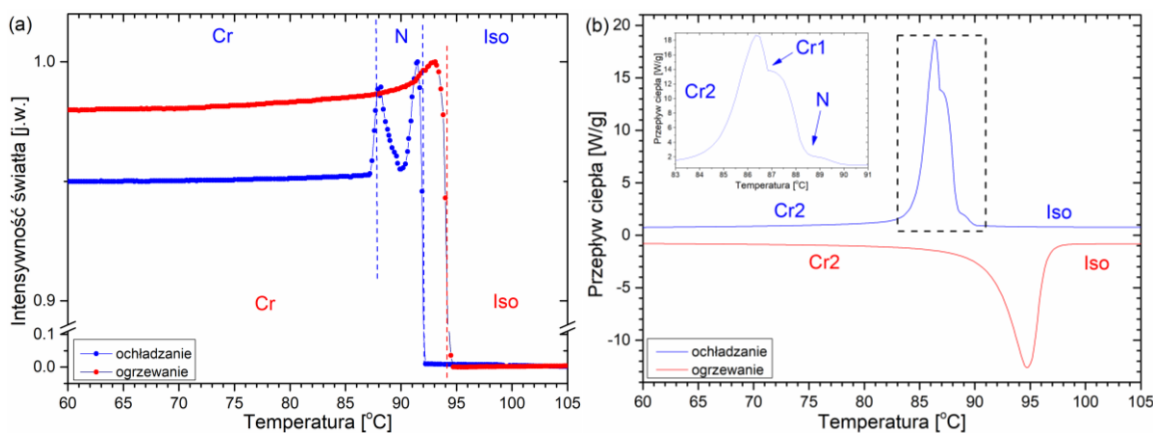


Rys. 5.2.20. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC16** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

**(Stearynian) Oktadekanian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(5OABOOC17)**

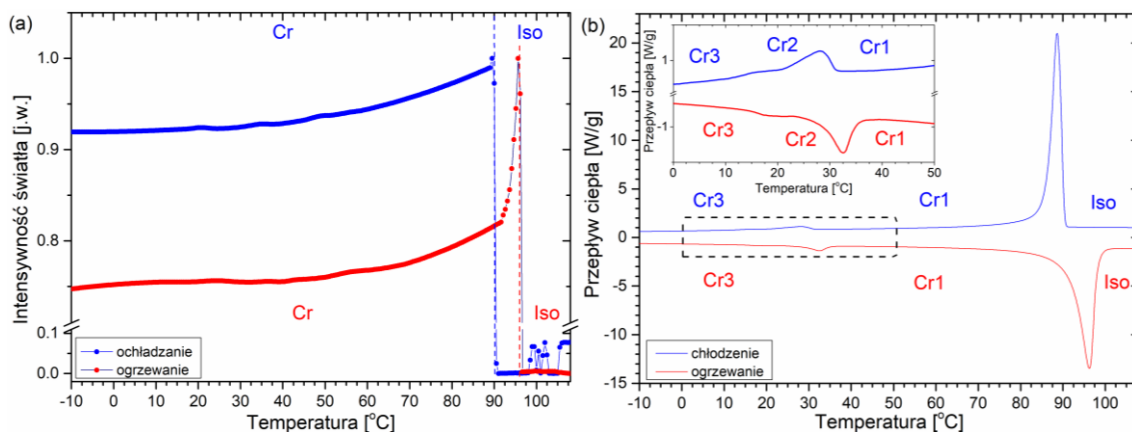
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.21a)** dla ochładzania – Iso (92,0°C) N (88,1°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (94,0°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.21b)** dla ochładzania – Iso (~89,0°C) N (87,0°C) Cr1 (86,3°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (94,2 °C) Iso. Temperatry krzepnięcia oraz topnienia pozostają w dobrej zgodności dla obydwu metod. W pomiarze DSC nie było możliwe wyodrębnienie przejścia Iso – N w trakcie ochładzania próbki – podana temperatura przejścia jest szacunkowa. Określenie jej umożliwiła metoda TOA. Złożona anomalia sugeruje obecność metastabilnej fazy krystalicznej Cr1 (rysunek dodany na **Rys. 5.2.21b**). Podobnie w trakcie ogrzewania próbki widoczna asymetria anomalii związanej z topnieniem

może sugerować występowanie fazy Cr1. Sumaryczne entalpie w cyklu ochładzania i ogrzewania wynoszą odpowiednio 64,90 [kJ mol⁻¹] i 64,58 [kJ mol⁻¹].



Rys. 5.2.21. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC17** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

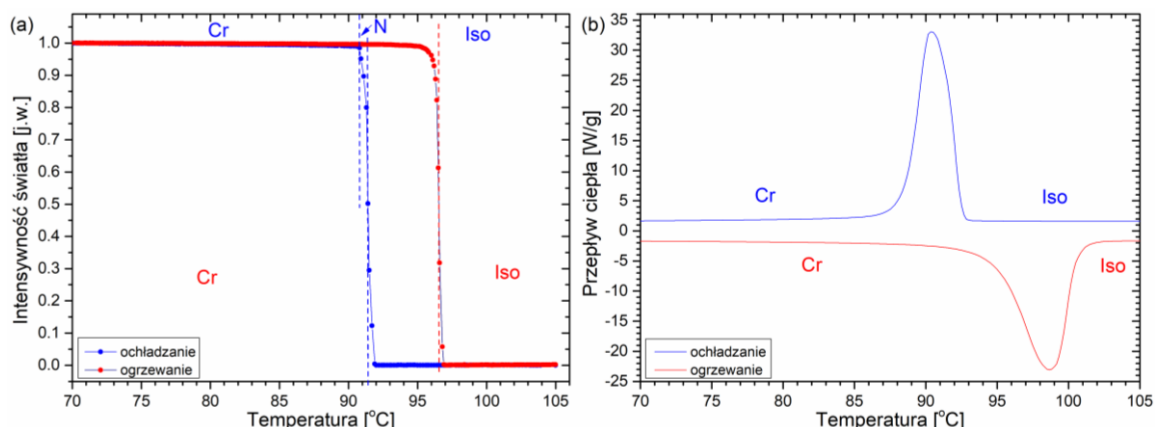
Nonadekarian (E)-4-((4-pentyloksyfenyl)diazenyl)fenylu (**5OABOOC18**)



Rys. 5.2.22. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC18** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.22a)** dla ochładzania – Iso (90,0°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (96,2°C) Iso; **DSC (Rys. 5.2.22b)** dla ochładzania – Iso (89,7°C) Cr1 (28,2°C) Cr2 (15,5°C) Cr3, dla ogrzewania – Cr3 (18,3°C) Cr2 (32,5°C) Cr1 (95,5°C) Iso. Temperatary topnienia oraz krzepnięcia pozostają w dobrej zgodności dla obu metod. Metody POM i TOA nie umożliwiły obserwacji polimorfizmu fazy krystalicznej, w przeciwieństwie do przemian obecnych na termogramie DSC, zarówno w czasie ogrzewania, jak i ochładzania próbki.

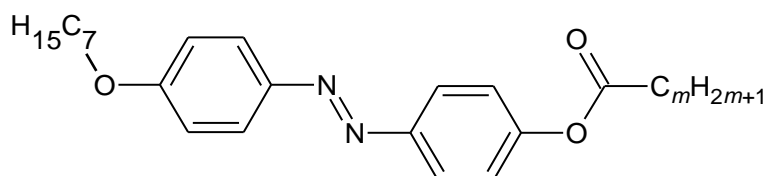
**(Arachidynian) Eikozanian (E)-4-((4-pentyloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(5OABOOC19)**



Rys. 5.2.23. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **5OABOOC19** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.2.23a)** dla ochładzania – Iso ($91,4^\circ\text{C}$) N ($90,6^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($96,5^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.2.23b)** dla ochładzania – Iso ($91,5^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($97,8^\circ\text{C}$) Iso. Pomiary TOA i DSC wykazały zgodność w temperaturach występowania procesu krzepnięcia oraz topnienia. Metoda analizy termo – optycznej dodatkowo ujawniła obecność bardzo wąskiej fazy nematycznej, w trakcie procesu krystalizacji. Widoczne jest to jako liniowy wzrost intensywności światła przechodzącego przez próbkę. Jego zaburzenie to właśnie moment pojawienia się fazy nematycznej i uwidacznia się ona jako zmiana nachylenia krzywej intensywności światła przechodzącego przez próbkę (**Rys. 5.2.23a**, krzywa niebieska).

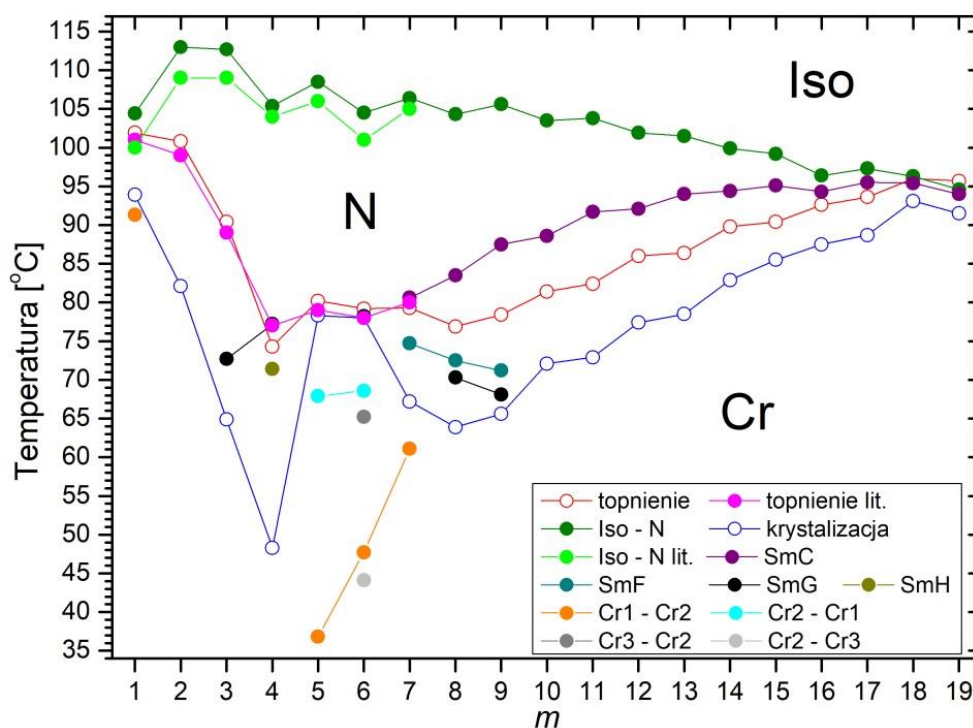
**5.3. Alkaniiany (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(7OABOOC m)**



Rys. 5.3.1. Wzór strukturalny szeregu homologów **7OABOOC m** .

Wszystkie homologi należące do szeregu alkanianów (E)-4-((heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (**7OABOOC m**) wykazują obecność przynajmniej jednej fazy ciekłokrystalicznej. Wzór strukturalny tej grupy związków przedstawiono na **Rys. 5.3.1**.

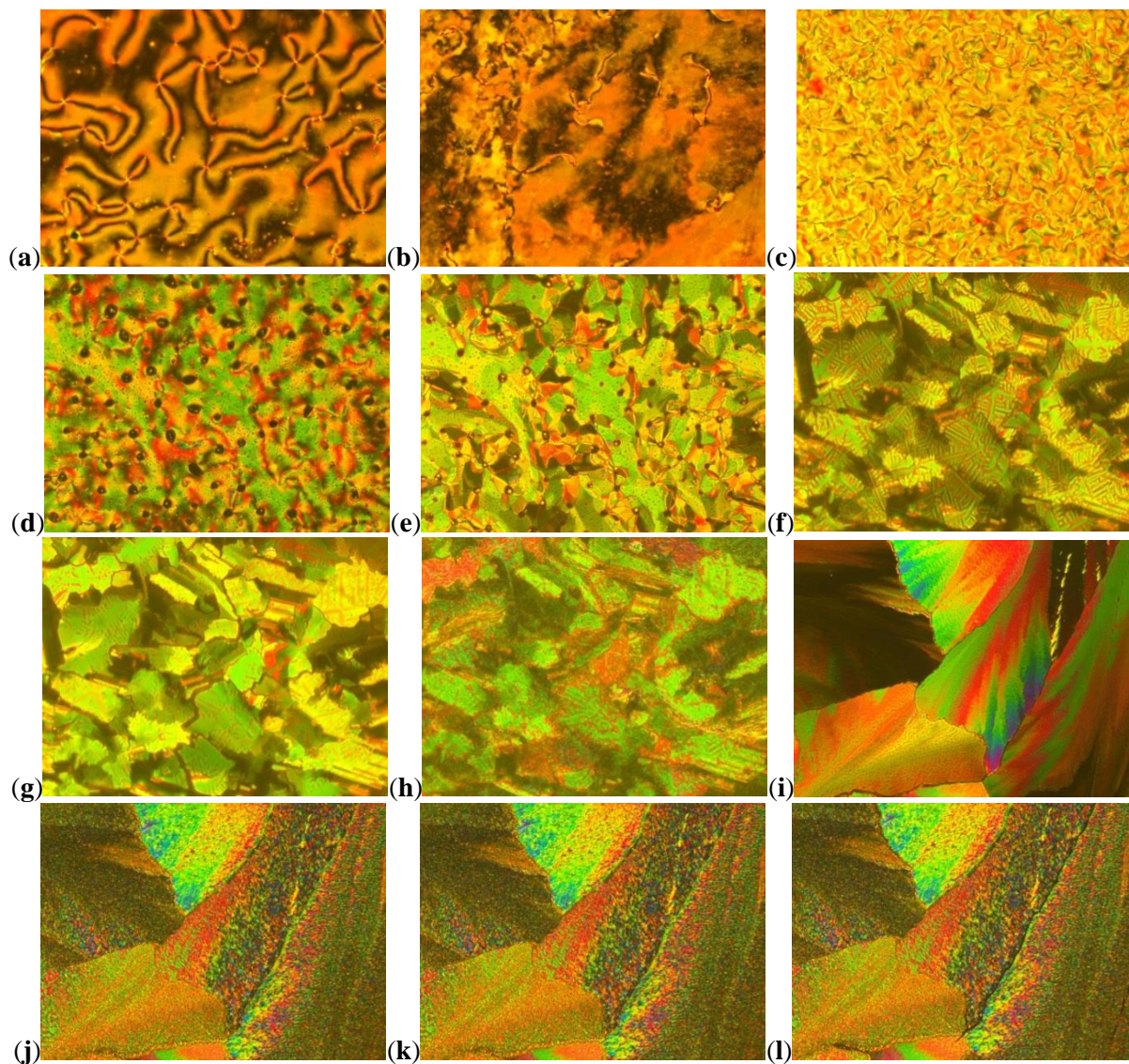
Sytuację fazową uzyskaną metodą TOA obrazuje **Rys. 5.3.2**. Dla homologów z $m = 1 - 18$, zaobserwowano enancjotropową fazę nematyczną. Pochodna arachidynianowa ($m = 19$) wykazała obecność nematyka jedynie w trakcie ochładzania. Odnotowano również występowanie faz smektycznych SmC oraz SmF, a także kryształopodobnych faz smektycznych G (SmG) oraz H (SmH) – oznaczane również jako fazy CrG i CrH. Fazę SmC obserwowano w trakcie ochładzania jak i ogrzewania dla związków, gdzie $m = 7 - 17$. Dodatkowo pochodne z $m = 18$ oraz 19, wykazały obecność fazy SmC dla ochładzania. Mezofazę SmF zanotowano jedynie w trakcie ochładzania dla homologów dla $m = 7, 8, 9$. Kryształopodobne fazy SmG oraz SmH zarejestrowano dla pochodnych odpowiednio, dla $m = 3, 4, 8, 9$ oraz $m = 4$. Zaobserwowano również polimorfizm fazy krystalicznej w przypadku kilku pochodnych, dla $m = 1, 5, 6, 7$. Pochodne octanowa ($m = 1$) i kapronianowa ($m = 5$) posiadają dwie formy krystaliczne, zaś pochodna enantianowa ($m = 6$) posiada trzy fazy krystaliczne. Przy tym zaobserwowano stosunkowo wysokie temperatury krzepnięcia, a także brak faz smektycznych (jedynie mezofazę nematyczną). Sytuacja fazowa wygląda odmiennie dla pochodnej oktanianowej ($m = 7$), która posiada dwie formy krystaliczne (przejście Cr1 – Cr2 widoczne jest w trakcie ochładzania). Zaobserwowano również obecność enancjotropowej fazy SmC, a także homotropowej fazy SmF. Dla pochodnej pentanianowej ($m = 4$) zanotowano zjawisko wityfikacji fazy krystalicznej.



Rys. 5.3.2. Sytuacja fazowa związków $7OABOOC_m$ otrzymana metodą TOA.

Przeanalizowano również jak długość łańcucha alkilowego (m) wpływa na temperaturę przejścia Iso – N. Charakterystyczne dla związków tego typu jest początkowy wzrost temperatury tej przemiany fazowej dla pochodnej octanowej ($m = 1$) oraz propionianowej ($m = 2$). Homologi z dłuższym łańcuchem alkilowym (dla $m = 3 - 18$) wykazują obecność efektu „parzysty–nieparzysty”. Wpływ tego efektu jednakże maleje wraz z wydłużaniem się łańcucha terminalnego m . Analogiczne obserwacje zanotowano dla szeregów $n\text{OABOOC}m$, gdzie $n = 3, 5, 8$ oraz 10 .

Do obserwacji sytuacji fazowej wykorzystano również obrazy tekstur uzyskane metodą POM, za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego Leica. Na **Rys. 5.3.3** zaprezentowano tekstury dla wybranych pochodnych z szeregu $7\text{OABOOC}m$. Faza nematyczna, podobnie jak w szeregach homologicznych z krótszym łańcuchem terminalnym n , obserwowano tekstury w formie „Schlieren” (**Rys. 5.3.3a**) oraz marmurkowej (**Rys. 5.3.3b**). Metoda POM pozwoliła także rejestrować tekstury faz SmC, SmF, a także kryształopodobnej fazy SmG. Faza SmC zaobserwowano jako tekstura typu „Schlieren” (**Rys. 5.3.3c**). Fazę SmF uchwyciono w formie przedstawionej na **Rys. 5.3.3d**. Z kolei faza SmG była obserwowana w formie mozaiki. Na **Rys. 5.3.3e** widoczna jest tekstura fazy SmG powstała w trakcie ochładzania fazy SmF dla związku $7\text{OABOOC}8$. Z kolei teksturę fazy SmG uzyskanej z ochłodzonej fazy nematycznej pochodnej $7\text{OABOOC}4$ przedstawiono na **Rys. 5.3.3f**. Dalsze ochładzanie pochodnej $7\text{OABOOC}4$ ujawniło obecność fazy SmH, która jest widoczna na **Rys. 5.3.3g**. Następnie faza SmH uległa krystalizacji (**Rys. 5.3.3h**). Polimorfizm faz krystalicznych został zaprezentowany na przykładzie związku $7\text{OABOOC}6$, gdzie zanotowano występowanie trzech form krystalicznych. Wpierw obserwowano metastabilną fazę Cr1 (**Rys. 5.3.3i**), która w trakcie ochładzania przeszła w fazę Cr2 (**Rys. 5.3.3j**), a następnie do fazy Cr3 o identycznej teksturze (**Rys. 5.3.3k**). Obniżanie temperatury spowodowało powstanie spękań na teksturze fazy Cr3 (**Rys. 5.3.3l**) oznaczających przejście do stanu szklanego.



Rys. 5.3.3. Obrazy tekstury wybranych związków **7OABOOC m** otrzymanych metodą POM dla tempa zmian $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$: **(a)** **7OABOOC1** – tekstura typu „Schlieren” nematyka (103°C), **(b)** **7OABOOC5** – tekstura marmurkowa fazy nematycznej (100°C), **(c)** **7OABOOC10** – tekstura fazy SmC (84°C), **(d)** **7OABOOC8** – tekstura fazy SmF (72°C), **(e)** **7OABOOC8** – tekstura fazy SmG (68°C), **(f)** **7OABOOC4** – tekstura fazy SmG (74°C), **(g)** **7OABOOC4** – tekstura fazy SmH (60°C), **(h)** **7OABOOC4** – tekstura fazy Cr (40°C), **(i)** **7OABOOC6** – tekstura fazy Cr1 (64°C), **(j)** **7OABOOC6** – tekstura fazy Cr2 (45°C), **(k)** **7OABOOC6** – tekstura fazy Cr3 (30°C), **(l)** **7OABOOC6** – tekstura fazy Cr3 (20°C).

Tabela 5.3a. Temperatury [°C] i wartości zmian entalpii ΔH [kJ mol⁻¹] (w nawiasach kwadratowych) przejść fazowych **7OABOOC_m** w trakcie ochładzania. Fazy obserwowane dla danej pochodnej oznaczono symbolem „•”.

| <i>m</i> | Iso | N | SmC | SmF | SmG | SmH | Cr1 | Cr2 | Cr3 | gCr |
|----------|-----|--------------------------------|-----|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|---------------------------------|---------|
| 1 | • | 103,1 [1,10] | • | | | | 83,4 [34,76] ⁽¹⁾ | • | 78,54 [34,76] ⁽¹⁾ | • |
| 2 | • | 111,6 [1,17] | • | | | | 85,5 [32,53] | • | | |
| 3 | • | 111,4 [1,42] | • | | 71,9 [7,68] ⁽²⁾ | • | 66,7 [27,21] ⁽²⁾ | • | | |
| 4 | • | 104,5 [1,32] | • | | 75,8 [8,73] | • | 71,2 [2,66] | • | 39,5 [14,55] | -72,5 • |
| 5 | • | 107,2 [1,69] | • | | | | 77,6 [17,42] | • | 26,5 [7,74] | • |
| 6 | • | 103,3 [1,77] | • | | | | 77,1 [18,22] | • | 47,2 [8,92] ⁽¹⁾ | • |
| 7 | • | 105,4 [1,84] | • | 80,0 [3,74] | • | 74,5 [3,79] | 66,8 [10,29] | • | 60,1 [9,04] | • |
| 8 | • | 103,0 [1,97] | • | 82,9 [3,52] | • | 72,0 [3,14] ⁽¹⁾ | 70,1 [3,14] ⁽¹⁾ | • | 59,2 [26,92] | |
| 9 | • | 104,4 [2,30] | • | 86,3 [3,10] | • | 70,7 [30,50] ⁽¹⁾ | 67,6 [30,50] ⁽¹⁾ | • | 61,4 [30,50] ⁽¹⁾ | |
| 10 | • | 101,6 [2,07] | • | 84,5 [3,07] | • | | 71,6 [38,20] | • | | |
| 11 | • | 102,5 [2,66] | • | 90,7 [2,93] | • | | 73,8 [41,00] | • | | |
| 12 | • | 99,8 [2,84] | • | 90,7 [3,19] | • | | 77,2 [45,75] | • | | |
| 13 | • | 100,0 [3,13] | • | 92,6 [3,05] | • | | 79,4 [47,17] | • | | |
| 14 | • | 98,3 [3,02] | • | 93,0 [3,10] | • | | 82,5 [52,74] | • | | |
| 15 | • | 97,7 [9,97] ⁽¹⁾ | • | 94,0 [9,97] ⁽¹⁾ | • | | 84,1 [53,62] | • | | |
| 16 | • | 95,0 [9,78] ⁽¹⁾ | • | 92,3 [9,78] ⁽¹⁾ | • | | 85,2 [59,33] | • | | |
| 17 | • | 95,5 [10,70] ⁽¹⁾ | • | 93,7 [10,70] ⁽¹⁾ | • | | 87,8 [58,98] | • | | |
| 18 | • | 94,5 [79,53] ⁽¹⁾ | • | 93,7 [79,53] ⁽¹⁾ | • | | 90,4 [79,53] ⁽¹⁾ | • | | |
| 19 | • | | • | 93,6 [80,29] ⁽¹⁾ | • | | 91,5 [80,29] ⁽¹⁾ | • | | |

⁽¹⁾ przemiany fazowe opisane przez złożoną anomalie, dla której widać rozdzielone maksima, ale nie ma możliwości wyznaczenia osobno zmian entalpii dla tych przemian fazowych, zob. Rys. 5.3.5b, 5.3.8b, 5.3.10b, 5.3.12b, 5.3.20b, 5.3.21b, 5.3.22b, 5.3.23b odpowiednio dla *m* = 1, 4, 6, 8, 16, 17, 18, 19. Podane wartości są wartościami sumarycznymi dla złożonej anomalii.

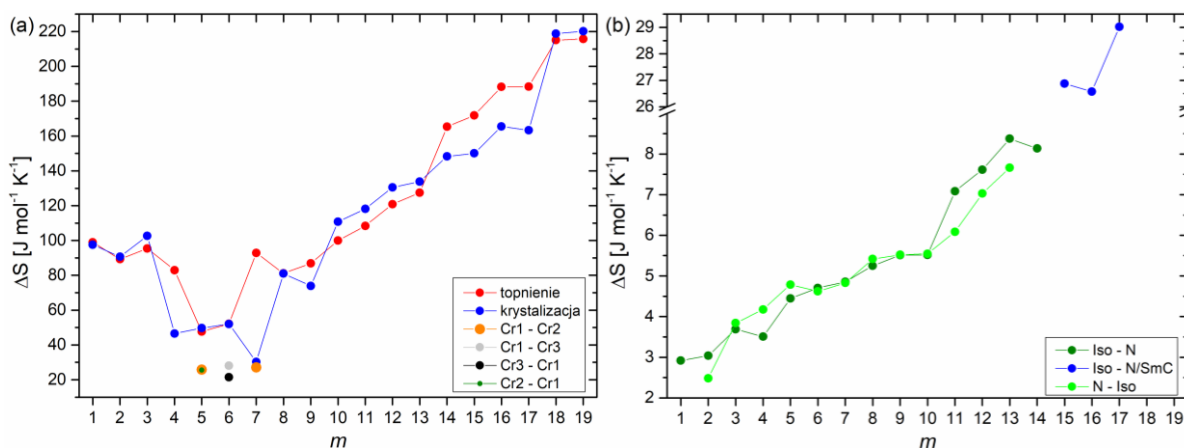
⁽²⁾ wartość entalpii oszacowana za pomocą dopasowania funkcji Voigta

Tabela 5.3b. Temperatury [$^{\circ}\text{C}$] i wartości zmian entalpii ΔH [kJ mol^{-1}] (w nawiasach kwadratowych) przejść fazowych **7OABOOCm** w trakcie ogrzewania. Fazy obserwowane dla danej pochodnej oznaczono symbolem „•”.

| <i>m</i> | gCr | Cr3 | Cr2 | Cr1 | SmG | SmC | N | Iso |
|----------|-----|-----|-------------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | | | • | | | | 103,5 [37,26] | • |
| 2 | | | | • | | 102,5 [33,52] | • | 112,9 [0,96] |
| 3 | | | | • | | 91,3 [34,77] | • | 112,4 [1,48] |
| 4 | • | | -61,0 | • | 74,9 [28,87] ⁽¹⁾ | • | 76,8 [28,87] ⁽¹⁾ | • |
| 5 | | | • | 69,6 [8,75] | • | 81,4 [16,91] | • | 108,6 [1,83] |
| 6 | | • | 66,4 [7,30] ⁽¹⁾ | • | 68,7 [7,30] ⁽¹⁾ | • | 80,6 [18,43] | • |
| 7 | | | • | | 79,9 [32,77] ⁽¹⁾ | • | 81,4 [32,77] ⁽¹⁾ | • |
| 8 | | | | • | 77,5 [28,43] | • | 84,8 [3,55] | • |
| 9 | | | | • | 78,5 [30,54] | • | 87,7 [2,92] | • |
| 10 | | | | • | 82,0 [35,47] | • | 89,4 [2,95] | • |
| 11 | | | | • | 83,2 [38,64] | • | 92,3 [3,02] | • |
| 12 | | | | • | 87,1 [43,56] | • | 93,1 [3,03] | • |
| 13 | | | | • | 87,3 [45,95] | • | 94,4 [3,22] | • |
| 14 | | | | • | 90,9 [60,20] ⁽¹⁾ | • | 95,0 [60,20] ⁽¹⁾ | • |
| 15 | | | | • | 91,4 [62,66] ⁽¹⁾ | • | 95,7 [62,66] ⁽¹⁾ | • |
| 16 | | | | • | | 94,2 [69,14] ⁽¹⁾ | • | 97,1 [69,14] ⁽¹⁾ |
| 17 | | | | • | | 94,7 [69,32] ⁽¹⁾ | • | 97,4 [69,32] ⁽¹⁾ |
| 18 | | | | • | | | 97,5 [79,71] | • |
| 19 | | | | • | | | 97,1 [79,89] | • |

⁽¹⁾przemiany fazowe opisane przez złożoną anomalię, dla której widać rozdzielone maksima, ale nie ma możliwości wyznaczenia osobno zmian entalpii dla tych przemian fazowych, zob. Rys. 5.3.8b, 5.3.10b, 5.3.11b, 5.3.18b, 5.3.19b, 5.3.20b, 5.3.21b odpowiednio dla $m = 4, 6, 7, 14, 15, 16, 17$. Podane wartości są wartościami sumarycznymi dla złożonej anomalii.

Pomiary DSC poza określeniem temperatur przejść fazowych pozwoliły na wyznaczenie odpowiadającym im wartościom zmian entalpii (ΔH). Dla ochładzania i ogrzewania, odpowiednio w **Tabeli 5.3a** i **5.3b**, przedstawiono otrzymane wartości dla poszczególnych pochodnych z szeregu homologicznego **7OABOOC m** .



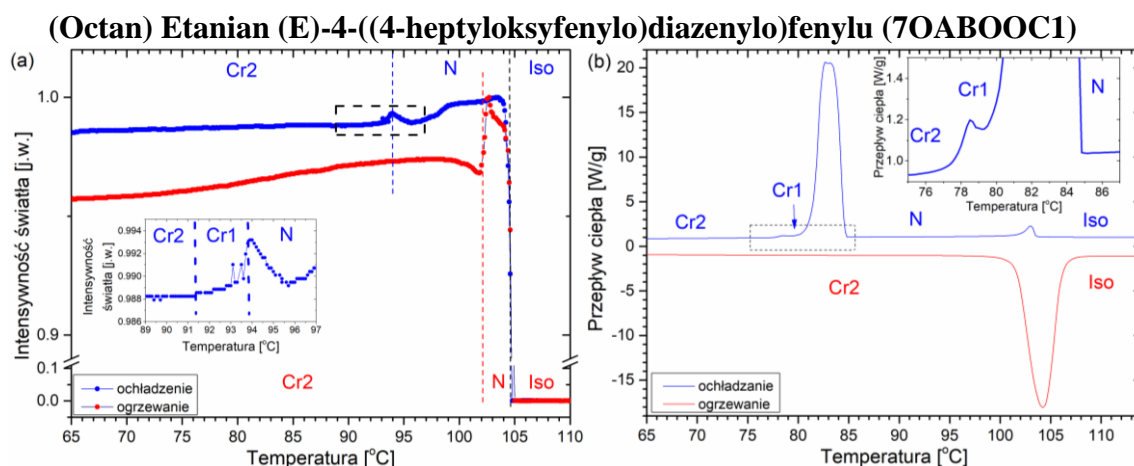
Rys. 5.3.4. Wartości zmiany entropii dla związków **7OABOOC m** dla: (a) procesu krystalizacji, topnienia oraz przemian między fazami krystalicznymi; (b) przemian faza izotropowa – mezofaza (N i SmC) oraz mezofaza – faza izotropowa.

Następnie zanalizowano wyniki uzyskane metodą DSC poprzez wyznaczenie wartości zmiany entropii (ΔS) w czasie przemian fazowych, którą oparto o relację (patrz równanie **W. 2.2** w rozdziale **2.3**). Zależność tej wartości dla wybranych procesów w funkcji zmieniającej się długości łańcucha alkilowego m została przedstawiona na **Rys. 5.3.4**. Dla krystalizacji i topnienia (**Rys. 5.3.4a**) wartości ΔS można przedstawić jako funkcję rosnącą wraz ze zwiększaniem się liczby atomów węgla w łańcuchu terminalnym m , dla $m = 5 - 19$. Wyjątkiem jest wartość ΔS procesu krystalizacji pochodnej oktanianowej ($m = 7$). Przyczyną jest tu bogaty polimorfizm w trakcie ochładzania, gdzie obserwowano monotropową fazę SmF oraz dwie fazy krystaliczne. Dodatkowo do wartości ΔS topnienia wkład ma przejście fazowe SmC – N. Jednakże sumaryczna wartość zmiany entropii wynoszą dla ochładzania $\Delta S_{Iso-N} + \Delta S_{N-SmC} + \Delta S_{SmC-SmF} + \Delta S_{SmF-Cr1} + \Delta S_{Cr1-Cr2}$ i dla ogrzewania – $\Delta S_{Cr2-SmC-N} + \Delta S_{N-Iso}$ pozostają w dobrej zgodności. Dla homologów posiadających krótszy łańcuch alkilowy m dla $m = 1 - 4$, zależność $\Delta S(m)$ opisana jest przez funkcję malejącą. W przypadku wartości ΔS dla przemian Iso – N, Iso – N/SmC oraz N – Iso (patrz **Rys. 5.3.4b**) zachowuje w całym szeregu homologicznym tendencję wzrostową – można ją opisać funkcją rosnącą. Niższe wartości ΔS dla przemiany N – Iso w zakresie $m = 11 - 13$ spowodowane są częściowym nakładaniem się anomalii związanej z przejściem SmC – N. Dla homologów posiadających łańcuch terminalny $m = 15 - 17$ nie była możliwa odrębna

analiza dla przejść SmC – N i N – Iso. Z tego powodu przedstawiono wynik sumaryczny - $\Delta S_{SmC-N-Iso}$. Dalsze wydłużanie łańcucha alkilowego m , dla $m = 18$ i 19 , w homologach umożliwia sumaryczną analizę wartości ΔS wszystkich przemian widocznych na termogramach. Są one zaprezentowane na **Rys. 5.3.4a**.

W poniższych sekcjach rozdziału przedstawiono wyniki dla każdego homologa z szeregu **7OABOOC m** otrzymane metodami TOA i DSC. Występujące fazy opisano na wykresach z zaznaczeniem czy dotyczą cyklu ochładzania (kolor niebieski) czy ogrzewania (kolor czerwony). W metodzie TOA przemiany fazowe obserwowane w trakcie ochładzania, ogrzewania, bądź wspólne dla obu cykli pomiarowych zostały oznaczone odpowiednio liniami przerywanymi koloru – niebieskiego, czerwonego oraz czarnego.

Nazwy systematyczne badanych pochodnych poprzedzono nazwą tradycyjną w nawiasach (jeśli występuje).

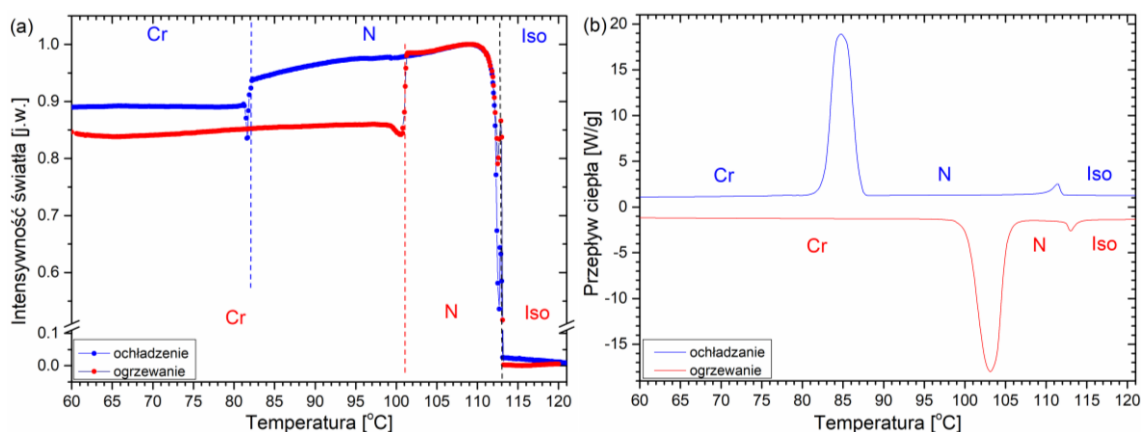


Rys. 5.3.5. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **7OABOOC1** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.5a)** dla ochładzania – Iso ($104,4^\circ\text{C}$) N ($93,9^\circ\text{C}$) Cr1 ($91,3^\circ\text{C}$) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 ($101,9^\circ\text{C}$) N ($104,4^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.3.5b)** dla ochładzania – Iso ($103,1^\circ\text{C}$) N ($83,4^\circ\text{C}$) Cr1 ($78,5^\circ\text{C}$) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 ($103,5^\circ\text{C}$) Iso. Sekwencja fazowa w trakcie ochładzania jest identyczna dla metod TOA i DSC. Obserwowano fazę nematyczną oraz dwie fazy krystaliczne. Temperatura przejścia Iso – N pozostaje w dobrej zgodności dla obu metod. W metodzie DSC obserwowano przejścia N – Cr1 i Cr1 – Cr2 w temperaturze wyższej o odpowiednio $10,5^\circ\text{C}$ i $12,8^\circ\text{C}$ w stosunku do wyników obserwowanych w pomiarze TOA. Metastabilna faza Cr1 była obserwowana w metodzie TOA jako stopniowe zmniejszanie się intensywności światła przechodzącego przez próbkę po przemianie N – Cr1 z poziomu $0,99$ [j.w.] do plateau o wartości $0,988$ [j.w.]

– patrz obszar powiększony na **Rys. 5.3.5a**. Towarzyszyła temu zmiana tekstury obserwowana za pomocą POM. W czasie ogrzewania fazę nematyczną zanotowano jedynie w metodzie TOA. Na termogramie DSC widoczna jest jedynie duża i szeroka anomalia związana z procesem topnienia fazy Cr₂, która zakrywa małoenergetyczną przemianę fazową N – Iso.

Propionian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (7OABOOC2)

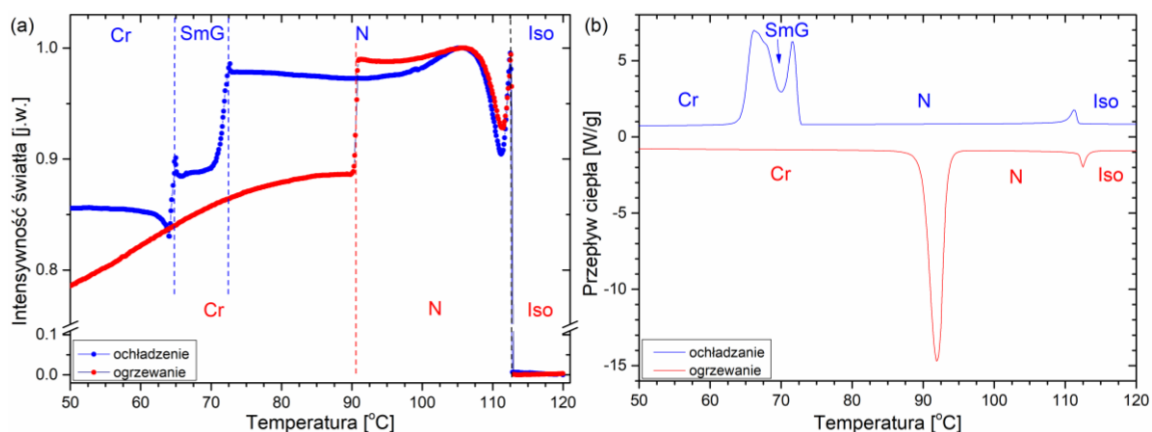


Rys. 5.3.6. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 7OABOOC2 dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.6a)** dla ochładzania – Iso ($113,0^\circ\text{C}$) N ($82,1^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($100,8^\circ\text{C}$) N ($113,0^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.3.6b)** dla ochładzania – Iso ($111,6^\circ\text{C}$) N ($85,5^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($102,5^\circ\text{C}$) N ($112,9^\circ\text{C}$) Iso. Dla obu metod obserwuje się w trakcie ogrzewania i ochładzania taką samą sekwencję fazową. Zanotowana temperatura krzepnięcia w metodzie TOA była o $3,4^\circ\text{C}$ niższa niż w pomiarze DSC. Pozostałe temperatury przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności.

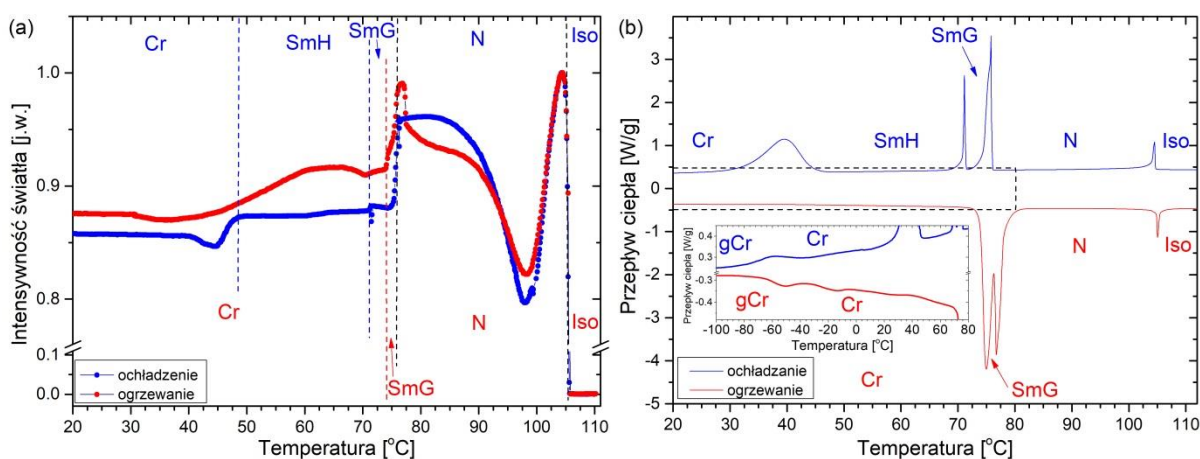
(Maślan) Butanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (7OABOOC3)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.7a)** dla ochładzania – Iso ($112,7^\circ\text{C}$) N ($72,7^\circ\text{C}$) SmG ($64,9^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($90,4^\circ\text{C}$) N ($112,7^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.3.7b)** dla ochładzania – Iso ($111,4^\circ\text{C}$) N ($71,9^\circ\text{C}$) SmG ($66,7^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($91,3^\circ\text{C}$) N ($112,4^\circ\text{C}$) Iso. Sekwencja fazowa obserwowana obiema metodami jest tożsama w czasie ochładzania i ogrzewania. Temperatury wszystkich zanotowanych przejść są zgodne dla obu metod.



Rys. 5.3.7. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **7OABOOC3** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Walerian) Pentanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (7OABOOC4)

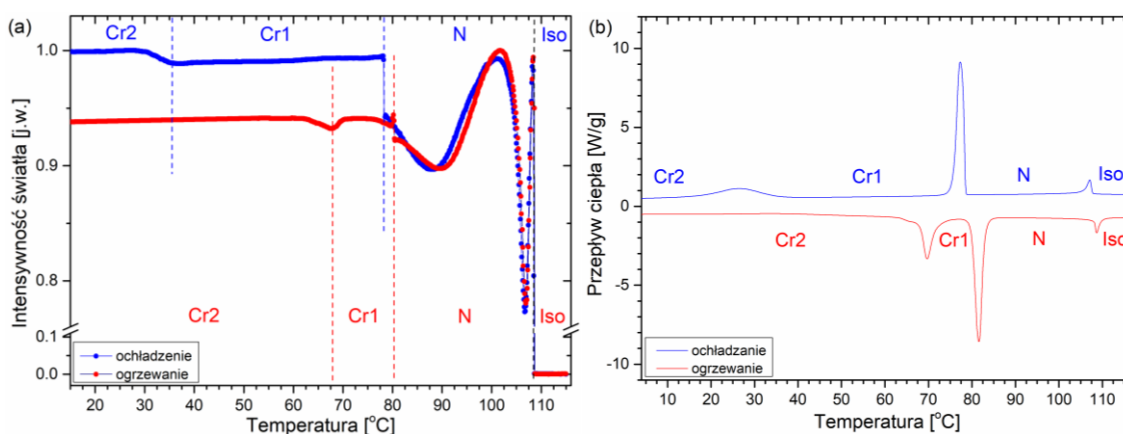


Rys. 5.3.8. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **7OABOOC4** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.8a)** dla ochładzania – Iso ($105,4^\circ\text{C}$) N ($77,2^\circ\text{C}$) SmG ($71,4^\circ\text{C}$) SmH ($48,3^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($74,3^\circ\text{C}$) SmG ($77,2^\circ\text{C}$) N ($105,4^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.3.8b)** dla ochładzania – Iso ($104,5^\circ\text{C}$) N ($75,8^\circ\text{C}$) SmG ($71,2^\circ\text{C}$) SmH ($39,5^\circ\text{C}$) Cr ($-72,5^\circ\text{C}$) gCr, dla ogrzewania – gCr ($-61,0^\circ\text{C}$) Cr ($74,9^\circ\text{C}$) SmG ($76,8^\circ\text{C}$) N ($105,0^\circ\text{C}$) Iso. Sekwencja fazowa obserwowana za pomocą obu metod jest tożsama dla ochładzania i ogrzewania. Temperatura krzepnięcia obserwowana w pomiarze TOA była wyższa o $8,8^\circ\text{C}$ w porównaniu do termogramu DSC. Pozostałe odnotowane temperatury przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności dla obu metod. Na termogramie DSC w trakcie ogrzewania (patrz czerwona krzywa na **Rys. 5.3.8b**) nastąpiło nałożenie się anomalii związanych z procesem topnienia oraz przejścia SmG – N. Uniemożliwiło to odrębne wyznaczenie wartości ΔH i ΔS dla obu przemian. Analogiczną sytuację zanotowano dla ochładzania (patrz niebieska krzywa na **Rys. 5.3.8b**) dla przemian N – SmG oraz SmG –

SmH. W czasie ochładzania otrzymano szkło fazy krystalicznej gCr. Temperatura przemiany szklistej (witryfikacji) T_g otrzymana na podstawie termogramu DSC wynosi około $-72,5^{\circ}\text{C}$. podczas ogrzewania w temperaturze $-61,0^{\circ}\text{C}$ nastąpiło mięknięcie szkła. Termogramy dla ochładzania do -100°C oraz ogrzewania od -100°C przedstawiono jako rysunek dodany na **Rys. 5.3.8b**. Analizy TOA nie były przeprowadzane do tak niskich temperatur.

(Kapronian) Heksanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (7OABOOC5)



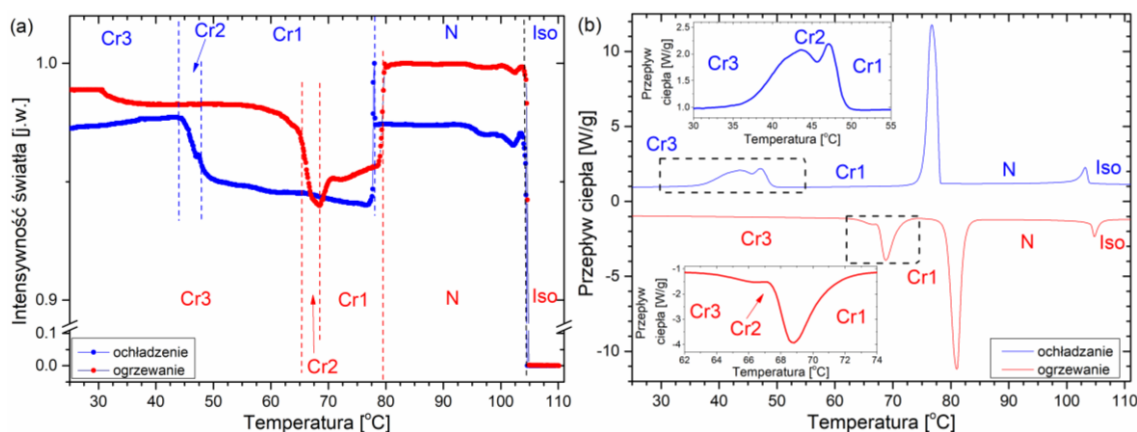
Rys. 5.3.9. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 7OABOOC5 dla tempa $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.9a)** dla ochładzania – Iso ($108,5^{\circ}\text{C}$) N ($78,3^{\circ}\text{C}$) Cr1 ($36,8^{\circ}\text{C}$) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 ($67,9^{\circ}\text{C}$) Cr1 ($80,2^{\circ}\text{C}$) N ($108,5^{\circ}\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.3.9b)** dla ochładzania – Iso ($107,2^{\circ}\text{C}$) N ($77,6^{\circ}\text{C}$) Cr1 ($26,5^{\circ}\text{C}$) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 ($69,6^{\circ}\text{C}$) Cr1 ($81,4^{\circ}\text{C}$) N ($108,6^{\circ}\text{C}$) Iso. Obie metody uwidocznily identyczne sekwencje fazowe w trakcie ochładzania oraz ogrzewania. Przemiana Cr1 – Cr2 w pomiarze TOA była obserwowana w temperaturze $36,8^{\circ}\text{C}$, o $10,3^{\circ}\text{C}$ wyższej w porównaniu do metody DSC. Pozostałe temperatury przejść fazowych dla obu metod, w trakcie ochładzania i ogrzewania, pozostają w dobrej zgodności.

(Enantian) Heptanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (7OABOOC6)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.10a)** dla ochładzania – Iso ($104,5^{\circ}\text{C}$) N ($78,0^{\circ}\text{C}$) Cr1 ($47,7^{\circ}\text{C}$) Cr2 ($44,1^{\circ}\text{C}$) Cr3, dla ogrzewania – Cr3 ($65,2^{\circ}\text{C}$) Cr2 ($68,6^{\circ}\text{C}$) Cr1 ($79,2^{\circ}\text{C}$) N ($104,5^{\circ}\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.3.10b)** dla ochładzania – Iso ($103,3^{\circ}\text{C}$) N ($77,1^{\circ}\text{C}$) Cr1 ($47,2^{\circ}\text{C}$) Cr2 ($43,7^{\circ}\text{C}$) Cr3, dla ogrzewania – Cr3 ($66,4^{\circ}\text{C}$) Cr2 ($68,7^{\circ}\text{C}$) Cr1 ($80,6^{\circ}\text{C}$) N ($104,7^{\circ}\text{C}$) Iso. Pomiar objętością metodami wykazał obecność tej samej sekwencji faz zarówno podczas ochładzania, jak i ogrzewania. Oprócz fazy nematicznej obserwowano polimorfizm fazy krystalicznej – Cr1, Cr2 oraz Cr3. Obserwowane metodą POM tekstury przedstawiono na

Rys. 5.3.3i – 5.3.3l. Przejścia pomiędzy fazami krystalicznymi w metodzie TOA były widoczne jako zmiana nachylenia krzywej intensywności światła przechodzącego przez próbkę w funkcji zmieniającej się temperatury. W czasie ochładzania (patrz niebieskie punkty na **Rys. 5.3.10a**) w fazie Cr1 następuje stopniowy wzrost intensywności światła z poziomu 0,94 [j.w.] do wartości 0,96 [j.w.]. W temperaturze 47,7°C następuje niewielki skok intensywności światła i zmiana nachylenia krzywej przy dalszym wzroście wartości mierzonej wielkości fizycznej wraz ze spadkiem temperatury. Przemiana Cr2 – Cr3 wyznaczona jest przez wartość lokalnego maksimum funkcji intensywności przechodzącego światła, która wynosi ok. 0,975 [j.w.]. Wraz z dalszym spadkiem temperatury wartość ta stabilizuje się. Delikatny spadek wartości intensywności światła przechodzącego przez próbkę związany jest z powstawaniem spękań, które obserwowano w metodzie POM. W trakcie ogrzewania (patrz czerwone punkty na **Rys. 5.3.10a**) w temperaturze ok. 55°C następuje stopniowy spadek intensywności światła przechodzącego przez próbkę z poziomu ok. 0,985 [j.w.]. W temperaturze 65,2°C zaobserwowano zmianę nachylenia krzywej w fazie Cr2, aż do osiągnięcia lokalnego minimum na poziomie 0,94 [j.w.] w temperaturze 68,6°C. Następuje wtedy wzrost wartości intensywności światła w fazie Cr1 do poziomu 0,96 [j.w.], osiągniętego w temperaturze 79,2°C. Na termogramie DSC polimorfizm fazy krystalicznej obserwowano w formie złożonej anomalii zarówno dla ochładzania jak i ogrzewania – patrz obszary powiększone na **Rys. 5.3.10b**. Wszystkie temperatury przejść fazowych dla obu metod pozostają w dobrej zgodności.

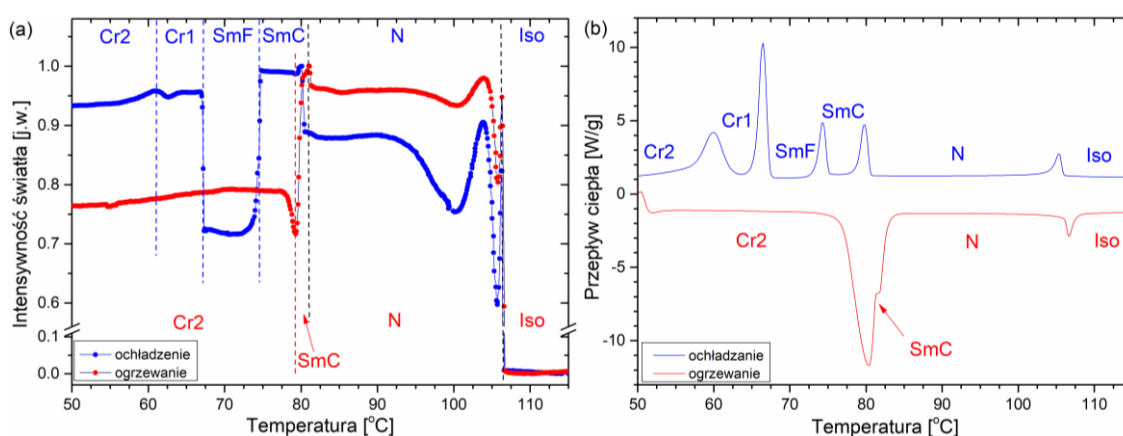


Rys. 5.3.10. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **7OABOOC6** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Oktanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (**7OABOOC7**)

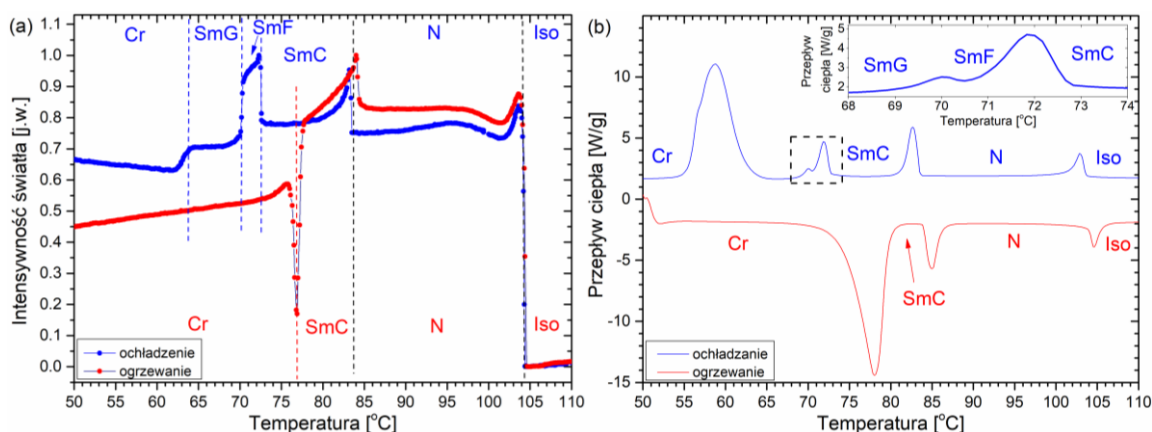
Sekwencja fazowa: **TOA** (**Rys. 5.3.11a**) dla ochładzania – Iso (106,4°C) N (80,6°C) SmC (74,7°C) SmF (67,2°C) Cr1 (61,1°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (79,3°C) SmC (80,6°C)

N (106,4°C) Iso; **DSC (Rys. 5.3.11b)** dla ochładzania – Iso (105,4°C) N (80,0°C) SmC (74,5°C) SmF (66,8°C) Cr1 (60,1°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (79,9°C) SmC (81,4°C) N (106,6°C) Iso. W przypadku obu metod obserwowano tożsame sekwencje fazowe dla ochładzania i ogrzewania. Na termogramie DSC jedyną anomalią o złożonym charakterze jest proces topnienia, który nakłada się na przejście SmC – N. Analizę zmiany wartości entalpii oraz entropii, dla procesu ogrzewania, przeprowadzono wspólnie dla obu przemian. Natomiast dla procesu ochładzania było możliwe wyznaczenie entalpii oraz entropii wszystkich zaobserwowanych przemian fazowych. Wszystkie temperatury przejść fazowych odnotowane dla metody TOA i DSC są zgodne.



Rys. 5.3.11. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **7OABOOC7** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Pelargonian) Nonanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (7OABOOC8)

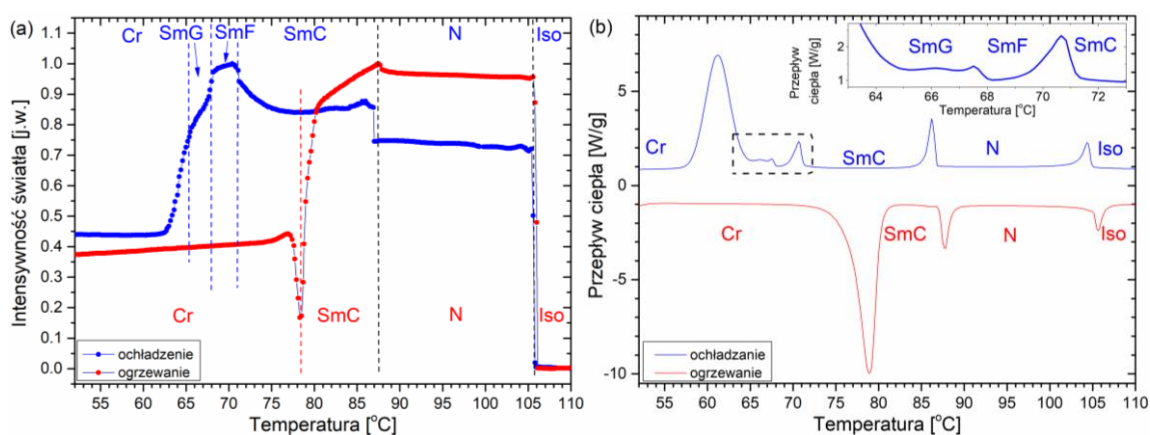


Rys. 5.3.12. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **7OABOOC8** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.12a)** dla ochładzania – Iso (104,3°C) N (83,5°C) SmC (72,5°C) SmF (70,3°C) SmG (63,9°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (76,9°C) SmC (83,5°C)

N (104,3°C) Iso; **DSC (Rys. 5.3.12b)** dla ochładzania – Iso (103,0°C) N (82,9°C) SmC (72,0°C) SmF (70,1°C) SmG (59,2°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (77,5°C) SmC (84,8°C) N (104,5°C) Iso. Dla obu metod sekwencja fazowa w cyklu ogrzewania i ochładzania jest identyczna. Na obszarze powiększonym **Rys. 5.3.12b** przedstawiono złożoną anomalię związaną z przejściami SmC – SmF oraz SmF – SmG. Ta sama sekwencja faz na wykresie TOA (**Rys. 5.3.12a**) jest widoczna jako skokowa zmiana intensywności światła w funkcji zmniejszającej się temperatury. Proces krzepnięcia dla metody TOA był obserwowany w temperaturze 63,9°C, o 4,8°C wyższej w porównaniu do tej zanotowanej na podstawie termogramu DSC. Pozostałe temperatury przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności dla metody TOA i DSC.

(Kaprynian) Dekanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (7OABOOC9)



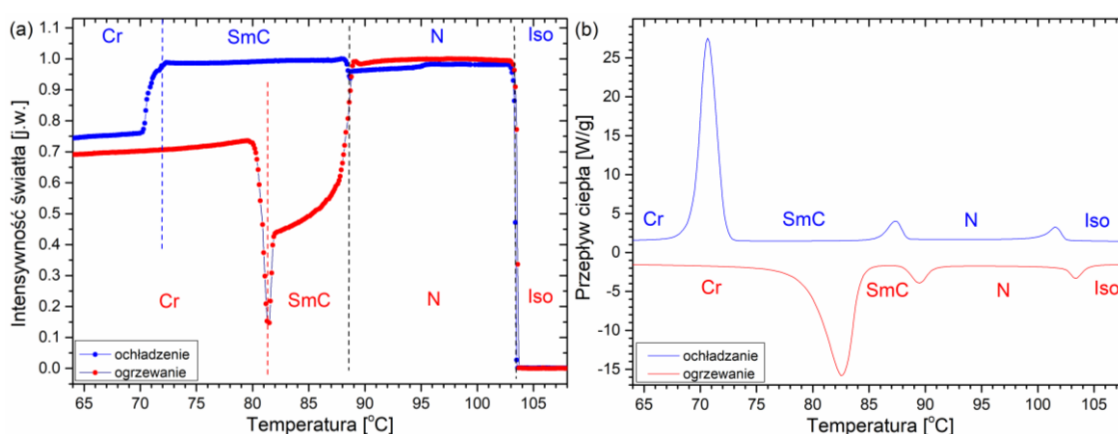
Rys. 5.3.13. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **7OABOOC9** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.13a)** dla ochładzania – Iso (105,6°C) N (87,5°C) SmC (71,2°C) SmF (68,1°C) SmG (65,6°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (78,4°C) SmC (87,5°C) N (105,6°C) Iso; **DSC (Rys. 5.3.13b)** dla ochładzania – Iso (104,4°C) N (86,3°C) SmC (70,7°C) SmF (67,6°C) SmG (61,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (78,5°C) SmC (87,7°C) N (105,6°C) Iso. Metodami TOA i DSC obserwowano tożsame sekwencje fazowe zarówno w trakcie ochładzania jak i ogrzewania. Analogicznie jak w przypadku pochodnej **7OABOOC8** na termogramie DSC (patrz obszar powiększony na **Rys. 5.3.13b**) przejście SmF – SmG było obserwowane jako część złożonej anomalii. Tu pokryło się z procesem krzepnięcia i w mniejszym stopniu z przejściem SmC – SmF. Dla pomiaru TOA przemiany te są widoczne również jako skokowe zmiany intensywności światła przechodzącego przez próbkę, podobnie jak w homology **7OABOOC8**. Krystalizacja w metodzie TOA była obserwowana w temperaturze 65,6°C, o 4,2°C wyższej w porównaniu do tej zanotowanej na

podstawie termogramu DSC. Pozostałe temperatury przejść fazowych są zgodne dla obydwu metod.

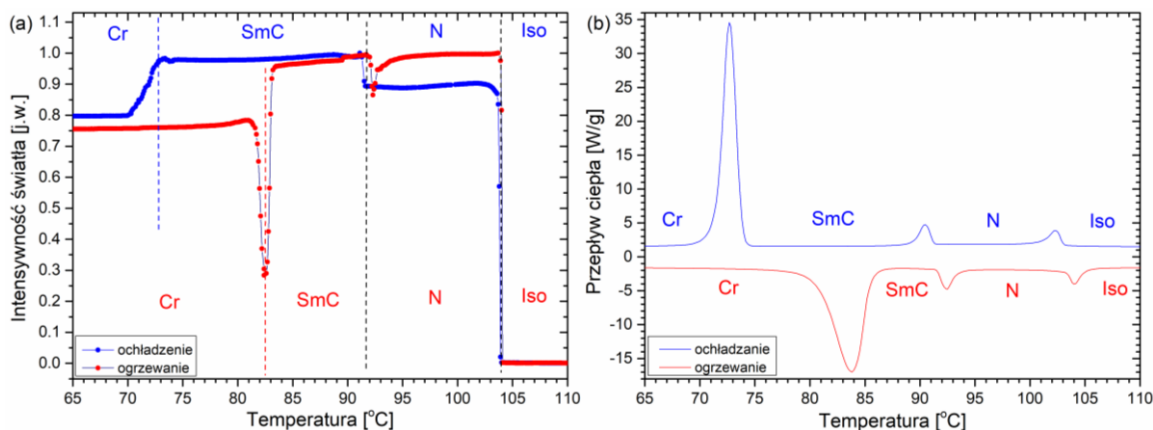
Undekanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylo (7OABOOC10)

Sekwencja fazowa: TOA (Rys. 5.3.14a) dla ochładzania – Iso (103,5°C) N (88,6°C) SmC (72,1°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (81,4°C) SmC (88,6°C) N (103,5°C) Iso; DSC (Rys. 5.3.14b) dla ochładzania – Iso (101,6°C) N (84,5°C) SmC (71,6°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (82,0°C) SmC (89,4°C) N (103,2°C) Iso. Zanotowano występowanie identycznej sekwencji fazowej dla obu metod w trakcie ogrzewania i ochładzania. Wszystkie temperatury przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności dla obu metod.



Rys. 5.3.14. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 7OABOOC10 dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Laurynian) Dodekanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylo (7OABOOC11)

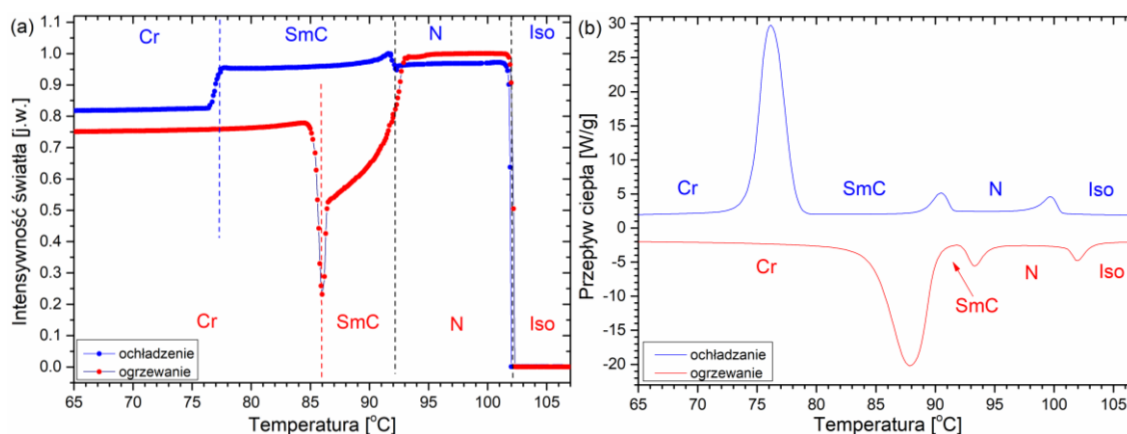


Rys. 5.3.15. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 7OABOOC11 dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.15a)** dla ochładzania – Iso (103,8°C) N (91,7°C) SmC (72,9°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (82,4°C) SmC (91,7°C) N (103,8°C) Iso; **DSC (Rys. 5.3.15b)** dla ochładzania – Iso (102,5°C) N (90,7°C) SmC (73,8°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (83,2°C) SmC (92,3°C) N (103,9°C) Iso. Dla obu zaprezentowanych metod pomiarowych temperatury występowania wszystkich przemian fazowych, jak i ich sekwencja, jest tożsama dla cyklu ochładzania i ogrzewania.

Tridekanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (7OABOOC12)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.16a)** dla ochładzania – Iso (101,9°C) N (92,1°C) SmC (77,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (86,0°C) SmC (92,1°C) N (101,9°C) Iso; **DSC (Rys. 5.3.16b)** dla ochładzania – Iso (99,8°C) N (90,7°C) SmC (77,2°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (87,1°C) SmC (93,1°C) N (101,8°C) Iso. Sekwencje fazowe dla obu metod są tożsame. Dotyczy to cyklu ochładzania jak i ogrzewania. Temperatura przejścia fazowego Iso – N w metodzie TOA była o 2,1°C wyższa w porównaniu do tej odnotowanej metodą DSC. Pozostałe temperatury przemian fazowych pozostają w dobrej zgodności dla obu metod.

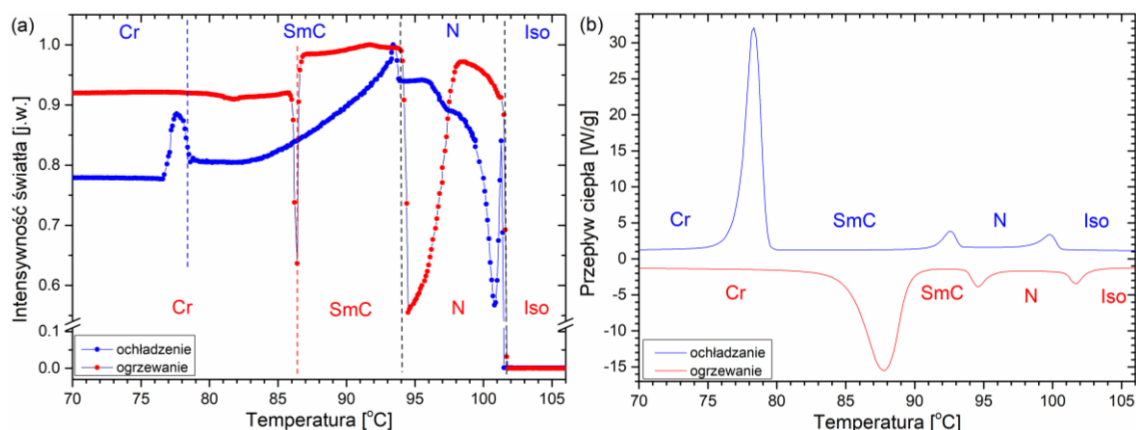


Rys. 5.3.16. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **7OABOOC12** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Mirystynian) Tetradekanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (7OABOOC13)

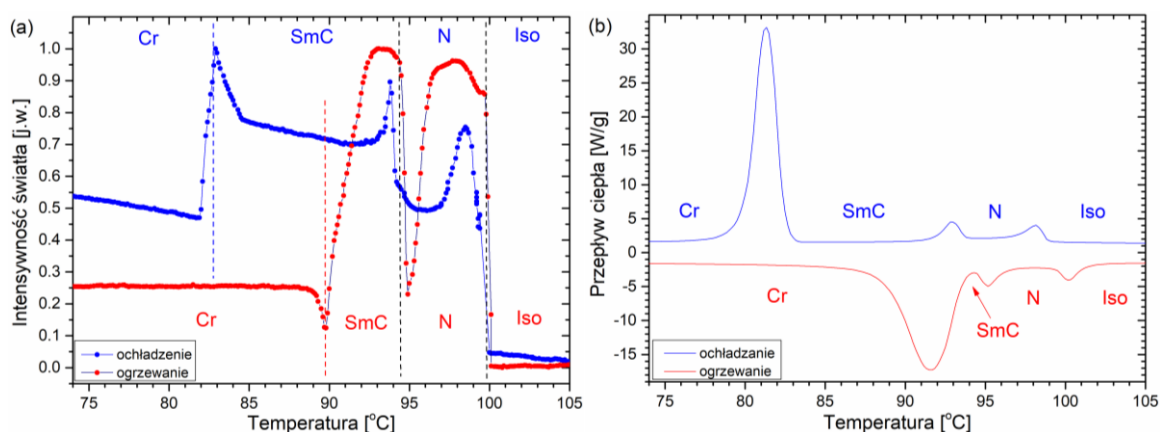
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.17a)** dla ochładzania – Iso (101,5°C) N (94,0°C) SmC (78,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (86,4°C) SmC (94,0°C) N (101,5°C) Iso; **DSC (Rys. 5.3.17b)** dla ochładzania – Iso (100,0°C) N (92,6°C) SmC (79,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (87,3°C) SmC (94,4°C) N (101,5°C) Iso. Analogicznie jak w poprzedniej pochodnej kolejność i ilość występujących faz jest tożsama dla obu metod w funkcji zmniejszającej jak i wzrastającej temperatury. Wyjątkiem jest widoczna jedynie na krzywej TOA w czasie

ochładzania potencjalna mezofaza krystaliczna. Niewidoczna na termogramie DSC ze względu na wcześniejszą krystalizację. Temperatury wszystkich przejść fazowych dla obu metod są zgodne.



Rys. 5.3.17. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 7OABOOC13 dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pentadekanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylo (7OABOOC14)



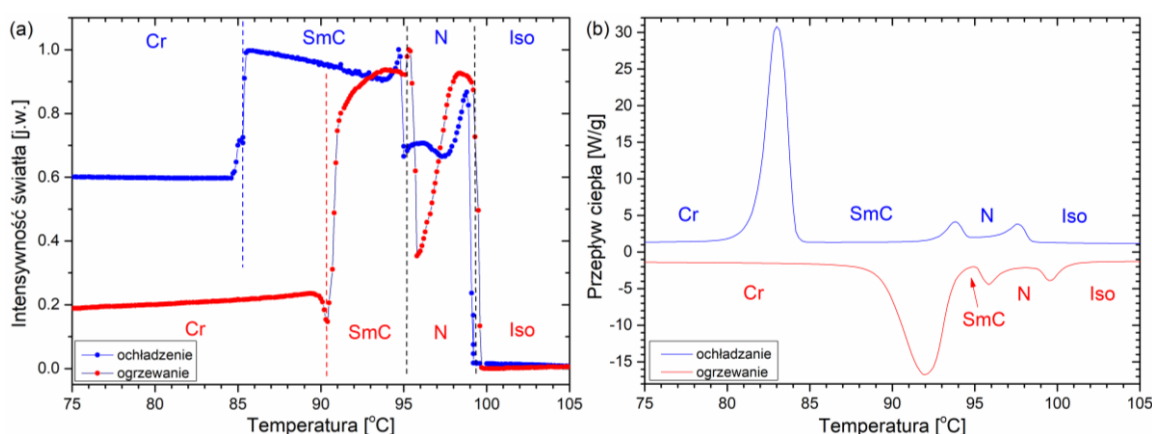
Rys. 5.3.18. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 7OABOOC14 dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA** (Rys. 5.3.18a) dla ochładzania – Iso ($99,9^\circ\text{C}$) N ($94,4^\circ\text{C}$) SmC ($82,9^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($89,8^\circ\text{C}$) SmC ($94,4^\circ\text{C}$) N ($99,9^\circ\text{C}$) Iso; **DSC** (Rys. 5.3.18b) dla ochładzania – Iso ($98,3^\circ\text{C}$) N ($93,0^\circ\text{C}$) SmC ($82,5^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($90,9^\circ\text{C}$) SmC ($95,0^\circ\text{C}$) N ($100,0^\circ\text{C}$) Iso. Zanotowano w metodzie TOA i DSC tożsame sekwencje fazowe. Temperatury przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności dla obu metod. W metodzie TOA przy schładzaniu obserwowano wzrost intensywności przechodzącego światła w temperaturze ok. 85°C . Powodem może być zmiana grubości próbki i zaburzenie kierunku direktora spowodowane powstawaniem obszarów fazy krystalicznej i przesuwaniem się frontu fazowego. Nagły spadek skorelowany jest

z przejściem frontu fazowego w okienku mikroskopu, ponieważ faza krystaliczna jest mniej przezroczysta.

(Palmitynian) Heksadekarian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylo (7OABOOC15)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.19a)** dla ochładzania – Iso (99,2°C) N (95,1°C) SmC (85,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (90,4°C) SmC (95,1°C) N (99,2°C) Iso; **DSC (Rys. 5.3.19b)** dla ochładzania – Iso (97,7°C) N (94,0°C) SmC (84,1°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (91,4°C) SmC (95,7°C) N (99,4°C) Iso. Podobnie jak w poprzednich pochodnych sekwencja fazowa jak i temperatury przejść fazowych dla metod TOA i DSC są zgodne.

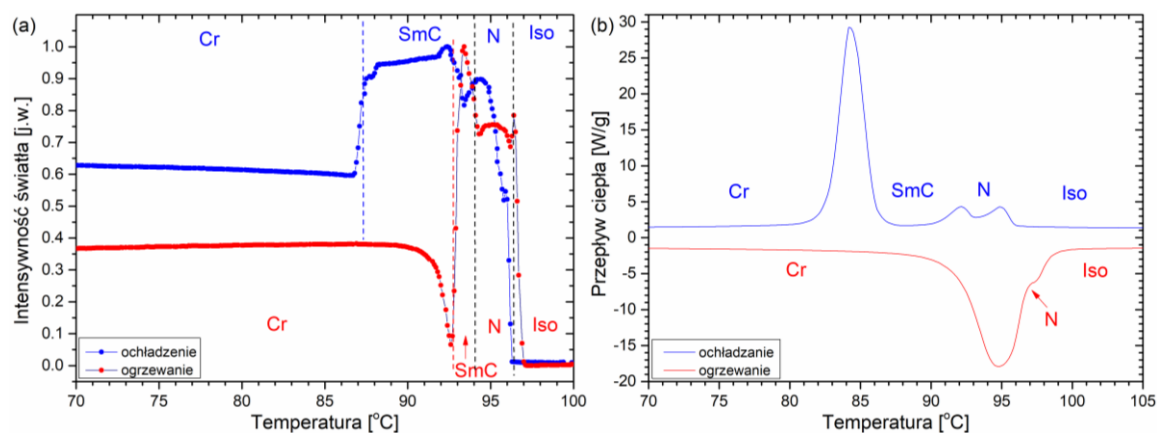


Rys. 5.3.19. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **7OABOOC15** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Margarynian) Heptadekarian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylo (7OABOOC16)

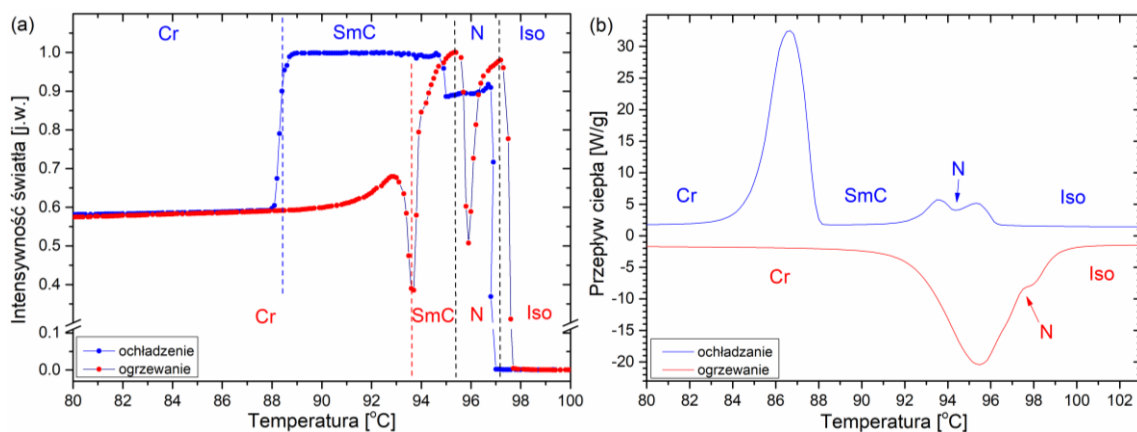
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.20a)** dla ochładzania – Iso (96,4°C) N (94,3°C) SmC (87,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (92,6°C) SmC (94,3°C) N (96,4°C) Iso; **DSC (Rys. 5.3.20b)** dla ochładzania – Iso (95,0°C) N (92,3°C) SmC (85,2°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (94,2°C) N (97,1°C) Iso. Sekwencja fazowa w trakcie ochładzania jest dla obu metod tożsama. Jednakże wąski zakres występowania fazy nematycznej widoczny na termogramie DSC pozwala jedynie na łączne analizowanie parametrów ΔH i ΔS dla przemian Iso – N oraz N – SmC. W metodzie TOA przemiany w trakcie ochładzania obserwowano w temperaturach wyższych o 1,4°C, 2,0°C i 2,3°C odpowiednio dla przemian Iso – N, N – SmC i SmC – Cr. W przypadku cyklu ogrzewania termogram ujawnił obecność mezofazy nematycznej. Z kolei w analizie TOA dodatkowo widoczna była faza SmC. Anomalia przemiany N – Iso oraz

topnienia nakładają się, co uniemożliwia osobną analizę wartości ΔH i ΔS . Temperatury przejść fazowych obserwowanych obiema metodami pozostaje w dobrej zgodności.



Rys. 5.3.20. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **7OABOOC16** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Stearnian) Oktadekanian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylo
(7OABOOC17)



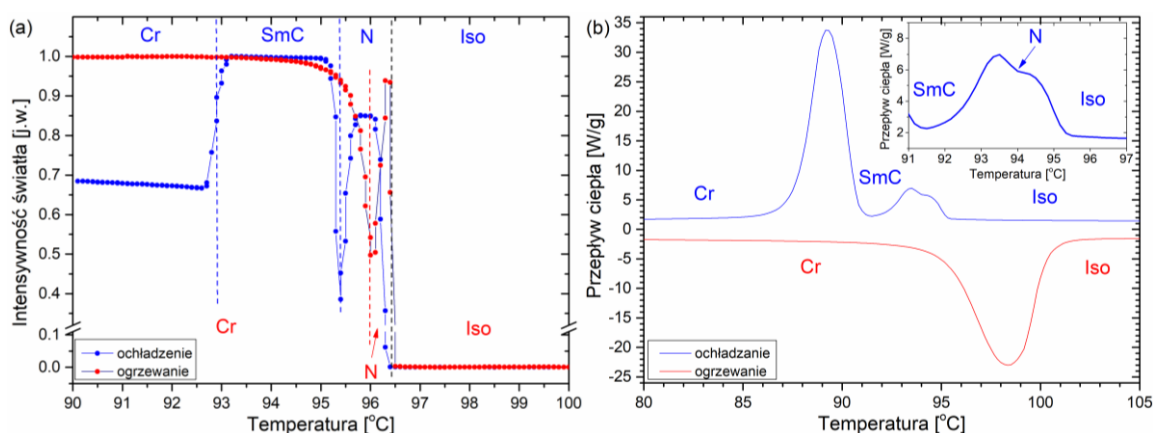
Rys. 5.3.21. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **7OABOOC17** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.21a)** dla ochładzania – Iso ($97,3^\circ\text{C}$) N ($95,5^\circ\text{C}$) SmC ($88,7^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($93,6^\circ\text{C}$) SmC ($95,5^\circ\text{C}$) N ($97,3^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.3.21b)** dla ochładzania – Iso ($95,5^\circ\text{C}$) N ($93,7^\circ\text{C}$) SmC ($87,8^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($94,7^\circ\text{C}$) N ($97,4^\circ\text{C}$) Iso. Podobnie jak w przypadku pochodnej **7OABOOC16** sekwencja fazowa w czasie ochładzania jest zgodna dla obu metod. Dla ogrzewania zaś, tylko w metodzie TOA widoczna jest faza SmC. Na termogramie DSC wartości ΔH i ΔS można wyznaczyć dla krzepnięcia i przemiany Iso – N – SmC w czasie ochładzania, a także Cr – N – Iso dla ogrzewania. Temperatury przejść fazowych dla ochładzania zanotowane metodą TOA

są wyższe o maksymalnie 1,8°C w porównaniu do DSC. Dla ogrzewania temperatury wspólnych przemian fazowych są zgodne między obiema metodami pomiarowymi.

Nonadekarian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (7OABOOC18)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.22a)** dla ochładzania – Iso (96,3°C) N (95,4°C) SmC (93,1°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (96,0°C) N (96,3°C) Iso; **DSC (Rys. 5.3.22b)** dla ochładzania – Iso (94,5°C) N (93,7°C) SmC (90,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (97,5°C) Iso. Dla ochładzania obie metody wykazały obecność mezofazy N i SmC. W metodzie TOA temperatury przejść fazowych Iso – N, N – SmC oraz SmC – Cr zanotowano w temperaturach wyższych o odpowiednio 1,8°C, 1,7°C i 2,7°C niż w metodzie DSC. Na termogramie DSC w cyklu ochładzania można wyznaczyć maksima każdej anomalii, jednakże do wyznaczania wartości ΔH i ΔS należy wziąć całą sekwencję, tj. Iso – N – SmC – Cr. W trakcie ogrzewania próbki termogram DSC ujawnił jedynie obecność procesu topnienia, którego anomalia posiada mocno asymetryczny kształt, co może sugerować istnienie mezofazy N pomiędzy fazami Cr a Iso. Analiza TOA pozwoliła na obserwację fazy N, podczas ogrzewania, w wąskim zakresie temperatur..

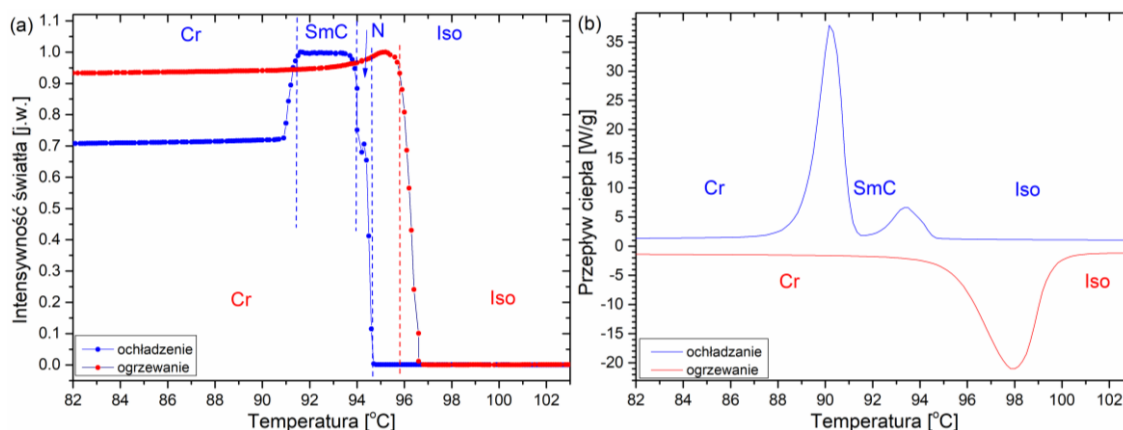


Rys. 5.3.22. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 7OABOOC18 dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Arachidynian) Eikozarian (E)-4-((4-heptyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (7OABOOC19)

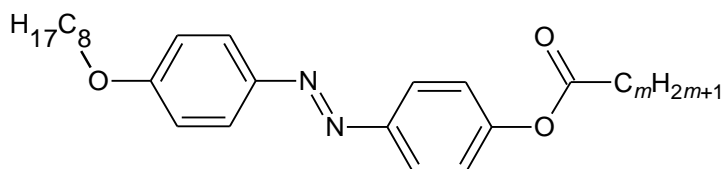
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.3.23a)** dla ochładzania – Iso (94,6°C) N (94,0°C) SmC (91,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (95,7°C) Iso; **DSC (Rys. 5.3.23b)** dla ochładzania – Iso (93,6°C) SmC (91,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (97,1°C) Iso. Pomiar TOA pozwolił na obserwację monotropowej fazy nematycznej. Termogram DSC, dla ochładzania, na prawo od maksimum anomalii opisującej przemianę fazową Iso – SmC pokazuje zmianę nachylenia

przepływu ciepła w okolicy 94,0°C. Temperatura ta pokrywa się z przemianą fazową N – SmC widoczną dla metody TOA. Ogrzewając ten związek zanotowano jedynie proces topnienia bezpośrednio do cieczy izotropowej. Temperatuty przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności.



Rys. 5.3.23. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **7OABOOC19** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

5.4. Alkany (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenylo (8OABOOC m)



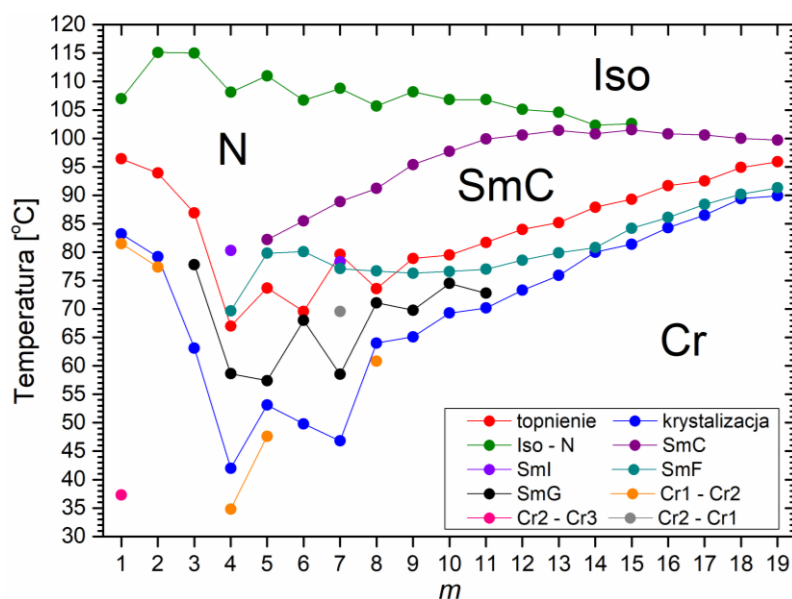
Rys. 5.4.1. Wzór strukturalny szeregu homologów **8OABOOC m** .

Wszystkie związki, które należą do szeregu homologicznego alkanianów (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenylo (**8OABOOC m**), wykazują obecność co najmniej jednej enancjotropowej fazy ciekłokrystalicznej. Wzór strukturalny dla tej grupy związków został przedstawiony na **Rys. 5.4.1**.

Otrzymana metodą TOA sytuacja fazowa została zaprezentowana na **Rys. 5.4.2**. Dla pochodnych z $m = 1 - 15$, obserwowano obecność enancjotropowej fazy nematycznej. W omawianym szeregu homologicznym dla pochodnych z $m = 3 - 19$ zanotowano także występowanie faz smektycznych (SmC, SmI oraz SmF) oraz krysztalopodobnej fazy smektycznej G (SmG) – oznaczanej także jako faza CrG. Enancjotropową fazę SmC obserwowano dla homologów z $m = 5 - 19$. Obecność enancjotropowej i monotropowej fazy SmI zaś wykazano odpowiednio dla pochodnej walerianowej ($m = 4$) oraz oktanianowej

($m = 7$). Mezofaza SmF została zaobserwowana dla homologów z $m = 4 - 19$ spośród których enancjotropowa była dla pochodnych z $m = 4 - 6, 8$. Krysztalopodobna faza SmG była obecna jedynie w trakcie ochładzania dla pochodnych z $m = 3 - 11$. Dla niektórych pochodnych w szeregu homologicznym $8OABOOC_m$ zanotowano polimorfizm fazy krystalicznej. Dla pochodnej octanowej ($m = 1$) obserwowano występowanie metastabilnej fazy Cr1 jedynie w trakcie ochładzania, a także fazy Cr2 i Cr3 dla cyklu ochładzania i ogrzewania. Dwie fazy krystaliczne (Cr1 i Cr2) obserwowano dla homologów z $m = 2, 4, 5, 7$ oraz 8. Podobnie jak w pochodnej octanowej, faza Cr1 była stanem metastabilnym. Wyróżnia się spośród tych homologów pochodna oktanianowa ($m = 7$), gdzie faza Cr1 była obserwowana jedynie w trakcie ogrzewania próbki.

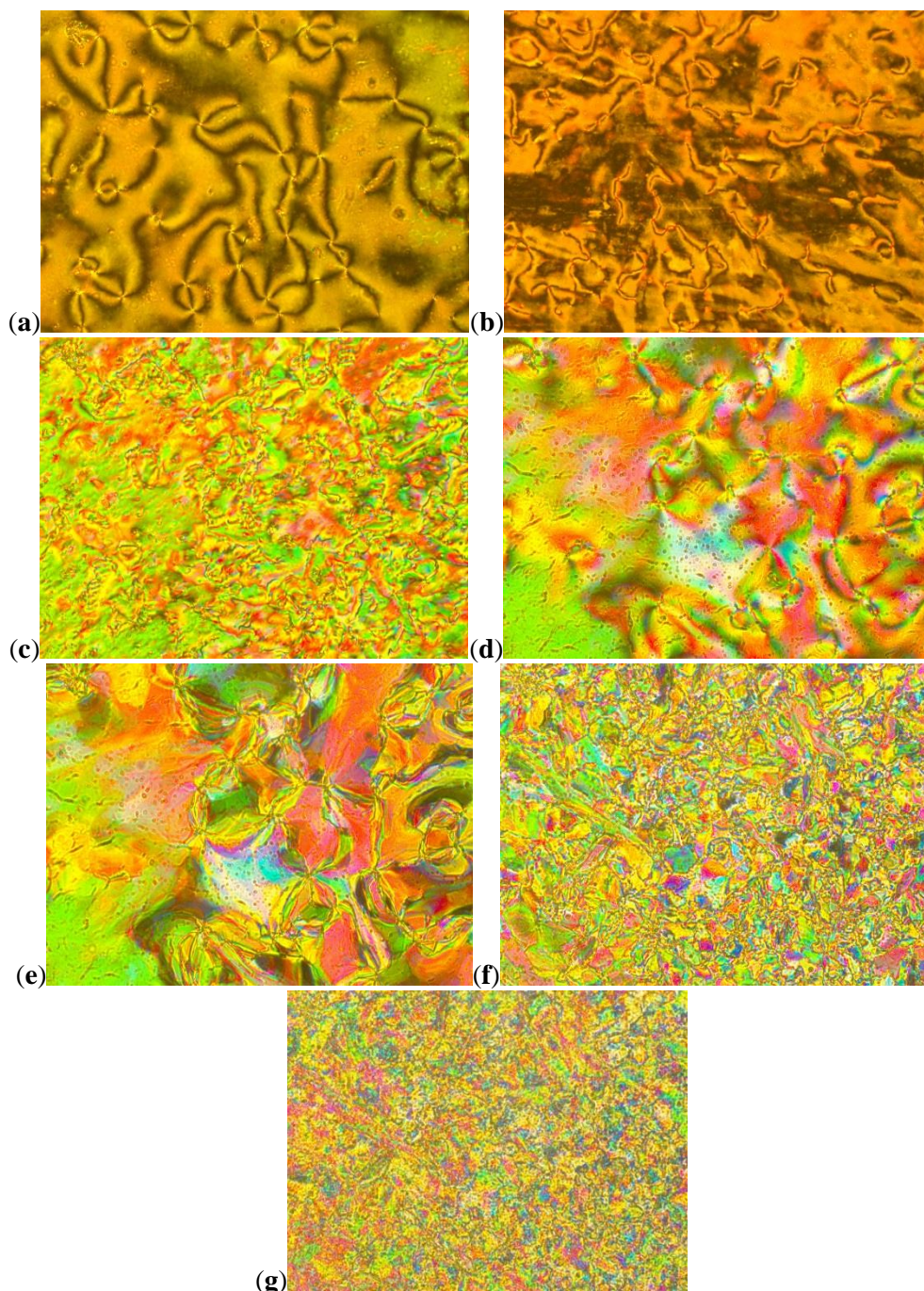
Analiza jak zmienia się temperatura przejścia Iso – N w funkcji długości łańcucha terminalnego m (w zakresie $m = 3 - 10$) uwidoczniała wpływ efektu „parzysty–nieparzysty”. Podobnie jak w przypadku szeregów $nOABOOC_m$, dla $n = 3, 5, 7$ oraz 10. Dla pochodnych $8OABOOC_m$ z łańcuchem $m = 1$ oraz 2, następuje wzrost temperatury przejścia Iso – N. Co również można zaobserwować w przypadku pozostałych szeregów.



Rys. 5.4.2. Sytuacja fazowa związków $8OABOOC_m$ otrzymana metodą TOA.

Sytuacja fazowa była obserwowana również przy pomocy metody POM w formie obrazów tekstur. Na **Rys. 5.4.3** przedstawiono charakterystyczne tekstury dla wybranych homologów z szeregu $8OABOOC_m$. Faza nematiczna uwidaczniała się w formie „Schlieren” (**Rys. 5.4.3a**) oraz marmurkowej (**Rys. 5.4.3b**). Dodatkowo w omawianej metodzie zarejestrowano obecność faz smektycznych (SmC, SmI oraz SmF), krysztalopodobnej fazy SmG oraz polimorfizm fazy krystalicznej. Fazę SmC zaobserwowano

jako tekstura typu „Schlieren” (**Rys. 5.4.3c**). Faza SmF, powstała z ochłodzonej fazy SmC, została uchwycona w formie przedstawionej na **Rys. 5.4.3d**. Dalsze ochładzanie uwidocznilo teksturę kryształopodobnej fazy SmG w formie mozaiki (**Rys. 5.4.3e**). Dla pochodnej **8OABOOC8** zaobserwowano obecność metastabilnej fazy Cr1 (**Rys. 5.4.3f**), która przeszła w fazę Cr2 (**Rys. 5.4.3g**) w trakcie dalszego ochładzania.



Rys. 5.4.3. Obrazy tekstury wybranych związków **8OABOOC m** otrzymanych metodą POM dla tempa zmian $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$: **(a)** tekstura typu „Schlieren” nematyka (100°C) dla **8OABOOC8**, **(b)** tekstura marmurkowa fazy nematycznej (95°C) dla **8OABOOC2**, **(c)** tekstura fazy SmC (85°C) dla **8OABOOC8**, **(d)** tekstura fazy SmF (74°C) dla **8OABOOC8**, **(e)** tekstura fazy SmG (67°C) dla **8OABOOC8**, **(f)** tekstura fazy Cr1 (63°C) dla **8OABOOC8**, **(g)** tekstura fazy Cr2 (50°C) dla **8OABOOC8**.

Tabela 5.4a. Temperatury [°C] i wartości zmian entalpii ΔH [kJ mol⁻¹] (w nawiasach kwadratowych) przejść fazowych **8OABOOCm** w trakcie ochładzania. Fazy obserwowane dla danej pochodnej oznaczono symbolem „•”.

| <i>m</i> | Iso | N | SmC | SmI | SmF | SmG | Cr1 | Cr2 | Cr3 | | | |
|----------|-----|---------------------------------|-----|---------------------------------|-----|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---|--------------------------------|---|
| 1 | • | 105,9 [1,28] | • | | | | 82,3 [29,10] ⁽¹⁾ | • | 81,4 [29,10] ⁽¹⁾ | • | 51,8 [1,76] | • |
| 2 | • | 113,6 [1,18] | • | | | | 80,5 [28,94] ⁽¹⁾ | • | 79,3 [28,94] ⁽¹⁾ | • | | |
| 3 | • | 113,5 [1,34] | • | | | 76,7 [8,65] | • | 62,8 [21,61] | • | | | |
| 4 | • | 107,1 [1,40] | • | 79,6 [8,63] | • | - ⁽²⁾ [-] | 58,2 [0,73] | • | 43,5 [12,13] ⁽¹⁾ | • | 35,6 [12,13] ⁽¹⁾ | • |
| 5 | • | 109,5 [1,82] | • | 80,9 [8,08] ⁽¹⁾ | • | 79,2 [8,08] ⁽¹⁾ | 57,1 [1,00] | • | 52,9 [17,58] ⁽³⁾ | • | 47,8 [17,58] ⁽³⁾ | • |
| 6 | • | 106,1 [1,73] | • | 85,4 [3,39] | • | 80,0 [3,80] | 68,3 [8,35] | • | 49,1 [7,82] | • | | |
| 7 | • | 108,1 [2,32] | • | 88,8 [3,08] | • | 78,1 [17,24] | - ⁽²⁾ [-] | 60,7 [0,02] | • | | 37,5 [6,21] | • |
| 8 | • | 105,2 [2,24] | • | 90,8 [3,04] | • | 76,5 [2,21] | 71,1 [0,15] | • | 63,9 [21,06] ⁽¹⁾ | • | 61,2 [21,06] ⁽¹⁾ | • |
| 9 | • | 107,1 [2,40] | • | 94,6 [2,75] | • | 76,1 [1,99] | 69,8 [0,19] | • | 62,5 [26,62] | • | | |
| 10 | • | 105,3 [2,55] | • | 96,3 [2,91] | • | 75,8 [1,74] ⁽¹⁾ | 74,1 [1,74] ⁽¹⁾ | • | 67,2 [32,77] | • | | |
| 11 | • | 105,6 [3,21] | • | 98,6 [3,19] | • | 76,8 [1,49] | 72,7 [0,01] | • | 67,3 [34,07] | • | | |
| 12 | • | 103,8 [3,01] | • | 99,1 [2,95] | • | 77,9 [1,41] | • | | 73,6 [38,10] | • | | |
| 13 | • | 102,8 [10,27] ⁽¹⁾ | • | 99,2 [10,27] ⁽¹⁾ | • | 79,0 [44,19] ⁽³⁾ | • | | 77,3 [44,19] ⁽³⁾ | • | | |
| 14 | • | 100,3 [9,11] ⁽¹⁾ | • | 98,2 [9,11] ⁽¹⁾ | • | | | | 80,2 [48,30] | • | | |
| 15 | • | 101,4 [10,34] ⁽¹⁾ | • | 100,5 [10,34] ⁽¹⁾ | • | 83,9 [49,03] ⁽³⁾ | • | | 82,6 [49,03] ⁽³⁾ | • | | |
| 16 | • | | | 100,1 [11,14] | • | | | | 85,3 [55,76] | • | | |
| 17 | • | | | 99,5 [11,56] | • | - [55,80] ⁽¹⁾ | • | | 86,5 [55,80] ⁽¹⁾ | • | | |
| 18 | • | | | 98,6 [11,84] | • | | | | 89,8 [62,60] | • | | |
| 19 | • | | | 98,3 [12,88] | • | - [63,00] ⁽¹⁾ | • | | 90,1 [63,00] ⁽¹⁾ | • | | |

⁽¹⁾⁽³⁾ przemiany fazowe opisane przez złożoną anomalię, dla której widać rozdzielone maksima, ale nie ma możliwości wyznaczenia osobno zmian entalpii dla tych przemian fazowych, zob. Rys. 5.4.5b, 5.4.6b, 5.4.8b, 5.4.9b, 5.4.12b, 5.4.14b, 5.4.17b, 5.4.18b, 5.4.19b odpowiednio dla *m* = 1, 2, 4, 5, 8, 10, 13, 14, 15. Podane wartości są wartościami sumarycznymi dla złożonej anomalii.
⁽²⁾ przejście SmI – SmF to przemiana drugiego rodzaju- „niewidoczna” w trakcie pomiaru DSC, zob. Rys. 5.4.8b, 5.4.11b dla *m* = 4, 7.

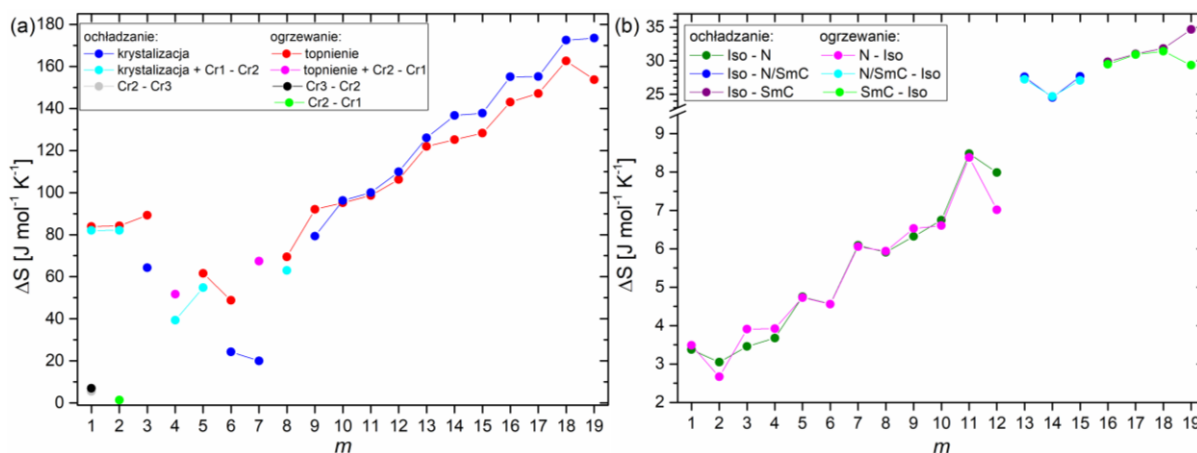
Tabela 5.4b. Temperatury [°C] i wartości zmian entalpii ΔH [kJ mol⁻¹] (w nawiasach kwadratowych) przejść fazowych **8OABOOC m** w trakcie ogrzewania. Fazy obserwowane dla danej pochodnej oznaczono symbolem „•”.

| <i>m</i> | Cr3 | Cr2 | Cr1 | SmF | SmI | SmC | N | Iso |
|----------|-----|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1 | • | 56,6 [2,29] | • | | | | 96,9 [31,05] | 106,5 [1,32] |
| 2 | | • | 71,3 [0,47] | • | | | 94,4 [30,96] | 114,3 [1,03] |
| 3 | | | • | | | | 87,4 [32,19] | 114,3 [1,51] |
| 4 | | • | 64,9 [17,47] ⁽¹⁾ | • | 69,2 [17,47] ⁽¹⁾ | • | 81,4 [9,04] | 107,9 [1,49] |
| 5 | | • | | 73,9 [21,39] | • | 80,6 [8,16] ⁽¹⁾ | 82,0 [8,16] ⁽¹⁾ | 110,4 [1,81] |
| 6 | | | • | 71,6 [16,83] | • | 81,3 [4,16] | 86,6 [3,37] | 107,0 [1,73] |
| 7 | | • | 73,5 [23,38] ⁽¹⁾ | • | | 80,6 [23,38] ⁽¹⁾ | 89,8 [3,12] | 109,0 [2,31] |
| 8 | | • | | 75,7 [24,22] ⁽¹⁾ | • | 77,9 [24,22] ⁽¹⁾ | 92,4 [3,26] | 106,4 [2,25] |
| 9 | | | • | | | 81,7 [32,68] | 96,1 [2,95] | 108,3 [2,49] |
| 10 | | | • | | | 80,0 [33,60] | 97,8 [3,20] | 106,6 [2,51] |
| 11 | | | • | | | 81,6 [34,99] | 100,0 [3,30] | 106,9 [3,18] |
| 12 | | | • | | | 85,0 [38,05] | 100,7 [3,45] | 105,3 [2,66] |
| 13 | | | • | | | 85,9 [43,78] | 101,1 [10,28] ⁽¹⁾ | 104,4 [10,28] ⁽¹⁾ |
| 14 | | | • | | | 88,6 [45,29] | 99,9 [9,25] ⁽¹⁾ | 101,7 [9,25] ⁽¹⁾ |
| 15 | | | • | | | 90,0 [46,58] | 101,7 [10,16] ⁽¹⁾ | 102,5 [10,16] ⁽¹⁾ |
| 16 | | | • | | | 92,6 [52,32] | | 101,5 [11,04] |
| 17 | | | • | | | 93,1 [53,90] | | 101,0 [11,57] |
| 18 | | | • | | | 95,8 [59,99] | | 100,2 [11,74] |
| 19 | | | • | | | 96,5 [56,83] | | 99,8 [10,94] |

⁽¹⁾ przemiany fazowe opisane przez złożoną anomalię, dla której widać rozdzielone maksima, ale nie ma możliwości wyznaczenia osobno zmian entalpii dla tych przemian fazowych, zob. Rys. 5.4.8b, 5.4.9b, 5.4.11b, 5.4.12b, 5.4.17b, 5.4.18b, 5.4.19b odpowiednio dla $m = 4, 5, 7, 8, 13, 14, 15$. Podane wartości są wartościami sumarycznymi dla złożonej anomalii.

⁽²⁾ przejście SmI – SmF to przemiana drugiego rodzaju- „niewidoczna” w trakcie pomiaru DSC, zob. Rys. 5.4.8b dla $m = 4$.

Wyniki uzyskane metodą DSC umożliwiły wyznaczenie temperatur przejść fazowych, a także odpowiadającym im wartościom zmian entalpii. **Tabele 5.4a** i **5.4b** przedstawiają otrzymane wartości dla poszczególnych pochodnych z szeregu **8OABOOC m** , odpowiednio dla ochładzania i ogrzewania. Zawarte w tabelach temperatury przejść fazowych odnoszą się do odczytanych z termogramów DSC maksimum wyodrębnionych anomalii.



Rys. 5.4.4. Wartości zmiany entropii dla związków **8OABOOC m** dla: (a) procesu krystalizacji, topnienia oraz przemian między fazami krystalicznymi; (b) przemian faza izotropowa – mezofaza (N i SmC) oraz mezofaza – faza izotropowa.

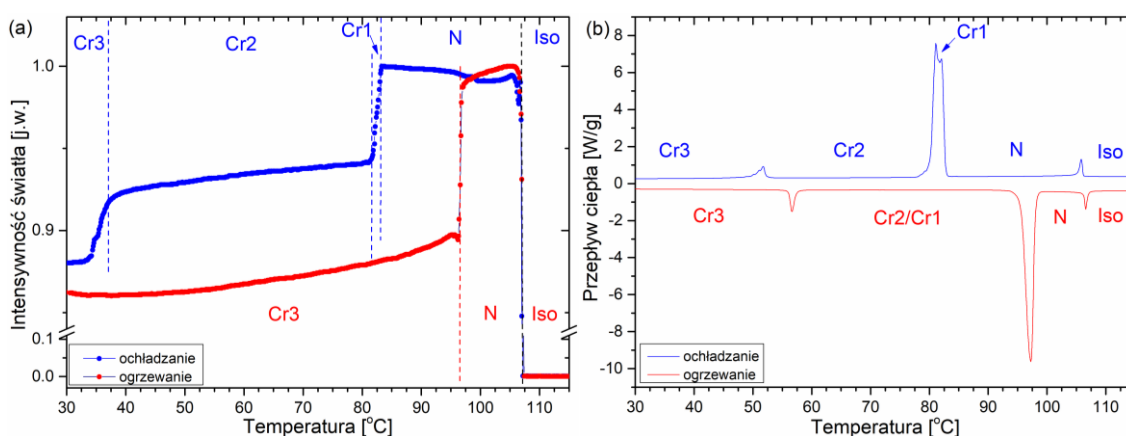
Kolejnym etapem była analiza wyników uzyskanych metodą DSC, polegająca na obliczeniu wartości zmiany entropii (ΔS) dla obserwowanych przejść fazowych. Wyznaczanie opierało się o relację (patrz równanie **W. 2.2** w rozdziale **2.3**). Zależność zmiany entropii w funkcji wydłużającego się łańcucha terminalnego m został przedstawiony na **Rys. 5.4.4**. Dla procesu krystalizacji i topnienia (**Rys. 5.4.4a**) wartości ΔS można przedstawić jako funkcja rosnąca wraz z wydłużaniem się łańcucha alkilowego m , odpowiednio dla $m = 7 - 19$ oraz $m = 6 - 19$. Funkcją malejącą zaś można opisać pochodne dla których $m = 1 - 6$ odnosząc się do procesu krystalizacji. Z kolei dla topnienia dotyczy to homologów z $m = 1 - 5$. Dla związków wykazujących bogaty polimorfizm fazy stałej była możliwa sumaryczna analiza wartości ΔS dla procesu krystalizacji dla $m = 1, 2, 4, 5, 8$. W czasie ogrzewania wyznaczenie wartości ΔS przejścia Cr1 – Cr2 oraz topnienia było możliwe dla pochodnych z $m = 4, 7$. Dla homologów, których długość łańcucha terminalnego m zawiera się w zakresie $m = 3 - 8$ należy szczególnie wziąć pod uwagę sumaryczną wartość ΔS dla wszystkich występujących przejść fazowych zarówno w cyklu ochładzania jak i ogrzewania. Podobnie funkcją rosnącą wraz z wydłużaniem się łańcucha terminalnego m można opisać zmianę wartości ΔS dla procesu Iso – mezofaza (N i/lub SmC) oraz faza ciekłokrystaliczna (N i/lub SmC) – Iso. Zależność tą przedstawiono na **Rys. 5.4.4b**. Przejście Iso – N oraz N – Iso

obserwowano dla pochodnych z $m = 1 - 12$. Dla pochodnej **8OABOOC12** niższa wartość ΔS dla procesu N – Iso w porównaniu do przejścia Iso – N wiąże się z częściowym nakładaniem się anomalii związanej z przemianą SmC – N w trakcie ogrzewania. Wartości ΔS dla przejść fazowych pomiędzy fazą Iso i N, zarówno dla ochładzania i ogrzewania, zawierają się w przedziale 2,5 – 8,5 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Dla pochodnych z łańcuchem terminalnym m dla $m = 13 - 15$, wzięto pod uwagę sumaryczną wartość $\Delta S - \Delta S_{Iso-N-SmC}$ dla ochładzania oraz $\Delta S_{SmC-N-Iso}$ dla ogrzewania. Wartości ΔS zawierały się w przedziale 25 – 28 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Dalsze wydłużanie łańcucha alkilowego (dla $m = 16 - 19$) spowodowało zanik występowania fazy N. Z tego powodu wartości ΔS odnoszą się do przemiany Iso – SmC oraz SmC – Iso. Wartości ΔS dla tych pochodnych mieszczą się w zakresie 29 – 35 [J mol⁻¹ K⁻¹].

Poniższa część zestawia wyniki otrzymane metodami TOA i DSC dla poszczególnych homologów z szeregu **8OABOOC m** . Występujące fazy opisano na wykresach z zaznaczeniem czy dotyczą cyklu ochładzania (kolor niebieski) czy ogrzewania (kolor czerwony). W TOA przemiany fazowe obserwowane w trakcie ochładzania, ogrzewania, bądź wspólne dla obu cykli pomiarowych zostały oznaczone odpowiednio liniami przerywanymi koloru – niebieskiego, czerwonego oraz czarnego.

Nazwy systematyczne badanych pochodnych poprzedzono nazwą tradycyjną w nawiasach (jeśli występuje).

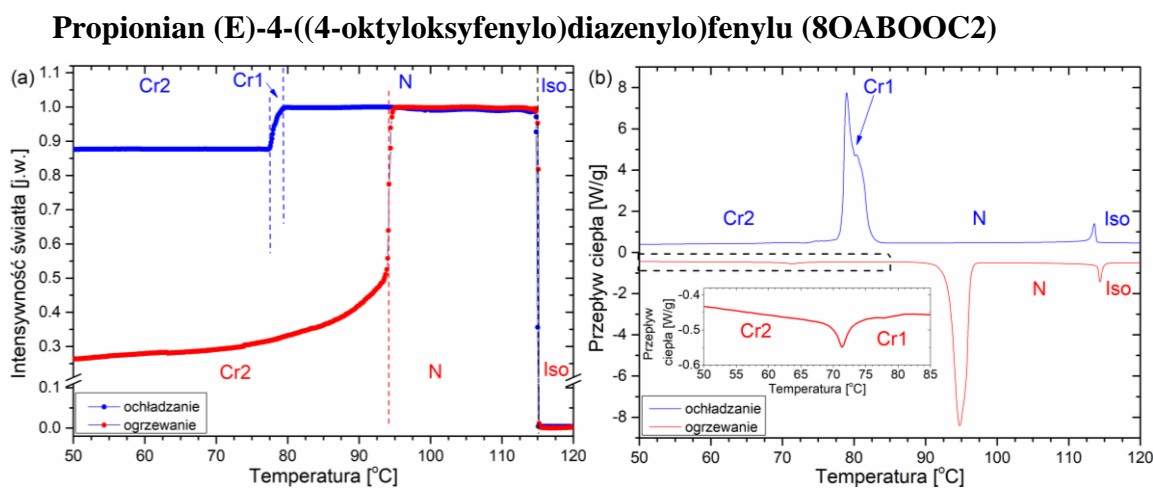
(Octan) Etanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (8OABOOC1)



Rys. 5.4.5. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC1** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.5a)** dla ochładzania – Iso (107,0°C) N (83,2°C) Cr1 (82,1°C) Cr2 (37,3°C) Cr3, dla ogrzewania – Cr3 (96,4°C) N (107,0°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.5b)** dla ochładzania – Iso (105,9°C) N (82,3°C) Cr1 (81,4°C) Cr2 (51,8°C) Cr3, dla ogrzewania – Cr3 (56,6°C) Cr2/Cr1 (96,9°C) N (106,5°C) Iso. W trakcie ochładzania

zanotowano dla obu metod identyczną sekwencję fazową. Poza fazą nematiczną obserwowano bogaty polimorfizm fazy krystalicznej – Cr1 (metastabilna), Cr2 oraz Cr3. Metastabilną fazę Cr1 obserwowano dla obu metod jako część złożonej przemiany N – Cr1 – Cr2. W metodzie TOA zanotowano ją jako zmianę nachylenia krzywej intensywności światła przechodzącego przez próbkę w trakcie krzepnięcia. Na termogramie DSC zaś obserwowano złożoną anomalię o widocznych dwóch maksimach. Temperatura przejścia Cr2 – Cr3 dla metody TOA i DSC wynosiły odpowiednio 37,3°C i 51,8°C. Temperaturowe przejścia dla pozostałych przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności. W cyklu ogrzewania jedynie na termogramie DSC zaobserwowano anomalię związaną z przemianą Cr3 – Cr2/Cr1 w temperaturze 56,6°C. Dla procesu topnienia oraz N – Iso temperatury dla obu metod są zgodne.

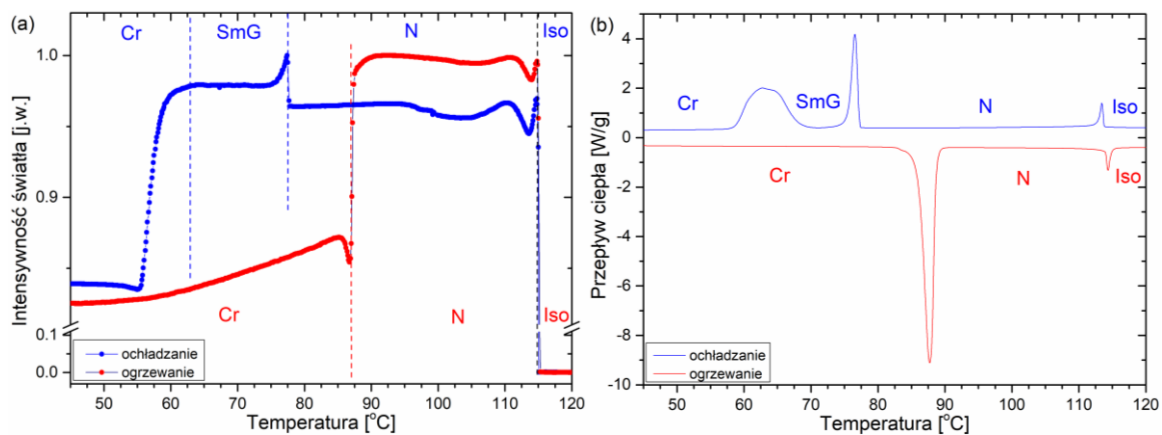


Rys. 5.4.6. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC2** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.6a)** dla ochładzania – Iso (115,1°C) N (79,2°C) Cr1 (78,3°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (93,9°C) N (115,1°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.6b)** dla ochładzania – Iso (113,6°C) N (80,5°C) Cr1 (79,3°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (71,3°C) Cr1 (94,4°C) N (114,3°C) Iso. Podobnie jak w przypadku pochodnej **8OABOOC1** obserwowano dla obu metod identyczne sekwencje fazowe w trakcie ochładzania. Temperaturowe przemian fazowych pozostają w dobrej zgodności pomiędzy metodami. Zanotowano występowanie dwóch faz krystalicznych – Cr1 (metastabilna) oraz Cr2. Termogram DSC ujawnił złożoną anomalię o dwóch maksimach dla przemiany N – Cr1 – Cr2. Analogicznie do pochodnej **8OABOOC1** na wykresie TOA obserwowano zmianę nachylenia krzywej intensywności światła przechodzącego przez próbkę w temperaturze 78,3°C. W trakcie ogrzewania jedynie na termogramie DSC obserwowano anomalię przejścia Cr2 – Cr1 w temperaturze 71,3°C

(zob. rysunek dodany na **Rys. 5.4.6b**). Pozostałe temperatury przemian fazowych pozostają w zgodności między obiema metodami.

(Maślan) Butanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (8OABOOC3)



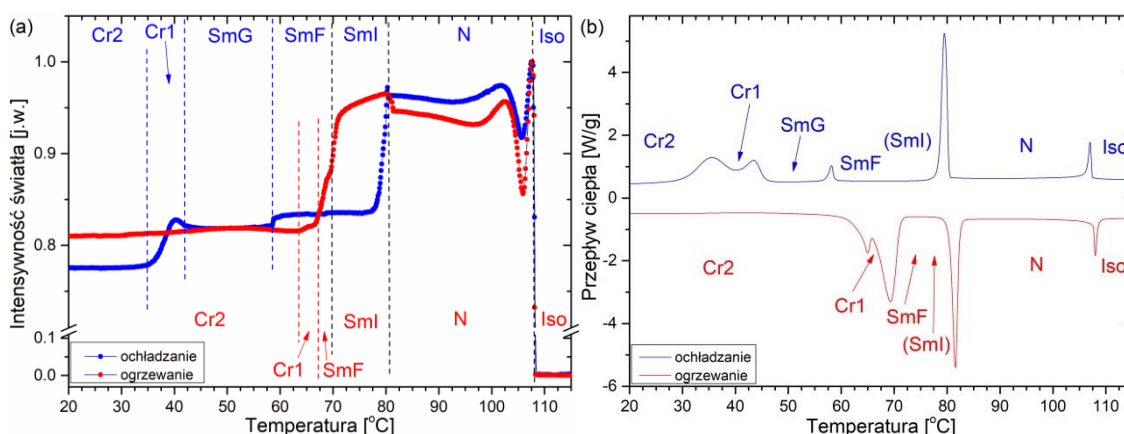
Rys. 5.4.7. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC3** dla tempa $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.7a)** dla ochładzania – Iso ($115,0^{\circ}\text{C}$) N ($77,8^{\circ}\text{C}$) SmG ($63,1^{\circ}\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($86,9^{\circ}\text{C}$) N ($115,0^{\circ}\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.4.7b)** dla ochładzania – Iso ($113,5^{\circ}\text{C}$) N ($76,7^{\circ}\text{C}$) SmG ($62,8^{\circ}\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($87,4^{\circ}\text{C}$) N ($114,3^{\circ}\text{C}$) Iso. Dla obu metod sekwencja przejść fazowych zarówno dla ogrzewania jak i ochładzania jest tożsama. Temperatury przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności dla metody TOA i DSC. Kształt anomalii procesu krzepnięcia na termogramie DSC, jak i kształt krzywej intensywności światła przechodzącego przez próbkę może sugerować występowanie metastabilnej fazy krystalicznej (nakładające się anomalie – w przypadku pomiarów DSC – składają się na bardzo szeroką anomalię – około 10°C , bez wyraźnie zarysowanego maksimum). Dodatkowo dla cyklu ogrzewania anomalia procesu topnienia wykazuje wyraźną asymetrię, która manifestuje się na wykresie TOA jako spadek intensywności światła przechodzącego przez próbkę przed gwałtownym wzrostem odpowiadającym topnieniu. Takie zachowanie może sugerować występowanie metastabilnej fazy krystalicznej (wąskiej – istniejącej na przestrzeni kilku stopni C) również w trakcie ogrzewania.

(Walerian) Pentanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (8OABOOC4)

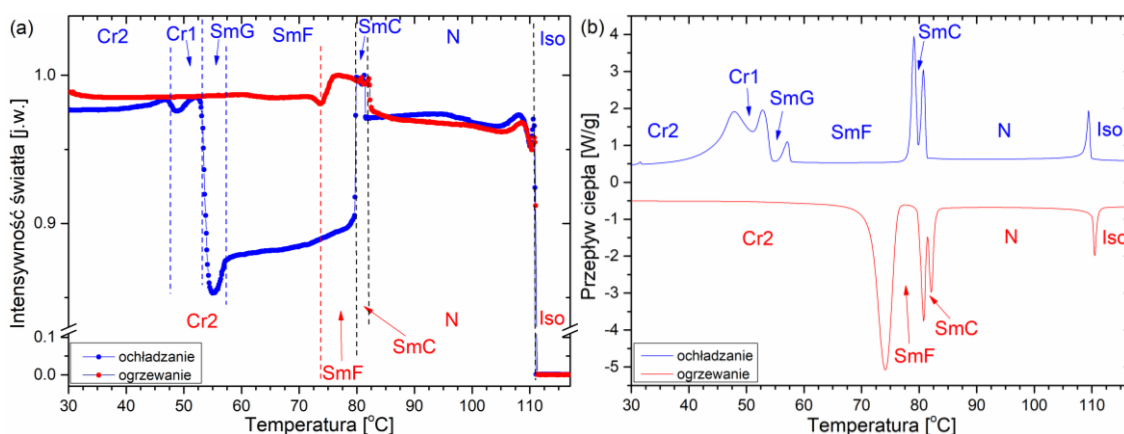
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.8a)** dla ochładzania – Iso ($108,1^{\circ}\text{C}$) N ($80,3^{\circ}\text{C}$) SmI ($69,7^{\circ}\text{C}$) SmF ($58,6^{\circ}\text{C}$) SmG ($42,0^{\circ}\text{C}$) Cr1 ($34,8^{\circ}\text{C}$) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 ($63,5^{\circ}\text{C}$) Cr1 ($67,0^{\circ}\text{C}$) SmF ($69,7^{\circ}\text{C}$) SmI ($80,3^{\circ}\text{C}$) N ($108,1^{\circ}\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.4.8b)** dla ochładzania – Iso ($107,1^{\circ}\text{C}$) N ($79,6^{\circ}\text{C}$) SmI (-) SmF ($58,2^{\circ}\text{C}$) SmG ($43,5^{\circ}\text{C}$) Cr1 ($35,6^{\circ}\text{C}$) Cr2, dla

ogrzewania – Cr2 (64,9°C) Cr1 (69,2°C) SmF (-) SmI (81,4°C) N (107,9°C) Iso. Na termogramie DSC nie było możliwe obserwowanie przemiany SmI – SmF w trakcie ochładzania, jak i SmF – SmI w cyklu ogrzewania, które jest przejściem fazowym drugiego rodzaju. Były one jednakże obserwowane za pomocą metody TOA. Pozostałe przejścia fazowe i ich kolejność w obu metodach jest tożsama. Również temperatury odnotowanych przemian dla metody TOA i DSC pozostają w dobrej zgodności. Podobnie jak dla pochodnych z krótszym łańcuchem *m* zaobserwowano występowanie metastabilnej fazy Cr1, zarówno dla ogrzewania jak i ochładzania.



Rys. 5.4.8. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC4** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Kapronian) Heksanian (E)-4-((4-oktyloksyfenyl)diazenyl)fenylu (8OABOOC5)

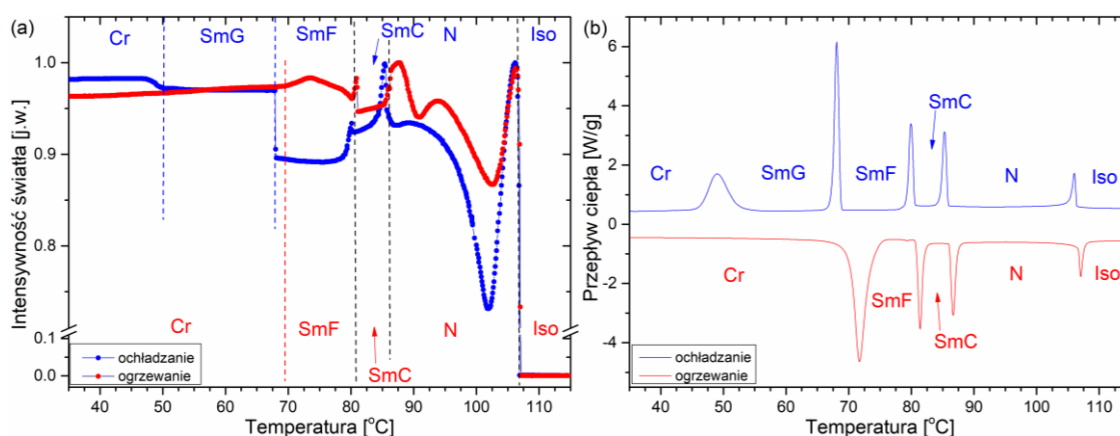


Rys. 5.4.9. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC5** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.9a)** dla ochładzania – Iso (111,0°C) N (82,2°C) SmC (79,8°C) SmF (57,4°C) SmG (53,1°C) Cr1 (47,6°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (73,7°C) SmF (79,8°C) SmC (82,2°C) N (111,0°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.9b)** dla ochładzania – Iso (109,5°C) N (80,9°C) SmC (79,2°C) SmF (57,1°C) SmG (52,9°C) Cr1 (47,8°C) Cr2, dla

ogrzewania – Cr2 (73,9°C) SmF (80,6°C) SmC (82,0°C) N (110,4°C) Iso. Sekwencja fazowa w cyklu ochładzania i ogrzewania dla obu metod jest identyczna. Temperatuzy przemian fazowych w metodzie TOA i DSC pozostają w zgodności zarówno dla ochładzania jak i ogrzewania. Pochodna **8OABOOC5** wykazuje także obecność metastabilnej fazy Cr1 w trakcie ochładzania. Na termogramie DSC jest widoczna złożona anomalia sekwencji przemian fazowych SmG – Cr1 – Cr2. Wykres TOA uwidoczniał przemianę fazową Cr1 – Cr2 jako lokalny spadek wartości krzywej intensywności światła do poziomu 0,975 [j.w.] w temperaturze 47,6°C. W trakcie ogrzewania asymetria kształtu anomalii odpowiadającej topnieniu sugerować może występowanie procesu przedtopnieniowego lub przemiany Cr2 – Cr1. Na krzywej intensywności światła w funkcji rosnącej temperatury widoczny jest początkowy spadek z wartości plateau 0,986 [j.w.] do poziomu 0,980 [j.w.]. Następnie zaobserwowano wzrost do poziomu 1 [j.w.] w trakcie topnienia.

(Enantian) Heptanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (8OABOOC6)

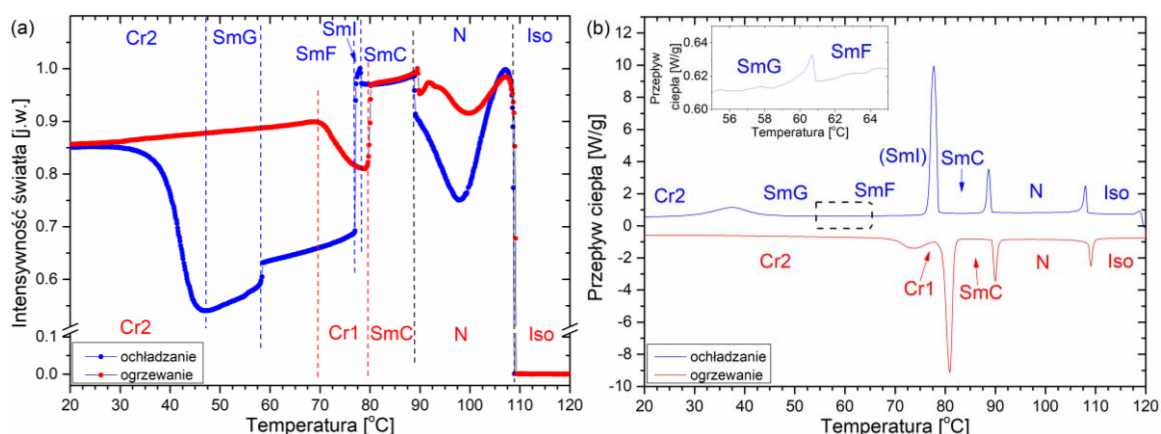


Rys. 5.4.10. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC6** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.10a)** dla ochładzania – Iso (106,7°C) N (85,5°C) SmC (80,1°C) SmF (68,0°C) SmG (49,8°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (69,6°C) SmF (80,1°C) SmC (85,5°C) N (106,7°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.10b)** dla ochładzania – Iso (106,1°C) N (85,4°C) SmC (80,0°C) SmF (68,3°C) SmG (49,1°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (71,6°C) SmF (81,3°C) SmC (86,6°C) N (107,0°C) Iso. Sekwencje fazowe obserwowane za pomocą metod TOA i DSC w trakcie ochładzania i ogrzewania dla tej pochodnej są identyczne. Temperatuzy przemian fazowych również pozostają w dobrej zgodności. Jedynie odnotowana temperatura topnienia różniła się o 2°C pomiędzy omawianymi metodami.

Oktanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (8OABOOC7)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.11a)** dla ochładzania – Iso (108,8°C) N (88,9°C) SmC (78,3°C) SmI (77,1°C) SmF (58,5°C) SmG (46,8°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (69,6°C) Cr1 (79,6°C) SmC (88,9°C) N (108,8°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.11b)** dla ochładzania – Iso (108,1°C) N (88,8°C) SmC (78,1°C) SmI (-) SmF (60,7°C) SmG (37,5°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (73,5°C) Cr1 (80,6°C) SmC (89,8°C) N (109,0°C) Iso. Podobnie jak w przypadku pochodnej **8OABOOC4** przemiana SmI – SmF była obserwowana jedynie za pomocą metody TOA. Pozostałe przemiany fazowe i ich sekwencje dla obu metod były tożsame, zarówno w czasie ogrzewania jak i ochładzania próbki. Obserwowana temperatura przejścia SmF – SmG w trakcie ochładzania dla metody TOA i DSC wynosi odpowiednio 58,5°C i 60,7°C. Dla krzepnięcia zaś temperatury zanotowano na poziomie 46,8°C i 37,5°C, odpowiednio dla metody TOA i DSC. Różnicę zaobserwowano także dla temperatury przemiany Cr2 – Cr1, gdzie w pomiarze TOA wyniosła ona 69,6°C, zaś na termogramie DSC przejście to uwidoczniło się w temperaturze 73,5°C. Pozostałe temperatury przemian fazowych są zgodne dla obu metod.

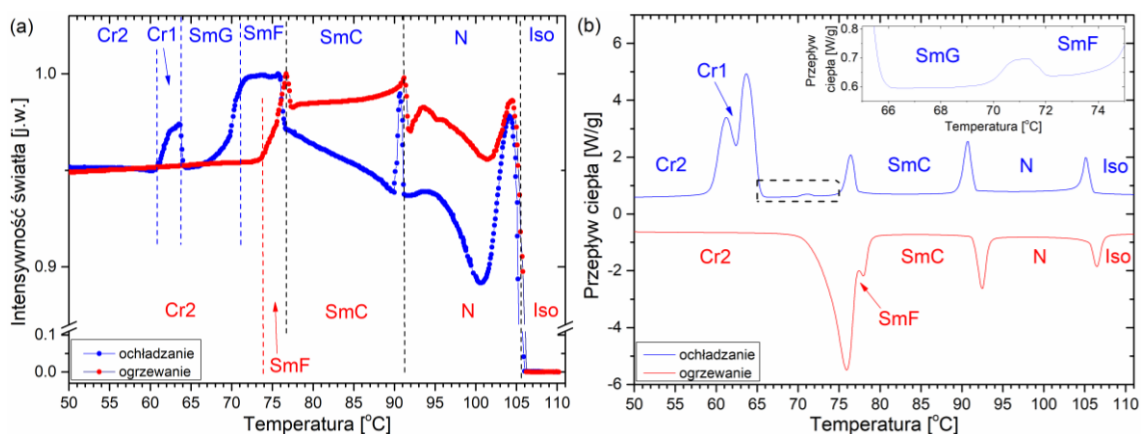


Rys. 5.4.11. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC7** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Pelargonian) Nonanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (8OABOOC8)

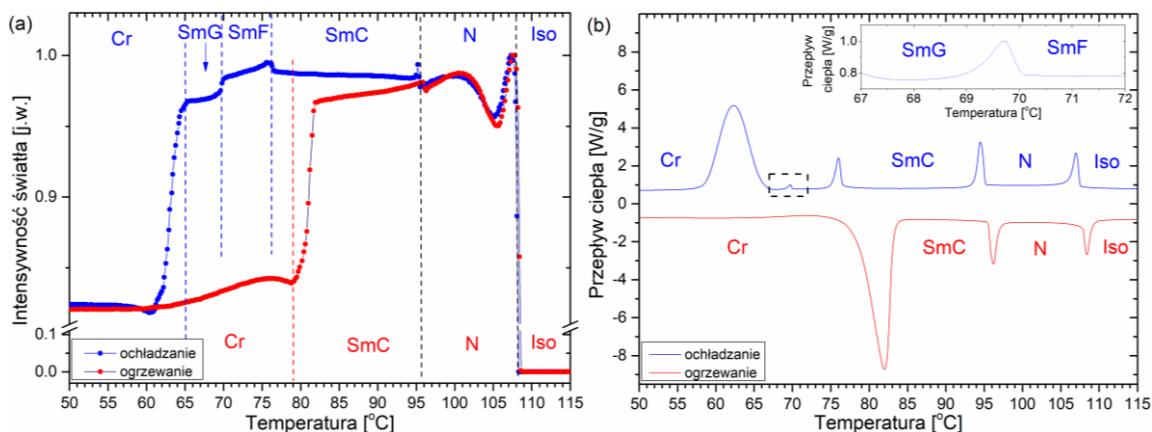
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.12a)** dla ochładzania – Iso (105,7°C) N (91,2°C) SmC (76,7°C) SmF (71,1°C) SmG (64,0°C) Cr1 (60,8°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (73,6°C) SmF (76,7°C) SmC (91,2°C) N (105,7°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.12b)** dla ochładzania – Iso (105,2°C) N (90,8°C) SmC (76,5°C) SmF (71,1°C) SmG (63,9°C) Cr1 (61,2°C) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 (75,7°C) SmF (77,9°C) SmC (92,4°C) N (106,4°C) Iso. Sekwencja i odnotowane temperatury przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności dla obu metod, zarówno dla ochładzania jak i ogrzewania związku **8OABOOC8**. Obie metody ujawniły

obecność metastabilnej fazy Cr1 w trakcie ochładzania. Na termogramie DSC dla cyklu ogrzewania złożona anomalia związana z przemianami Cr2 – SmF – SmC wykazuje asymetryczność, co sugeruje występowanie procesów przedtopieniowych lub metastabilnej fazy Cr1.



Rys. 5.4.12. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC8** dla tempa $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

(Kaprynian) Dekanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (8OABOOC9)

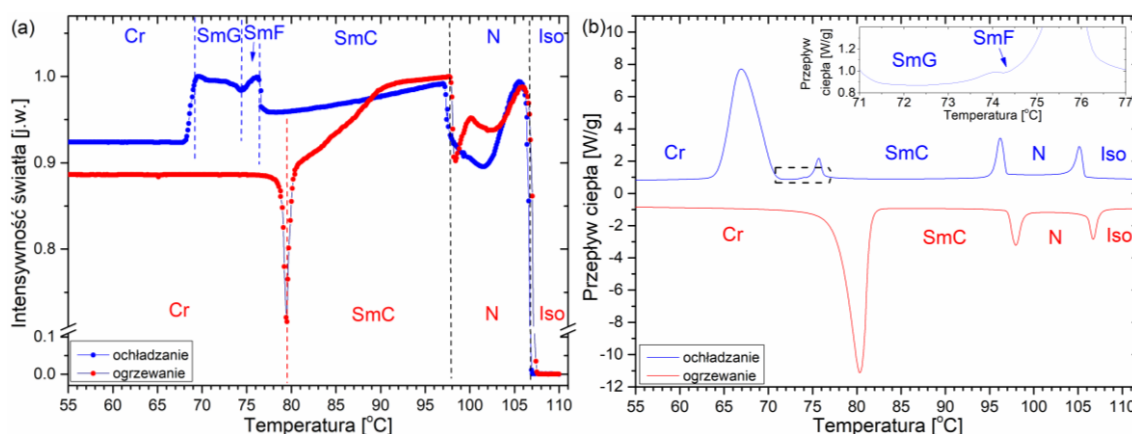


Rys. 5.4.13. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC9** dla tempa $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.13a)** dla ochładzania – Iso ($108,2^{\circ}\text{C}$) N ($95,4^{\circ}\text{C}$) SmC ($76,3^{\circ}\text{C}$) SmF ($69,8^{\circ}\text{C}$) SmG ($65,1^{\circ}\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($78,9^{\circ}\text{C}$) SmC ($95,4^{\circ}\text{C}$) N ($108,2^{\circ}\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.4.13b)** dla ochładzania – Iso ($107,1^{\circ}\text{C}$) N ($94,6^{\circ}\text{C}$) SmC ($76,1^{\circ}\text{C}$) SmF ($69,8^{\circ}\text{C}$) SmG ($62,5^{\circ}\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($81,7^{\circ}\text{C}$) SmC ($96,1^{\circ}\text{C}$) N ($108,3^{\circ}\text{C}$) Iso. Obserwowano, dla ochładzania i ogrzewania próbki, tożsame sekwencje fazowe dla obu wykorzystanych metod. Odnotowana temperatura krzepnięcia wyniosła $65,1^{\circ}\text{C}$ i $62,5^{\circ}\text{C}$ odpowiednio dla metody TOA i DSC. Stosunkowo szeroka i asymetryczna anomalia na termogramie DSC, a także krzywa intensywności światła przechodzącego przez

próbkę o zmiennym nachyleniu, która odpowiada procesowi krystalizacji, może sugerować występowanie metastabilnej fazy krystalicznej. Podobne zachowanie wykazują wyniki uzyskane w trakcie ogrzewania dla procesu topnienia próbki. Tu także złożony kształt krzywej TOA i asymetria kształtu anomalii na termogramie DSC może wynikać z obecności metastabilnej fazy krystalicznej. Topnienie było obserwowane w temperaturze 78,9°C oraz 81,7°C, odpowiednio dla metody TOA i DSC. Pozostałe temperatury przejść fazowych dla obu typów pomiarów są zgodne.

Undekanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (8OABOOC10)

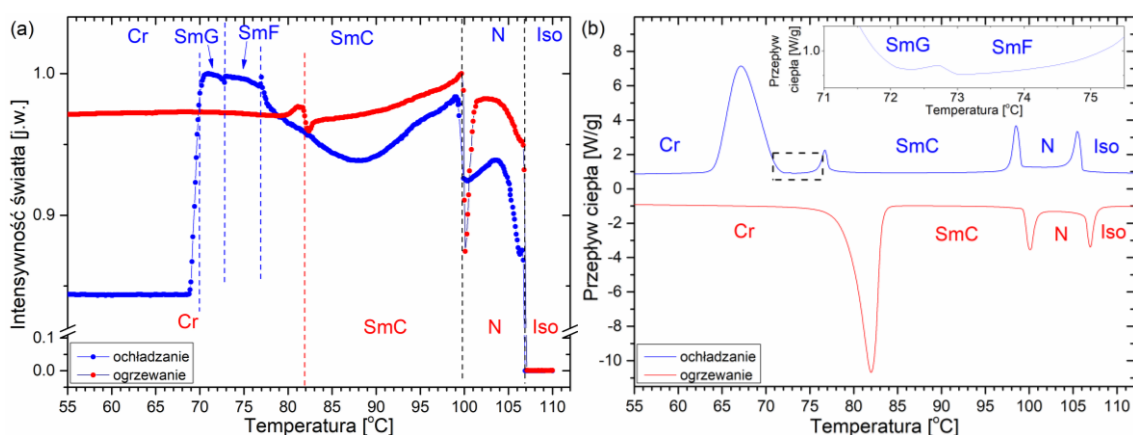


Rys. 5.4.14. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC10** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.14a)** dla ochładzania – Iso (106,8°C) N (97,7°C) SmC (76,6°C) SmF (74,5°C) SmG (69,3°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (79,5°C) SmC (97,7°C) N (106,8°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.14b)** dla ochładzania – Iso (105,3°C) N (96,3°C) SmC (75,8°C) SmF (74,1°C) SmG (67,2°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (80,0°C) SmC (97,8°C) N (106,6°C) Iso. Sekwencja ujawniona metodami TOA i DSC jest tożsama, zarówno dla ochładzania jak i ogrzewania próbki. Temperatury odnotowane dla procesu krystalizacji dla metody TOA i DSC wyniosły odpowiednio 69,3°C i 67,2°C. Pozostałe temperatury przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności. Podobnie jak dla pochodnej **8OABOOC9** charakter procesu krystalizacji i topnienia obserwowanych metodami TOA i DSC sugeruje występowanie metastabilnej fazy krystalicznej. Na termogramie DSC (**Rys. 5.4.14b**) dla ochładzania możliwa jest jedynie sumaryczna analiza zmian entalpii (ΔH) oraz entropii (ΔS) dla przemian SmC – SmF – SmG.

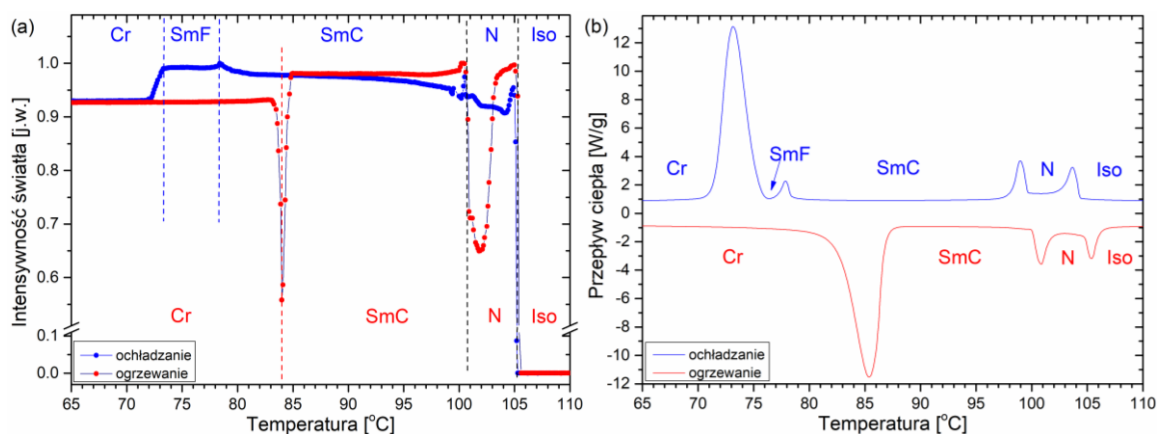
**(Laurynian) Dodekanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(8OABOOC11)**

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.15a)** dla ochładzania – Iso (106,8°C) N (99,9°C) SmC (77,0°C) SmF (72,8°C) SmG (70,2°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (81,7°C) SmC (99,9°C) N (106,8°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.15b)** dla ochładzania – Iso (105,6°C) N (98,6°C) SmC (76,8°C) SmF (72,7°C) SmG (67,3°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (81,6°C) SmC (100,0°C) N (106,9°C) Iso. Ogrzewanie oraz ochładzanie pochodnej **8OABOOC11** ujawniły identyczne sekwencje fazowe dla obu metod. Krystalizację w metodzie TOA zanotowano w temperaturze 70,2°C. Z kolei termogram DSC ujawnił to przejście w temperaturze 67,3°C. Temperatury pozostałych obserwowanych przemian fazowych są zgodne dla obu wykorzystanych metod.



Rys. 5.4.15. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC11** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tridekanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (8OABOOC12)

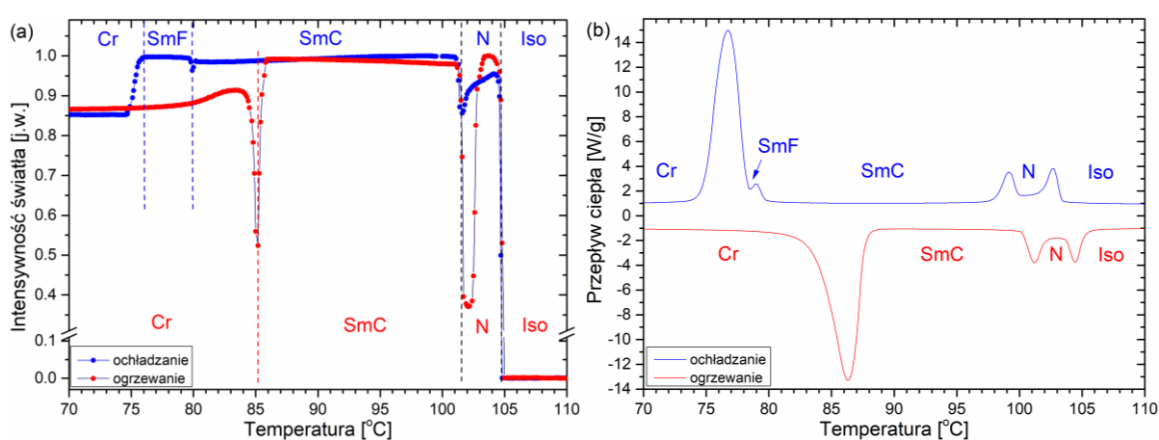


Rys. 5.4.16. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC12** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.16a)** dla ochładzania – Iso (105,1°C) N (100,6°C) SmC (78,6°C) SmF (73,3°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (84,0°C) SmC (100,6°C) N (105,1°C)

Iso; **DSC (Rys. 5.4.16b)** dla ochładzania – Iso (103,8°C) N (99,1°C) SmC (77,9°C) SmF (73,6°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (85,0°C) SmC (100,7°C) N (105,3°C) Iso. Obserwowane dla obu metod sekwencje fazowe w trakcie ogrzewania i ochładzania pochodnej 8OABOOC12 są tożsame. Także odnotowane temperatury przejść fazowych dla metod TOA i DSC pozostają w dobrej zgodności. Asymetria anomalii związanej z procesem topnienia obserwowana na termogramie DSC (**Rys. 5.4.16b**) sugeruje występowanie procesu przedtopnieniowego, bądź metastabilnej fazy krystalicznej.

**(Mirystynian) Tetradekarian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(8OABOOC13)**

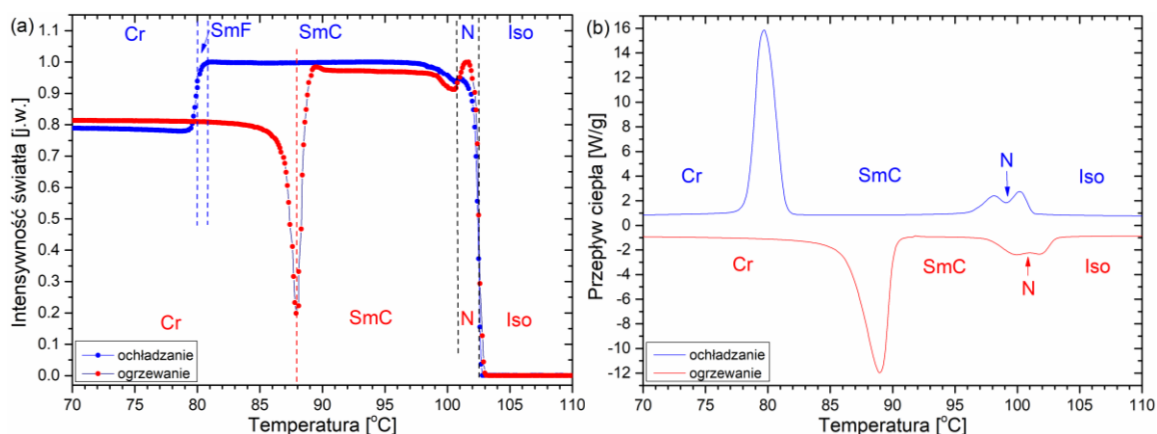


Rys. 5.4.17. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC13** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.17a)** dla ochładzania – Iso (104,6°C) N (101,4°C) SmC (79,9°C) SmF (75,9°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (85,2°C) SmC (101,4°C) N (104,6°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.17b)** dla ochładzania – Iso (102,8°C) N (99,2°C) SmC (79,0°C) SmF (77,3°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (85,9°C) SmC (101,1°C) N (104,4°C) Iso. Sekwencja fazowa obserwowana obiema metodami jest tożsama, zarówno dla ochładzania i ogrzewania. W trakcie ogrzewania temperatury przemian fazowych pozostają w dobrej zgodności. Dla cyklu ochładzania w metodzie TOA przejścia fazowe odnotowano w temperaturach o 0,9°C – 2,2°C wyższych w porównaniu do pomiarów DSC. Analizy zmiany entalpii oraz entropii zawierają sumaryczny wkład od sekwencji przemian fazowych Iso – N – SmC (dla ochładzania) i SmC – N – Iso (dla ogrzewania), gdyż nie ma możliwości rozdzielenia wkładu od poszczególnych przemian fazowych. Analogicznie przeprowadzono analizę dla sekwencji przejść SmC – SmF – Cr w trakcie ochładzania.

Pentadekanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (8OABOOC14)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.18a)** dla ochładzania – Iso (102,3°C) N (100,8°C) SmC (80,8°C) SmF (80,0°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (87,9°C) SmC (100,8°C) N (102,3°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.18b)** dla ochładzania – Iso (100,3°C) N (98,2°C) SmC (80,2°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (88,6°C) SmC (99,9°C) N (101,7°C) Iso. W trakcie ochładzania na termogramie DSC obserwowano mezofazę nematyczną oraz SmC. Dodatkowo metoda TOA pozwoliła na obserwację fazy SmF. Sekwencja fazowa dla cyklu ogrzewania pochodnej **8OABOOC14** w obu metodach jest tożsama. Przemiany fazowe w trakcie ochładzania dla metody TOA zanotowano w temperaturach o 2°C, 2,6°C i 0,2°C wyższych, odpowiednio dla przemiany Iso – N, N – SmC oraz krystalizacji. W cyklu ogrzewania temperatury przemian fazowych pozostają w dobrej zgodności. Analogicznie jak w przypadku pochodnej **8OABOOC13** niemożliwa jest odrębna analiza wartości ΔH i ΔS dla przemian pomiędzy fazami Iso, N oraz SmC – zarówno dla ogrzewania jak i ochładzania próbki.

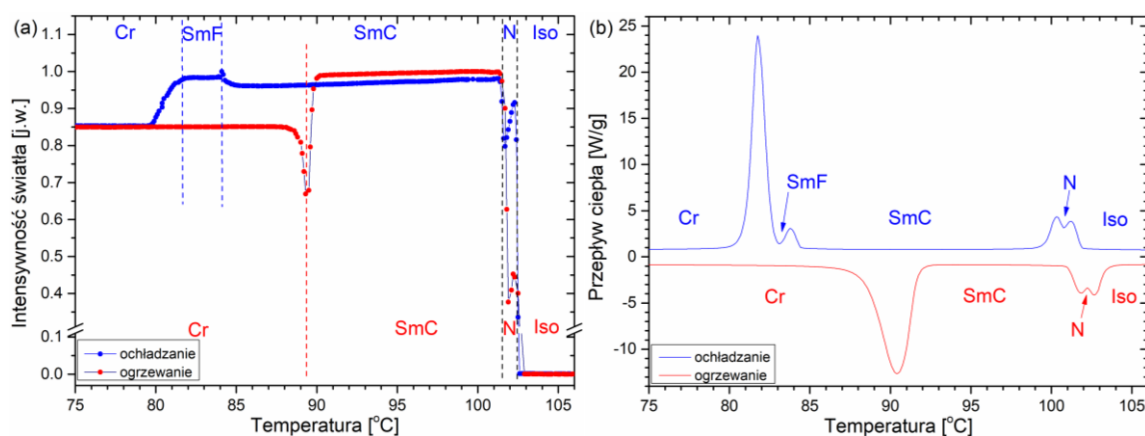


Rys. 5.4.18. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC14** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Palmitynian) Heksadekanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (8OABOOC15)

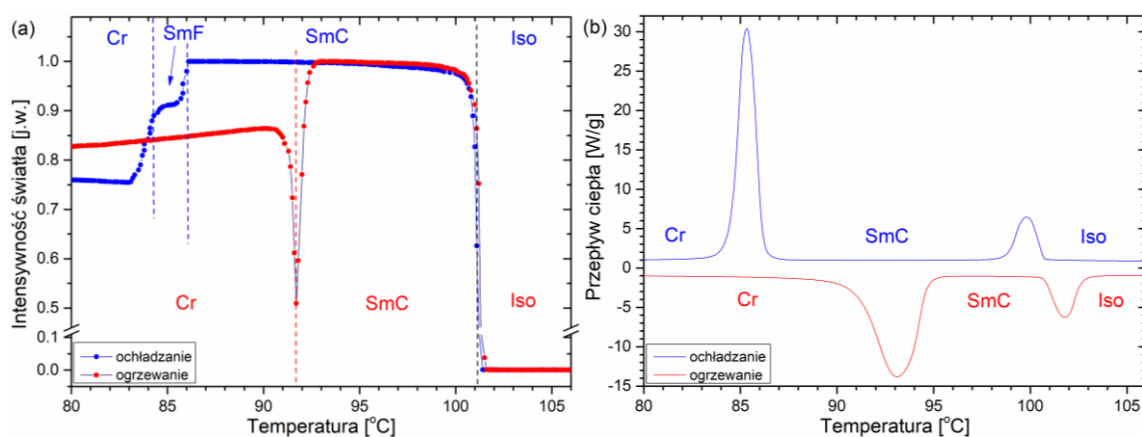
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.19a)** dla ochładzania – Iso (102,6°C) N (101,5°C) SmC (84,2°C) SmF (81,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (89,3°C) SmC (101,5°C) N (102,6°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.19b)** dla ochładzania – Iso (101,4°C) N (100,5°C) SmC (83,9°C) SmF (82,6°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (90,0°C) SmC (101,7°C) N (102,5°C) Iso. Sekwencja fazowa obserwowana za pomocą metod TOA i DSC są względem siebie tożsame. Zanotowano również obecność montropowej fazy SmF. Temperatury przemian fazowych zarówno w cyklu ochładzania i ogrzewania pozostają w dobrej zgodności dla obu metod. Podobnie jak w przypadku pochodnej **8OABOOC14** możliwa jest jedynie sumaryczna

analiza wartości ΔH i ΔS dla sekwencji Iso – N – SmC (dla ochładzania) oraz SmC – N – Iso (dla ogrzewania).



Rys. 5.4.19. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC15** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Margarynian) Heptadekarian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (8OABOOC16)

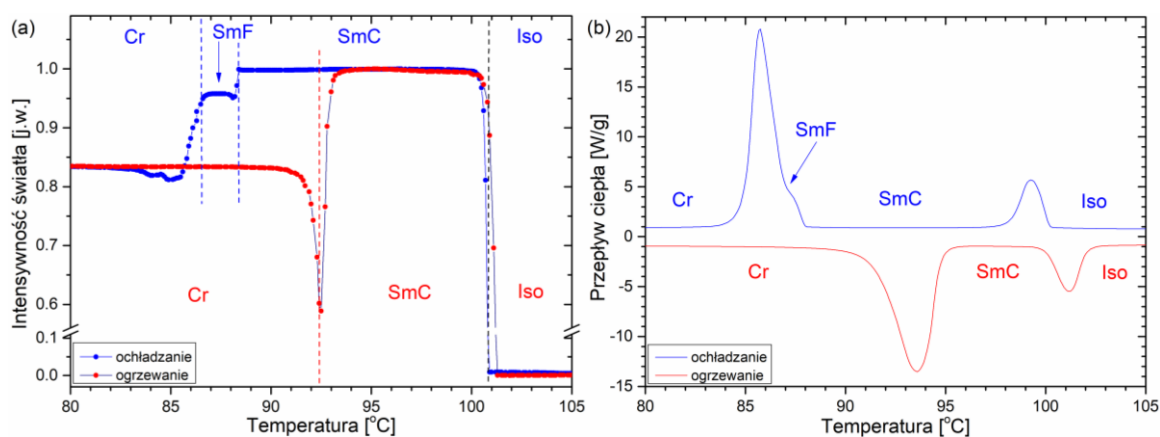


Rys. 5.4.20. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC16** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.20a)** dla ochładzania – Iso ($100,8^\circ\text{C}$) SmC ($86,1^\circ\text{C}$) SmF ($84,3^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($91,7^\circ\text{C}$) SmC ($100,8^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.4.20b)** dla ochładzania – Iso ($100,1^\circ\text{C}$) SmC ($85,3^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($92,6^\circ\text{C}$) SmC ($101,5^\circ\text{C}$) Iso. Faza SmF, podobnie jak w przypadku pochodnej **8OABOOC14**, była obserwowana jedynie w czasie pomiaru TOA dla cyklu ochładzania. Ogrzewanie próbki ujawniło obecność mezofazy SmC w obu typach pomiarów. Odczytane temperatury przemian fazowych dla obu metod zarówno w czasie ochładzania i ogrzewania pozostają w dobrej zgodności.

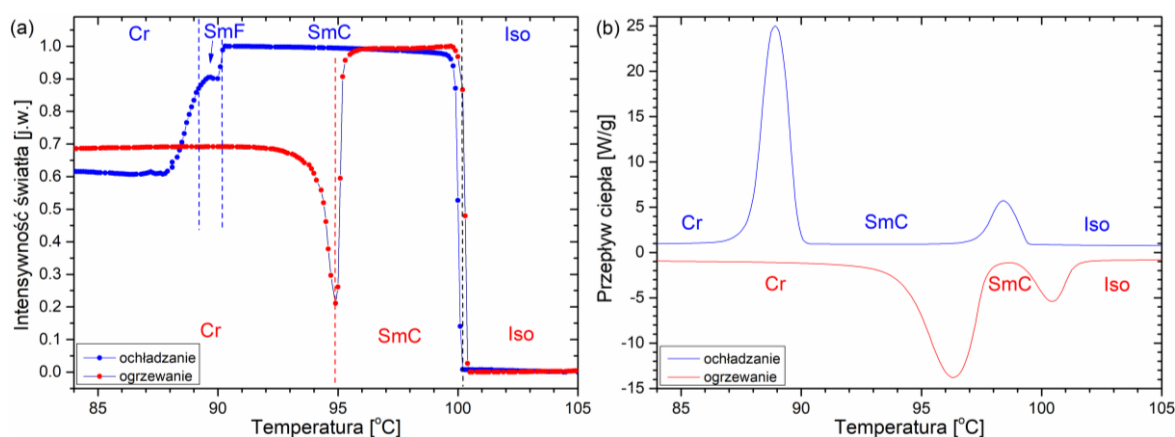
**(Stearynian) Oktadekanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(8OABOOC17)**

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.21a)** dla ochładzania – Iso (100,6°C) SmC (88,4°C) SmF (86,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (92,5°C) SmC (100,6°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.21b)** dla ochładzania – Iso (99,5°C) SmC (-°C) SmF (86,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (93,1°C) SmC (101,0°C) Iso. Sekwencje fazowe są tożsame dla obu metod. Temperatury przejść fazowych w czasie ochładzania i ogrzewania pozostają w dobrej zgodności dla obu metod. Jednakże, nie jest możliwe wyznaczenie na podstawie termogramu DSC temperatury przejścia SmC – SmF ze względu na nakładanie się z anomalią odpowiadającą procesowi krystalizacji. Analizę wartości ΔH i ΔS przeprowadzono sumarycznie dla przemian SmC – SmF – Cr.



Rys. 5.4.21. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC17** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Nonadekanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (8OABOOC18)



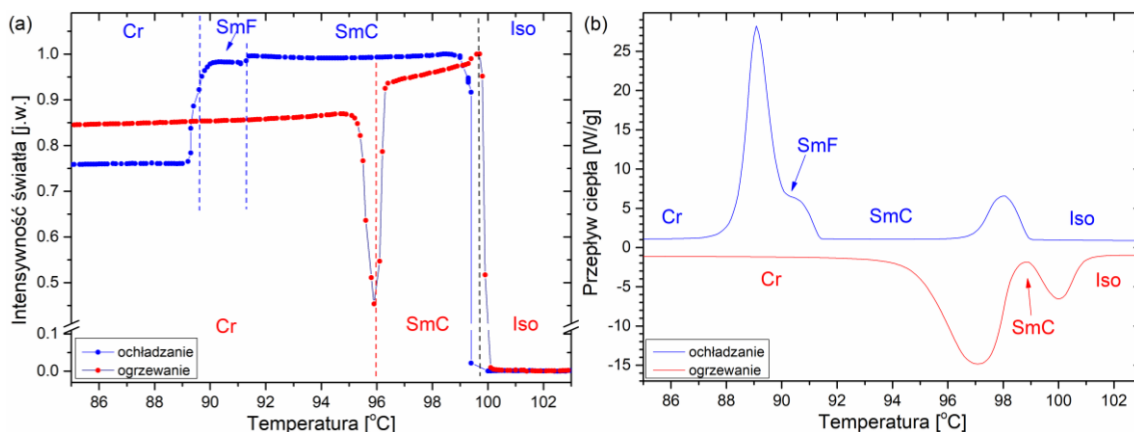
Rys. 5.4.22. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC18** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.22a)** dla ochładzania – Iso (100,0°C) SmC (90,2°C) SmF (89,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (94,9°C) SmC (100,0°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.22b)** dla

ochładzania – Iso (98,6°C) SmC (89,8°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (95,8°C) SmC (100,2°C) Iso. Analogicznie do pochodnej **8OABOOC16** fazę SmF zanotowano jedynie w trakcie pomiaru TOA dla cyklu ochładzania. Sekwencja obserwowana w trakcie ogrzewania jest tożsama. Odpowiednie temperatury przemian fazowych dla obu metod pozostają w dobrej zgodności.

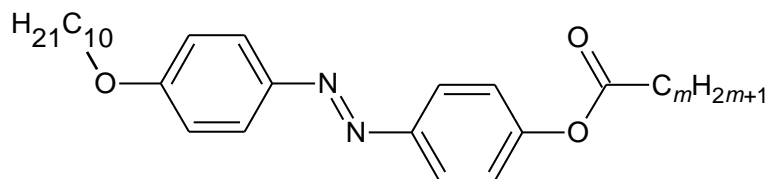
**(Arachidynian) Eikozanian (E)-4-((4-oktyloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(8OABOOC19)**

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.4.23a)** dla ochładzania – Iso (99,7°C) SmC (91,3°C) SmF (89,9°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (95,9°C) SmC (99,7°C) Iso; **DSC (Rys. 5.4.23b)** dla ochładzania – Iso (98,3°C) SmC (-°C) SmF (90,1°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (96,5°C) SmC (99,8°C) Iso. Obserwowana sekwencja faz w przypadku obu metod jest identyczna. Podobnie do związku **8OABOOC17** ze względu na nakładanie się anomalii opisujących przemiany SmC – SmF i SmF – Cr nie było możliwe wyznaczenie temperatury przejścia fazowego SmC – SmF z termogramu DSC. Z tego też powodu analizę wartości ΔH i ΔS przeprowadzono sumarycznie dla sekwencji przemian SmC – SmF – Cr. Temperatury przemian fazowych odnotowane na podstawie pomiaru TOA i DSC pozostają w dobrej zgodności.



Rys. 5.4.23. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **8OABOOC19** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

5.5. Alkaniany (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (10OABOOC m)

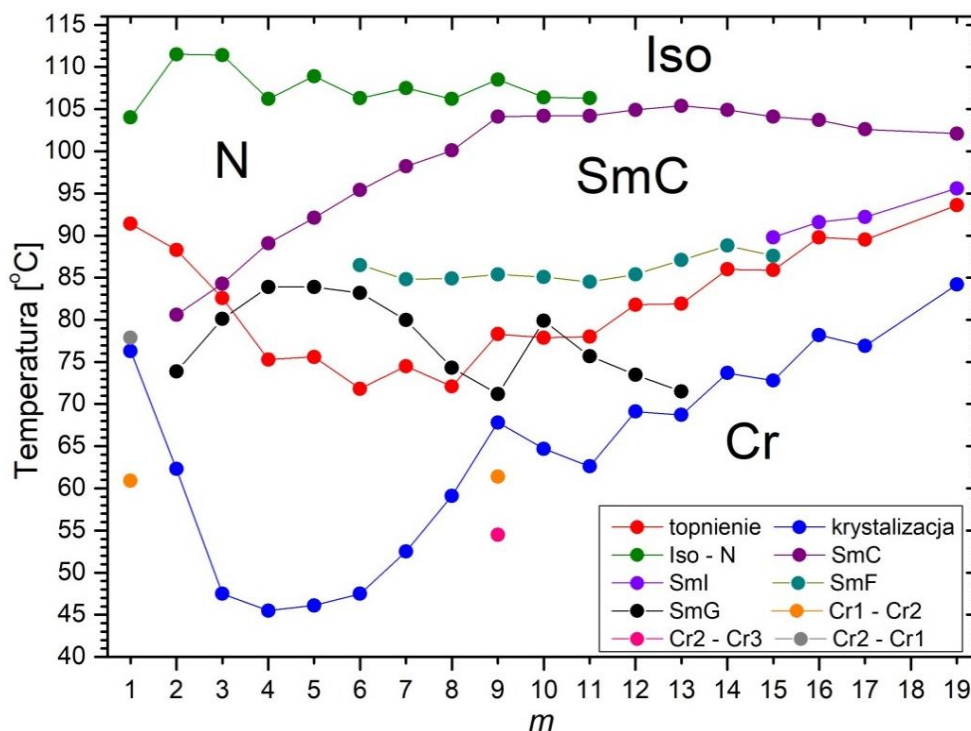


Rys. 5.5.1. Wzór strukturalny szeregu homologów 10OABOOC m .

Wszystkie związki należące do szeregu homologicznego alkanianów (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (10OABOOC m), którego wzór strukturalny jest przedstawiony na Rys. 5.5.1, wykazują właściwości ciekłokrystaliczne.

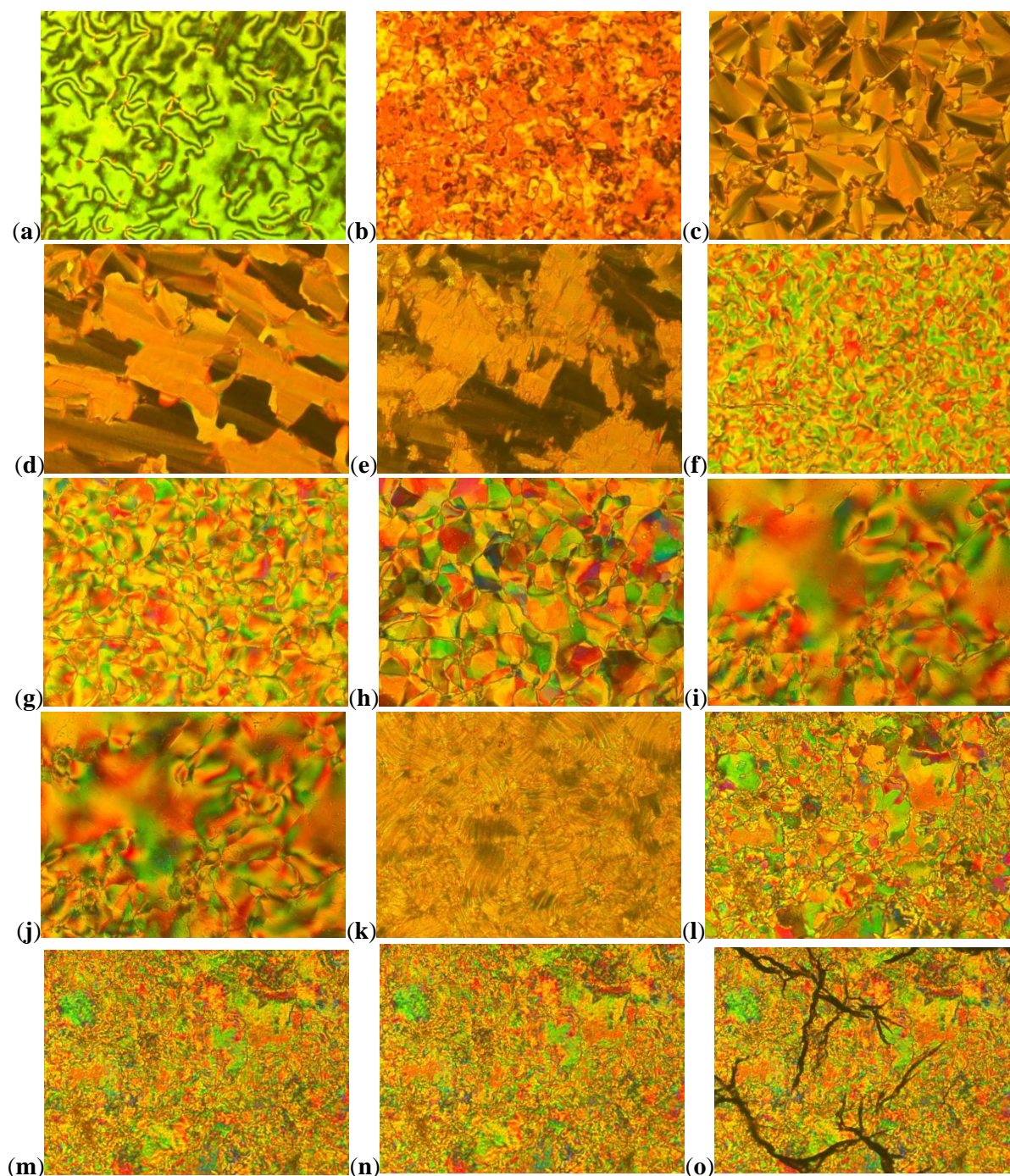
Sytuację fazową uzyskaną metodą TOA zestawiono na Rys. 5.5.2. W przypadku pochodnych $m = 1 - 11$ zanotowano obecność enancjotropowej fazy nematycznej. Pochodna octanowa ($m = 1$) posiada także dwie formy krystaliczne, przy czym faza Cr1 jest fazą metastabilną. Homologi z dłuższym łańcuchem alkilowym, dla $m = 2 - 19$, wykazują bogaty polimorfizm. Zaobserwowano przynajmniej jedną fazę smektyczną (SmC, SmF oraz SmI), bądź kryształopodobną fazę smektyczną G (SmG). W tym zakresie faza SmC jest obserwowana dla wszystkich pochodnych. Monotropowo w trakcie ochładzania faza SmC występuje jedynie dla pochodnej propionowej ($m = 2$). Wraz z pojawieniem się smektyka C ujawniono obecność fazy SmG. Obserwowano ją, aż do pochodnej mirystynianowej ($m = 13$). Jako faza monotropowa występowała dla homologów z $m = 9, 11, 12, 13$. W przypadku pochodnej kaprynianowej ($m = 9$), monotropowość może być spowodowana występowaniem polimorfizmu fazy krystalicznej (metastabilnych faz Cr1 oraz Cr2, a także fazy Cr3). Enancjotropową fazę SmF zaobserwowano dla pochodnych z $m = 6 - 15$. Przejście SmI – SmF zanotowano dla pochodnej palmitynianowej ($m = 15$). Jednakże nie jest ono obserwowane metodą DSC, gdyż jest to przemiana drugiego rodzaju. Dla homologów z dłuższym łańcuchem alkilowym dla $m = 16 - 19$, występuje enancjotropowa faza SmI.

Analizując zmiany temperatury przejścia Iso – N w funkcji długości łańcucha m (w zakresie $m = 4 - 10$) pozwoliła zaobserwować efekt „parzysty–nieparzysty”. W konsekwencji temperatury występowania tego przejścia fazowego w pochodnych dla m nieparzystych są wyższe w porównaniu do sąsiadujących homologów, gdzie m jest parzyste. Inną specyfikę mają temperatury tego przejścia dla krótszych długości łańcucha alkilowego, z $m = 1 - 3$. W tym zakresie temperatury przejścia Iso – N rosną. Analogiczne zjawiska są obecne w przypadku szeregów n OABOOC m z $n = 3, 5, 7$ oraz 8.



Rys. 5.5.2. Sytuacja fazowa związków $100ABOOC_m$ otrzymana metodą TOA.

Sytuację fazową obserwowano również jako obrazy tekstur, które zaprezentowano na Rys. 5.5.3 dla wybranych pochodnych z szeregu $100ABOOC_m$. Do uzyskania charakterystycznych tekstur wykorzystano mikroskop polaryzacyjny Leica. Podobnie jak w szeregach homologicznych o krótszym łańcuchu alkoksyłowym (n) mezofaza nematyczna ukazuje się w dwójakiej formie – „Schlieren” (Rys. 5.5.3a) oraz marmurkowej (Rys. 5.5.3b). Metoda ta umożliwiła także obserwacje mezofaz smektycznych C, I oraz F, a także kryształopodobnej fazy SmG. Faza SmC uwidoczniła się jako tekstura: wachlarzowa (Rys. 5.5.3c), domenowa (Rys. 5.5.3d) oraz typu „Schlieren” (Rys. 5.5.3f). Faza SmF była zaobserwowana jako mozaika w dwóch zbliżonych formach, zob. Rys. 5.5.3g i Rys. 5.5.3i. SmI (Rys. 5.5.3j) powstały w wyniku ochłodzenia smektyka F cechował się względem tej fazy dużym podobieństwem obserwowanej tekstury. Fazę SmG uchwycono jako mozaikę powstałą z ochłodzonej mezofazy SmC (Rys. 5.5.3e) lub SmF (Rys. 5.5.3h). Na uwagę zasługują obrazy tekstur krystalicznych dla dwóch pochodnych, a mianowicie dla $m = 8$ i 9 . Pierwsza, $100ABOOC_8$, uwidoczniła powstałą w wyniku krzepnięcia fazy SmG paramorficzną (pseudomorficzną) teksturę ciała krystalicznego (Rys. 5.5.3k). W pochodnej $100ABOOC_9$ zaś zaobserwowano metastabilną fazę Cr1 (Rys. 5.5.3l), która przeszła w trakcie ochładzania w fazę Cr2 (Rys. 5.5.3m), a następnie fazę Cr3 o tej samej teksturze (Rys. 5.5.3n). Dalsze schładzanie spowodowało powstanie spękań tekstury fazy Cr3 (Rys. 5.5.3o), co świadczy o wityfikacji fazy Cr3.



Rys. 5.5.3. Obrazy tekstury wybranych związków **10OABOOC m** otrzymanych metodą POM dla tempa zmian $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$: (a) tekstura typu „Schlieren” nematyka (100°C) dla **10OABOOC2**, (b) tekstura marmurkowa fazy nematycznej (100°C) dla **10OABOOC3**, (c) tekstura typu „*broken fan-shaped*” fazy SmC (95°C) dla **10OABOOC8**, (d) tekstura domenowa fazy SmC (90°C) dla **10OABOOC5**, (e) tekstura fazy SmG (65°C) dla **10OABOOC5**, (f) tekstura typu „Schlieren” fazy SmC (93°C) dla **10OABOOC6**, (g) tekstura fazy SmF (85°C) dla **10OABOOC6**, (h) tekstura fazy SmG (70°C) dla **10OABOOC6**, (i) tekstura fazy SmF (80°C) dla **10OABOOC15**, (j) tekstura fazy SmI (89°C) dla **10OABOOC15**, (k) tekstura fazy krystalicznej (paramorfoza) (50°C) dla **10OABOOC8**, (l) tekstura fazy Cr1 (64°C) dla **10OABOOC9**, (m) tekstura fazy Cr2 (55°C) dla **10OABOOC9**, (n) tekstura fazy Cr3 (50°C) dla **10OABOOC9**, (o) tekstura fazy Cr3 (40°C) dla **10OABOOC9**.

Tabela 5.5a. Temperatury [$^{\circ}\text{C}$] i wartości zmian entalpii ΔH [kJ mol^{-1}] (w nawiasach kwadratowych) przejść fazowych **100ABOOC m** w trakcie ochładzania. Fazy obserwowane dla danej pochodnej oznaczono symbolem „•”.

| <i>m</i> | Iso | N | SmC | SmI | SmF | SmG | Cr1 | Cr2 | Cr3 | | | | | |
|----------|-----|---------------------------------|-----|---------------------------------|-----|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|---|
| 1 | • | 102,2 [1,88] | • | | | | 77,4 [35,35] | • | 61,0 [0,75] | • | | | | |
| 2 | • | 109,9 [2,04] | • | 80,2 [1,15] | • | 73,2 [4,95] | • | 60,9 [25,20] | • | | | | | |
| 3 | • | 110,3 [2,06] | • | 83,4 [1,44] | • | 79,7 [5,37] | • | 48,9 [20,79] | • | | | | | |
| 4 | • | 104,9 [2,03] | • | 88,3 [3,09] | • | 83,3 [5,22] | • | 38,9 [18,12] | • | | | | | |
| 5 | • | 106,9 [2,37] | • | 90,4 [2,94] | • | 82,7 [4,68] | • | 42,3 [17,95] | • | | | | | |
| 6 | • | 104,2 [2,25] | • | 93,8 [3,78] | • | 84,8 [4,53] ⁽¹⁾ | • | 82,4 [4,53] ⁽¹⁾ | • | 42,7 [19,17] | | | | |
| 7 | • | 106,3 [2,86] | • | 97,0 [3,30] | • | 83,4 [3,92] | • | 79,0 [3,92] ⁽¹⁾ | • | 49,6 [24,32] | | | | |
| 8 | • | 104,3 [2,67] | • | 97,8 [3,69] | • | 82,9 [3,46] ⁽¹⁾ | • | 72,7 [0,03] | • | 54,4 [24,89] | | | | |
| 9 | • | 105,6 [3,02] | • | 101,0 [3,39] | • | 83,1 [3,26] | • | 69,9 [0,03] | • | 65,6 [25,08] ⁽¹⁾ | 57,9 [25,08] ⁽¹⁾ | • | 53,8 [25,08] ⁽¹⁾ | • |
| 10 | • | 102,8 [10,01] ⁽¹⁾ | • | 100,0 [10,01] ⁽¹⁾ | • | 80,9 [3,20] ⁽³⁾ | • | 76,9 [3,20] ⁽³⁾ | • | 58,1 [26,03] | • | | | |
| 11 | • | 104,3 [11,08] ⁽¹⁾ | • | 102,7 [11,08] ⁽¹⁾ | • | 83,3 [2,85] | • | 74,9 [0,01] | • | 58,0 [28,39] | • | | | |
| 12 | • | | • | 99,2 [11,77] | • | 81,4 [3,32] | • | 71,4 [0,02] | • | 62,8 [39,56] | • | | | |
| 13 | • | | • | 102,7 [12,47] | • | 85,4 [3,46] | • | 74,9 [0,01] | • | 62,8 [39,57] | • | | | |
| 14 | • | | • | 101,4 [12,71] | • | 86,1 [4,10] | • | | • | 68,6 [46,64] | • | | | |
| 15 | • | | • | 100,2 [12,74] | • | 86,1 [5,31] | • | - ⁽²⁾ [-] | • | 68,5 [45,75] | • | | | |
| 16 | • | | • | 98,4 [14,44] | • | 87,5 [5,50] | • | | • | 74,5 [49,11] | • | | | |
| 17 | • | | • | 99,5 [13,47] | • | 89,6 [5,56] | • | | • | 75,3 [49,50] | • | | | |
| 19 | • | | • | 99,1 [14,80] | • | 93,2 [8,00] | • | | • | 79,3 [51,31] | • | | | |

⁽¹⁾ ⁽³⁾ przemiany fazowe opisane przez złożoną anomalię, dla której widać rozdzielone maksima, ale nie ma możliwości wyznaczenia osobno zmian entalpii dla tych przemian fazowych, zob. **Rys. 5.5.10b, 5.5.11b, 5.5.13b, 5.5.14b, 5.5.15b** odpowiednio dla $m = 6, 7, 9, 10, 11$. Podane wartości są wartościami sumarycznymi dla złożonej anomalii.

⁽²⁾ przejście SmI – SmF to przemiana drugiego rodzaju- „niewidoczna” w trakcie pomiaru DSC, zob. **Rys. 5.5.19b** dla $m = 15$.

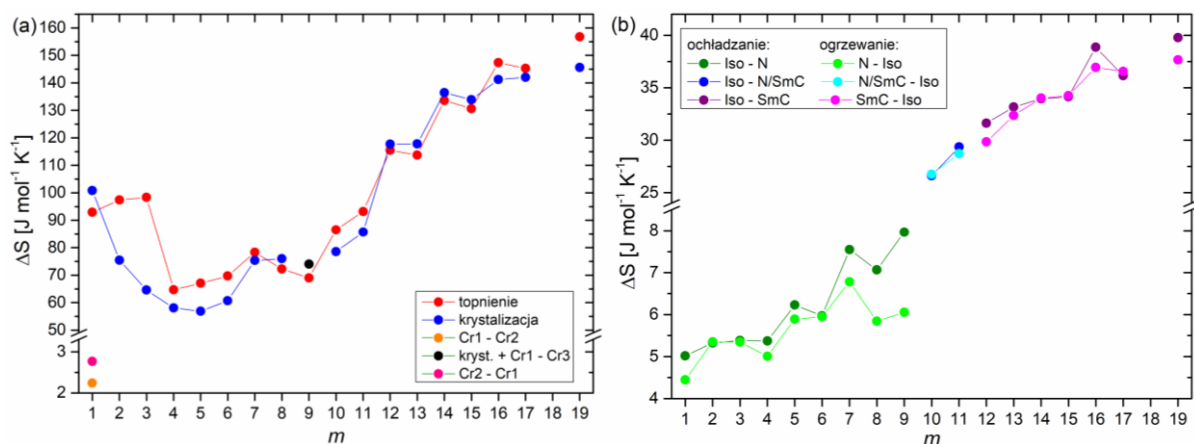
Tabela 5.5b. Temperatury [$^{\circ}\text{C}$] i wartości zmian entalpii ΔH [kJ mol^{-1}] (w nawiasach kwadratowych) przejść fazowych **100ABOOC m** w trakcie ogrzewania. Fazy obserwowane dla danej pochodnej oznaczono symbolem „•”.

| m | Cr3 | Cr2 | Cr1 | SmG | SmF | SmI | SmC | N | Iso |
|-----|-----|------------------|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|
| 1 | | • 75,5 [0,96] | • | | | | 91,5 [33,88] | • | 103,4 [1,67] |
| 2 | | | • | | | | 88,6 [35,25] | • | 111,1 [2,06] |
| 3 | | | • 82,6 [34,98] | | | | • - ⁽²⁾ [-] | • | 111,4 [2,05] |
| 4 | | | • 74,3 [22,49] | • | | 85,2 [5,23] | • | 89,7 [2,62] | • |
| 5 | | | • 75,6 [23,39] | • | | 85,0 [4,70] | • | 92,6 [2,78] | • |
| 6 | | | • 71,9 [24,04] | • 84,5 [4,66] ⁽¹⁾ | • | 86,4 [4,66] ⁽¹⁾ | • | 95,4 [3,85] | • |
| 7 | | | • | 75,9 [27,34] | • | 85,6 [3,81] | • | 98,5 [3,48] | • |
| 8 | | | • | 73,8 [25,06] | • | 85,1 [3,57] | • | 100,0 [3,93] | • |
| 9 | • | | | 76,5 [24,11] | • | 85,2 [3,23] | • | 103,0 [3,87] | • |
| 10 | | | • | 78,2 [30,39] ⁽¹⁾ | • | 83,1 [30,39] ⁽¹⁾ | • | 102,4 [10,11] ⁽³⁾ | • |
| 11 | | | • | 81,6 [33,06] ⁽¹⁾ | • | 85,2 [33,06] ⁽¹⁾ | • | 105,1 [10,90] ⁽³⁾ | • |
| 12 | | | • | | | 82,8 [41,10] | • | | 102,5 [11,21] |
| 13 | | | • | 82,4 [40,43] ⁽¹⁾ | • | 87,4 [40,43] ⁽¹⁾ | • | | 105,3 [12,25] |
| 14 | | | • 86,7 [48,08] | | | | • - ⁽²⁾ [-] | | 104,3 [12,83] |
| 15 | | | • 86,2 [46,95] | | | | • - ⁽²⁾ [-] | | 102,7 [12,87] |
| 16 | | | • 90,2 [53,54] | | | | • - ⁽²⁾ [-] | | 101,3 [13,83] |
| 17 | | | • | | 89,8 [52,73] | • | • - ⁽²⁾ [-] | | 102,0 [13,71] |
| 19 | | | • | | 93,4 [57,48] ⁽¹⁾ | • | 95,1 [57,48] ⁽¹⁾ | • | 101,5 [14,11] |

^{(1), (3)} przemiany fazowe opisane przez złożoną anomalię, dla której widać rozdzielone maksima, ale nie ma możliwości wyznaczenia osobno zmian entalpii dla tych przemian fazowych, zob. **Rys. 5.5.10b, 5.5.14b, 5.5.15b, 5.5.17b** odpowiednio dla $m = 6, 10, 11, 13$. Podane wartości są wartościami sumarycznymi dla złożonej anomalii.

⁽²⁾ przemiany fazowe opisane przez złożoną anomalię i widoczna jedynie jako zmiana nachylenia, zob. **Rys. 5.5.3b, 5.5.18b, 5.5.19b, 5.5.20b** odpowiednio dla $m = 3, 14, 15, 16$.

Pomiary DSC poza określeniem temperatur przejść fazowych pozwoliły na wyznaczenie odpowiadającym im wartościom entalpii. W Tabelach 5.5a i 5.5b, odpowiednio dla ochładzania i ogrzewania, przedstawiono otrzymane wartości dla poszczególnych pochodnych z szeregu homologicznego **100ABOOC m** . Temperatury przejść fazowych odnoszą się do odczytanych z termogramów DSC maksimów wyodrębnionych anomalii.



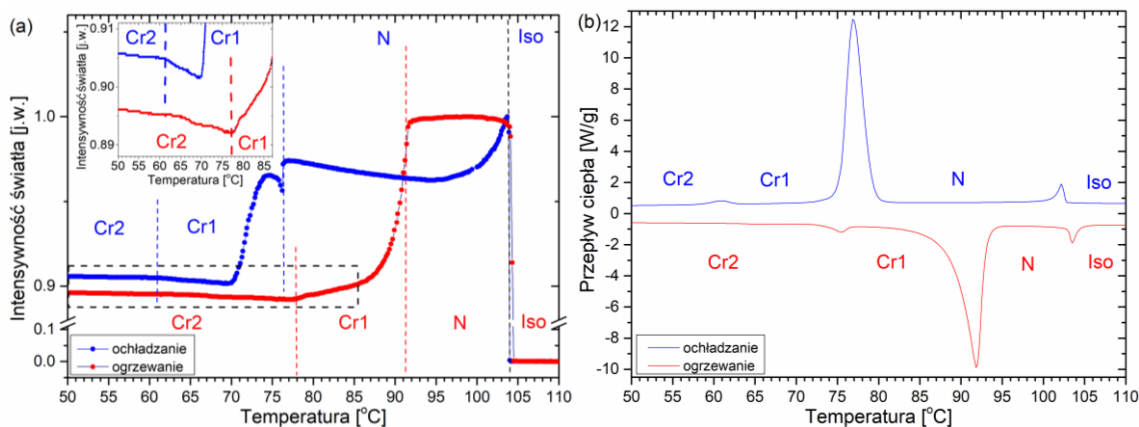
Rys. 5.5.4. Wartości zmiany entropii dla związków **100ABOOC m** dla: (a) procesu krystalizacji, topnienia oraz przemian między fazami krystalicznymi; (b) przemian faza izotropowa – mezofaza (N i SmC) oraz mezofaza – faza izotropowa.

Następnym krokiem była analiza wyników uzyskanych metodą DSC, która polegała na wyznaczeniu wartości zmiany entropii (ΔS) w trakcie przejść fazowych, w oparciu o relację (patrz równanie **W. 2.2** w rozdziale **2.3**). Na **Rys. 5.5.4** pokazano jej zależność w funkcji zmieniającej się długości łańcucha terminalnego m . Wartości ΔS procesu krystalizacji oraz topnienia (**Rys. 5.5.4a**) może być przedstawiona jako funkcja rosnąca wraz z wydłużaniem się łańcucha terminalnego m , gdzie $m = 5 - 19$ i $m = 4 - 19$, odpowiednio dla krystalizacji i topnienia. Dla pochodnych z krótszym łańcuchem alkilowym z $m = 1 - 5$, wartości zmiany entropii procesu krzepnięcia można opisać funkcją malejącą. Dla topnienia zmiany wartości ΔS w zakresie $m = 1 - 3$ również można opisać funkcją rosnącą wraz z wydłużaniem się łańcucha terminalnego m . Jednakże nastąpił skokowy spadek wartości ΔS między pochodną butanianową ($m = 3$), a pentanianową ($m = 4$). Dla pochodnych o długości łańcucha $m = 2$ i 3 , należy wziąć pod uwagę sumaryczną wartość zmian entropii w cyklu ochładzania – $\Delta S_{Iso-N} + \Delta S_{N-SmC} + \Delta S_{SmC-G} + \Delta S_{SmG-Cr}$, a dla ogrzewania – $\Delta S_{Cr-N} + \Delta S_{N-Iso}$. Porównane sumy zmian wartości entropii dają zbliżone wartości. Podobnie należy analizować pochodną **100ABOOC 9** , gdzie zaobserwowano nałożenie się anomalii odpowiadających przejściom Cr1 – Cr2 – Cr3 (dla których $\Delta S = \Delta S_{Cr1-Cr2-Cr3}$) w trakcie ochładzania. Porównanie ze zmianą wartości entropii w trakcie ogrzewania - $\Delta S_{Cr3-SmF}$ daje zbliżone

wartości. Tendencje wzrostu wartości ΔS , wraz z wydłużaniem łańcucha terminalnego m , zaobserwowano również dla przemian ciecz izotropowa – mezofaza (nematyk lub smektyk C) oraz faza ciekłokrystaliczna – ciecz izotropowa (**Rys. 5.5.4b**). Przemiana N – Iso i Iso – N dotyczy zakresu wartości $m = 1 - 9$. Niższe wartości ΔS w trakcie ogrzewania dla $m = 7 - 9$ spowodowane są wpływem nakładania się przejść N – Iso oraz SmC – N. Dla pochodnych z $m = 10$ i 11 wzięto pod uwagę sumaryczną wartość $\Delta S - \Delta S_{Iso-N-SmC}$ dla ochładzania oraz $\Delta S_{SmC-N-Iso}$ dla ogrzewania. Dla homologów z dłuższym łańcuchem alkilowym m , dla $m = 12 - 19$, brano pod uwagę zmiany ΔS przejść SmC – Iso. Poniżej zaprezentowano wyniki otrzymane metodami TOA i DSC dla poszczególnych pochodnych z szeregu **10OABOOC m** . W TOA przemiany fazowe obserwowane w trakcie ochładzania, ogrzewania, bądź wspólne dla obu cykli pomiarowych zostały oznaczone odpowiednio liniami przerywanymi koloru – niebieskiego, czerwonego oraz czarnego. Dodatkowo występujące fazy opisano na wykresach z zaznaczeniem czy dotyczą cyklu ochładzania (kolor niebieski) czy ogrzewania (kolor czerwony).

Nazwy systematyczne badanych pochodnych poprzedzono nazwą tradycyjną w nawiasach (jeśli występuje).

(Octan) Etanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (10OABOOC1)

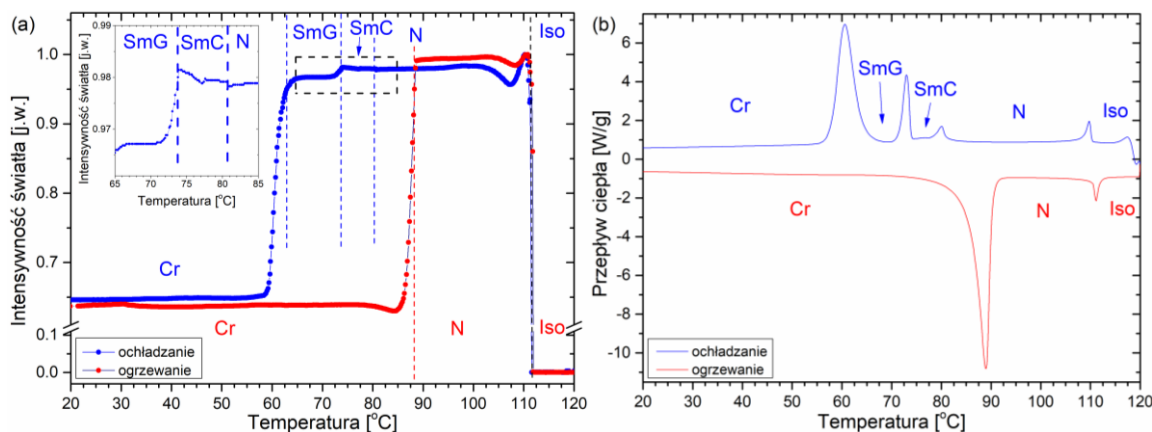


Rys. 5.5.5. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC1** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.5a)** dla ochładzania – Iso ($104,0^\circ\text{C}$) N ($76,3^\circ\text{C}$) Cr1 ($60,9^\circ\text{C}$) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 ($77,9^\circ\text{C}$) Cr1 ($91,4^\circ\text{C}$) N ($104,0^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.5.5b)** dla ochładzania – Iso ($102,2^\circ\text{C}$) N ($77,4^\circ\text{C}$) Cr1 ($61,0^\circ\text{C}$) Cr2, dla ogrzewania – Cr2 ($75,5^\circ\text{C}$) Cr1 ($91,5^\circ\text{C}$) N ($103,4^\circ\text{C}$) Iso. Temperatry przejść fazowych zanotowane dla metody TOA i DSC pozostają w dobrej zgodności. Obydwa pomiary uwidoczniły obecność polimorfizmu fazy krystalicznej (Cr1 oraz Cr2), zarówno w cyklu ochładzania jak

i ogrzewania próbki. W przypadku DSC zanotowano dwie niewielkie anomalie. Dla TOA zaś przejście Cr1 – Cr2 i Cr2 – Cr1 zaobserwowano jako zmianę nachylenia krzywej intensywności światła w funkcji zmiany temperatury – patrz obszar powiększony na **Rys. 5.5.5a**. Dla ochładzania przemiana fazowa następuje w momencie osiągnięcia plateau o wartości 0,905 [j.w.]. W przypadku ogrzewania przemianę fazową wyznacza punkt przegięcia intensywności światła w funkcji rosnącej temperatury. Wartości temperatury przejść potwierdzono obserwacjami pod mikroskopem polaryzacyjnym.

Propionian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (10OABOOC2)

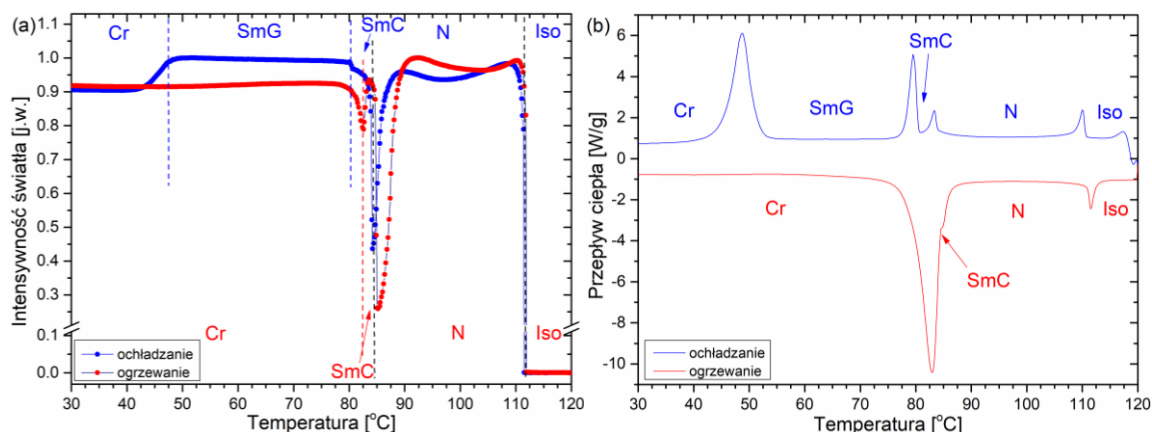


Rys. 5.5.6. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC2** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.6a)** dla ochładzania – Iso (111,5°C) N (80,6°C) SmC (73,9°C) SmG (62,3°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (88,3°C) N (111,5°C) Iso; **DSC (Rys. 5.5.6b)** dla ochładzania – Iso (109,9°C) N (80,2°C) SmC (73,2°C) SmG (60,9°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (88,6°C) N (111,1°C) Iso. Temperatry przejść fazowych dla obu metod są zgodne. Asymetryczny kształt anomalii związanej z topnieniem (**Rys. 5.5.6b**) sugeruje występowanie procesu przedtopieniowego. W metodzie TOA (**Rys. 5.5.6a**) ten proces jest widoczny jako spadek intensywności światła (ok. 78°C) przed gwałtownym wzrostem intensywności światła w temperaturze 88,3°C, który jest związany z procesem topnienia. Na powiększeniu **Rys. 5.5.6a** przedstawiono zmianę intensywności światła przechodzącego przez próbkę w trakcie ochładzania. Widoczna jest sekwencja dwóch przejść fazowych. Pierwsze (N – SmC) charakteryzuje się zmianą nachylenia funkcji z poziomego plateau o wartości 0,980 [j.w.] do wartości 0,985 [j.w.]. Następnie występuje nagły spadek wartości intensywności światła przechodzącego przez próbkę do poziomu 0,965 [j.w.], który związany jest z przejściem SmC – SmG.

(Maślan) Butanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (10OABOOC3)

Sekwencja fazowa: TOA (Rys. 5.5.7a) dla ochładzania – Iso (111,4°C) N (84,3°C) SmC (80,1°C) SmG (47,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (82,6°C) SmC (84,3°C) N (111,4°C) Iso; DSC (Rys. 5.5.7b) dla ochładzania – Iso (110,3°C) N (83,4°C) SmC (79,7°C) SmG (48,9°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (82,6°C) SmC (-) N (111,4°C) Iso. W trakcie ogrzewania próbki na wykresie DSC (linia czerwona na Rys. 5.5.7b) anomalia związana z przejściem fazowym SmC – N nachodzi na anomalię topnienia tego związku. Nie było możliwe wyznaczenie odrębnych wartości zmiany entropii obu przemian oraz temperatury przejścia SmC – N. Pomiar TOA pozwolił na obserwację fazy SmC zarówno podczas ochładzania jak i ogrzewania. Temperaturowy zakres istnienia fazy SmC podczas ogrzewania jest o połowę węższy niż podczas ochładzania. Pozostałe temperatury przejść fazowych pozostają względem siebie w dobrej zgodności.

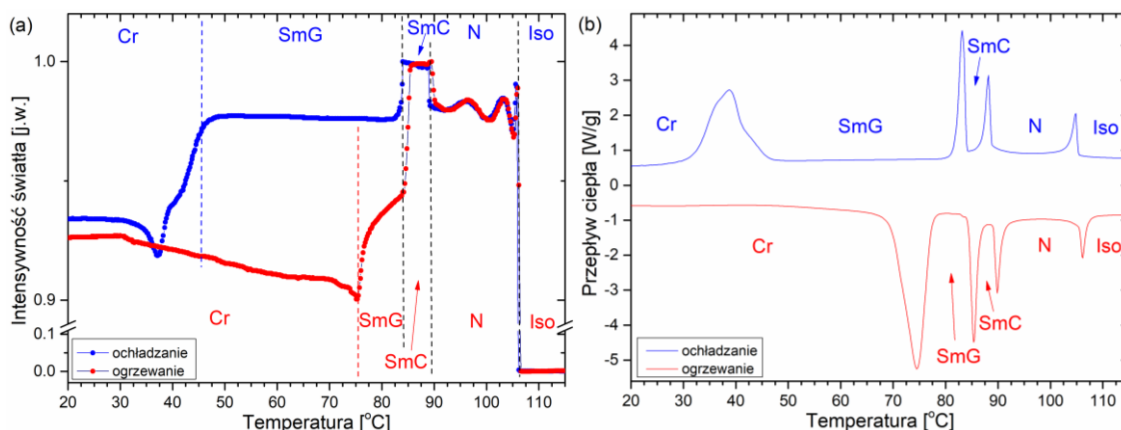


Rys. 5.5.7. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 10OABOOC3 dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Walerian) Pentanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (10OABOOC4)

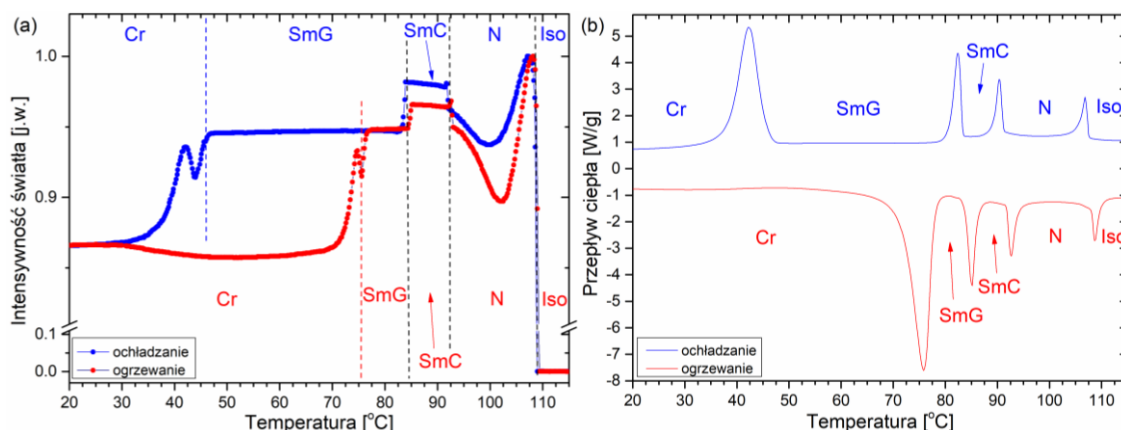
Sekwencja fazowa: TOA (Rys. 5.5.8a) dla ochładzania – Iso (106,2°C) N (89,1°C) SmC (83,9°C) SmG (45,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (75,3°C) SmG (83,9°C) SmC (89,1°C) N (106,2°C) Iso; DSC (Rys. 5.5.8b) dla ochładzania – Iso (104,9°C) N (88,3°C) SmC (83,3°C) SmG (38,9°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (74,3°C) SmG (85,2°C) SmC (89,7°C) N (106,1°C) Iso. W obu metodach widoczny jest złożony proces związany z krzepnięciem próbki. W pomiarze DSC obserwowano złożoną i asymetryczną anomalię z maksimum w temperaturze 38,9°C. Natomiast metoda TOA uwidoczniła dwie zmiany nachylenia funkcji intensywności światła przechodzącego przez próbkę (patrz krzywa niebieska, Rys. 5.5.8a) między rozpoczęciem krystalizacji w temperaturze 45,5°C, a minimum osiąganym przez omawianą wielkość fizyczną w temperaturze ok. 38°C, gdzie wartość intensywności światła

osiągnęła 0,920 [j.w.]. Wraz ze spadkiem temperatury następował wzrost mierzonej wartości do poziomu plateau 0,935 [j.w.]. Może to świadczyć o złożonej przemianie fazowej z fazy SmG do fazy Cr poprzez metastabilną fazę krystaliczną. Pozostałe temperatury przejść pozostają w dobrej zgodności dla obu metod.



Rys. 5.5.8. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC4** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Kapronian) Heksanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenylu (10OABOOC5)

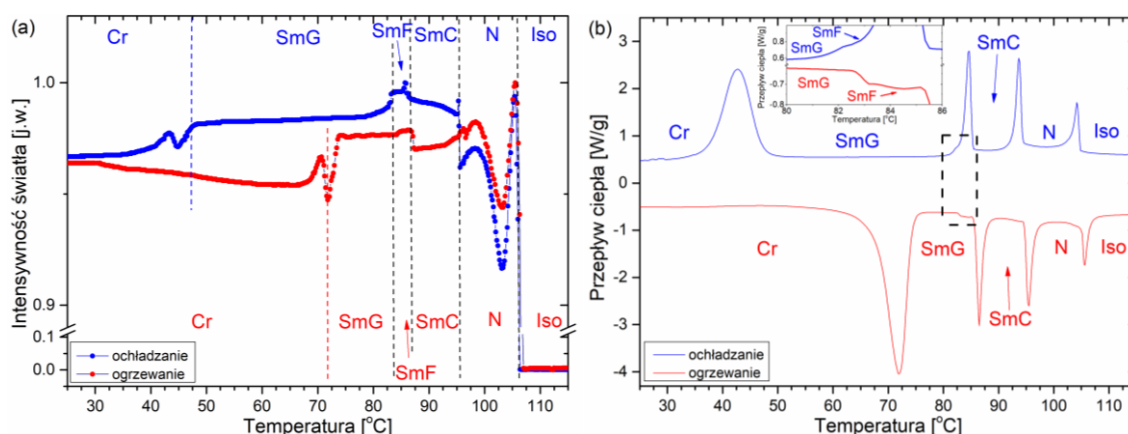


Rys. 5.5.9. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC5** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.9a)** dla ochładzania – Iso ($108,9^\circ\text{C}$) N ($92,1^\circ\text{C}$) SmC ($83,9^\circ\text{C}$) SmG ($46,1^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($75,6^\circ\text{C}$) SmG ($83,9^\circ\text{C}$) SmC ($92,1^\circ\text{C}$) N ($108,9^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.5.9b)** dla ochładzania – Iso ($106,9^\circ\text{C}$) N ($90,4^\circ\text{C}$) SmC ($82,7^\circ\text{C}$) SmG ($42,3^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($75,6^\circ\text{C}$) SmG ($85,0^\circ\text{C}$) SmC ($92,6^\circ\text{C}$) N ($108,6^\circ\text{C}$) Iso. Różnicę zanotowano dla procesu krystalizacji, gdzie temperatury wynosiły $46,1^\circ\text{C}$ i $42,3^\circ\text{C}$, odpowiednio dla metody TOA i DSC. Wyniki pomiarów temperatury pozostałych przejść fazowych dla obu metod są zgodne.

(Enantian) Heptanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (10OABOOC6)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.10a)** dla ochładzania – Iso (106,3°C) N (95,4°C) SmC (86,5°C) SmF (83,2°C) SmG (47,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (71,8°C) SmG (83,2°C) SmF (86,5°C) SmC (95,4°C) N (106,3°C) Iso; **DSC (Rys. 5.5.10b)** dla ochładzania – Iso (104,2°C) N (93,8°C) SmC (84,8°C) SmF (82,4°C) SmG (42,7°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (71,9°C) SmG (84,5°C) SmF (86,4°C) SmC (95,4°C) N (105,6°C) Iso. Różnicę zaobserwowano dla procesu krystalizacji, gdzie maksimum szerokiej anomalii na termogramie DSC znajduje się przy temperaturze 42,7°C. Zmiana intensywności światła przechodzącego przez próbkę odpowiadająca krzepnięciu następuje zaś w temperaturze 47,5°C. Obie metody były w stanie ujawnić obecność enancjotropowej fazy SmF. Wąski zakres temperatur, w której występuje faza SmF uniemożliwiło wyodrębnienie anomalii przejścia SmF – SmG oraz SmG – SmF, a co za tym idzie również wartości zmiany entalpii i entropii. Możliwe było oszacowanie temperatury występowania tych przejść fazowych. Pozostałe temperatury przejść pozostają w dobrej zgodności dla metody DSC i TOA.

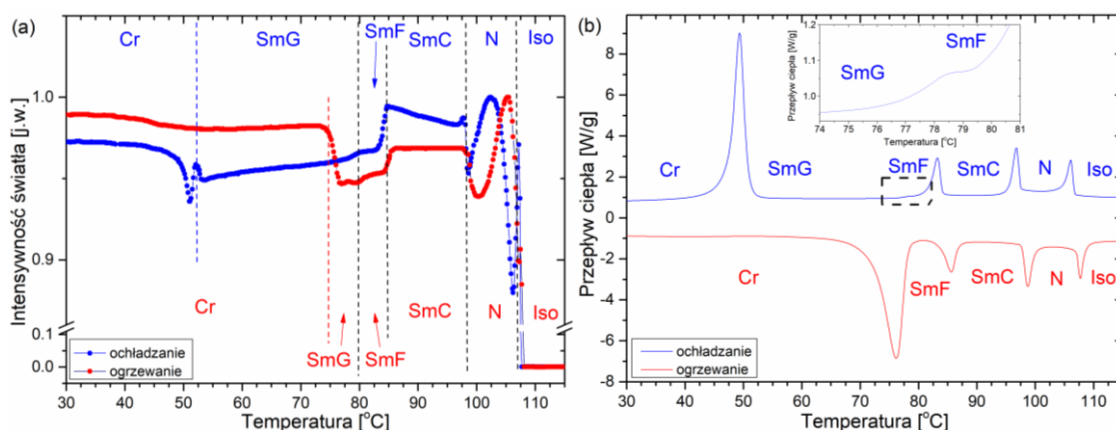


Rys. 5.5.10. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 10OABOOC6 dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Oktanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (10OABOOC7)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.11a)** dla ochładzania – Iso (107,5°C) N (98,2°C) SmC (84,8°C) SmF (80,0°C) SmG (52,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (74,5°C) SmG (80,0°C) SmF (84,8°C) SmC (98,2°C) N (107,5°C) Iso; **DSC (Rys. 5.5.11b)** dla ochładzania – Iso (106,3°C) N (97,0°C) SmC (83,4°C) SmF (79,0°C) SmG (49,6°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (75,9°C) SmF (85,6°C) SmC (98,5°C) N (107,6°C) Iso. W trakcie ochładzania próbki temperatury przejść i sekwencja faz pozostają w dobrej zgodności. Dla ogrzewania metodą TOA zaobserwowano występowanie fazy SmG, w przeciwieństwie do pomiaru DSC. Bardzo mała anomalia opisująca przemianę fazową SmG – SmF (zob. **Rys. 5.5.11b**), która została

odnotowana w okolicy 80°C (metodą TOA) może być zasłonięta przez dużą anomalię opisującą proces topnienia (bardzo szeroka anomalia od około 64°C do około 81°C). Analogicznie jak dla pochodnej **10OABOOC6**, przejście SmF – SmG na termogramie można zaobserwować jako niewielką anomalię, której położenie maksimum można było tylko oszacować. Natomiast nie jest możliwe pełne odseparowanie przejścia fazowego SmF – SmG od przemiany fazowej SmC – SmF, a co za tym idzie również wartości ΔH i ΔS . Pozostałe temperatury przemian fazowych w trakcie ogrzewania i ochładzania pozostają w dobrej zgodności dla obu metod.

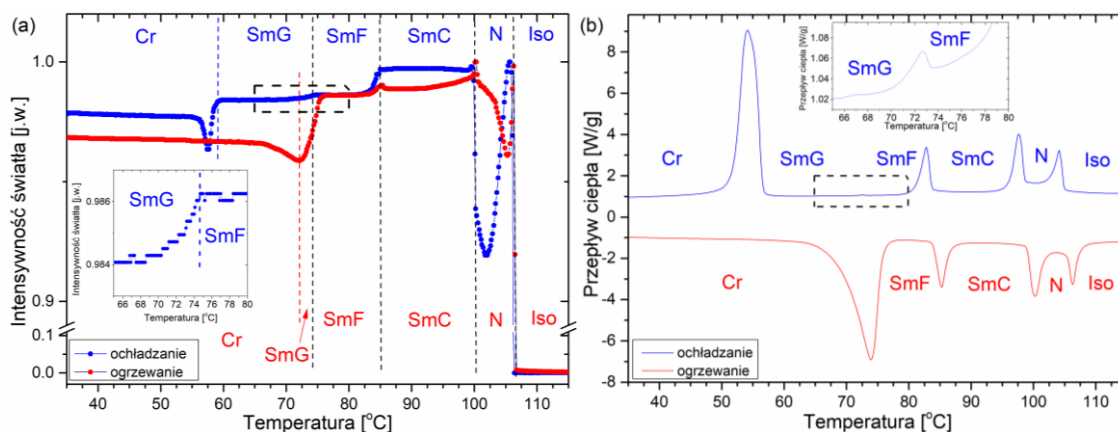


Rys. 5.5.11. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC7** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

**(Pelargonian) Nonanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenylo
(10OABOOC8)**

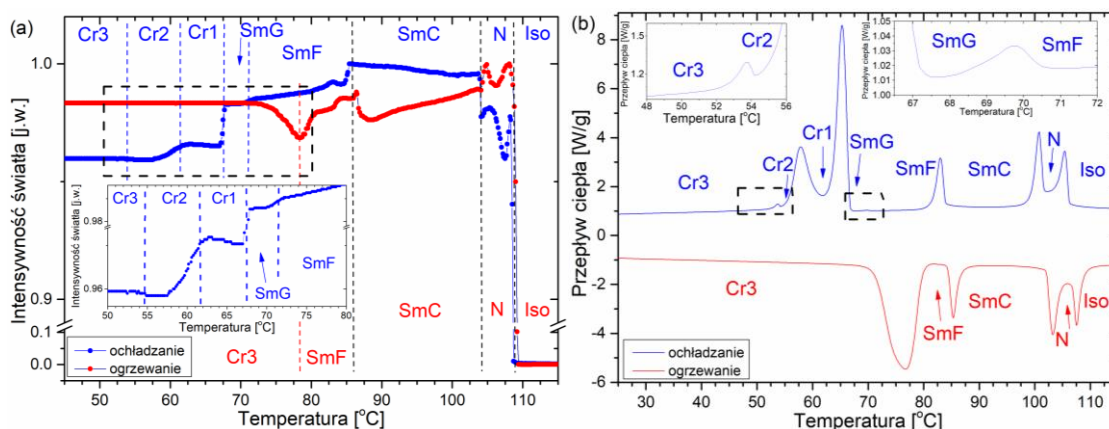
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.12a)** dla ochładzania – Iso (106,2°C) N (100,1°C) SmC (84,9°C) SmF (74,3°C) SmG (59,1°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (72,1°C) SmG (74,3°C) SmF (84,9°C) SmC (100,1°C) N (106,2°C) Iso; **DSC (Rys. 5.5.12b)** dla ochładzania – Iso (104,3°C) N (97,8°C) SmC (82,9°C) SmF (72,7°C) SmG (54,4°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (73,8°C) SmF (85,1°C) SmC (100,0°C) N (106,2°C) Iso. Pomiary DSC i TOA dla związku **10OABOOC8** w trakcie ochładzania ujawniły tą samą sekwencję fazową. Przejścia fazowe zaś w metodzie TOA zanotowano w temperaturach ok. 2°C wyższych w stosunku do pomiarów kalorymetrycznych. Na obszarach powiększonych obu wykresów przedstawiono jak mierzone wielkości zmieniają się w trakcie przemiany SmF – SmG dla cyklu ochładzania. Dla pomiaru DSC (**Rys. 5.5.12b**) ta przemiana fazowa jest widoczna jako anomalia o niewielkiej intensywności. Wartość intensywności światła przechodzącego przez próbkę zaś (**Rys. 5.5.12a**) uległa zmianie z poziomu plateau 0,986 [j.w.] do poziomu 0,984 [j.w.]. Dla cyklu ogrzewania temperatury przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności dla obu metod.

Różnicą było zanotowanie fazy SmG w pomiarze TOA. Proces topnienia na termogramie DSC również w przypadku tej pochodnej zakrył anomalie związane z przejściem SmG – SmF.



Rys. 5.5.12. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC8** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Kaprynian) Dekanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (10OABOOC9)

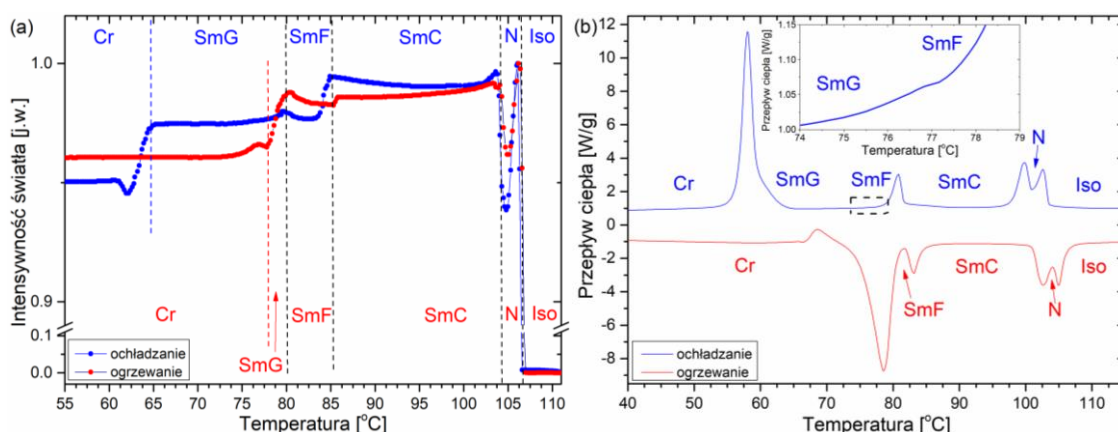


Rys. 5.5.13. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC9** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.13a)** dla ochładzania – Iso ($108,5^\circ\text{C}$) N ($104,1^\circ\text{C}$) SmC ($85,4^\circ\text{C}$) SmF ($71,2^\circ\text{C}$) SmG ($67,8^\circ\text{C}$) Cr1 ($61,4^\circ\text{C}$) Cr2 ($54,5^\circ\text{C}$) Cr3, dla ogrzewania – Cr3 ($78,3^\circ\text{C}$) SmF ($85,4^\circ\text{C}$) SmC ($104,1^\circ\text{C}$) N ($108,5^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.5.13b)** dla ochładzania – Iso ($105,6^\circ\text{C}$) N ($101,0^\circ\text{C}$) SmC ($83,1^\circ\text{C}$) SmF ($69,9^\circ\text{C}$) SmG ($65,6^\circ\text{C}$) Cr1 ($57,9^\circ\text{C}$) Cr2 ($53,8^\circ\text{C}$) Cr3, dla ogrzewania – Cr3 ($76,5^\circ\text{C}$) SmF ($85,2^\circ\text{C}$) SmC ($103,0^\circ\text{C}$) N ($107,4^\circ\text{C}$) Iso. Cykl ochładzania ujawnił w obu pomiarach obecność bogatej sekwencji faz, a także polimorfizmu fazy krystalicznej. W metodzie TOA przejścia SmG – Cr1, Cr1 – Cr2 oraz Cr2 – Cr3 zanotowano odpowiednio w temperaturach $67,8^\circ\text{C}$, $61,4^\circ\text{C}$ i $54,5^\circ\text{C}$ (patrz obszar powiększony na **Rys. 5.5.13a**). W trakcie krzepnięcia następuje spadek wartości

intensywności światła z poziomu 0,985 [j.w.] do wartości 0,965 [j.w.]. Przejście do drugiej formy krystalicznej (Cr2) wiąże się z dalszym spadkiem intensywności do poziomu plateau 0,960 [j.w.]. Ostatnie przejście (Cr2 – Cr3) widoczne jest na wykresie TOA jako ustabilizowanie intensywności światła przechodzącego przez próbkę na poziomie plateau 0,96 [j.w.], jednakże nie zaobserwowano zmiany tekstury (porównaj **Rys. 5.5.3m, 5.5.3n**). Powstawanie pęknięć na teksturach zaobserwowano pod mikroskopem polaryzacyjnym w temperaturze 49°C (porównaj **Rys. 5.5.3n, 5.5.3o**). Proces ten może być powiązany z przejściem do stanu szklistego. Na termogramie DSC zaś polimorfizm fazy krystalicznej jest widoczny jako złożona anomalia o wyraźnie wyodrębnionych trzech maksimach. Przez częściowe wzajemne nakładanie się istnieje jedynie możliwość wyznaczenia łącznej wartości zmiany entalpii dla sekwencji przemian fazowych: SmG – Cr1 – Cr2 – Cr3. Różnice w temperaturach pozostałych przejść fazowych wynoszą ok. 2 – 3°C. W trakcie ogrzewania temperatury przejść fazowych pozostają w dobrej zgodności dla obu metod.

Undekanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenylo (10OABOOC10)

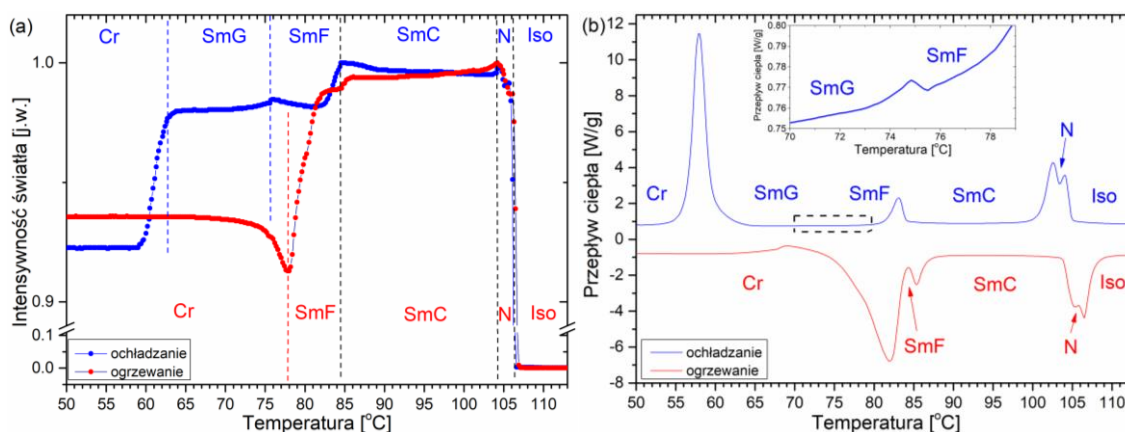


Rys. 5.5.14. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC10** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.14a)** dla ochładzania – Iso (106,4°C) N (104,2°C) SmC (85,1°C) SmF (79,9°C) SmG (64,7°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (77,9°C) SmG (79,9°C) SmF (85,1°C) SmC (104,2°C) N (106,4°C) Iso; **DSC (Rys. 5.5.14b)** dla ochładzania – Iso (102,8°C) N (100,0°C) SmC (80,9°C) SmF (76,9°C) SmG (58,1°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (78,2°C) SmF (83,1°C) SmC (102,4°C) N (104,9°C) Iso. Podobnie jak w przypadku poprzednich pochodnych sekwencja fazowa w trakcie ochładzania dla obu metod jest zbieżna. W trakcie ogrzewania zaś w metodzie DSC szeroka anomalia procesu topnienia uniemożliwia obserwację przemiany SmG – SmF. Zanotowane temperatury przejść fazowych w metodzie TOA są o ok. 4°C wyższe, a w przypadku krystalizacji nawet 6,5°C wyższe, w stosunku do

pomiaru DSC. W cyklu ogrzewania różnica temperatur przemian spada do ok. 2°C. Podczas ogrzewania na termogramie (**Rys. 5.5.14b**) widoczne są procesy przedprzejściowe. Egzotermalność tej anomalii może sugerować proces zimnej krystalizacji, a co za tym idzie możliwość występowania stanu szklistej fazy krystalicznej. W pomiarze TOA (**Rys. 5.5.14a**) zjawisko to widoczne jest jak łagodny wzrost intensywności światła zachodzący przed topnieniem. Następuje wzrost intensywności z poziomu plateau 0,960 [j.w.] do poziomu 0,965 [j.w.]. Po czym zachodzi proces topnienia. Wąski zakres temperaturowy występowania fazy nematycznej zarówno w trakcie ochładzania jak i ogrzewania uniemożliwia wyznaczenie odrębnych wartości ΔH i ΔS dla przemian pomiędzy fazami Iso, N oraz SmC.

**(Laurynian) Dodekanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu
(10OABOOC11)**



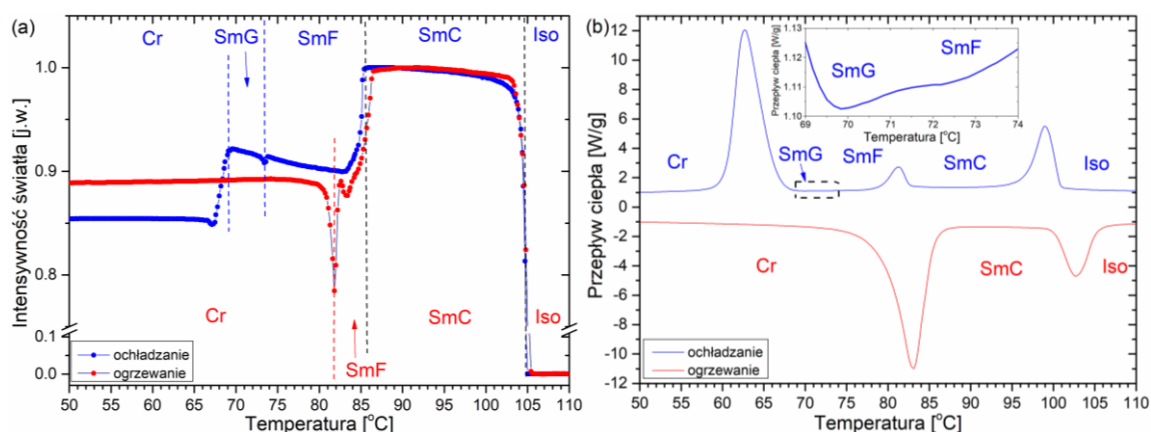
Rys. 5.5.15. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC11** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.15a)** dla ochładzania – Iso (106,3°C) N (104,2°C) SmC (84,5°C) SmF (75,7°C) SmG (62,6°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (78,0°C) SmF (84,5°C) SmC (104,2°C) N (106,3°C) Iso; **DSC (Rys. 5.5.15b)** dla ochładzania – Iso (104,3°C) N (102,7°C) SmC (83,3°C) SmF (74,9°C) SmG (58,0°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (81,6°C) SmF (85,2°C) SmC (105,1°C) N (106,3°C) Iso. Sekwencja fazowa dla ogrzewania jak i ochładzania w przypadku obu metod jest zgodna. Temperatry przejść pomiędzy fazami zanotowana dla pomiaru TOA jest wyższa o ok. 1 - 2°C w porównaniu do metody DSC. W przypadku procesu krystalizacji różnica wynosi 4,6°C. W trakcie ogrzewania różnica między temperaturami obserwowanymi dla obu metod wynosiła poniżej 1°C, w przypadku topnienia 3,6°C. Analogicznie do pochodnej **10OABOOC10** zaobserwowano na termogramie DSC proces przedtopnieniowy o charakterze egzotermicznym – występowanie zimnej krystalizacji.

Podobieństwo do poprzedniego homologa występuje także w okolicach występowania fazy Iso, N oraz SmC. Analizy zmiany entalpii i entropii obejmują sumaryczny wkład od przemian fazowych Iso – N – SmC (ochładzanie) i SmC – N – Iso (ogrzewanie), ponieważ nie ma możliwości rozdzielenia wkładu od poszczególnych przemian fazowych.

Tridekanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (10OABOOC12)

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.16a)** dla ochładzania – Iso (104,9°C) SmC (85,4°C) SmF (73,5°C) SmG (69,1°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (81,8°C) SmF (85,4°C) SmC (104,9°C) Iso; **DSC (Rys. 5.5.16b)** dla ochładzania – Iso (99,2°C) SmC (81,4°C) SmF (71,4°C) SmG (62,8°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (82,8°C) SmC (102,5°C) Iso. Dla obu metod sekwencja fazowa w trakcie ochładzania jest zgodna. Jednakże występują różnice w zanotowanych temperaturach na poziomie 2 – 6°C. Dla ogrzewania metoda TOA pozwoliła obserwować dodatkowo fazę SmF, która jest niewidoczna na termogramie DSC. Różnice występowania temperatur przejść fazowych wyniosły w tym cyklu ok. 1 - 2°C.

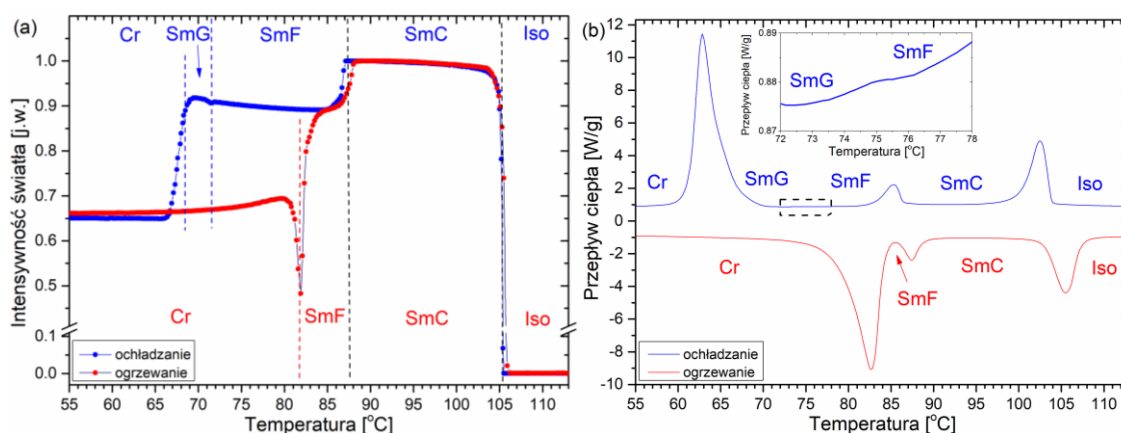


Rys. 5.5.16. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC12** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(Mirystynian) Tetradekanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (10OABOOC13)

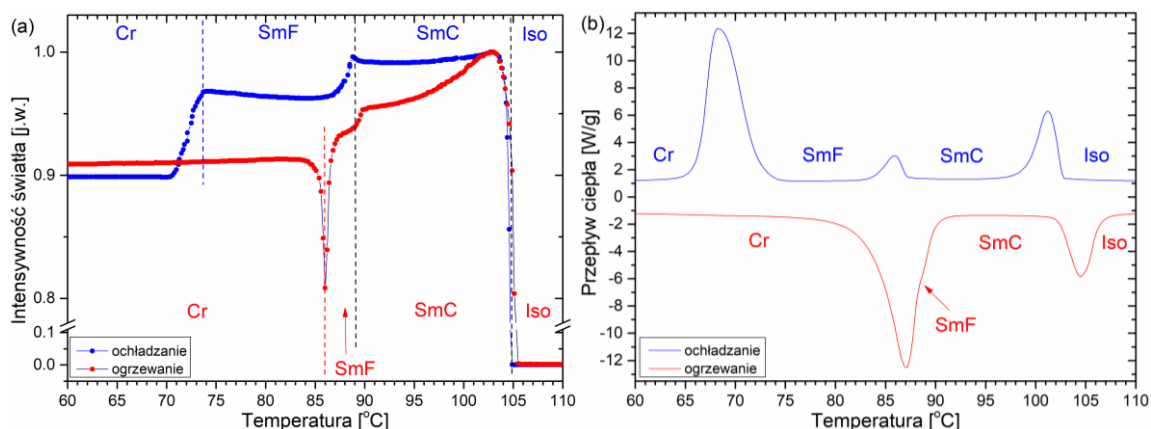
Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.17a)** dla ochładzania – Iso (105,4°C) SmC (87,1°C) SmF (71,5°C) SmG (68,7°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (81,9°C) SmF (87,1°C) SmC (105,4°C) Iso; **DSC (Rys. 5.5.17b)** dla ochładzania – Iso (102,7°C) SmC (85,4°C) SmF (74,9°C) SmG (62,8°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (82,4°C) SmF (87,4°C) SmC (105,3°C) Iso. Sekwencja faz w cyklu ochładzania oraz ogrzewania są zgodne dla pomiarów TOA i DSC. Różnice w odnotowanych temperaturach w trakcie ochładzania wynosi 1 - 3°C, a w przypadku

krzepnięcia ok. 6°C. Temperatury przejść fazowych w trakcie ogrzewania pozostają w dobrej zgodności dla obu metod.



Rys. 5.5.17. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10ABOOC13** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pentadekanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu (**10ABOOC14**)

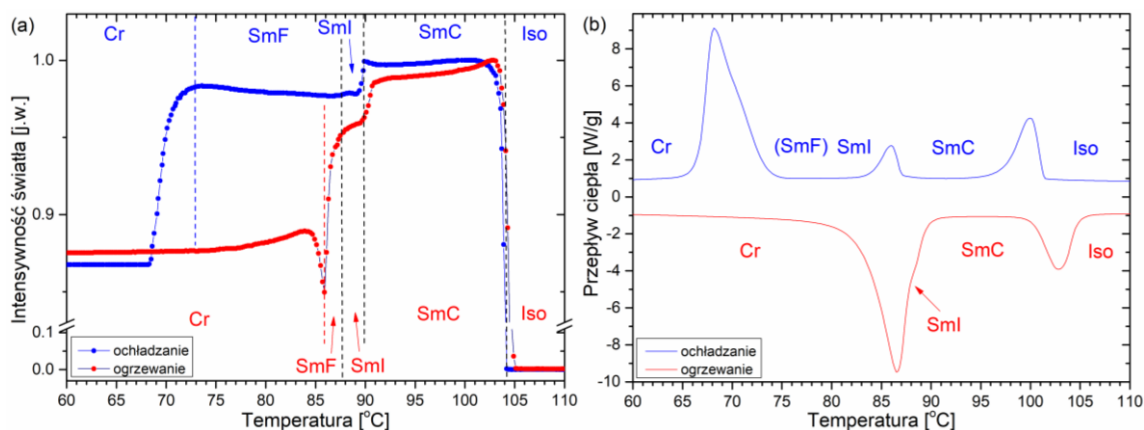


Rys. 5.5.18. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10ABOOC14** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.18a)** dla ochładzania – Iso ($104,9^\circ\text{C}$) SmC ($88,8^\circ\text{C}$) SmF ($73,7^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($86,0^\circ\text{C}$) SmF ($88,8^\circ\text{C}$) SmC ($104,9^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.5.18b)** dla ochładzania – Iso ($101,4^\circ\text{C}$) SmC ($86,1^\circ\text{C}$) SmF ($68,6^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($86,7^\circ\text{C}$) SmF (-) SmC ($104,3^\circ\text{C}$) Iso. Sekwencja faz w trakcie ochładzania dla obu metod była zgodna. Różnica temperatur przejść fazowych pomiędzy pomiarem TOA, a DSC wynosi ok. 2°C . Dla krystalizacji zaś ok. 5°C . Asymetria anomalii procesu krzepnięcia na termogramie DSC może świadczyć o występowaniu metastabilnej fazy krystalicznej. Pomiar TOA uwidocznił to jako stosunkowo łagodne przejście z wartości intensywności światła równe 0,97 dla fazy SmF do poziomu plateau 0,90 dla fazy krystalicznej. Ogrzewanie próbki obserwowane metodą TOA podobnie jak w przypadku pochodnych z krótszym

łańcuchem m dla $m = 8, 10, 12$, pozwoliło obserwować dodatkową fazę w porównaniu do pomiaru DSC. W tym homologu jest to faza SmF. Na termogramie DSC złożony kształt anomalii związanej z topnieniem świadczy o nałożeniu się na nie przejścia SmF – SmC. Temperatury topnienia i przejścia SmC – Iso pozostają w dobrej zgodności dla obu metod pomiarowych

**(Palmitynian) Heksadekanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(10OABOOC15)**

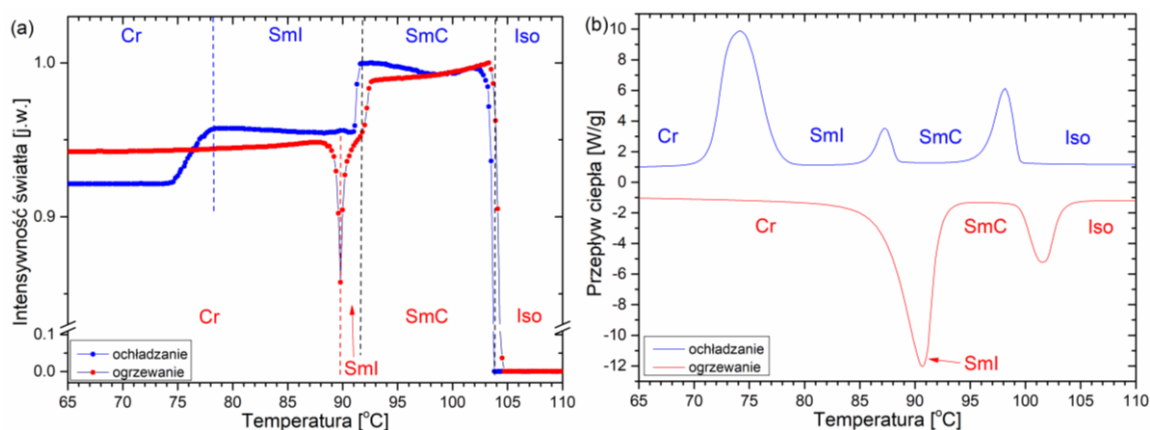


Rys. 5.5.19. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC15** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.19a)** dla ochładzania – Iso ($104,1^\circ\text{C}$) SmC ($89,8^\circ\text{C}$) SmI ($87,6^\circ\text{C}$) SmF ($72,8^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($85,9^\circ\text{C}$) SmF ($87,6^\circ\text{C}$) SmI ($89,8^\circ\text{C}$) SmC ($104,1^\circ\text{C}$) Iso; **DSC (Rys. 5.5.19b)** dla ochładzania – Iso ($100,2^\circ\text{C}$) SmC ($86,1^\circ\text{C}$) SmI (-) SmF ($68,5^\circ\text{C}$) Cr, dla ogrzewania – Cr ($86,2^\circ\text{C}$) SmI (-) SmC ($102,7^\circ\text{C}$) Iso. W trakcie ochładzania metoda DSC nie ujawniła przejścia drugiego rodzaju, jakim jest przemiana fazowa SmI – SmF, która była obserwowana z zastosowaniem metody TOA. Pomiar TOA zaś umożliwił obserwację fazy SmF oraz SmI podczas ochładzania jak i ogrzewania. Wartości temperatur pozostałych przejść fazowych w czasie ochładzania próbki różnią się pomiędzy metodami o ok. 4°C . Na termogramie DSC, podobnie jak w przypadku pochodnej **10OABOOC14**, anomalia procesu topnienia pokryła się z anomalią przejścia SmI – SmC. Również analogicznie do poprzedniego homologa anomalia procesu krystalizacji o symetrycznym kształcie sugeruje bardziej złożony przebieg krystalizacji, być może poprzez obecność metastabilnej fazy krystalicznej. Temperatury topnienia oraz przejścia SmC – Iso dla obu metod są w dobrej zgodności.

**(Margarynian) Heptadekanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu
(100ABOOC16)**

Sekwencja fazowa: TOA (Rys. 5.5.20a) dla ochładzania – Iso (103,7°C) SmC (91,6°C) SmI (78,2°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (89,8°C) SmI (91,6°C) SmC (103,7°C) Iso; DSC (Rys. 5.5.20b) dla ochładzania – Iso (98,4°C) SmC (87,5°C) SmI (74,5°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (90,2°C) SmI (-) SmC (101,3°C) Iso. Podobnie jak w poprzednich dwóch pochodnych (100ABOOC15 i 100ABOOC16) zaobserwowano analogiczne podobieństwa i różnice pomiędzy wynikami z obu metod. Sekwencja faz w trakcie ochładzania jest zgodna, lecz dla ogrzewania jedynie metoda TOA ujawnia obecność, w tym przypadku, fazy SmI. Termogram DSC dla ogrzewania wykazał, że proces topnienia pokrył się z anomalią przemiany SmI – SmC. Złożona anomalia obserwowana na termogramie DSC również jest obecna dla procesu krystalizacji. Natomiast metoda TOA pokazuje, że intensywność światła przechodzącego przez próbkę zmienia się z wartości plateau 0,95 [j.w.] (SmI) do wartości plateau 0,91 [j.w.] (Cr) w sposób ciągły (i łagodny), co może świadczyć o wolnym porządkowaniu się molekuł w trakcie tej przemiany fazowej, bądź obecności metastabilnej fazy krystalicznej. Różnice temperatur przemian fazowych zanotowanych dla obu metod w cyklu ogrzewania i ochładzania wynoszą odpowiednio 0,5°C – 2°C oraz 3 - 5°C.

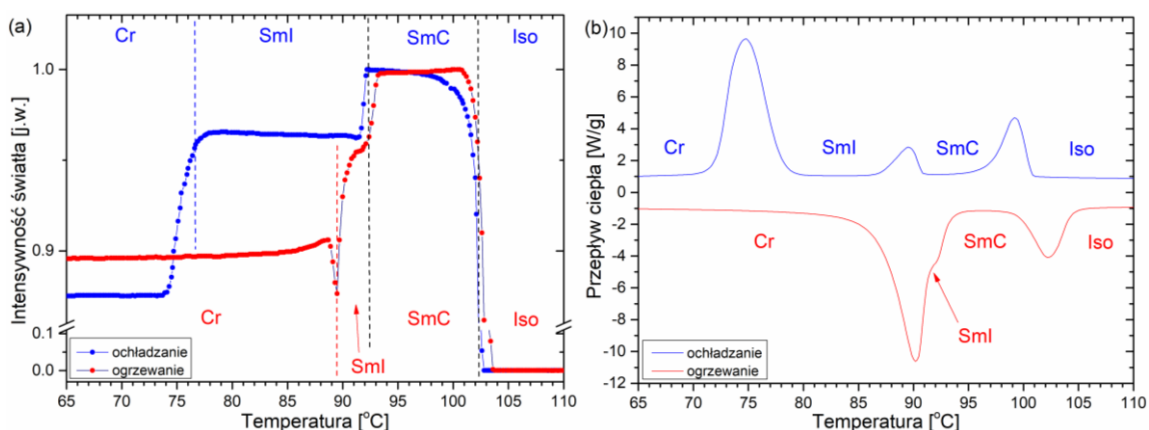


Rys. 5.5.20. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku 100ABOOC16 dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

**(Stearynian) Oktadekanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenyłu
(100ABOOC17)**

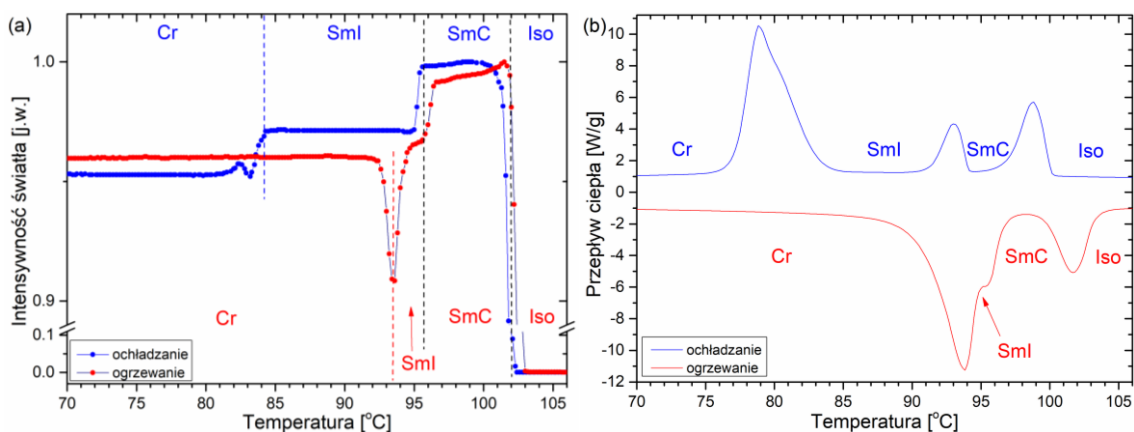
Sekwencja fazowa: TOA (Rys. 5.5.21a) dla ochładzania – Iso (102,6°C) SmC (92,2°C) SmI (76,9°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (89,5°C) SmI (92,2°C) SmC (102,6°C) Iso; DSC (Rys. 5.5.21b) dla ochładzania – Iso (99,5°C) SmC (89,6°C) SmI (75,3°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (89,8°C) SmI (-) SmC (102,0°C) Iso. Sekwencje fazowe dla ogrzewania i ochładzania są

zgodne dla obu metod. Jednakże na termogramie DSC anomalia przemiany SmI – SmC, podobnie jak w poprzednich homologach, pokrywa się z anomalią topnienia próbki. Również kształt anomalii procesu krystalizacji wykazuje potencjalną obecność metastabilnej fazy krystalicznej, co także sugerują wartości intensywności światła przechodzącego przez próbkę dla procesu SmI – Cr (jako funkcja ciągła temperatury ze zmianą nachylenia w okolicy 76°C). Temperatury przejść fazowych podczas ogrzewania (topnienie oraz SmC – Iso) pozostają w dobrej zgodności dla obu metod. Dla cyklu ochładzania różnice temperatur występowania przemian fazowych dla metod TOA i DSC wynoszą między 1,5°C a 3°C.



Rys. 5.5.21. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC17** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

**(Arachidynian) Eikozanian (E)-4-((4-decyloksyfenylo)diazenylo)fenylu
(10OABOOC19)**



Rys. 5.5.22. Zależność zmian intensywności światła przechodzącego przez próbkę (metoda TOA) (a) oraz zmian przepływu ciepła (metoda DSC) (b) w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC19** dla tempa $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sekwencja fazowa: **TOA (Rys. 5.5.22a)** dla ochładzania – Iso (102,1°C) SmC (95,6°C) SmI (84,2°C) Cr, dla ogrzewania – Cr (93,6°C) SmI (95,6°C) SmC (102,1°C) Iso; **DSC (Rys. 5.5.22b)** dla ochładzania – Iso (99,1°C) SmC (93,2°C) SmI (79,3°C) Cr, dla ogrzewania

– Cr (93,4°C) SmI (95,1°C) SmC (101,5°C) Iso. Dla pochodnej z najdłuższym łańcuchem alkilowym w cyklu ochładzania i ogrzewania zaobserwowano zgodne sekwencje fazowe. Temperatry przemian fazowych dla ochładzania różnią się między metodami TOA i DSC o 3 °C - 5°C. Dla ogrzewania temperatury przemian fazowych są zgodne. Dla tego związku pomiar DSC w czasie ochładzania także wykazał obecność asymetrycznej anomalii odpowiadającej procesowi krystalizacji. Również prawdopodobnie spowodowaną istnieniem metastabilnej fazy krystalicznej. Termogram DSC dla ogrzewania pozwolił na oszacowanie temperatury przejścia SmI – SmC. Jednakże nakładanie się anomalii związanej z tym przejściem z anomalią procesu topnienia uniemożliwił wyznaczenie zmiany wartości ΔH i ΔS dla procesu SmI - SmC.

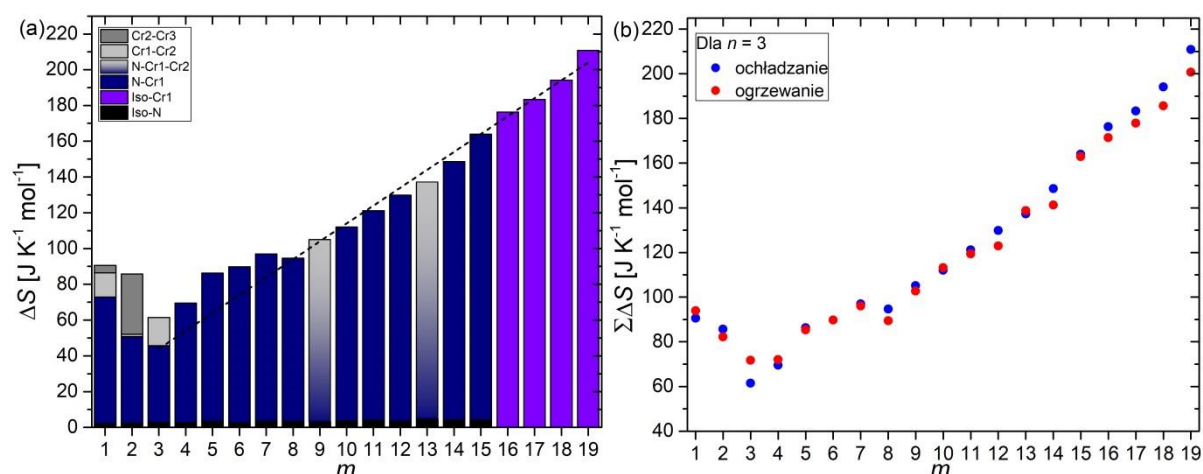
5.6. Analiza zmiany entropii (ΔS) dla związków $n\text{OABOOC}m$

W rozdziałach 5.1 – 5.5 przedstawiono dla poszczególnych szeregów homologicznych analizę zmiany wartości entropii (ΔS) w funkcji długości łańcucha m dla procesów topnienia, krzepnięcia, a także przemian fazowych ciecz izotropowa – mezofaza (N lub SmC) i mezofaza – ciecz izotropowa. W poniższym rozdziale dokonano opisu zmiany sumarycznej wartości ΔS w czasie ogrzewania i ochładzania dla związków $n\text{OABOOC}m$ wraz z wydłużaniem się łańcucha alkilowego m . Dla cyklu ochładzania wyodrębniono także poszczególne przemiany lub ich grupy, w przypadku nakładania się efektów cieplnych.

Rys. 5.6.1 przedstawia analizę zmiany wartości ΔS dla szeregu $3\text{OABOOC}m$. Sumaryczne wartości zmiany entropii ($\Sigma\Delta S$) dla ochładzania i ogrzewania (patrz **Rys. 5.6.1b**) pozostają w dobrej zgodności. Na wartość $\Sigma\Delta S$ składają się przemiany między fazami: Iso, N oraz Cr1 – Cr3 (patrz **Rys. 5.6.1a**). Wartości dla pochodnych z najkrótszymi łańcuchami alkilowymi, dla $m = 1 - 3$, maleją i wynoszą odpowiednio ok. 90 [J mol⁻¹ K⁻¹], ok. 80 [J mol⁻¹ K⁻¹] oraz ok. 65 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Dla homologów z dłuższym łańcuchem, dla $m \geq 3$, zaobserwowano liniowy wzrost wartości $\Sigma\Delta S$. Dla pochodnej eikozanowej, tzn. dla $m = 19$, osiągnęła ona wartość ok. 205 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Teoretyczny wzrost zmian entropii wraz ze wzrostem wartości m pokazany został jako linia przerywana na **Rys. 5.6.1a** o nachyleniu 10 [J mol⁻¹ K⁻¹], odpowiadający zmianom entropii potrzebnym na zamrożenie/topnienie dodatkowej grupy –CH₂– [171, 172] oraz artykuły tam cytowane. Do sumarycznych zmian entropii można dopasować dwie linie proste, obydwie o tym samym współczynniku kierunkowym 10 [J mol⁻¹ K⁻¹], dla wartości $m = 3 - 7$ oraz $m = 8 - 19$. Porównując wartości $\Sigma\Delta S$ dla $m = 7$ i $m = 8$ widać wyraźną zmianę o około 10 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Oznacza to, że

(przynajmniej) o jedno wiązanie więcej pomiędzy atomami węgla w łańcuchu alkilowym jest konformacyjnie nieuporządkowane dla **3OABOOC8** w porównaniu do **3OABOOC7**.

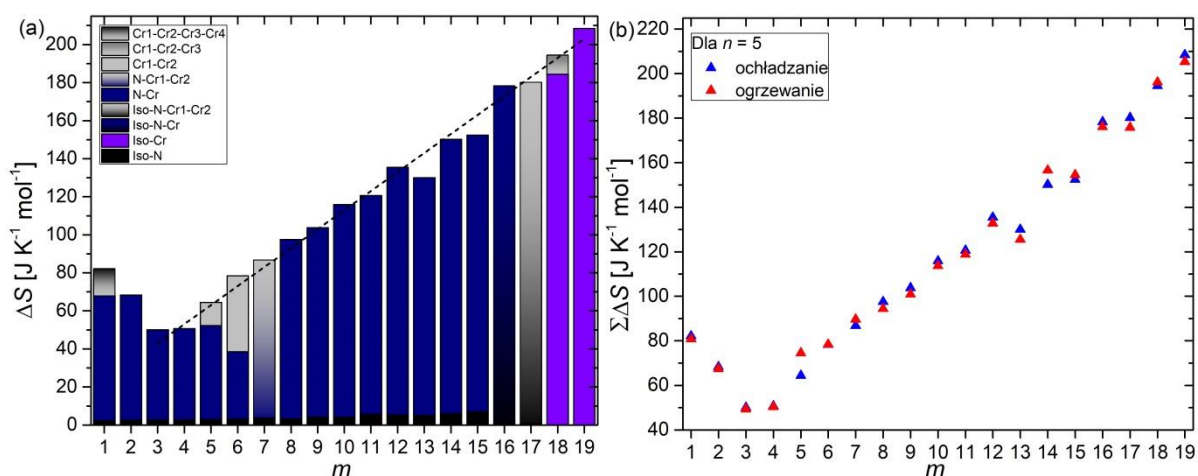
W czasie krystalizacji (przemiana fazowa N – Cr) następuje porządkowanie pozycyjne środków ciężkości molekuł oraz orientacyjne całych molekuł, a także zamrażanie stopni swobody związanych ze zmianami konformacyjnymi łańcuchów końcowych. Zmiany entropii potrzebne na porządkowanie pozycyjne środków ciężkości molekuł wynoszą $\Delta S_p = (7 - 14)$ [J mol⁻¹ K⁻¹] [9], natomiast na porządkowanie orientacyjne molekuł $\Delta S_o = (20 - 50)$ [J mol⁻¹ K⁻¹] [9]. Zmiany entropii związane z porządkowaniem konformacyjnym sięgają wartości $\Delta S_c = (7 - 12)$ [J mol⁻¹ K⁻¹] na jedno wiązanie (tutaj -CH₂-) [9]. Oznacza to, że minimalna zmiana entropii, dla fazy konformacyjnie nieuporządkowanej, powinna wynosić około 27 [J mol⁻¹ K⁻¹] (minimalne wartości $\Delta S_p + \Delta S_o$), a maksymalnie około 64 [J mol⁻¹ K⁻¹] (maksymalne wartości $\Delta S_p + \Delta S_o$). Dla $m \leq 7$ należy oczekiwać fazy krystalicznej dobrze uporządkowanej (możliwy ruch związany z grupami metylowymi -CH₃). Jednak dla $m > 7$ faza krystaliczna jest fazą typu CONDIS.



Rys. 5.6.1. Wartości zmiany entalpii (ΔS) związków **3OABOOC m** : (a) dla poszczególnych przemian fazowych w trakcie ochładzania oraz (b) sumaryczna wartość ΔS dla ochładzania i ogrzewania z tempem 10°C/min.

Dla szeregu **5OABOOC m** zmianę wartości ΔS zaprezentowano na **Rys. 5.6.2**. W stosunku do szeregu **3OABOOC m** na wartość $\Sigma\Delta S$ składa się dodatkowo przejście do fazy Cr4 (patrz **Rys. 5.6.2b**). Wartości $\Sigma\Delta S$ dla ochładzania i ogrzewania pozostają w dobrej zgodności. Jedynie dla pochodnej **5OABOOC5** różnica pomiędzy $\Sigma\Delta S$ dla ogrzewania i ochładzania wynosi około 10 [J mol⁻¹ K⁻¹], a dla pozostałych jest mniejsza od 5 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Podobnie jak w przypadku szeregu **3OABOOC m** obserwowano spadek wartości $\Sigma\Delta S$ dla pochodnych z krótkim łańcuchem alkilowym (dla $m = 1 - 4$). Dla pochodnej octanowej ($m = 1$) wartość $\Sigma\Delta S$ wyniosła ok. 80 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Zmalała ona do poziomu ok. 50 [J mol⁻¹ K⁻¹]

dla związków z $m = 3$ oraz 4. Dla homologów z $m \geq 4$ odnotowano liniowy wzrost wartości $\Sigma\Delta S$, gdzie maksimum wyniosło ok. 210 [J mol⁻¹ K⁻¹], dla pochodnej eikozanowej, tzn. $m = 19$. Także dla tego szeregu homologicznego sumaryczny wzrost entropii o dodatkowe wiązanie –CH₂– (współczynnik kierunkowy równy 10 [J mol⁻¹ K⁻¹]) [171, 172] pokazany został jako przerywana prosta na **Rys. 5.6.2a**. Biorąc pod uwagę zmiany entropii potrzebne aby w czasie krystalizacji doszło do porządkowania pozycyjnego środków ciężkości molekuł oraz porządkowania orientacyjnego molekuł i konformacyjnego uporządkowania łańcuchów alkilowego i alkiloksyłowego, zob. [9], można oczekiwać, że związki $m = 2, 3, 4$ posiadają fazy krystaliczne typu CONDIS. Dla związków, dla $m \geq 5$, poza liniowym wzrostem obserwowano tendencję analogiczną do efektu „parzysty–nieparzysty”. Objawia się to stosunkowo większym wzrostem wartości $\Sigma\Delta S$ po dodaniu kolejnego atomu węgla do łańcucha o nieparzystej wartości m , w stosunku do sytuacji, gdy przedłużono łańcuch terminalny m o parzystej wartości m . Widać, że sumaryczna zmiana entropii przyjmuje te same wartości dla par związków $m = 6$ i 7, $m = 8$ i 9, itd., aż do $m = 16$ i 17. Oznacza to, że dla nieparzystych wartości m , we wskazanych parach związków, faza CONDIS ma nieuporządkowane jedno wiązanie –CH₂– więcej w porównaniu do parzystych wartości m .

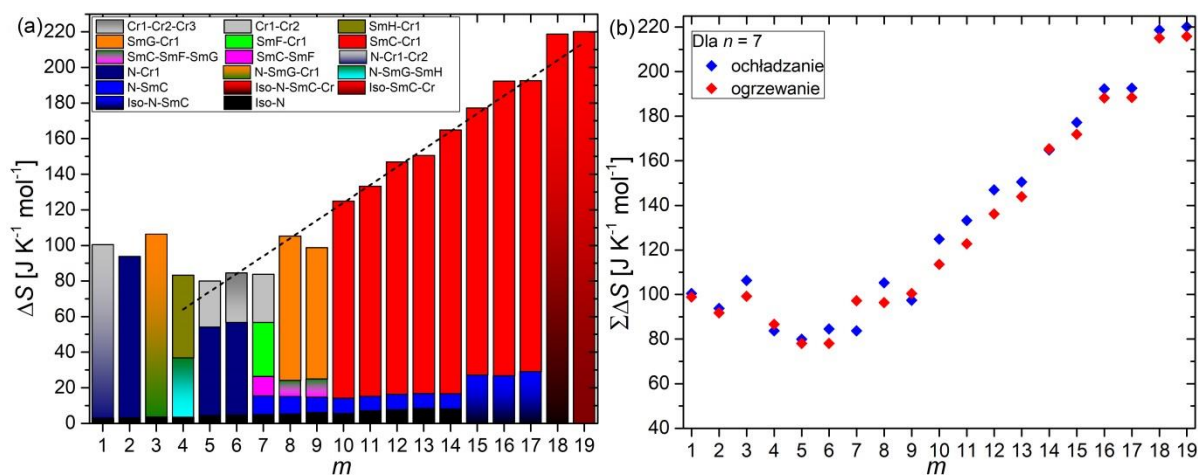


Rys. 5.6.2. Wartości zmiany entalpii (ΔS) związków **5OABOOC m** : (a) dla poszczególnych przemian fazowych w trakcie ochładzania oraz (b) sumaryczna wartość ΔS dla ochładzania i ogrzewania z tempem 10°C/min.

Bardziej złożoną sytuację fazową obserwowano dla szeregu homologicznego **7OABOOC m** (patrz **Rys. 5.6.3**). Na wartość $\Sigma\Delta S$ składają się przemiany między fazą Iso, N, smektykami (C, F, G oraz H) oraz fazami krystalicznymi (Cr1 – Cr3) – patrz **Rys. 5.6.3a**. Sumaryczne wartości $\Sigma\Delta S$ dla ochładzania i ogrzewania pozostają w dobrej zgodności (patrz **Rys. 5.6.3b**). Dla pochodnych z $m = 1 - 5$, obserwowano spadek wartości $\Sigma\Delta S$ od wartości ok. 100 [J mol⁻¹ K⁻¹] do ok. 80 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Dla związków z $m \geq 5$ obserwowano liniowy

wzrost wartości $\Sigma\Delta S$ do poziomu ok. 220 [J mol⁻¹ K⁻¹], dla homologów z $m = 18$ oraz 19. Przerwana prosta na **Rys. 5.6.3a** pokazuje wzrost $\Sigma\Delta S$ ze współczynnikiem kierunkowym 10 [J mol⁻¹ K⁻¹] [171, 172]. Podobnie jak w przypadku szeregu **5OABOOCm** obserwowano efekt „parzysty–nieparzysty” dla wzrostu wartości $\Sigma\Delta S$, jednakże dotyczy on pochodnych dla $m = 6, 7$ oraz $m \geq 10$. Biorąc pod uwagę zmiany entropii potrzebnej na otrzymanie dobrze uporządkowanej fazy krystalicznej Cr, por. [9], należy oczekiwać, że $\Sigma\Delta S$ przyjmie wartości od ok. 60 [J mol⁻¹ K⁻¹] do ok. 100 [J mol⁻¹ K⁻¹] dla $m = 5$ oraz odpowiednio wyższe wraz ze wzrostem wartości m . Oznacza to, że fazy krystaliczne, dla $m \geq 5$, mogą być fazami typu CONDIS. Warto zauważyć, że dla nieparzystych wartości m w parach (6, 7), (8, 9), (12, 13), (16, 17) i (18, 19) faza krystaliczna posiada nieuporządkowane jedno wiązanie –CH₂– więcej w porównaniu dla m parzystego.

Dla tego szeregu pojawiają się fazy ciekłokrystaliczne. Zmiany entropii dla przemiany fazowej pomiędzy fazą N a SmC wynoszą około 8,4 – 10,6 [J mol⁻¹ K⁻¹] i nie zależą od wartości m . Natomiast zmiany entropii $\Delta S_{SmC-SmF}$ (dla $m = 7$) oraz $\Delta S_{SmC-SmF-SmG}$ (dla $m = 8, 9$) wynoszą odpowiednio około 10,9 [J mol⁻¹ K⁻¹] oraz 9,1 [J mol⁻¹ K⁻¹] i 10,2 [J mol⁻¹ K⁻¹], i zgadzają się z danymi prezentowanymi dla tej przemiany fazowej [173]. Natomiast ΔS_{SmC-Cr} dla $10 \leq m \leq 17$ zależy od wartości m i zmienia się od około 110,8 [J mol⁻¹ K⁻¹] ($m = 10$) do około 163,4 [J mol⁻¹ K⁻¹] ($m = 17$).

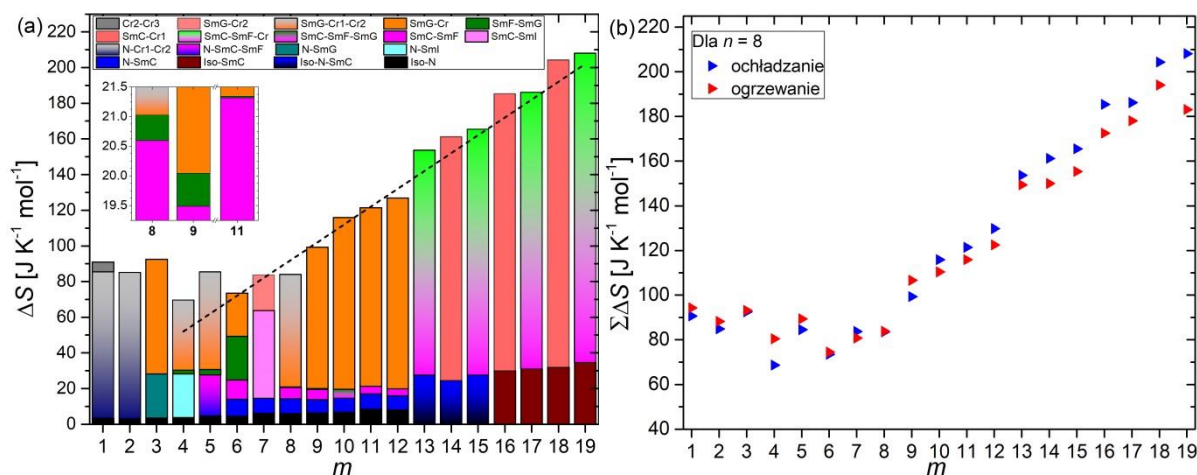


Rys. 5.6.3. Wartości zmiany entalpii (ΔS) związków **7OABOOCm**: (a) dla poszczególnych przemian fazowych w trakcie ochładzania oraz (b) sumaryczna wartość ΔS dla ochładzania i ogrzewania z tempem 10°C/min.

Zmianę wartości dla pochodnych z grupy **8OABOOCm** przedstawiono na **Rys. 5.6.4**. Sumaryczne wartości $\Sigma\Delta S$ dla ochładzania i ogrzewania są zgodne i nie przekraczają 10 [J mol⁻¹ K⁻¹] (patrz **Rys. 5.6.4b**), poza pochodną, dla $n = 19$, gdzie różnica wyniosła ok. 25 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Dla pochodnych, dla $m = 1 - 6$, zarejestrowano spadek wartości $\Sigma\Delta S$ od

wartości ok. 90 [J mol⁻¹ K⁻¹] do ok. 70 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Wzrost łańcucha, dla $m \geq 6$ spowodował liniowy wzrost wartości $\Sigma\Delta S$ do poziomu ok. 205 [J mol⁻¹ K⁻¹], dla pochodnych z $m = 18$ oraz 19. Analogicznie do szeregów $n\mathbf{OABOOC}m$ (dla $n = 5$ oraz 7) zanotowano efekt „parzysty–nieparzysty” dla wzrostu wartości $\Sigma\Delta S$, jednakże dotyczy on pochodnych dla $m \geq 13$. Zakładany wzrost wartości $\Sigma\Delta S$ wynoszącej 10 [J mol⁻¹ K⁻¹], zgodnie z przewidywaniami literaturowymi [171, 172], został pokazany jako przerywana linia na **Rys. 5.6.4a**. Biorąc pod uwagę wartość zmian entropii potrzebną do otrzymania fazy krystalicznie dobrze uporządkowanej [9], należało by oczekiwać wartości z przedziału około $75 \leq \Sigma\Delta S \leq 120$ [J mol⁻¹ K⁻¹] dla $m = 5$ (oraz odpowiednio większe dla większych wartości m). Dlatego należy oczekiwać, że fazy krystaliczne są typu CONDIS. Dla par związków z m równym (10, 11), (14, 15), (16, 17) i (18, 19) widać, że faza krystaliczna dla związków z nieparzystą wartością m posiada jedno nieuporządkowane wiązanie –CH₂– więcej niż dla m parzystego.

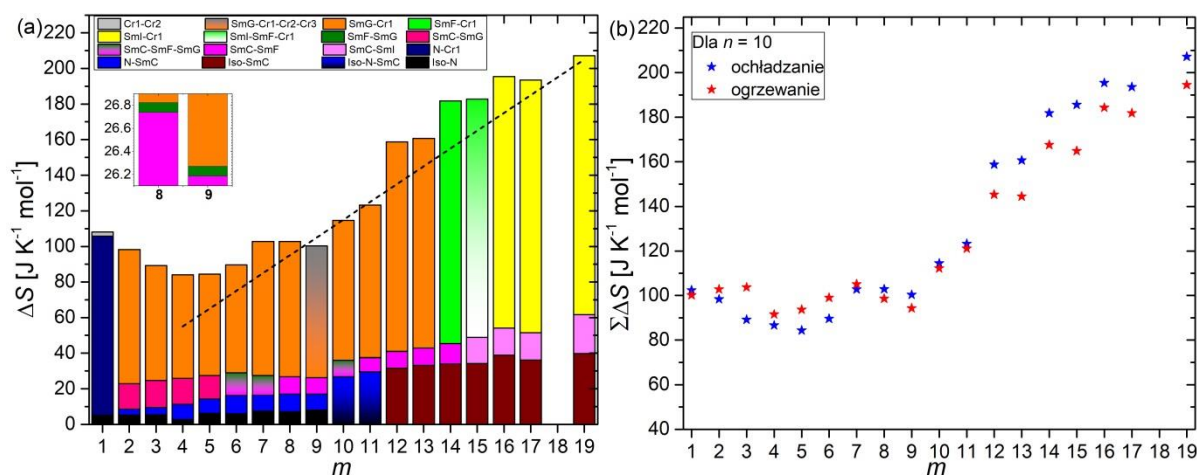
Dla tego szeregu także obserwuje się fazy ciekłokrystaliczne. Wartości zmian entropii dla przemian N – SmC oraz SmC – SmF, SmC – SmF – SmG przyjmują podobne wartości jak dla szeregu $n = 7$. Zmiany entropii $\Delta S_{SmF-SmG}$ przyjmują wartości od ok. 0,03 [J mol⁻¹ K⁻¹] do wartości ok. 3,03 [J mol⁻¹ K⁻¹], co zgadza się z danymi publikowanymi [173]. Jedynie dla $m = 6$ widać wyraźne odstępstwo od tych wartości.



Rys. 5.6.4. Wartości zmiany entalpii (ΔS) związków $8\mathbf{OABOOC}m$: (a) dla poszczególnych przemian fazowych w trakcie ochładzania oraz (b) sumaryczna wartość ΔS dla ochładzania i ogrzewania z tempem 10°C/min.

Zmianę wartości dla pochodnych z grupy $10\mathbf{OABOOC}m$ przedstawiono na **Rys. 5.6.5**. Sumaryczne wartości $\Sigma\Delta S$ dla ochładzania i ogrzewania są zgodne (patrz **Rys. 5.6.5b**) dla homologów dla $m = 1 - 11$, poza pochodną maślanową ($m = 3$), gdzie różnica wynosi ok. 15 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Podobnie różnica została zaobserwowana dla związków z $m = 12 - 17$ oraz 19. Wyniosła ona ok. 10 – 21 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Dla pochodnych z $m = 1 - 9$, zarejestrowano wartości

$\Sigma\Delta S$ wahające się między ok. 90 [J mol⁻¹ K⁻¹], a ok. 110 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Wzrost łańcucha, dla $m \geq 9$ powoduje liniowy wzrost wartości $\Sigma\Delta S$ do ok. 200 [J mol⁻¹ K⁻¹], dla pochodnej z $m = 19$. Podobnie do szeregów **nOABOOCm** z krótszym łańcuchem alkiloksyłowym (dla $n = 5, 7$ oraz 8) dla homologów z grupy **10OABOOCm** zanotowano efekt „parzysty – nieparzysty” dla wzrostu wartości $\Sigma\Delta S$, obserwowany dla pochodnych dla $m \geq 10$. Biorąc pod uwagę fakt, że dla, na przykład, $m = 5$ należy oczekiwać $\Sigma\Delta S$ przyjmującą większą wartość niż dla $n = 8$ i $m = 5$, a są one porównywalne, oznacza to, że faz krystaliczna jest typu CONDISE. Widać, że dla par m równych (4, 5), (8, 9), (12, 13), (14, 15) i (16, 17) otrzymuje się podobne wartości $\Sigma\Delta S$. Prowadzi to do konkluzji, że związki we wspomnianych parach z nieparzystą wartością m mają o jedno nieuporządkowane wiązanie –CH₂– więcej w porównaniu z m parzystym..

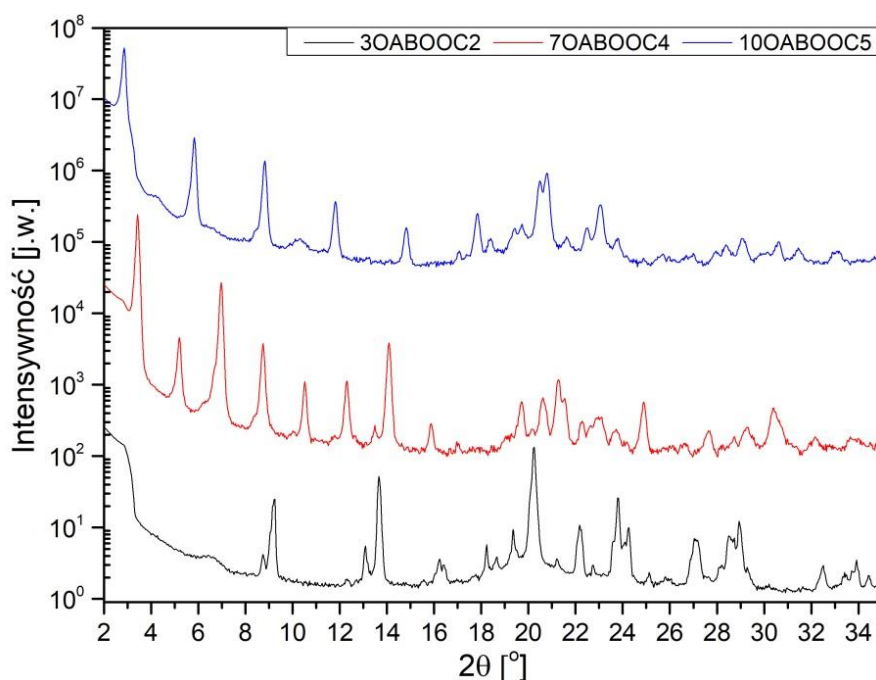


Rys. 5.6.5. Wartości zmiany entalpii (ΔS) związków **10OABOOCm**: (a) dla poszczególnych przemian fazowych w trakcie ochładzania oraz (b) sumaryczna wartość ΔS dla ochładzania i ogrzewania z tempem 10°C/min.

Należy zaznaczyć, że dla wszystkich grup homologicznych maksymalne wartości $\Sigma\Delta S$ wynoszą od 204 [J mol⁻¹ K⁻¹] do 220 [J mol⁻¹ K⁻¹] (dla $m = 19$). Biorąc pod uwagę fakt, że długość łańcucha alkiloksyłowego wzrasta (od $n = 3$ do $n = 10$), a suma zmian entropii $\Sigma\Delta S$ przyjmuje zbliżone wartości, oznacza to, że związki dla większych wartości n mają fazy krystaliczne typu CONDISE.

6. Polimorfizm oraz opis zachowania w fazach termodynamicznych na podstawie dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD)

Dla wybranych związków $n\text{OABOOC}m$ wykonano pomiary przy użyciu rozpraszania promieni rentgenowskich (promieni X). Wyniki przedstawiono, między innymi, jako dwuwymiarowe mapy (dla kąta 2θ na osi odciętych i temperatury na osi rzędnych), na których kolorem zaznaczono intensywności pików dyfrakcyjnych. Przejścia fazowe oznaczono liniami przerywanymi, których podane temperatury są przybliżone ze względu na nieciągły charakter pomiarów. Przedstawiono również krótkie charakterystyki występujących faz ciekłokrystalicznych, a także polimorfizmu fazy krystalicznej, w określonych temperaturach. Pozwoliło to na porównanie i weryfikację wyników otrzymanych metodami POM, TOA oraz DSC. Dyfraktogramy wybranych pochodnych w temperaturze pokojowej, w fazie krystalicznej, przed pierwszym ogrzewaniem, przedstawiono na **Rys. 6.1**. Wyznaczone parametry komórki elementarnej w układzie jednoskośnym pokazano w **Tabeli 6**. Oszacowano, że w komórce elementarnej są dwie molekuly. Widać, że kąt β dla $n = 7$ i $n = 10$ nieznacznie różni się od 90° , co oznacza, że komórka elementarna najbardziej jest zbliżona do prostopadłościanu. Natomiast dla $n = 3$ wynosi on około 135° , co oznacza, że molekuly są ułożone pod kątem około 45° do powierzchni warstwy.

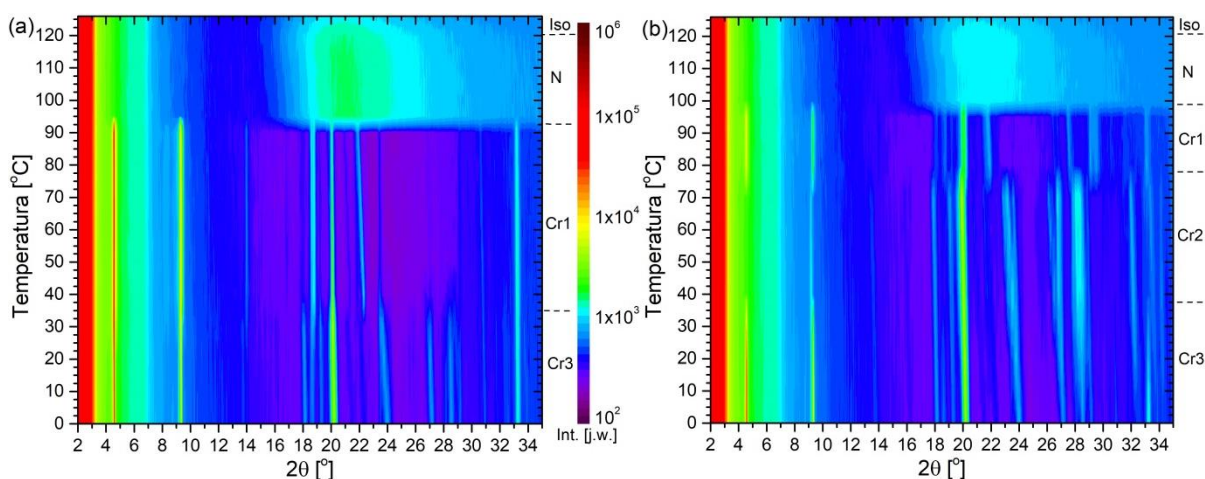


Rys. 6.1. Dyfraktogramy dla wybranych związków $n\text{OABOOC}m$ zebrane w temperaturze pokojowej (w fazie krystalicznej) przed pierwszym ogrzewaniem. Dla przejrzystości otrzymane dyfraktogramy zostały przesunięte wzdłuż osi rzędnych.

Tabela 6. Parametry komórki elementarnej fazy krystalicznej w temperaturze pokojowej przed pierwszym ogrzewaniem dla wybranych związków *nOABOOCm*.

| | a [Å] | b [Å] | c [Å] | β [°] | V [Å ³] |
|------------------|-----------|----------|-----------|-------------|-----------------------|
| 3OABOOC2 | 28,479(6) | 6,622(2) | 19,098(4) | 134,87(1) | 2552(1) |
| 7OABOOC4 | 14,45(2) | 4,03(2) | 49,94(4) | 92,0(2) | 2906(16) |
| 10OABOOC5 | 59,41(4) | 5,22(2) | 4,96(3) | 90,98(4) | 1537(11) |

Dla substancji **3OABOOC2** badania dyfrakcyjne przedstawiają się następująco. Przed pomiarami temperaturowymi próbka została ogrzana do 126°C. Dyfraktogramy były rejestrowane podczas ochładzania w temperaturach: 126°C, w zakresach 120°C – 80°C co 5°C, 80°C – 20°C co 10°C oraz 0°C. Następnie zebrano dyfraktogramy w trakcie ogrzewania w temperaturach: 0°C, 20°C – 60°C co 20°C, 60°C – 100°C co 10°C, 100°C – 120°C co 5°C oraz 126°C. Wyniki przedstawiono w formie dwuwymiarowych map na **Rys. 6.2**.

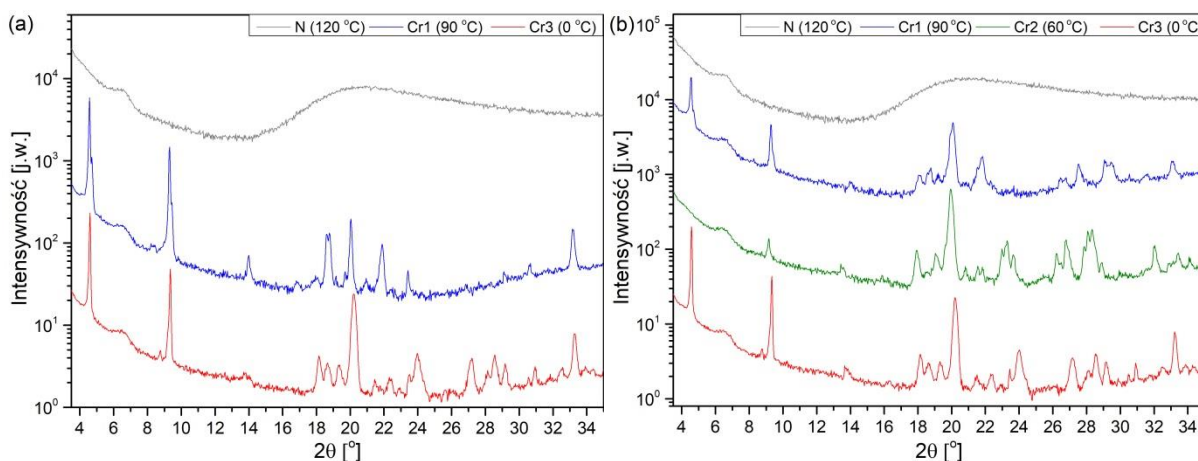


Rys. 6.2. Dyfraktogramy dla związku **3OABOOC2** zebrane podczas: (a) ochładzania oraz (b) ogrzewania. Intensywność (Int.) wyrażona w skali logarytmicznej.

Dla pochodnej **3OABOOC2** w trakcie ochładzania (patrz **Rys. 6.2a**) zanotowano sekwencję fazową: Iso (120°C) N (95°C) Cr1 (35°C) Cr3. Temperatuzy przemian Iso – N oraz krzepnięcia pozostają w dobrej zgodności z pomiarami TOA i DSC. Należy pamiętać, że TOA i DSC są technikami dynamicznymi (skaningowymi), czyli pomiar odbywa się przy stałej szybkości ogrzewania lub ochładzania. Natomiast dyfraktogramy są rejestrowane w warunkach izotermicznych. Stąd mogą pojawić się rozbieżności w temperaturach przemian fazowych czy detekcji odpowiedniej fazy termodynamicznej. Obserwowana na dyfraktogramie przemiana Cr1 – Cr3 jest również obserwowana pozostałymi metodami w zbliżonych temperaturach, jednakże w metodzie DSC została oznaczona jako przejście Cr2 – Cr3. Dla ogrzewania zaś (patrz **Rys. 6.2b**) obserwowano fazy: Cr3 (30°C) Cr2 (75°C) Cr1 (100°C) N (120°C) Iso. Przemiana Cr3 – Cr2 nie była obserwowana na termogramie DSC,

z kolei na wykresie TOA odnotowano ją w temperaturze 31,6°C. Przejście Cr2 – Cr1 zaś obserwowano także w metodzie DSC w temperaturze 74,7°C. Temperatury topnienia i klarowania fazy nematycznej pozostają w dobrej zgodności z metodami TOA i DSC.

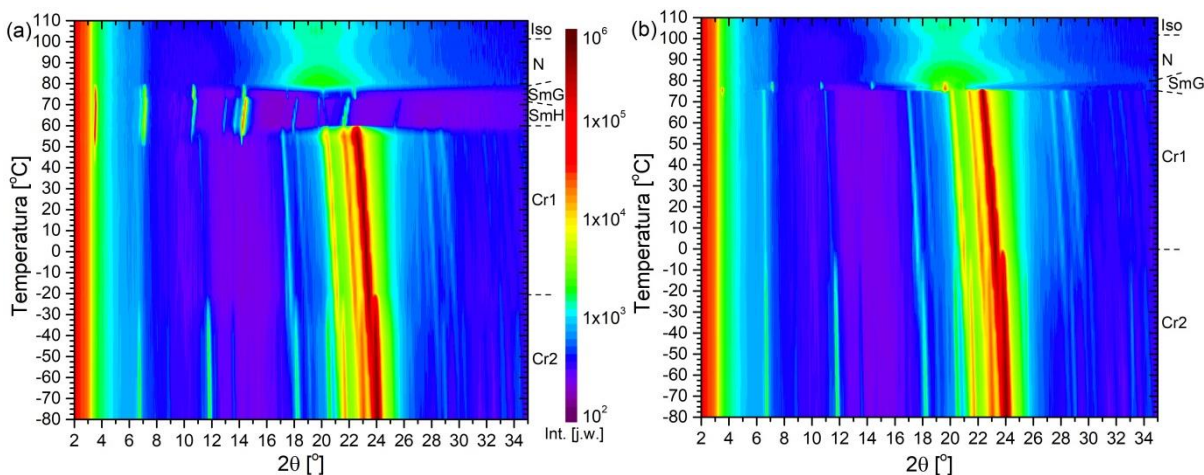
Dyfraktogramy obserwowanych faz (poza cieczą izotropową) w wybranych temperaturach przedstawiono na **Rys. 6.3a** oraz **6.3b** odpowiednio w trakcie ochładzania i ogrzewania.



Rys. 6.3. Dyfraktogramy faz obserwowanych w wybranych temperaturach dla związku **3OABOOC2** podczas: (a) ochładzania oraz (b) ogrzewania. Dla przejrzystości otrzymane dyfraktogramy zostały przesunięte wzdłuż osi rzędnych.

W fazie N (w temperaturze 120°C) obserwowano, zarówno w trakcie ochładzania jak i ogrzewania, szerokie maksimum przy wartości ok. 21° kąta 2θ . Odpowiada ono średniej odległości między molekułami, wynoszącej ok. 4,23 Å. Ochładzanie (patrz **Rys. 6.3a**) ujawniło obecność dwóch faz krystalicznych (Cr1 oraz Cr3), dla których obserwowano refleks bragowski (100) dla kąta $2\theta = 4,57^\circ$, opisujący komórkę elementarną wzdłuż jednego z kierunków (oś c), której długość wynosi ok. 19,33 Å. Obserwowano również dwa kolejne refleksy harmoniczne w zakresie kąta 2θ poniżej 15°. Różnice w dyfraktogramach pojawiają się dla wyższych kątów 2θ , szczególnie w granicach kąta $2\theta = 25^\circ - 32^\circ$. Dla ogrzewania (patrz **Rys. 6.3b**) związku **3OABOOC2** obserwowano dodatkową fazę krystaliczną (Cr2). W odróżnieniu do faz Cr1 i Cr3 nie obserwowano dla niej refleksu bragowskiego (100) dla kąta $2\theta = 4,57^\circ$, jednakże obecne są dwa refleksy harmoniczne tego refleksu. Niewielka zmiana silnego refleksu dla kąta 2θ równego ok. 20°, może być związana z wymiarem komórki elementarnej wzdłuż drugiego kierunku i wynosi ok. 20,08°, 19,94° i 20,21°, odpowiednio dla faz Cr1, Cr2 i Cr3. Widoczne są również różnice w refleksach w zakresie kątów 2θ od 25° do 34°.

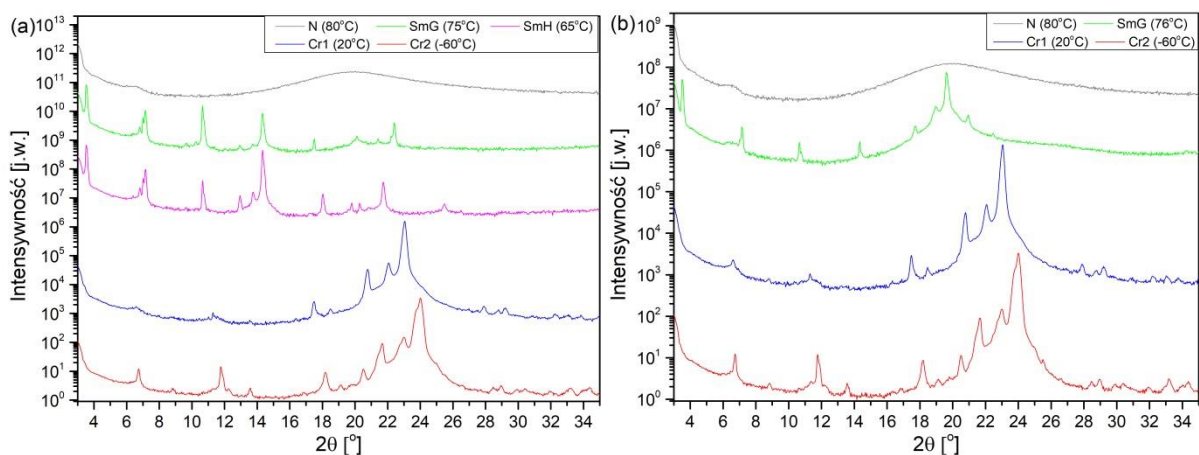
Dla substancji **7OABOOC4** przed pomiarami dyfrakcji promieniowania X w wybranych temperaturach próbka została ogrzana do 110°C. Dyfraktogramy zostały zarejestrowane podczas ochładzania w temperaturach: w zakresie 110°C – 80°C co 5°C, 76°C, 75°C, 74°C, 72°C, 70°C – 50°C co 5°C oraz 40°C – (-80°C) co 20°C. Następnie zarejestrowano dyfraktogramy w trakcie ogrzewania w temperaturach: w zakresie (-80°C) – 40°C co 20°C, 50°C – 70°C co 10°C, 72°C, 74°C, 75°C, 76°C, 77°C, 80°C – 100°C co 5°C oraz 110°C. Wyniki przedstawiono na **Rys. 6.4** w formie dwuwymiarowych map.



Rys. 6.4. Dyfraktogramy dla związku **7OABOOC4** zebrane podczas: (a) ochładzania oraz (b) ogrzewania. Intensywność (Int.) wyrażona w skali logarytmicznej.

Dla pochodnej **7OABOOC4** w trakcie ochładzania (patrz **Rys. 6.4a**) zanotowano sekwencję fazową: Iso (105°C) N (76°C) SmG (72°C) SmH (55°C) Cr1 (-40°C) Cr2. Przemiany Iso – N, N – SmG oraz SmG – SmH pozostają w dobrej zgodności wobec wyników uzyskanych metodami TOA i DSC. Jak już było wcześniej wspomniane, ze względu na charakter pomiaru (wymagający stabilizacji temperatury próbki dla zadanych temperatur oraz czas trwania właściwego pomiaru) proces krzepnięcia obserwowano w temperaturze wyższej w porównaniu do skaningowych pomiarów TOA i DSC (z tempem 10°C/min), dla których krzepnięcie zanotowano dla, odpowiednio, 48,3°C oraz 39,5°C. Podobna sytuacja dotyczy przemiany Cr1 – Cr2, gdzie w metodzie DSC było ono obserwowane w niższej temperaturze – (-72,5°C). Dla ogrzewania (patrz **Rys. 6.4b**) obserwowano fazy: Cr2 (0°C) Cr1 (76°C) SmG (80°C) N (105°C) Iso. Przejście pomiędzy fazami krystalicznymi (Cr2 – Cr1) dla metody DSC było obserwowane w temperaturze ok. -61,0°C. Temperatura topnienia do fazy SmG w trakcie pomiaru TOA i DSC była obserwowana w niższych temperaturach, odpowiednio 74,3°C oraz 74,9°C. Temperatury przejść fazowych SmG – N oraz N – Iso określone na bazie dyfraktogramów pozostają w zgodności z wynikami TOA i DSC.

Dyfraktogramy obserwowanych faz (poza cieczą izotropową) w wybranych temperaturach w trakcie ochładzania i ogrzewania przedstawiono odpowiednio na **Rys. 6.5a** oraz **6.5b**.

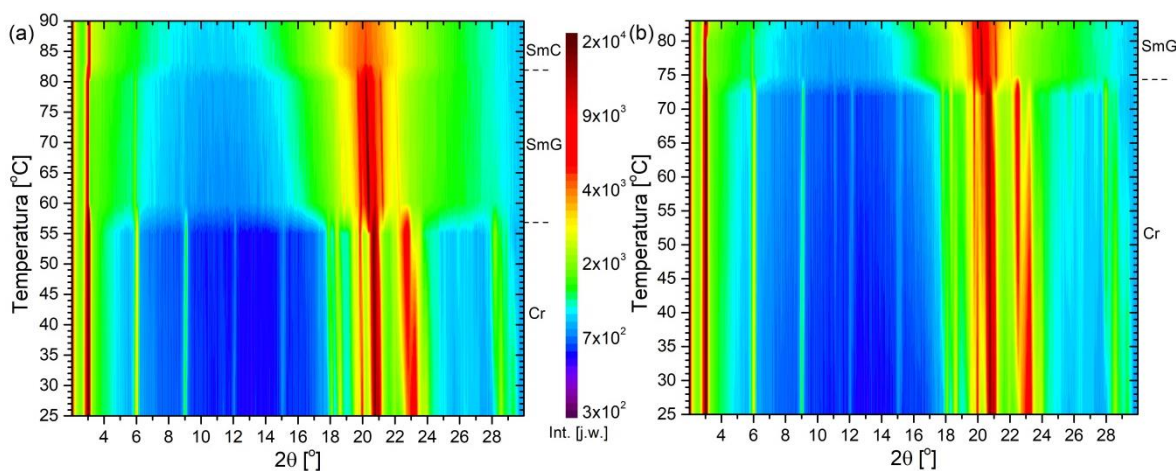


Rys. 6.5. Dyfraktogramy faz obserwowanych w wybranych temperaturach dla związku **7OABOOC4** podczas: (a) ochładzania oraz (b) ogrzewania. Dla przejrzystości otrzymane dyfraktogramy zostały przesunięte wzdłuż osi rzędnych.

Podobnie jak w przypadku pochodnej **3OABOOC2** w fazie N (w temperaturze 80°C) obserwowano szerokie maksimum kąta 2θ przy wartości ok. 20°, odpowiadające średniej odległości między molekułami ok. 4,2 Å. W niższych temperaturach obserwowano enancjotropową fazę SmG dla której obserwowano szereg refleksów (w zakresie wartości kąta 2θ poniżej 16°), odpowiadające uporządkowaniu warstwowemu. W trakcie ogrzewania (patrz **Rys. 6.5b**) w temperaturze 76°C obserwowano leżące na szerokim maksimum pięć wyraźnych refleksów dla kątów 2θ od 17° do 23°. Odpowiadają one uporządkowaniu heksatycznemu wewnątrz pojedynczej warstwy SmG. Różnice w dyfraktogramach fazy SmG przy ochładzaniu i ogrzewaniu mogą wynikać z różnego zorientowania się molekuł w próbce. Dalsze obniżanie temperatury (patrz **Rys. 6.5a**) ujawniło obecność monotropowej fazy SmH, której parametry sieciowe ulegały zwiększaniu wraz z obniżaniem temperatury (**Rys. 6.4a**). Podobną sekwencję mezofaz (N – SmG – SmH) zaobserwowano w bardzo podobnym związku **6OABOOC7** [6]. Dla **7OABOOC4** obserwowano także serię refleksów dla niskich kątów 2θ , sugerujących uporządkowanie warstwowe. Dla większych kątów 2θ (w zakresie 13° – 26°) intensywności i ostrości refleksów są większe, co sugeruje większe uporządkowanie w porównaniu do dyfraktogramu fazy SmG. W temperaturze 55°C następuje krystalizacja do fazy Cr1, która również posiada pewien stopień nieporządku. Świadczy o tym szerokie maksimum przy 2θ równym ok. 23°. Kolejną fazę krystaliczną (Cr2) obserwowano w czasie ochładzania poniżej (-40°C), z kolei w czasie ogrzewania przejście Cr2 – Cr1

obserwowano w temperaturze 0°C. W pomiarach DSC, POM i TOA, dla szybkości zmian temperatury ± 10 K/min, obserwowano jedynie jedną fazę krystaliczną oraz szkło tej fazy (zob. **Rys. 5.3.8a** i **5.3.8b**). Pomiar XRD przeprowadzono dla określonych i ustabilizowanych temperatur, co pozwoliło nie tylko na uniknięcie zeszklenia fazy krystalicznej i pojawieniu się dwóch faz krystalicznych Cr1 i Cr2, ale także na pojawieniu się dodatkowej fazy smektycznej H, pomiędzy fazą SmG a Cr1. Otrzymane dyfraktogramy pokazują, że fazy krystaliczne są fazami cechującymi się pewnym nieporządkiem konformacyjnym końcowych łańcuchów alifatycznych, przy czym dla fazy Cr2 obserwowano refleksy o większej intensywności i mniejszej szerokości, co sugeruje większe uporządkowanie cząsteczek w porównaniu z fazą Cr1. Obydwie fazy krystaliczne są fazami typu CONDIS, co również potwierdziły badania dynamiki metodą spektroskopii w podczerwieni.

Dla związku **10OABOOC5** próbka na początku została ogrzana do 130°C. Dyfraktogramy były rejestrowane podczas ochładzania w temperaturach: 130°C, 83°C, 80°C, 70°C, 60°C, 55°C oraz 25°C, a dla ogrzewania w temperaturach: 25°C, 72°C, 75°C, 80°C oraz 83°C. Wyniki przedstawiono w formie dwuwymiarowych map na **Rys. 6.6**.

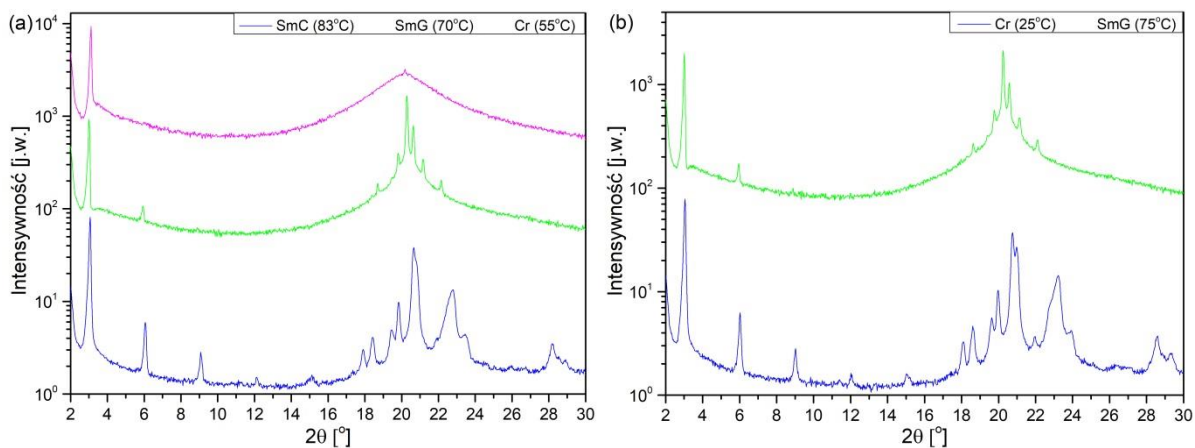


Rys. 6.6. Dyfraktogramy dla związku **10OABOOC5** zebrane podczas: **(a)** ochładzania oraz **(b)** ogrzewania. Intensywność (Int.) wyrażona w skali logarytmicznej.

W trakcie ochładzania (patrz **Rys. 6.6a**) dla pochodnej **10OABOOC5** zanotowano, w badanym zakresie temperatur, sekwencję fazową: SmC (81,5°C) SmG (55°C) Cr. Przemiana SmC – SmG w metodach TOA i DSC były obserwowane w temperaturach, odpowiednio, 83,9°C oraz 83,3°C. Z kolei krystalizację obie metody ujawniły dla temperatur 45,5°C i 38,9°C. Różnice oszacowanych temperatur przejść fazowych wyznaczonych metodą XRD, a użytymi metodami skaningowymi, wynikają z metodyki pomiarów. Dla ogrzewania

(patrz **Rys. 6.6b**) obserwowano proces topnienia do fazy SmG dla temperatury 75°C, co pozostaje w zgodności z metodami TOA (75,3°C) i DSC (74,3°C).

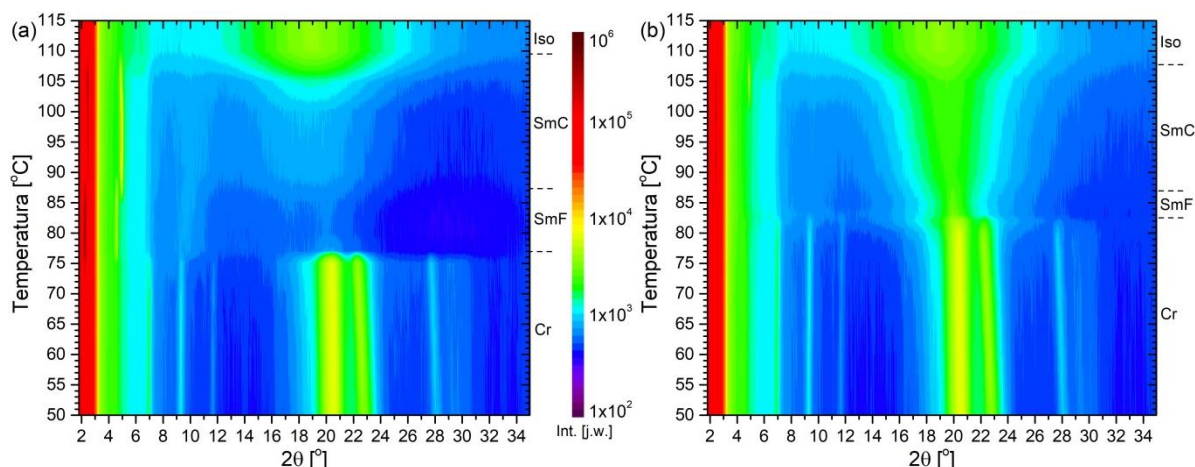
Dyfraktogramy obserwowanych faz w wybranych temperaturach w trakcie ochładzania i ogrzewania przedstawiono odpowiednio na **Rys. 6.7a** oraz **6.7b**.



Rys. 6.7. Dyfraktogramy faz obserwowanych w wybranych temperaturach dla związku **10OABOOC5** podczas: (a) ochładzania oraz (b) ogrzewania. Dla przejrzystości otrzymane dyfraktogramy zostały przesunięte wzdłuż osi rzędnych.

Dla fazy SmC (dla temperatury 83°C) w czasie ochładzania obserwowano refleks dla kąta $2\theta = 3,12^\circ$, który odpowiada pojedynczej warstwie smektycznej o grubości ok. 28,32 Å. Drugi szeroki sygnał z wyraźnie widocznym maksimum dla kąta $2\theta = 20,19^\circ$ związany jest ze średnią odległością molekuł w warstwie wynoszącej ok. 4,40 Å. Dalsze ochładzanie ujawniło obecność enancjotropowej fazy SmG, której dyfraktogram jest analogiczny do obserwowanego dla związku **7OABOOC4** (patrz **Rys. 6.5b** i **Rys. 6.7**). Zanotowano refleks dla kąta $2\theta = 3,01^\circ$, odpowiadający warstwie smektycznej równej ok. 29,35 Å. Widoczna jest także kolejna harmoniczna tego refleksu. Dla kąta 2θ w okolicach 20° odnotowano sześć refleksów, potwierdzających heksatyczne uporządkowanie molekuł w warstwie. Poniżej temperatury 55°C obserwowano fazę krystaliczną, dla której odnotowano szereg refleksów dla kąta 2θ poniżej 16° . Jest to refleks i jego harmoniczne odpowiadające wielkości komórki elementarnej wzdłuż jednego z kierunków. Obserwowana faza krystaliczna jest fazą typu CONDISE, co potwierdziły badania DSC oraz absorpcji w podczerwieni.

Próbka **10OABOOC12** została pierwotnie przetopiona w temperaturze 115°C. Dyfraktogramy były rejestrowane podczas ochładzania w temperaturach: w zakresach 115°C – 85°C co 5°C, 83°C, 80°C, 77°C, 75°C – 60°C co 5°C oraz 40°C, natomiast dla ogrzewania w temperaturach: 40°C, 60°C, 70°C, 75°C, 78°C, 80°C, 82°C, 83°C, oraz w zakresie 85°C – 115°C co 5°C. Wyniki przedstawiono na **Rys. 6.8** jako dwuwymiarowe mapy.



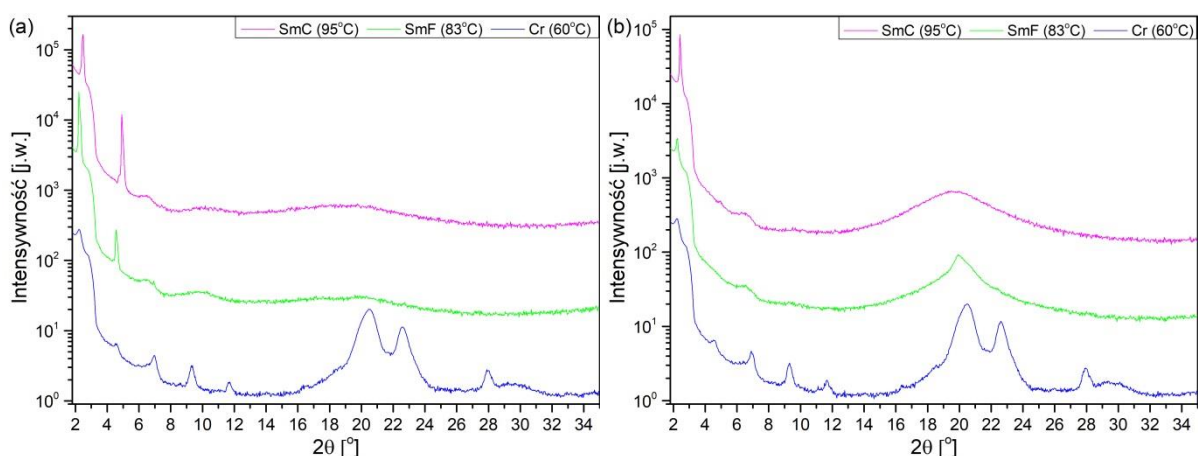
Rys. 6.8. Dyfraktogramy dla związku **10OABOOC12** zebrane podczas: **(a)** ochładzania oraz **(b)** ogrzewania. Intensywność (Int.) wyrażona w skali logarytmicznej.

Pochodna **10OABOOC12** w trakcie ochładzania (patrz **Rys. 6.8a**) wykazała obecność następującej sekwencji fazowej: Iso (105°C) SmC (85°C) SmF (77°C) Cr. Temperatury przejść Iso – SmC oraz SmC – SmF pozostają w dobrej zgodności względem metody TOA. Jednakże w przeciwieństwie do pomiaru DSC i krzywych TOA, pomiary dyfrakcyjne nie wykazały przemiany do fazy SmG. Krystalizacja nastąpiła bezpośrednio z fazy SmF, powyżej temperatury przemiany do monotropowej fazy SmG. Dla ogrzewania (patrz **Rys. 6.8b**) obserwowano fazy: Cr (83°C) SmF (90°C) SmC (110°C) Iso. Biorąc pod uwagę temperatury wybrane do zbierania dyfraktogramów, przejścia pozostają w zgodności z odnotowanymi w metodzie TOA i DSC.

Dyfraktogramy obserwowanych faz (poza cieczą izotropową) w wybranych temperaturach w trakcie ochładzania i ogrzewania przedstawiono odpowiednio na **Rys. 6.9a** oraz **6.9b**.

Dla fazy SmC w czasie ochładzania (patrz **Rys. 6.9a**) obserwowano dwa refleksy pochodzące od pierwszej (100) i drugiej płaszczyzny (200) warstw smektycznych dla kątów, odpowiednio, $2\theta = 2,49^\circ$ oraz $4,93^\circ$, co odpowiada grubości warstwy ok. 35,48 Å. Kolejne szerokie maksimum odpowiada uporządkowaniu wewnątrz warstwy i jest widoczne dla kąta 2θ równego ok. $19,5^\circ$ (średnia odległość pomiędzy molekułami ok. 4,55 Å). Maksimum to lepiej widoczne jest dla dyfraktogramu zarejestrowanego w czasie ogrzewania (patrz **Rys. 6.9b**) w temperaturze 95°C. Obniżając temperaturę zanotowano obecność enancjotropowej fazy SmF. Dla ochładzania (patrz **Rys. 6.9a**), w temperaturze 83°C, zarejestrowano podobnie jak dla fazy SmC dwa refleksy odpowiadające dwóm sąsiadującym warstwom smektycznym dla kątów $2\theta = 2,22^\circ$ oraz $4,56^\circ$, co odpowiada grubości warstwy ok. 39,80 Å. W czasie ogrzewania (patrz **Rys. 6.9b**), również w temperaturze 83°C,

zaobserwowano charakterystyczne szeroki sygnał (lecz węższy w porównaniu do fazy SmC), dla którego wartość wyraźnie zarysowanego maksimum odpowiada kątowi $2\theta = 19,93^\circ$. Sugeruje to zmniejszenie średniej odległości między molekułami w warstwie do ok. 4,45 Å. Faza krystaliczna zaś dla ochładzania i ogrzewania, dla temperatury 60°C, wykazała obecność szeregu refleksów dla kątów 2θ w zakresie do 14° . Szeroki i złożony refleks z dwoma maksimumami w zakresie kąta 2θ w granicach $17^\circ - 24^\circ$ sugeruje pewien częściowy nieporządek w fazie krystalicznej. Ten rodzaj (częściowego) nieporządku obserwowany w fazie krystalicznej jest związany z nieuporządkowanym ułożeniem części łańcuchów końcowych (nieporządek konformacyjny), co sugeruje, że faza krystaliczna jest typu CONDISE, potwierdzając rezultaty otrzymane z analiz termogramów DSC.

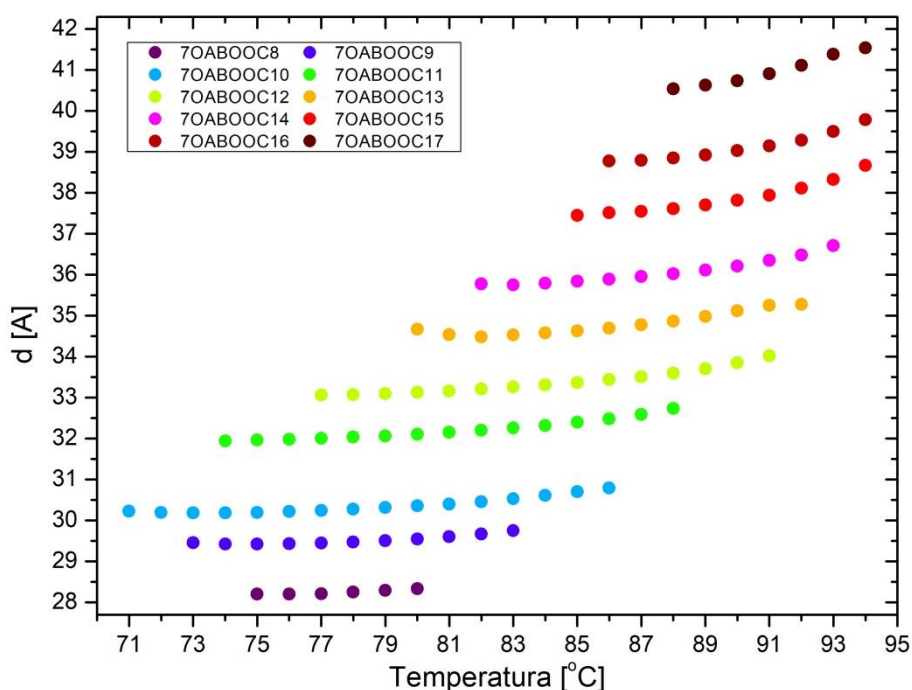


Rys. 6.9. Dyfraktogramy faz obserwowanych w wybranych temperaturach dla związku **10OABOOC12** podczas: **(a)** ochładzania oraz **(b)** ogrzewania. Dla przejrzystości otrzymane dyfraktogramy zostały przesunięte wzdłuż osi rzędnych.

Analiza grubości warstwy SmC

Występowanie enancjotropowej fazy SmC w szerokim zakresie temperatur dla szeregów homologicznych $n\text{OABOOC}m$ (dla $n = 7, 8$ oraz 10) pozwoliło na obserwację zmiany grubości pojedynczej warstwy ciekłokrystalicznej w funkcji temperatury. Poniżej na **Rys. 6.10** przedstawiono zmianę grubości pojedynczej warstwy SmC w czasie ochładzania dla związków z grupy **7OABOOC}m**. Spadek temperatury powoduje zmniejszenie grubości warstwy, co w konsekwencji oznaczać może zwiększenie wartości kąta między długą osią molekuly, a wektorem normalnym płaszczyzny warstwy. Charakterystyczny dla fazy SmC jest nieliniowy charakter zmiany grubości pojedynczej warstwy ciekłego kryształu. Przyjmuje ona wartości od ok. 28 Å (dla **7OABOOC8**) do ok. 42 Å (dla **7OABOOC17**). Także warto zwrócić uwagę na fakt, że zmiana grubości warstwy fazy SmC jest największa dla związków z dłuższym łańcuchem alkilowym (większe wartości m) i wynosi około 1 – 1,5 Å (co stanowi

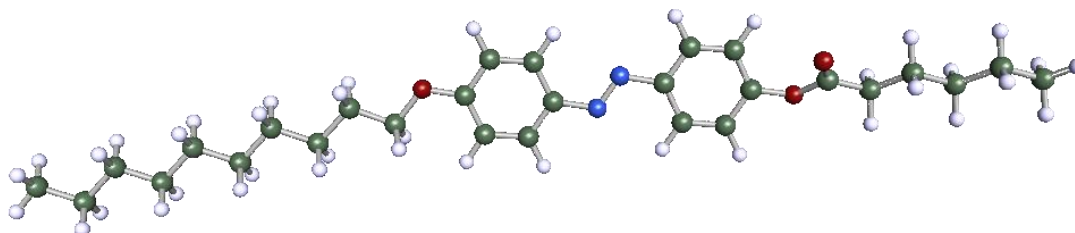
2,5 – 3,5% grubości warstwy). Natomiast jest najmniejsza dla związków z krótszym łańcuchem alkilowym (mniejsze wartości m) i wynosi około 0,5 Å (co stanowi około 1,8% grubości warstwy). Można również zaobserwować pewne prawidłowości wiążące wzrost grubości warstwy smektycznej z wydłużaniem łańcucha alifatycznego. Typowa długość wiązania pojedynczego między atomami węgla w łańcuchu alkilowym wynosi ok. 1,54 Å [174]. Dodanie grupy CH₂ do łańcucha terminalnego, o parzystej liczbie atomów węgla, powoduje wzrost grubości warstwy o średnio 1,51 Å. Z kolei wprowadzenie kolejnej grupy CH₂ do łańcucha o nieparzystej liczbie atomów węgla przyczynia się do wzrostu grubości warstwy o średnio 1,05 Å.



Rys. 6.10. Grubość warstwy SmC w funkcji temperatury w czasie ochładzania dla związków z grupy **7OABOOC m** (dla $m = 8 - 17$).

7. Opis oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych z zastosowaniem Fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni (FTIR)

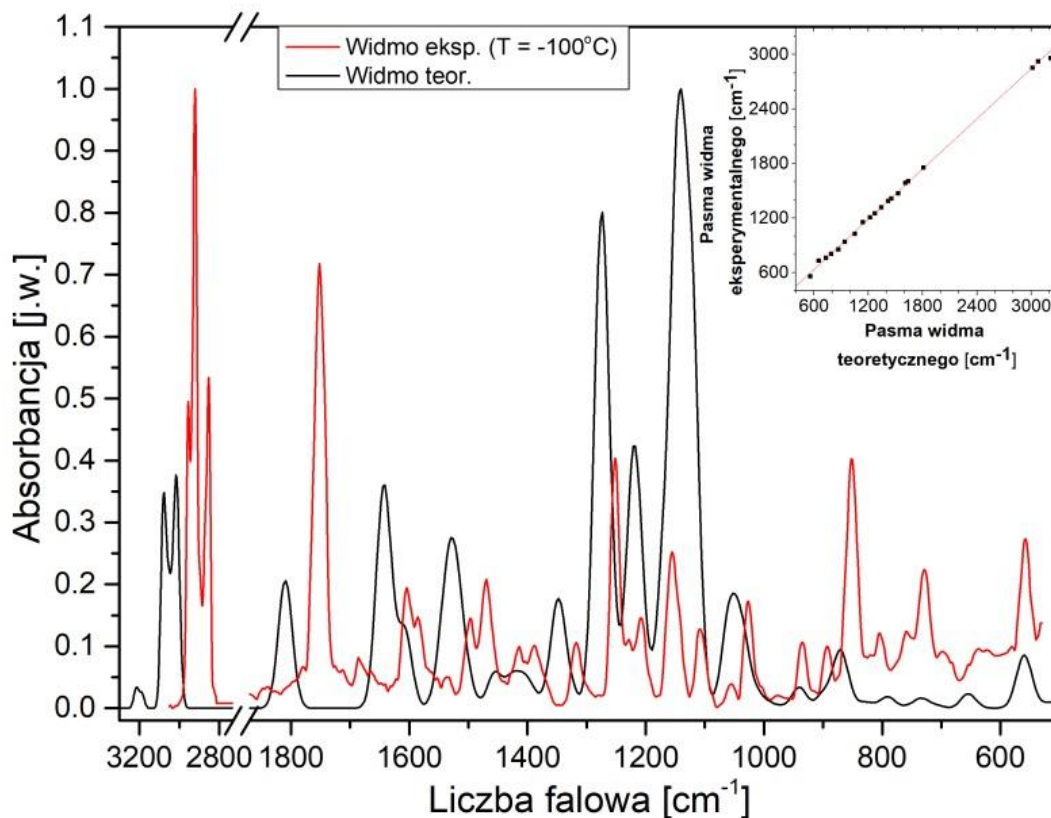
Oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe (wewnątrzcząsteczkowe, ang. *intramolecular interactions*) jak i międzymolekularne (ang. *intermolecular interactions*) można opisać dokonując pomiarów absorpcji promieniowania w zakresie podczerwieni (FTIR). Co warto podkreślić, pomiary absorpcyjne w podczerwieni w funkcji zmieniającej się temperatury pozwalają na opis przemian fazowych. Drganie normalne, lub ich grupa, tworzą charakterystyczne pasmo na widmie absorpcyjnym. Analizę FTIR wykonano wraz z analizą „*moving-window*” dla pochodnych: **3OABOOC2**, **5OABOOC2**, **7OABOOC2**, **7OABOOC4**, **7OABOOC8**, **7OABOOC9**, **8OABOOC2**, **10OABOOC2**, **10OABOOC5** oraz **10OABOOC8**. Ze względu na bliskie podobieństwo w budowie molekuł związków z grupy *nOABOOCm*, przypisanie pasm przedstawiono na przykładzie jednego przedstawiciela – pochodnej **10OABOOC5**.



Rys. 7.1. Niskoenergetyczna struktura molekuly związku **10OABOOC5** uzyskana za pomocą obliczeń DFT z funkcją bazową def2-TZVPPD i biblioteką B3LYP/6-331. Oznaczenia atomów: węgiel (kolor zielony), azot (kolor niebieski), tlen (kolor czerwony), wodór (kolor biały).

Przypisanie pasm wykonano w oparciu o widmo teoretyczne izolowanej molekuly **10OABOOC5** o zoptymalizowanej geometrii (patrz **Rys. 7.1**). Uzyskano je z obliczeń DFT z funkcją bazową def2-TZVPPD i biblioteką B3LYP/6-331. Obliczenia wykonano na klastrze obliczeniowym Prometheus (Akademickie Centrum Komputerowe Cyfronet AGH) za pomocą programu TURBOMOLE. Porównanie widma otrzymanego w czasie eksperymentu (dla fazy Cr w temperaturze -100°C) oraz obliczonego (widmo teoretyczne dla 0 K) przedstawiono na **Rys. 7.2**. Na rysunku dodanym do **Rys. 7.2** zaprezentowano analizę zgodności obu widm. Na podstawie dopasowania zależności położenia pasm w widmie doświadczalnym od położenia pasm w widmie obliczonym dla izolowanej molekuly otrzymano, że współczynnik kierunkowy wynosi **0,92** oraz $R^2 = 0,99913$. Na przesunięcia położenia pasm eksperymentalnych w stosunku do położenia pasm teoretycznych, w kierunku

niższych wartości liczb falowych ma wpływ temperatura (obliczenia prowadzono dla temperatury 0 K, a pomiar był wykonany dla (-100°C)) oraz istniejące oddziaływania między molekułami badanego związku.



Rys. 7.2. Porównanie widma obliczonego i eksperymentalnego (uzyskanego w temperaturze (-100°C)) dla związku **10OABOOC5**.

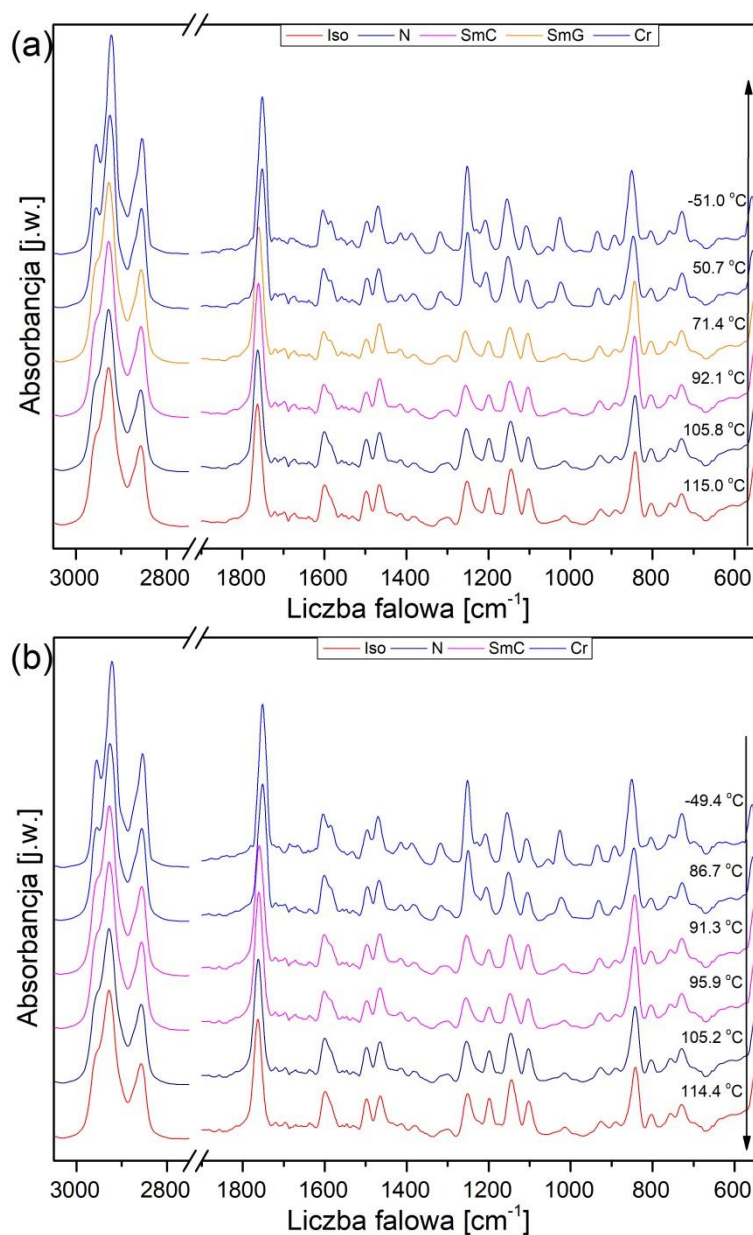
W **Tabeli 7** przedstawiono wszystkie pasma obecne w widmie teoretycznym, wraz z odpowiadającymi im pasmami dla faz Cr, SmC, N oraz Iso (w wybranych temperaturach), obserwowanymi podczas ogrzewania ciekłego kryształu. Na podstawie analizy widma obliczonego dokonano przypisania rodzaju drgań normalnych, obecnych w poszczególnych pasmach.

Tabela 7. Przypisanie pasm na widmach IR do drgań oscylacyjnych dla związku **10OABOOC5**. Oznaczenia rodzajów drgań: s – symetryczne, as – asymetryczne, v – rozciągające, β - deformacyjne w płaszczyźnie, γ – deformacyjne poza płaszczyzną, ρ – wahadłowe, τ - skręcające, ω – wachlarzowe, Ph – w pierścieniu aromatycznym.

| Liczba falowa [cm ⁻¹] | | | | | Rodzaj drgań |
|-----------------------------------|-----------------|---------------|--------------|----------------|--|
| Teoret. | Eksperymentalna | | | | |
| | Cr (-100°C) | SmC (92°C) | N (105°C) | Iso (115°C) | |
| 560 | 558 | 552 | 552 | 552 | β C-C-C (Ph); β C-O-C; γ C-C-C (Ph); γ C-C-H (Ph); γ O=C-O; γ N-C-C; ρ H-C-H (CH ₂) |
| 654 | 729 | 729 | 729 | 729 | β C-C-C (Ph); |
| 735 | 759 | 756 | 756 | 756 | ρ H-C-H (CH ₂) |
| 791 | 804 | 804 | 803 | 802 | γ C-C-H (Ph); |
| 871 | 852 | 844 | 843 | 842 | v C-O; γ C-C-C (Ph); γ C-C-H (Ph) |
| 941 | 935 | 928 | 926 | 925 | v O-C-C; β C-C-C; β N=N-C; γ C-C-C (Ph); γ C-C-H (Ph) |
| 1051 | 1026 | 1015 | 1014 | 1013 | v C-O; v C-C; β C-C-H (Ph) |
| 1141 | 1155 | 1148 | 1146 | 1144 | v C-O; β O=C-O, β C-C-H (Ph); ω H-C-H (CH ₂); ω H-C-H (CH ₃) |
| 1219 | 1207 | 1199 | 1199 | 1198 | v C-N; v C-O; β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); |
| 1274 | 1252 | 1256 | 1254 | 1252 | v C-O; β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); ω H-C-H (CH ₂) |
| 1347 | 1317 | 1300 | 1300 | 1300 | v C-C (Ph); β C-C-H (Ph); β N=N-C; ω H-C-H (CH ₂) |
| 1419 | 1389 | 1383 | 1383 | 1381 | v C-C; ω H-C-H (CH ₂); ω H-C-H (CH ₃); β C-C-H (Ph) |
| 1454 | 1414 | 1416 | 1415 | 1412 | v C-C (Ph); β C-C-H (Ph); v N=N; ω H-C-H (CH ₂) |
| 1529 | 1470 | 1466 | 1465 | 1464 | β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); β H-C-H (CH ₂) |
| 1610 | 1585 | – | – | – | v C-C (Ph); β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); β C-C-N |
| 1641 | 1604 | 1601 | 1600 | 1599 | β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); v N=N; ω C-H (CH ₂) |
| 1809 | 1751 | 1761 | 1762 | 1763 | v C=O |
| 3017 | 2853 | 2857 | 2857 | 2857 | v C-H (CH ₂) s; v C-H (CH ₃) s |
| 3076 | 2920 | 2928 | 2928 | 2928 | v C-H (CH ₂) as; v C-H (CH ₃) as |
| 3213 | 2955 | – | – | – | v C-H (Ph) |

Na **Rys. 7.3** przedstawiono widma FTIR dla związku **10OABOOC5** w wybranych temperaturach. Dla ochładzania (patrz **Rys. 7.3a**) obserwowano sekwencję faz: Iso (112°C) N (102,5°C) SmC (ok. 85°C) SmG (57°C) Cr, natomiast dla ogrzewania (patrz **Rys. 7.3b**): Cr (92°C) SmC (102°C) N (111°C) Iso. Należy pamiętać, że pomiary absorpcji promieniowania IR były zbierane dla określonych temperatur, dlatego pojawiają się drobne różnice z wartościami temperatur przemian fazowych otrzymanych dla metod TOA, POM i DSC.

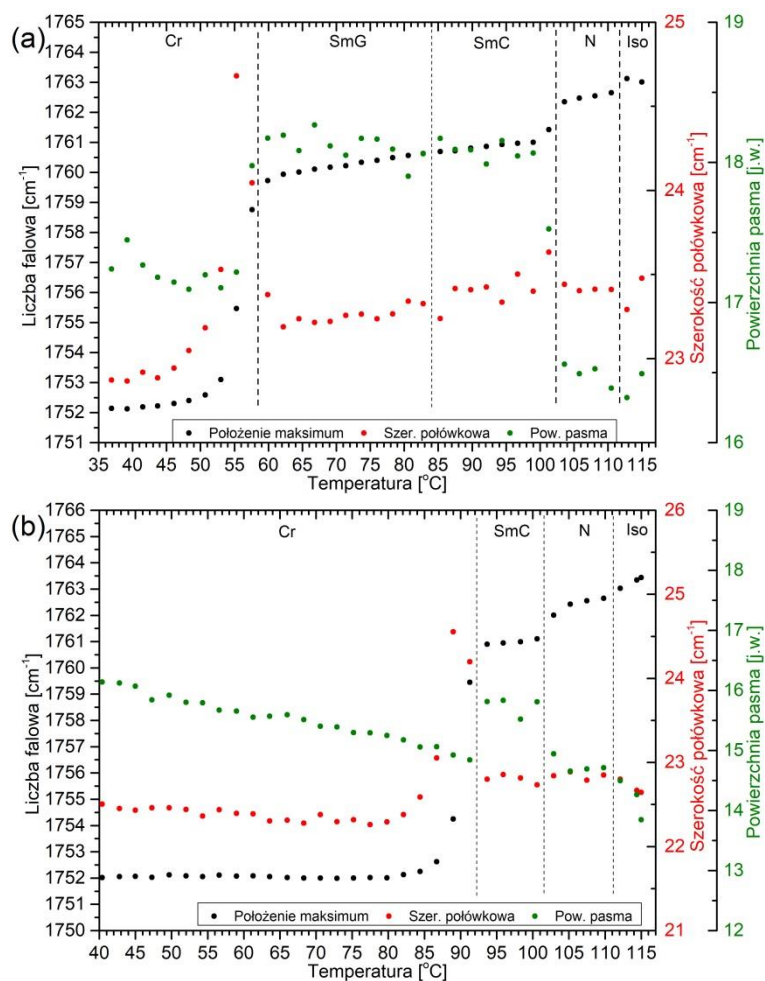
Widać, że położenia pasm oraz ich intensywności nie różnią się znacząco dla faz SmG, SmC, N oraz Iso.



Rys. 7.3. Widma FTIR związku **10OABOOC5** dla obserwowanych faz w wybranych temperaturach dla (a) ochładzania oraz (b) ogrzewania dla tempa $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dla przejrzystości otrzymane widma absorpcji w podczerwieni zostały przesunięte wzdłuż osi OY

Najbardziej charakterystyczne dla tej grupy związków jest pasmo zlokalizowane w ok. $1750 - 1765 \text{ cm}^{-1}$. Jest ono związane z drganiem rozciągającym wiązania C=O grupy karbonylowej, specyficzne dla cząsteczek m. in. estrów. Jego pełna separacja od innych pasm widocznych na widmie absorpcyjnym, pozwoliła na analizę jego parametrów w funkcji zmieniającej się temperatury. Charakterystyczne parametry (składowe) pasma, to jest: położenie maksimum, szerokość połówkowa czy powierzchnia pod pasmem, uzyskano

dopasowując do widm eksperymentalnych, w zakresie występowania tego pasma, rozkład Voigta, będący konwolucją rozkładu Gaussa oraz Cauchy'ego–Lorentza [175]. Na **Rys. 7.4** zaprezentowano zależność położenia maksimum pasma (punkty koloru czarnego), jego szerokość połówkową (czerwone punkty) oraz powierzchnię pod pasmem (zielone punkty) od temperatury. Liniami przerywanymi oznaczono temperatury przejść fazowych wynikające z analizy FTIR (zaznaczono jeśli wykorzystano odmienną metodę).



Rys. 7.4. Temperaturowa zależność parametrów funkcji Voigta, dopasowanej do pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy karbonylowej (C=O) dla **10OABOOC5** w czasie ochładzania **(a)** oraz ogrzewania **(b)** dla tempa 2°C/min. Kolorem czarnym oznaczono położenie maksimum pasma, czerwonym szerokość połówkową, a zielonym powierzchnię pod pasmem.

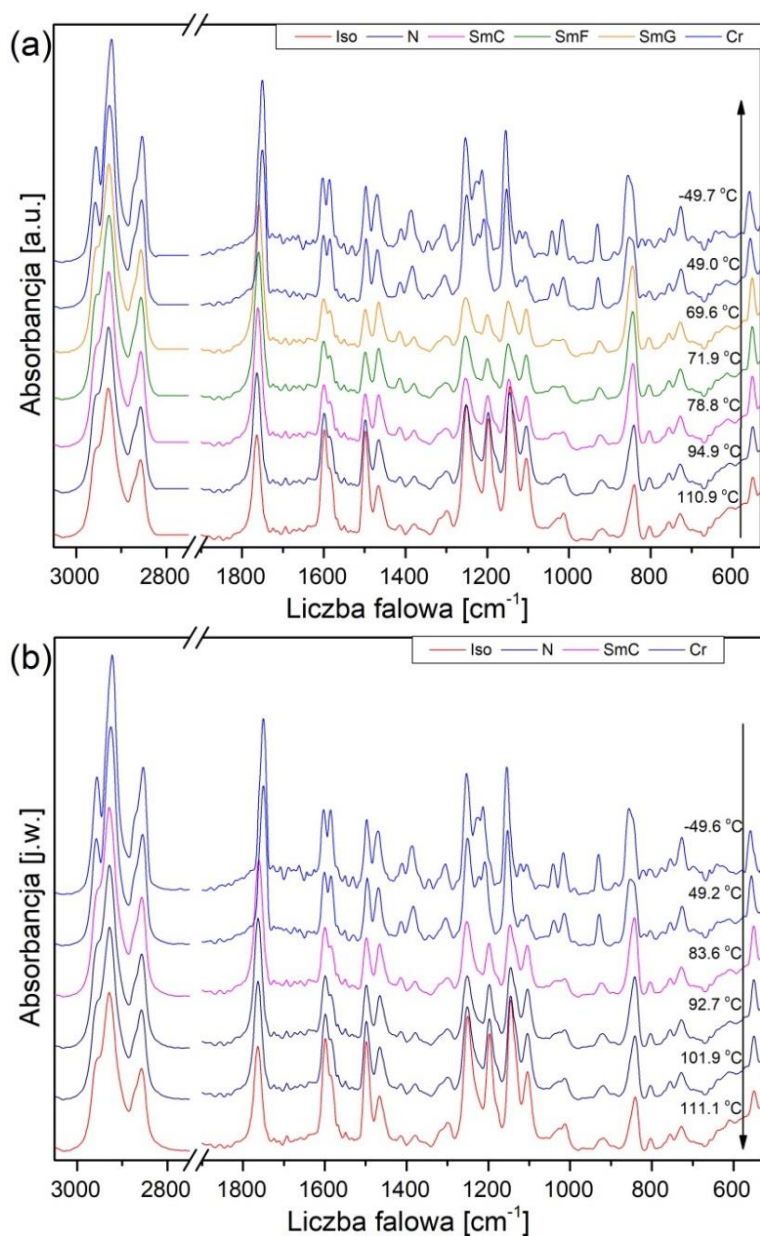
W trakcie ochładzania (patrz **Rys. 7.4a**) obserwowano przejście fazowe Iso – N w temperaturze ok. 112°C jako zmianę położenia maksimum tego pasma (z 1763,1 cm⁻¹ do 1762,6 cm⁻¹). Przemianę N – SmC zanotowano w temperaturze ok. 102,5°C, gdzie nastąpiło przesunięcie maksimum pasma (z 1762,4 cm⁻¹ do 1761,0 cm⁻¹), a także zmianę powierzchni pod tym pasmem (z 16,6 [j.w.] do 18,1 [j.w.]). Dla przejścia SmC – SmG obserwowano liniowy spadek parametrów opisywanego pasma w temperaturze ok. 85°C. Temperatura tej

przemiany została oszacowana na bazie metod TOA i DSC (oznaczona na **Rys. 7.4a** węższą przerywaną linią). Ostatnią obserwowaną przemianą w czasie ochładzania była krystalizacja (w temperaturze ok. 57°C), gdzie nastąpiła zmiana wszystkich parametrów dopasowanego rozkładu Voigta. Maksimum pasma C=O przesuwają się dalej w kierunku mniejszych wartości liczby falowej (od 1759,7 cm⁻¹ do 1752,4 cm⁻¹). Oznacza to, że odległość pomiędzy atomem węgla a tlenu w wiązaniu C=O grupy karbonylowej zmniejsza się, a siła tego wiązania wzrasta. Maleje także powierzchnia pod pasmem od wartości 18,2 [j.w.] do 17,2 [j.w.]. Zmianie ulega także szerokość połówkowa w momencie krzepnięcia. Wzrasta ona z ok. 23,2 cm⁻¹ do 24,7 cm⁻¹ w temperaturze ok. 55,3°C.

W trakcie ogrzewania (patrz **Rys. 7.4b**) odnotowano proces topnienia do fazy SmC w temperaturze ok. 92,0°C. Podobnie jak w przypadku krzepnięcia zmianie ulegają wszystkie analizowane parametry. Położenie maksimum przesuwają się w kierunku wyższych liczb falowych (od wartości ok. 1752,0 cm⁻¹ do 1760,9 cm⁻¹). Stopniowo malejąca w fazie Cr, wraz ze wzrostem temperatury, powierzchnia pod pasmem również ulega skokowemu wzrostowi z wartości 14,8 [j.w.] do 15,8 [j.w.]. Analogicznie do krzepnięcia szerokość połówkowa pasma w momencie topnienia wzrasta i osiąga wartość maksymalną 24,6 cm⁻¹ w temperaturze 89°C. Przejście SmC – N zanotowano dla temperatury ok. 102°C. Obserwowano dalsze przesunięcie maksimum pasma do wartości ok. 1762,4 cm⁻¹. Z kolei powierzchnia pod pasmem ulega zmniejszeniu do wartości 14,9 [j.w.]. Temperatura klarowania, którą obserwowano w temperaturze ok. 111°C, wiązała się z dalszym przesuwaniem się położenia maksimum badanego pasma do wartości ok. 1763,2 cm⁻¹. Z kolei wartość szerokości połówkowej oraz powierzchni pod pasmem zmniejsza się. W fazie Iso wynoszą one odpowiednio ok. 22,6 cm⁻¹ oraz 14 [j.w.]. Obserwowane temperatury przemian fazowych dla pomiarów FTIR są wyższe o około od 1,1°C – 2,4°C dla przemiany N – Iso (dla ogrzewania) czy SmC – SmG (dla ochładzania) do 10,9°C – 16,4°C dla przemiany Cr – SmG (dla ochładzania) w porównaniu do metod DSC, TOA i POM. Może mieć to związek ze specyfiką pomiaru oraz zastosowaniem mniejszego tempa zmian temperatury (± 2 K/min dla FTIR w porównaniu do ± 10 K/min, dla DSC, TOA i POM).

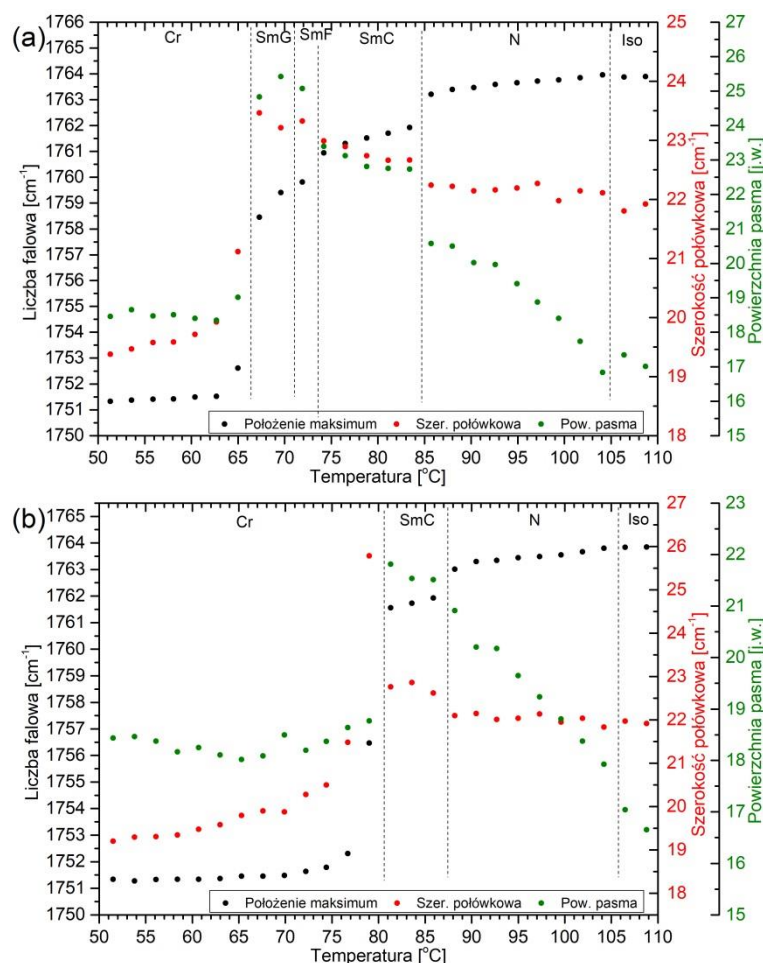
Innym przykładem pochodnej o bogatym polimorfizmie mezofaz jest związek **7OABOOC8**, której widma FTIR w wybranych temperaturach przedstawiono na **Rys. 7.5**. Dla tej pochodnej obserwowano w czasie ochładzania (patrz **Rys. 7.5a**) sekwencję faz: Iso (105°C) N (85°C) SmC (73°C) SmF (71°C) SmG (ok. 65°C) Cr. Natomiast w czasie ogrzewania (patrz **Rys. 7.5b**) obserwowano występowanie sekwencji fazowej: Cr (80°C) SmC (87°C) N (105,5°C) Iso. Widma rejestrowano w trakcie ochładzania i ogrzewania

z tempem 2°C/min. Także i dla tego związku widać, że widma absorpcyjne dla faz Iso, N, SmC, SmF i SmG nie różnią się znacząco. Dopiero w fazie krystalicznej następuje zmiana intensywności jak i innych cech pasm.



Rys. 7.5. Widma FTIR związku **7OABOOC8** dla obserwowanych faz w wybranych temperaturach w czasie (a) ochładzania oraz (b) ogrzewania dla tempa 2°C/min. Dla przejrzystości otrzymane widma absorpcji w podczerwieni zostały przesunięte wzdłuż osi OY.

Również dla pochodnej **7OABOOC8** przeprowadzono analizę parametrów pasma odpowiadającego drganiom oscylacyjnym wiązania C=O grupy estrowej, uzyskanych na bazie dopasowania rozkładu Voigta (patrz **Rys. 7.6**). Liniami przerywanymi oznaczono temperatury przejść fazowych wynikające z analizy FTIR (zaznaczono jeśli wykorzystano odmienną metodę).



Rys. 7.6. Temperaturowa zależność parametrów funkcji Voigta, dopasowanej do pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy karbonylowej (C=O) dla **7OABOOC8** w czasie ochładzania **(a)** oraz ogrzewania **(b)** dla tempa 2°C/min. Kolorem czarnym oznaczono położenie maksimum pasma, czerwonym szerokość połówkowa, a zielonym powierzchnią pod pasmem.

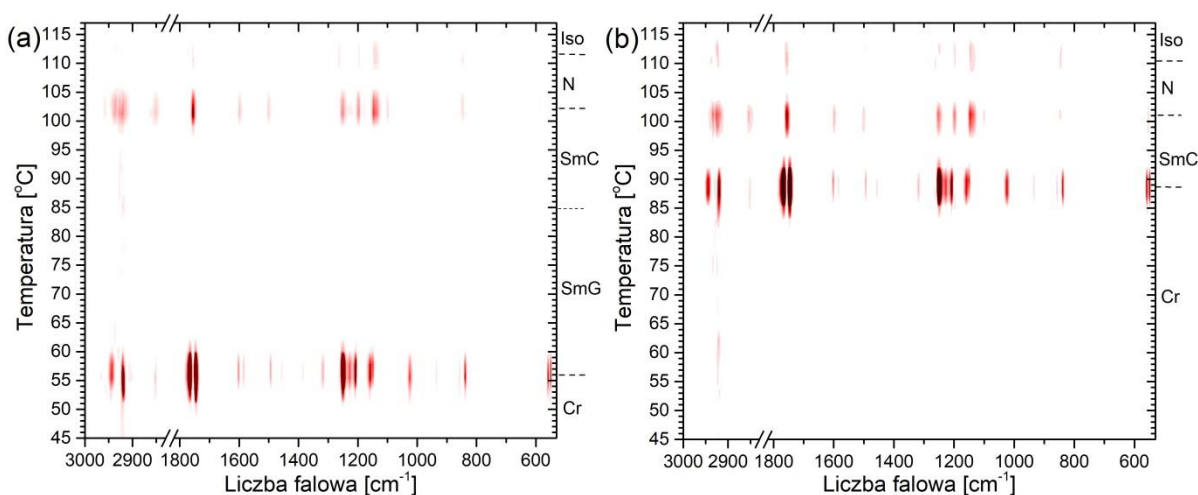
W czasie ochładzania (patrz **Rys. 7.6a**) przemianę Iso – N obserwowano w temperaturze ok. 105°C. W fazie N maksimum pasma dla drgania oscylacyjnego C=O zaczyna przesuwać się w kierunku mniejszych liczb falowych (od 1764 cm⁻¹ do 1763,2 cm⁻¹) oraz zwiększa się powierzchni pod tym pasmem (od 16,8 [j.w.] do 20,6 [j.w.]) wraz ze spadkiem temperatury. W temperaturze ok. 85°C odnotowano skokową zmianę wszystkich analizowanych parametrów. Związane jest to z przejściem N – SmC. Maksimum pasma przesuwa się w kierunku mniejszych liczb falowych, do wartości 1761,9 cm⁻¹. Powierzchnia pasma wzrasta do wartości 22,7 [j.w.]. Wzrasta także szerokość połówkowa pasma z poziomu 22,2 cm⁻¹ do 22,7 cm⁻¹. Obniżanie temperatury w fazie SmC powoduje dalszy wzrost szerokości połówkowej i powierzchni pod pasmem do wartości odpowiednio ok. 23 cm⁻¹ oraz ok. 23,4 [j.w.]. Położenie maksimum pasma z kolei przesuwa się dalej w kierunku niższych liczb falowych, osiągając 1760,9 cm⁻¹. Przemiana SmC – SmF nastąpiła w temperaturze, ok. 73°C. Szerokość połówkowa wzrasta do 23,3 cm⁻¹, a powierzchnia osiąga wartość 25,1 [j.w.].

Maksimum pasma w trakcie przejścia przesuwa się do wartości $1759,8\text{ cm}^{-1}$. Temperatura przemiany SmF – SmG została oszacowana na podstawie metody TOA i DSC na ok. 71°C . W fazie SmG maksimum pasma przesuwa się do $1758,5\text{ cm}^{-1}$. Szerokość połówkowa i powierzchnia pod pasmem osiąga odpowiednio ok. $23,5\text{ cm}^{-1}$ oraz ok. $24,8\text{ [j.w.]}$. W przypadku mezofazy SmF (i SmG) dla **7OABOOC8** widać wyraźnie zaznaczoną przemianę fazową do mezofazy SmC, w porównaniu do przemiany fazowej SmC – SmG dla **10OABOOC5**. Natomiast zachowania parametrów dopasowania funkcji Voigta w fazie SmF i SmG nie wykazują istotnych różnic. Ostatnim przejściem obserwowanym w czasie ochładzania jest krystalizacja. Następuje w jej trakcie spadek wartości wszystkich opisywanych parametrów. Maksimum pasma przesuwa się do ok. $1751,4\text{ cm}^{-1}$, a szerokość połówkowa do ok. $19,5\text{ cm}^{-1}$. Powierzchnia pasma zaś maleje do ok. $18,5\text{ [j.w.]}$.

Analiza parametrów rozkładu Voigta w trakcie ogrzewania związku **7OABOOC8** (patrz **Rys. 7.6b**) pozwoliła odnotować trzy przemiany fazowe. Pierwszą było topnienie do fazy SmC, obserwowane w temperaturze ok. 80°C . Podobnie jak w przypadku pochodnej **10OABOOC5** szerokość połówkowa w trakcie topnienia wzrasta z ok. 20 cm^{-1} do wartości $25,8\text{ cm}^{-1}$ (w temperaturze ok. 79°C), a następnie maleje do ok. $22,8\text{ cm}^{-1}$. Rośnie także powierzchnia pod pasmem od wartości ok. $18,4\text{ [j.w.]}$ do $21,8\text{ [j.w.]}$. Położenie maksimum przesuwa się z ok. $1751,5\text{ cm}^{-1}$ do $1761,6\text{ cm}^{-1}$. Przejście SmC – N obserwowano w ok. 87°C . Położenie maksimum pasma przesunęło się dalej do wartości 1763 cm^{-1} . Szerokość połówkowa nieznacznie maleje do ok. $22,1\text{ cm}^{-1}$. Przemiana ta powoduje także spadek powierzchni pod pasmem do ok. 21 [j.w.] . W fazie N zaobserwowano przesunięcie maksimum pasma do ok. $1763,8\text{ cm}^{-1}$. Szerokość połówkowa nie ulega zmianie. Z kolei powierzchnia pod pasmem znacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury, aż do osiągnięcia ok. $17,9\text{ [j.w.]}$ w temperaturze $104,2^{\circ}\text{C}$. Dla przejścia N – Iso, odnotowanego w ok. $105,5^{\circ}\text{C}$, obserwowano jedynie zwiększenie tempa zmniejszania się powierzchni pod analizowanym pasmem. Porównując położenia pasma C=O dla związku **7OABOOC8** oraz **10OABOOC5** widać, że jest ono (nieznacznie) przesunięte w kierunku mniejszych wartości liczb falowych, co oznacza, że odległość pomiędzy atomami C i O jest nieznacznie mniejsza, a wiązanie silniejsze.

Dwuwymiarowa analiza korelacyjna typu „moving-window” (MW)

Inne podejście do analizy sytuacji fazowej, z wykorzystaniem danych absorpcyjnych uzyskanych w metodzie FTIR, daje analiza typu „moving-window” (MW) z wykorzystaniem programu 2D-SHIGE [143]. Pozwala na czytelne przedstawienia zmian intensywności pasm w funkcji zmieniającej się temperatury. Przydatność uzyskanych tym sposobem informacji dla związków ciekłokrystalicznych wykazano w wielu pracach, m. in. w Zakładzie Badań Materii Miękkiej IFJ PAN [176, 177]. Poniżej zaprezentowano wyniki analizy MW dla związku **10OABOOC5** (patrz **Rys. 7.7**). Wykazała ona obecność tożsamej sekwencji fazowej jak dla analizy zmian parametrów pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu wiązania C=O grupy estrowej (patrz **Rys. 7.4**).



Rys. 7.7. Wyniki analizy „moving-window” dla związku **10OABOOC5** otrzymane w trakcie ochładzania (a) oraz ogrzewania (b).

W trakcie ochładzania (patrz **Rys. 7.7a**) przemianę Iso – N odnotowano w temperaturze ok. 112°C i wiązała się ze zmianą intensywności pasm: 1763 cm^{-1} (ν C=O), 1252 cm^{-1} (ν C-O; β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); ω H-C-H (CH_2)), 1197 cm^{-1} (ν C-N; ν C-O; β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph);), 1144 cm^{-1} (ν C-O; β O=C-O, β C-C-H (Ph); ω H-C-H (CH_2); ω H-C-H (CH_3)) oraz 843 cm^{-1} (ν C-O; γ C-C-C (Ph); γ C-C-H (Ph)). Opisując, między innymi, drgania deformacyjne w płaszczyźnie i poza płaszczyzną w pierścieniach aromatycznych oraz drgania wachlarzowe grup etylowej i metylowej z łańcuchów końcowych.

Następnie obserwowano przemianę N – SmC w temperaturze ok. 102,5°C, gdzie dodatkowo zmianie uległy pasma: 2928 cm^{-1} (ν C-H (CH_2) as; ν C-H (CH_3) as), 2857 cm^{-1} (ν C-H (CH_2) s; ν C-H (CH_3) s), 1601 cm^{-1} (β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); ν N=N; ω C-H (CH_2)) oraz 1499 cm^{-1} (β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); β H-C-H (CH_2)). W omawianej przemianie fazowej aktywne są, głównie, drgania deformacyjne (w i poza płaszczyzną)

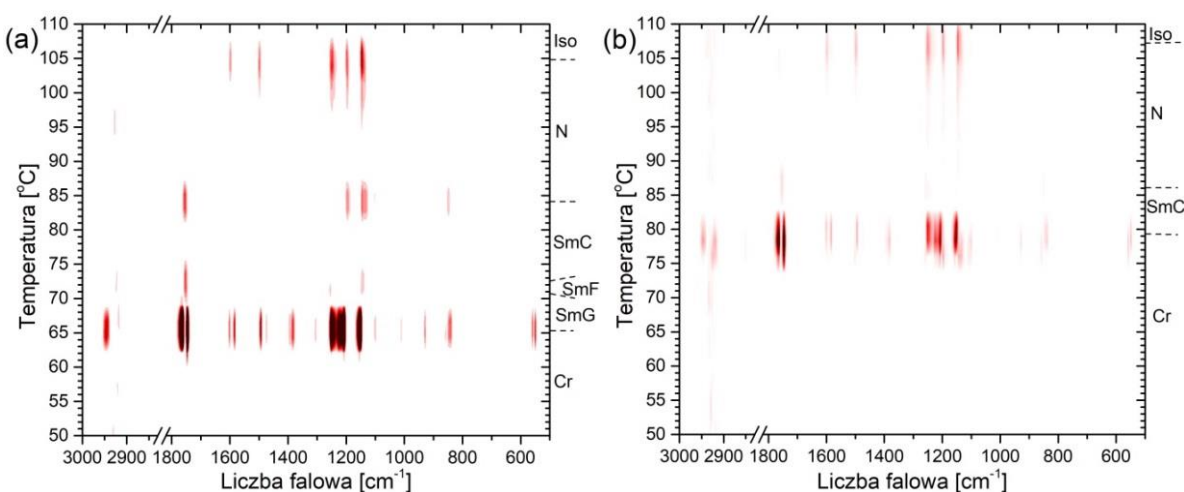
w pierścieniach aromatycznych, drgania rozciągające C-H (w grupach etylowej i metylowej) oraz w mostku azowym.

Przejście fazowe SmC – SmG nie wpływa na zmianę parametrów dynamiki oscylacyjnej. Temperatura przemiany została wyznaczona na **Rys. 7.7a** na podstawie wyników TOA oraz DSC i wyniosła ok. 85°C.

Proces krzepnięcia, obserwowany w temperaturze ok. 57°C spowodował znaczne zmiany w intensywnościach pasm w całym zakresie uzyskanego widma FTIR. Największe zmiany intensywności dotyczyły pasm zarówno w pierścieniach aromatycznych, w łańcuchach końcowych jak i w grupie karboksylowej: 2955 cm⁻¹ (ν C-H (Ph)), 2924 cm⁻¹ (ν C-H (CH₂) as; ν C-H (CH₃) as), 1751 cm⁻¹ (ν C=O, widoczne znaczne poszerzenie pasma), 1315 cm⁻¹ (ν C-C (Ph); β C-C-H (Ph); β N=N-C; ω H-C-H (CH₂)), 1250 cm⁻¹ (ν C-O; β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); ω H-C-H (CH₂)), 1205 cm⁻¹ (ν C-N; ν C-O; β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph)), 1153 cm⁻¹ (ν C-O; β O=C-O, β C-C-H (Ph); ω H-C-H (CH₂); ω H-C-H (CH₃)), 1024 cm⁻¹ (ν C-O; ν C-C; β C-C-H (Ph)) oraz 555 cm⁻¹ (β C-C-C (Ph); β C-O-C; γ C-C-C (Ph); γ C-C-H (Ph); γ O=C-O; γ N-C-C; ρ H-C-H (CH₂)).

Dla ogrzewania (patrz **Rys. 7.7b**) związku **10OABOOC5** obserwowano proces topnienia, SmC – N oraz N – Iso w temperaturach odpowiednio: ok. 92°C, ok. 102°C oraz ok. 111°C. Zmianie ulegały te same pasma co w analogicznych przejściach w czasie ochładzania próbki. Również dla procesów krzepnięcia faz SmG i topnienia do fazy SmC.

Podobnie jak w przypadku analizy pasma odpowiadającego za drganie rozciągające wiązania C=O w grupie estrowej, analizę MW przeprowadzono także dla związku **7OABOOC8** (patrz **Rys. 7.8**).



Rys. 7.8. Wyniki analizy „moving-window” dla związku **7OABOOC8** otrzymane w trakcie ochładzania (a) oraz ogrzewania (b).

W czasie ochładzania (patrz **Rys. 7.8a**) przemianę Iso – N obserwowano w temperaturze ok. 105°C. Odnotowano zmiany w intensywnościach następujących pasm: 1599 cm⁻¹ (β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); ν N=N; ω C-H (CH₂)), 1499 cm⁻¹ (β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); β H-C-H (CH₂)), 1250 cm⁻¹ (ν C-O; β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); ω H-C-H (CH₂)), 1198 cm⁻¹ (ν C-N; ν C-O; β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph)), 1144 cm⁻¹ (ν C-O; β O=C-O, β C-C-H (Ph); ω H-C-H (CH₂); ω H-C-H (CH₃)). Zmiany te dotyczą drgań rozciągających wiązań między węglem i tlenami w grupie karboksylowej oraz pomiędzy węglem (z pierścienia aromatycznego) i azotem (z mostka azowego) oraz, między innymi, drgań deformacyjnych poza płaszczyznę i w płaszczyźnie w pierścieniu aromatycznym.

Przejście N – SmC obserwowano w temperaturze ok. 84°C, gdzie zmianie uległy intensywności następujących pasm: 1761 cm⁻¹ (ν C=O), 1198 cm⁻¹ (ν C-N; ν C-O; β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph)), 1146 cm⁻¹ (ν C-O; β O=C-O, β C-C-H (Ph); ω H-C-H (CH₂); ω H-C-H (CH₃)), 843 cm⁻¹ (ν C-O; γ C-C-C (Ph); γ C-C-H (Ph)). Dodatkowo do zmian drgań obserwowanych w przemianie Iso – N w przemianie N – SmC największe zmiany obserwuje się w wiązaniach w łańcuchach alkilowym i alkiloksyłowym (pomiędzy atomami C i H) oraz w mostku azowym.

Następnie odnotowano przemianę SmC – SmF w temperaturze ok. 73°C, dla której podobnie jak w przypadku poprzedniego przejścia zaobserwowano zmiany w paśmie 1759 cm⁻¹ (ν C=O) oraz 1148 cm⁻¹ (ν C-O; β O=C-O, β C-C-H (Ph); ω H-C-H (CH₂); ω H-C-H (CH₃)).

Z powodu wąskiego zakresu temperatur występowania fazy SmF i SmG, temperatura Przemiany SmF – SmG została oszacowana na podstawie metody TOA i DSC na ok. 70°C.

Proces krystalizacji obserwowano w temperaturze ok. 65°C. W trakcie którego zmianie uległy intensywności szeregu pasm zarówno w pierścieniach aromatycznych, łańcuchach alkilowym i alkiloksyłowym i w grupie karboksylowej: 2957 cm⁻¹ (ν C-H (Ph)), 2926 cm⁻¹ (ν C-H (CH₂) as; ν C-H (CH₃) as), 1749 cm⁻¹ (ν C=O), 1601 cm⁻¹ (β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); ν N=N; ω C-H (CH₂)), 1585 cm⁻¹ (ν C-C (Ph); β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); β C-C-N), 1470 cm⁻¹ (β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); β H-C-H (CH₂)), 1383 cm⁻¹ (ν C-C; ω H-C-H (CH₂); ω H-C-H (CH₃); β C-C-H (Ph)), 1304 cm⁻¹ (ν C-C (Ph); β C-C-H (Ph); β N=N-C; ω H-C-H (CH₂)), 1250 cm⁻¹ (ν C-O; β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph); ω H-C-H (CH₂)), 1207 cm⁻¹ (ν C-N; ν C-O; β C-C-C (Ph); β C-C-H (Ph)), 1153 cm⁻¹ (ν C-O; β O=C-O, β C-C-H (Ph); ω H-C-H (CH₂); ω H-C-H (CH₃)), 1105 cm⁻¹ (), 928 cm⁻¹ (ν O-C-C; β C-C-C; β N=N-C; γ C-

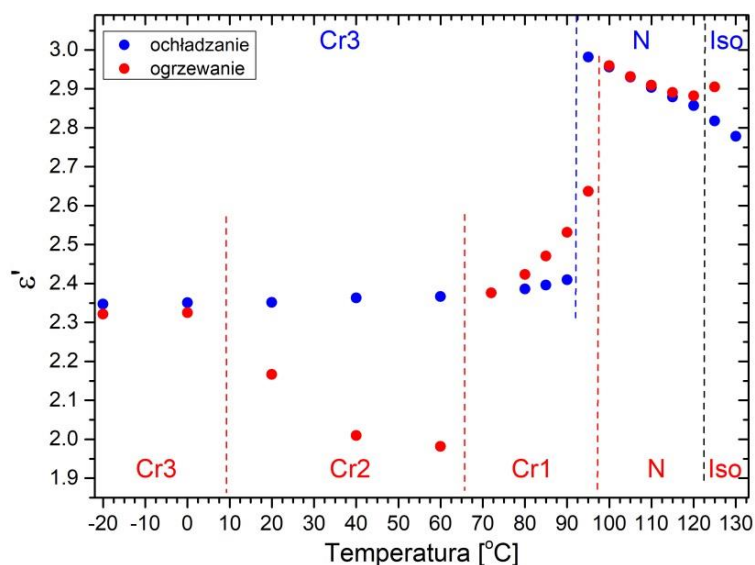
C-C (Ph); γ C-C-H (Ph)), 853 cm^{-1} (ν C-O; γ C-C-C (Ph); γ C-C-H (Ph)), oraz 557 cm^{-1} (β C-C-C (Ph); β C-O-C; γ C-C-C (Ph); γ C-C-H (Ph); γ O=C-O; γ N-C-C; ρ H-C-H (CH₂)).

Podobnie jak w przypadku pochodnej **10OABOOC5**, w trakcie ogrzewania związku **7OABOOC8** (patrz **Rys. 7.8b**) odnotowano analogiczne zmiany intensywności pasm jak dla ochładzania. Także dla krzepnięcia fazy SmG oraz topnienia do fazy SmC. Odnotowane przemiany fazowe obserwowano w następującej sekwencji: topnienie do fazy SmC (w temperaturze ok. 79°C), przejście SmC – N (w temperaturze ok. 86°C) oraz przemiana N – Iso (w temperaturze ok. 107°C).

8. Dynamika molekula z zastosowaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS)

W niniejszym rozdziale zaprezentowano wyniki dotyczące odpowiedzi elektrycznej wybranych związków $n\text{OABOOC}m$ na zmienne pole elektryczne w funkcji temperatury. Analizę wyników procesów relaksacyjnych przeprowadzono na dwa sposoby. Sposób pierwszy to analiza sytuacji fazowej na podstawie zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej od temperatury dla częstotliwości zewnętrznego pola elektrycznego (mierzącego) 1,18 kHz. Dla wybranych związków $n\text{OABOOC}m$ dla $n = 5, 7$ oraz 8 zostały przeprowadzone pomiary odpowiedzi elektrycznej z zastosowaniem elektrod ITO, wymuszających orientację planarną lub homeotropową molekuł. Dla faz krystalicznych otrzymane parametry opisujące relaksację elektryczną, tzn. średni czas relaksacji τ czy parametry kształtu – α i β , nie różniły się znacząco dla orientacji planarnej oraz próbek nieorientowanych. Różnice nie przekraczały 2% (im niższa była temperatura, tym wspomniane różnice były mniejsze). Natomiast dla mezofaz ciekłokrystalicznych, proces relaksacyjny molekuł był przesłonięty przez proces relaksacyjny pochodzący od elektrody ITO, co uniemożliwiło dokładną analizę otrzymanych danych (w sposób jakościowy jak i ilościowy), np. zob. [178-180] oraz literatura tam cytowana. Dlatego analizy odpowiedzi elektrycznej z zastosowaniem elektrod ITO zostały pominięte. Przedstawione dane doświadczalne oraz wyniki otrzymane z dopasowania równania Havriliaka – Negami do tych danych, dotyczą wyłącznie próbek niepoddanych procesowi orientacji molekuł. Do analizy wybrano związek **3OABOOC2** oraz **10OABOOC8**. Drugim sposobem była analiza występujących w fazie krystalicznej procesów relaksacji dla wybranych związków z grup $n\text{OABOOC}2$ (dla $n = 3, 5, 7, 8$ oraz 10), $7\text{OABOOC}m$ (dla $m = 2, 4$ oraz 9), a także $10\text{OABOOC}m$ (dla $m = 2, 5, 8$ oraz 15). Obliczone elektryczne momenty dipolowe dla wymienionych związków wynoszą od 2,14 D (D – Debye), dla **7OABOOC2** i **10OABOOC2**, do 4,05 D, dla **10OABOOC8**.

Związek **3OABOOC2** został wstępnie podgrzany do temperatury 130°C (przetopiony). Odpowiedź układu na zmienne pole elektryczne została zmierzona w temperaturach: w zakresie 130°C – 80°C co 5°C oraz 80°C – (-100°C) co 20°C. Następnie pomiary przeprowadzono w trakcie ogrzewania próbki w temperaturach: (-100°C) – 60°C co 20°C, 72°C oraz 80°C – 125°C co 5°C. Zależność $\varepsilon'(T)$ dla ochładzania i ogrzewania przedstawiono na **Rys. 8.1**. Przerywanymi liniami zaznaczono temperatury przemian fazowych.

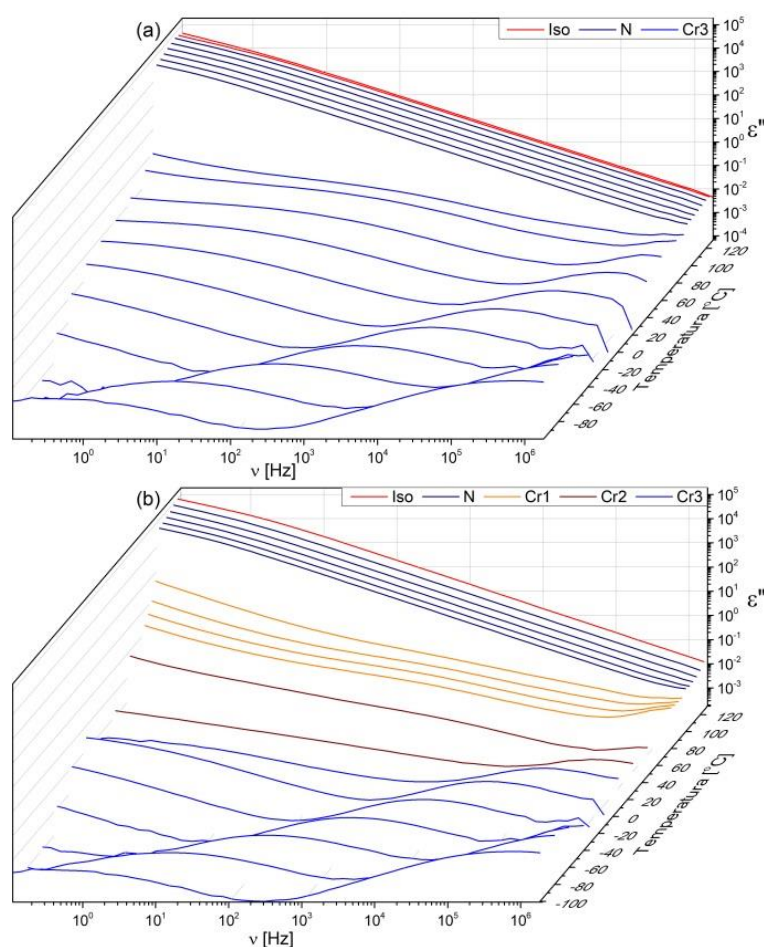


Rys 8.1. Zależność składowej rzeczywistej przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury dla związku **3OABOOC2** w czasie ochładzania oraz ogrzewania dla częstotliwości 1,18 kHz.

Dla ochładzania (niebieskie punkty na **Rys. 8.1**) zaobserwowano następującą sekwencję faz: Iso (122,5°C) N (92,5°C) Cr3. Ze względu na pomiar odpowiedzi elektrycznej (tylko) w wybranych temperaturach, było niemożliwe dokładne określenie temperatur przemian fazowych. Temperatura przemiany fazowej została określona jako punkt pośredni pomiędzy temperaturami w których odnotowano zmienne zachowanie układu. Przemianę Iso – N zarejestrowano jako zmianę tempa wzrostu wartości ϵ' wraz ze spadkiem temperatury. Brak skokowej zmiany wiąże się z pomiarem układu, gdzie molekuly nie zostały poddane uporządkowaniu kierunkowemu (wzdłuż direktora), np. zewnętrznym polem magnetycznym. Przejście odnotowano dla temperatury ok. 122,5°C, co pozostaje w dobrej zgodności z wynikami TOA, DSC oraz XRD. Proces krystalizacji zaobserwowano w temperaturze ok. 92,5°C, co pozostaje w dobrej zgodności z pozostałymi metodami. Jednakże, podobnie jak w przypadku sytuacji obserwowanej na dyfraktogramach XRD krystalizacja nastąpiła bezpośrednio do fazy Cr3, w metodach TOA i DSC zaś odnotowano obecność faz Cr1 oraz Cr2 w trakcie ochładzania.

Pomiar odpowiedzi elektrycznej w trakcie ogrzewania (czerwone punkty na **Rys. 8.1**) pokazał następującą sekwencję faz: Cr3 (10°C) Cr2 (65°C) Cr1 (97,5°C) N (122,5°C) Iso. Temperatry przemian fazowych, tak jak dla ochładzania, zostały ustalone jako punkty pośrednie pomiędzy temperaturami w których odnotowano zmienne zachowanie układu mierzonego. Przemianę Cr3 – Cr2 odnotowano w temperaturze ok. 10°C jako spadek wartości ϵ' (z poziomu ok. 2,35 do wartości ok. 2 w temperaturze 60°C) wraz ze wzrostem temperatury. W metodzie TOA, DSC oraz XRD przejście to obserwowano w temperaturze odpowiednio 31,6°C, 74,7°C oraz ok. 30°C. Dalsze ogrzewanie spowodowało skokowy

wzrost wartości ϵ' (do wartości ok. 2,4) w temperaturze ok. 65°C, związany z przemianą Cr2 – Cr1. Była ona obserwowana również w metodzie XRD w temperaturze ok. 75°C. W fazie Cr1 wzrost temperatury powodował nieliniowy wzrost wartości ϵ' do poziomu ok. 2,65. Topnienie fazy Cr1 do fazy N odnotowano w temperaturze ok. 97,5°C jako kolejny skokowy przyrost ϵ' do wartości ok. 2,95. Pozostaje ono w dobrej zgodności z metodami TOA, DSC oraz XRD. W fazie N obserwowano spadek wartości ϵ' (do poziomu ok. 2,85) wraz ze wzrostem temperatury, analogicznie do wzrostu w czasie ochładzania związku **3OABOOC2**. Przejście do fazy izotropowej spowodowało niewielki wzrost wartości ϵ' (do ok. 2,9) w temperaturze ok. 122,5°C, pozostając w dobrej zgodności z pozostałymi metodami.

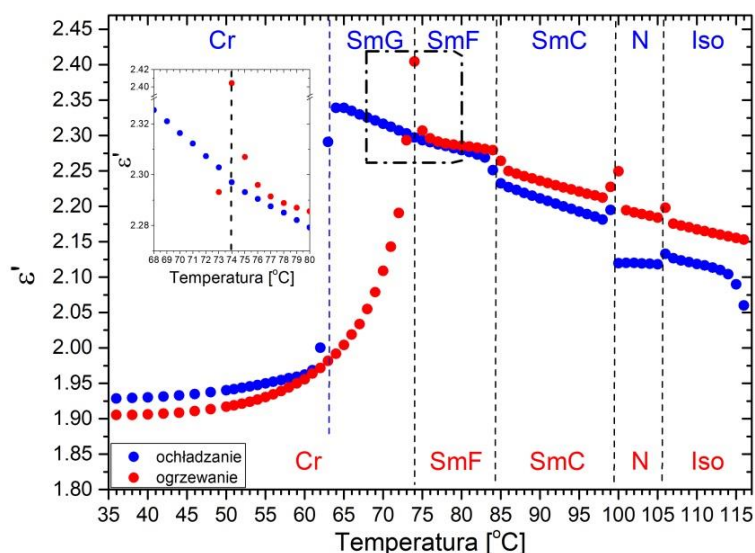


Rys 8.2. Widma absorpcji dielektrycznej związku **3OABOOC2** w czasie (a) ochładzania oraz (b) ogrzewania.

Na **Rys. 8.2** przedstawiono zależność temperaturową widma absorpcji dielektrycznej (ϵ'') w szerokim zakresie częstotliwości dla ochładzania (patrz **Rys. 8.2a**) jak i ogrzewania (patrz **Rys. 8.2b**). Zmiany w zarejestrowanych widmach również pozwalają określić sekwencję fazową poprzez zmiany charakteru obserwowanych procesów relaksacyjnych. Dla związku **3OABOOC2** zanotowano w fazie Cr3 (dla ogrzewania i ochładzania) obecność

procesu relaksacyjnego, co zostało opisane w dalszej części rozdziału, wraz z innymi przykładami. Dla faz krystalicznych Cr1 i Cr2 (dla ogrzewania) oraz dla fazy nematycznej (dla ogrzewania i ochładzania) obserwowano proces relaksacyjny dla częstotliwości w okolicach 10^5 Hz, które są górną granicą zakresu pomiarowego. W związku z tym, otrzymana krzywa $\varepsilon''(T)$, opisująca proces relaksacyjny, nie jest pełna i dopasowanie jakiegokolwiek funkcji Debye'ego – podobnej było niemożliwe.

Próbka **10OABOOC8** została wstępnie ogrzana do 116°C . Odpowiedź układu na zmienne pole elektryczne została zmierzona w temperaturach: w zakresie $116^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ co 1°C oraz $60^\circ\text{C} - (-100^\circ\text{C})$ co 2°C . Następnie pomiary przeprowadzono w trakcie ogrzewania próbki w temperaturach: $(-100^\circ\text{C}) - 50^\circ\text{C}$ co 2°C oraz $50^\circ\text{C} - 116^\circ\text{C}$ co 1°C . Na **Rys. 8.3** przedstawiono sytuację fazową w formie temperaturowej zależności wartości ε' dla ochładzania i ogrzewania.

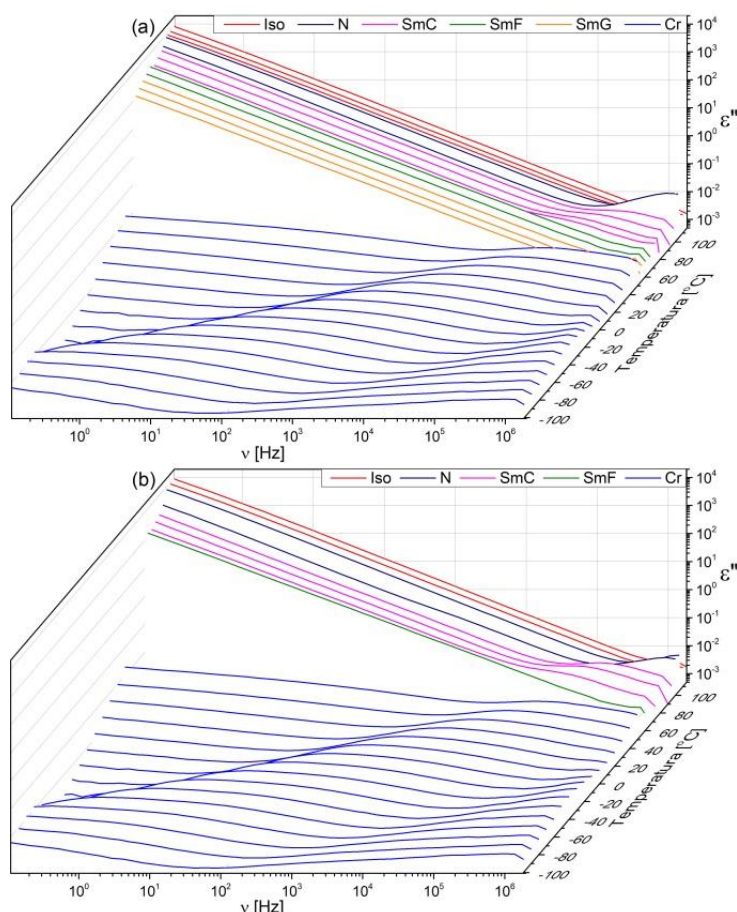


Rys 8.3. Zależność składowej rzeczywistej przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury dla związku **10OABOOC8** w czasie ochładzania oraz ogrzewania dla częstotliwości 1,18 kHz.

Przemiany Iso – N oraz N – Iso były obserwowane w temperaturze ok. $150,5^\circ\text{C}$, co pozostaje w dobrej zgodności z wynikami otrzymanymi metodami TOA oraz DSC. Zanotowano w trakcie przemiany skokowy spadek wartości ε' dla ochładzania (od ok. 2,13 do ok. 2,12). Z kolei w czasie ogrzewania następował liniowy spadek wartości ε' w fazie N oraz Iso, dla temperatury 116°C odnotowano chwilowy wzrost wartości ε' co uwidocznilo obecność przemiany fazowej. Kolejnymi obserwowanymi przemianami były SmC – N dla ogrzewania oraz N – SmC dla ochładzania w temperaturze ok. $99,5^\circ\text{C}$. Jest to wynik zgodny z obserwacjami dla metod TOA oraz DSC. Przejścia obserwowano jako skokowe zmiany wartości ε' , dla ochładzania od ok. 2,12 do ok. 2,18 oraz dla ogrzewania od ok. 2,21 do

ok. 2,19 (podobnie jak w przypadku przemiany N – Iso nastąpił chwilowy wzrost wartości ε' w momencie przejścia). Ostatnim wspólnym, obserwowanym dla cyklu ochładzania i ogrzewania, było odpowiednio, przejście SmC – SmF oraz SmF – SmC. Odnotowano je dla temperatury ok. 84,5°C również jako skokową zmianę wartości ε' z poziomu ok. 2,24 do ok. 2,27. W czasie ochładzania była widoczna przemiana SmF – SmG, dla temperatury ok. 74°C. Obserwowano w tym punkcie zmianę tempa wzrostu wartości ε' w funkcji zmniejszającej się temperatury. Uzyskany wynik pozostaje w dobrej zgodności z metodami TOA i DSC, dla których przemiana ta była obserwowana jako niewielka zmiana intensywności światła przechodzącego przez próbkę lub nieduża anomalia widoczna na termogramie (**Rys. 5.5.12** w **rozdziale 5.5**). W tej samej temperaturze w czasie ogrzewania próbki zaobserwowano termodynamiczny proces topnienia do fazy SmF. Odnotowano znaczący i nieliniowy wzrost wartości ε' od ok. 1,90 (w temperaturze ok. 50°C) przez maksimum ok. 2,40 (w temperaturze ok. 74°C) do ok. 2,32 w fazie SmF. Pozostaje to, również i w tym przypadku, w dobrej zgodności z metodami DSC oraz TOA. Jednakże metoda TOA pozwoliła na obserwowanie w wąskim zakresie temperatur również fazy SmG. Ostatnim obserwowanym procesem była krystalizacja fazy SmG do fazy Cr w temperaturze ok. 63°C. Ze względu na charakter pomiaru przemiana ta była odnotowana w temperaturze o ok. 4°C i ok. 9°C wyższej niż krystalizacja, odpowiednio, w metodach TOA i DSC. W trakcie przemiany nastąpił skokowy spadek wartości ε' od poziomu ok. 2,35 do ok. 1,95. Zaobserwowano także różnice w wartościach ε' dla ochładzania i ogrzewania, szczególnie widoczne w fazie SmC i N. Powodem może być różnica w samorzutnym uporządkowaniu się molekuł (kierunku direktora) w czasie ochładzania i ogrzewania. Efekt słabnie dla bardziej uporządkowanej fazy SmF, która trudniej podlega potencjalnemu orientowaniu.

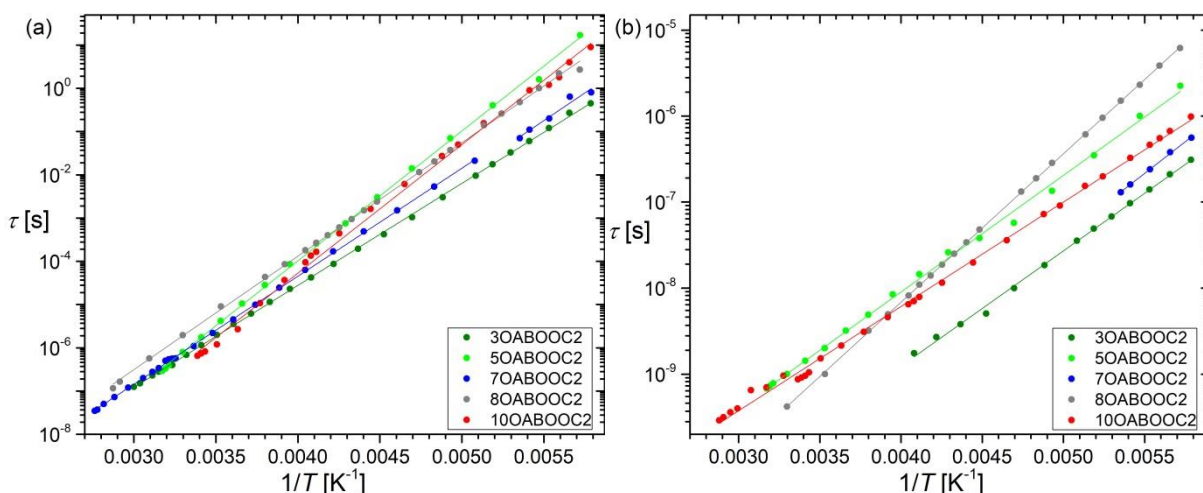
Poniżej przedstawiono zależność widma absorpcji elektrycznej $\varepsilon''(T)$ w szerokim zakresie częstotliwości dla ochładzania (patrz **Rys. 8.4a**) jak i ogrzewania (patrz **Rys. 8.4b**). Zmiany w zarejestrowanych widmach również pozwalają określić sekwencję fazową, a także obserwować procesy relaksacyjne. Ze względu na fakt, iż obserwowany proces relaksacyjny jest obecny dla skrajnych wartości częstotliwości pola mierzącego (blisko górnej granicy zakresu pomiarowego) oraz na stosunkowo duże przewodnictwo elektryczne (w porównaniu do $\Delta\varepsilon$ omawianego procesu), nie było możliwe ilościowe dopasowanie funkcji Havriliaka–Negami do danych doświadczalnych w fazach ciekłokrystalicznych.



Rys 8.4. Widma absorpcji dielektrycznej związku 100ABOOC8 w czasie (a) ochładzania oraz (b) ogrzewania.

Opis procesów relaksacji elektrycznej

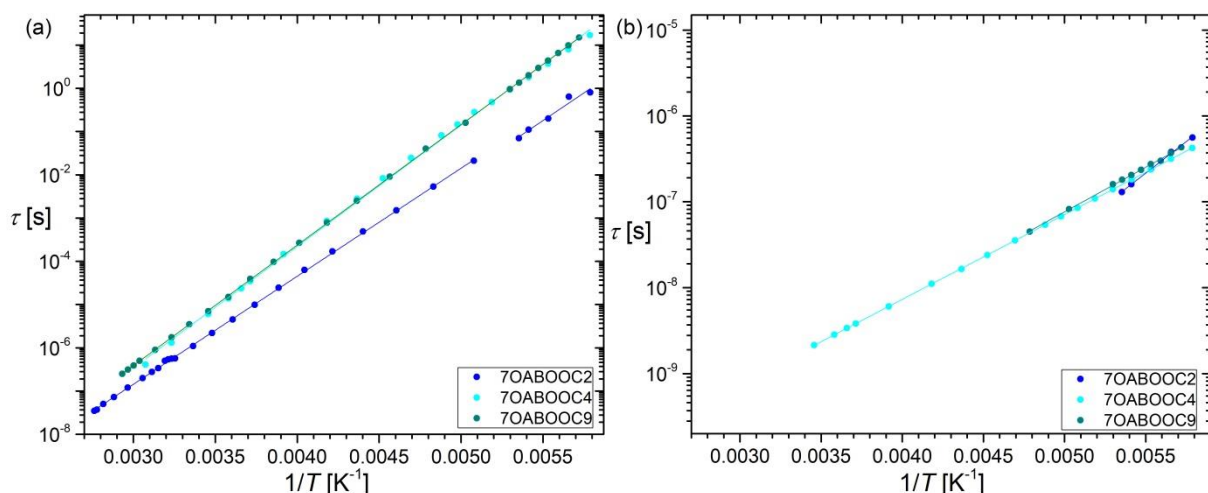
Na podstawie widm absorpcji elektrycznej ϵ'' w zakresie występowania fazy krystalicznej możliwe było wyznaczenie czasów relaksacji, wykorzystując model Havriliaka-Negami (patrz równanie W. 2.10 w rozdziale 2.7). Analiza ujawniła obecność dwóch procesów relaksacyjnych. Pierwszy z nich, nazwany „molekularnym”, związany jest z relaksacją wokół krótkiej osi molekuly (tak zwany proces *flip-flop*). Drugi, określony „szybkim” może być powiązany z relaksacją końcowych grup węglowodorowych (etylenowej/etylenowych i metylenowej), konformacyjnie nieuporządkowanych. Dalszym krokiem analizy było wyznaczenie wartości energii aktywacji dla obu procesów dla wybranych pochodnych na podstawie równania Arrheniusa (patrz równanie W. 2.11 w rozdziale 2.7).



Rys 8.5. Zależność czasów relaksacji od temperatury dla wybranych związków $n\text{OABOOC}2$ ($n = 3, 5, 7, 8$ oraz 10) dla procesu: (a) „molekularnego” oraz (b) „szybkiego”.

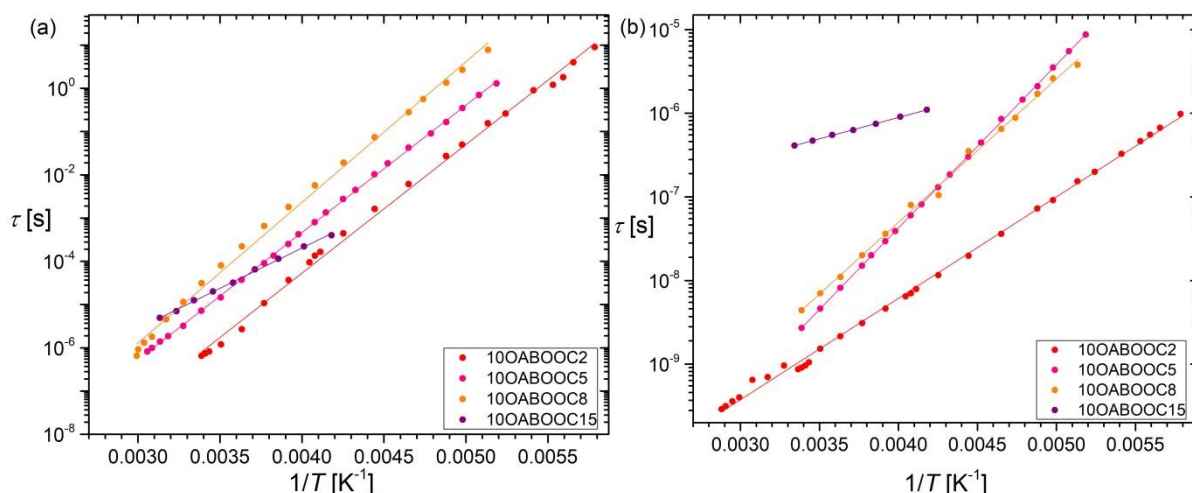
Dla związków z grupy $n\text{OABOOC}2$, gdzie $n = 3, 5, 7, 8$ oraz 10 , nie zaobserwowano wpływu długości łańcucha alkiloksylogowego n na wartość bariery aktywacyjnej ΔE_a dotyczącej procesu „molekularnego” (patrz **Rys. 8.5a**), która mieści się w przedziale $45,17 - 56,13$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] dla odpowiednio pochodnej **3OABOOC2** oraz **10OABOOC2**. Dla procesu „szybkiego” (patrz **Rys. 8.5b**) odnotowano wpływ długości łańcucha terminalnego dla $n = 3 - 8$. Wartość ΔE_a wyniosły od $25,63$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] (dla związku **3OABOOC2**) do $33,06$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] (dla związku **8OABOOC2**). Wyjątek stanowi pochodna **10OABOOC2** dla której wyznaczona wartość ΔE_a była na poziomie $25,06$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Wartości parametru kształtu α , dla relaksacji „molekularnej”, przyjmowały wartości od $0,33$ (**3OABOOC2**), $0,30$ (**7OABOOC2**), $0,24$ (**5OABOOC2**), $0,15$ (**8OABOOC2** i **5OABOOC2**) dla najniższych temperatur fazy krystalicznej, do wartości $0,18$ (**10OABOOC2**), ok. $0,10$ (**3OABOOC2**, **7OABOOC2** i **8OABOOC2**) oraz $0,03$ (**5OABOOC2**) dla najwyższych temperatur fazy krystalicznej. Natomiast parametr β przyjmował wartości z przedziału $(0,6; 0,7)$ dla $n = 10$, $(0,7; 0,9)$ dla $n = 8$, $(0,9; 1,0)$ dla $n = 7$ oraz bliskie $0,8$ dla $n = 5$ i $0,9$ dla $n = 3$.

Drugą grupę analizowanych związków stanowiły pochodne $7\text{OABOOC}m$, gdzie $m = 2, 4$ oraz 9 . Zarówno dla procesu „molekularnego” (patrz **Rys. 8.6a**) jak i „szybkiego” (patrz **Rys. 8.6b**) nie zaobserwowano wydatnego wpływu wydłużania łańcucha m na wartość ΔE_a . Mieściła się ona dla procesu „molekularnego” w przedziale $47,82$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] (dla **7OABOOC2**) – $55,90$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] (dla **7OABOOC4**), z kolei dla procesu „szybkiego” wyniosły od $18,87$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] (dla **7OABOOC4**) do $28,14$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] (dla **7OABOOC2**).



Rys 8.6. Zależność czasów relaksacji od temperatury dla wybranych homologów **7OABOOC m** ($m = 2, 4$ oraz 9) dla procesu: **(a)** „molekularnego” oraz **(b)** „szybkiego”.

Ostatnią grupą, dla których analizowano czasy relaksacji oraz ΔE_a , były homologi **10OABOOC m** dla $m = 2, 5, 8$ oraz 15 . W przypadku procesu „molekularnego” (patrz **Rys. 8.7a**) wartości ΔE_a były zbliżone do ok. $56,50$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Wyjątek stanowi pochodna **10OABOOC15**, dla której wartość ta wyniosła $35,67$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Podobne anomalne zachowanie zarejestrowano dla procesu „szybkiego”, gdzie ΔE_a dla pochodnej **10OABOOC15** wyniosła $9,77$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Dla homologa **10OABOOC2** jej wartość była równa $25,06$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Pośrednie wartości ΔE_a uzyskano dla związków **10OABOOC5** i **10OABOOC8**, gdzie odpowiednio wyniosły $37,36$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] oraz $34,24$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Wartości parametru kształtu α , dla relaksacji „molekularnej”, przyjmowały wartości z przedziałów $(0,18; 0,24)$ dla $m = 2$, $(0,20; 0,38)$ dla $m = 5$, $(0,10; 0,20)$ dla $m = 8$ i $(0,10; 0,20)$ dla $m = 15$, natomiast parametru β z zakresu $(0,60; 0,70)$, ok. $0,5$ oraz $(0,95; 1,0)$ dla, odpowiednio, $m = 2$ i 5 , $m = 8$ oraz $m = 15$. Natomiast dla relaksacji „szybkiej” otrzymano wartości parametru α z zakresu $(0,10; 0,18)$ dla $m = 2$, $(0,10; 0,22)$ dla $m = 5$, $(0,18; 0,22)$ dla $m = 8$ i ok. $0,05$ dla $m = 15$, oraz parametru β równego ok. $0,92$, $0,60$, $0,80$ i $1,0$ dla, odpowiednio, $m = 2, 5, 8$ i 15 .



Rys 8.7. Zależność czasów relaksacji od temperatury dla wybranych homologów **10OABOOC m** ($m = 2, 5, 8$ oraz 15) dla procesu: (a) „molekularnego” oraz (b) „szybkiego”.

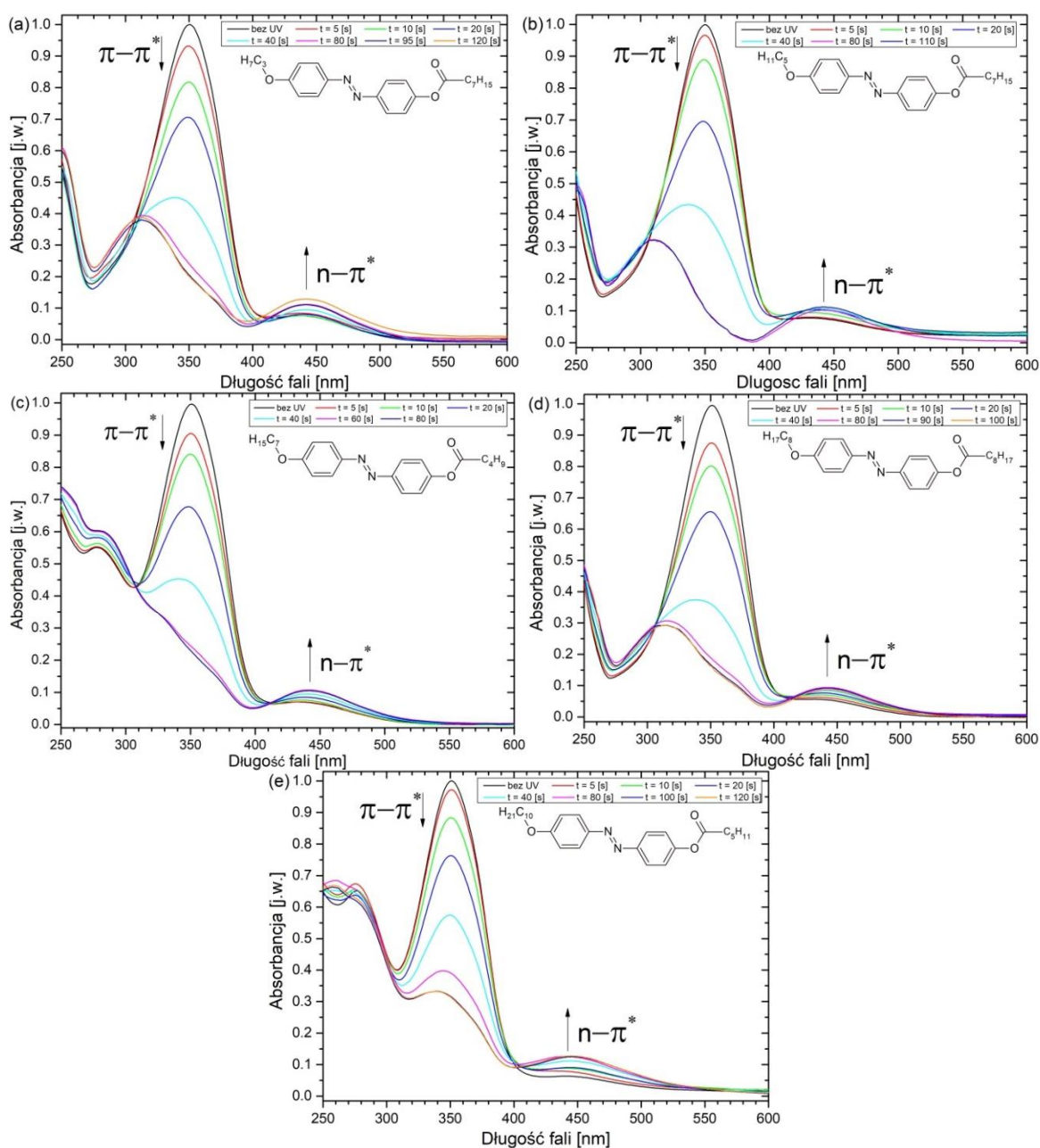
Wartości energii aktywacji ΔE_a dla poszczególnych pochodnych zostały zebrane w **Tabeli 8**, zarówno dla procesu „molekularnego” jak i „szybkiego”. Wartości energii aktywacji od $45 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ do $57 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ odpowiadają energiom aktywacji procesu relaksacji wokół krótkiej osi molekuly, natomiast dla „szybkiego” procesu relaksacyjnego (od $9 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ do $37 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$) – energiom aktywacji dla relaksacji krótkich łańcuchów alkilowych (fragmentów łańcuchów alkilowych). Warto nadmienić, że inkrement dielektryczny dla „molekularnego” procesu relaksacyjnego nie był większy niż $0,016$ dla **3OABOOC2**, **5OABOOC2**, **7OABOOC2**, **7OABOOC9**, **8OABOOC2**, **10OABOOC2**; w granicach: $0,01 - 0,05$ dla **10OABOOC5** i **10OABOOC8**, $0,02 - 0,03$ dla **10OABOOC15** oraz $0,025 - 0,077$ dla **7OABOOC4**. Dla związków z pierwszego wskazanego przedziału, składowa elektrycznego momentu dipolowego wzdłuż długiej osi molekuly μ_x ($\sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} = 1$, dla odpowiednio składowych μ_i , gdzie $i = x, y, z$) wynosi od $0,44$ (dla **5OABOOC2**) do $0,80$ (dla **10OABOOC2**), natomiast dla pozostałych od $0,95$ (dla **10OABOOC8**) do $0,99$ (dla **7OABOOC4**).

Tabela 8. Zebrane wartości energii aktywacji $\Delta E_a \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ dla wybranych związków **nOABOOC m** dla procesu „molekularnego” oraz „szybkiego”.

| nOABOOCm | Energia aktywacji $\Delta E_a \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ dla procesu | |
|------------------------------|---|-------------|
| | „molekularnego” | „szybkiego” |
| 3OABOOC2 | 45,17 | 25,63 |
| 5OABOOC2 | 55,02 | 25,94 |
| 7OABOOC2 | 47,82 | 28,14 |
| 7OABOOC4 | 55,90 | 18,87 |
| 7OABOOC9 | 53,31 | 20,02 |
| 8OABOOC2 | 50,24 | 33,06 |
| 10OABOOC2 | 56,13 | 25,06 |
| 10OABOOC5 | 56,34 | 37,36 |
| 10OABOOC8 | 57,12 | 34,24 |
| 10OABOOC15 | 35,67 | 9,77 |

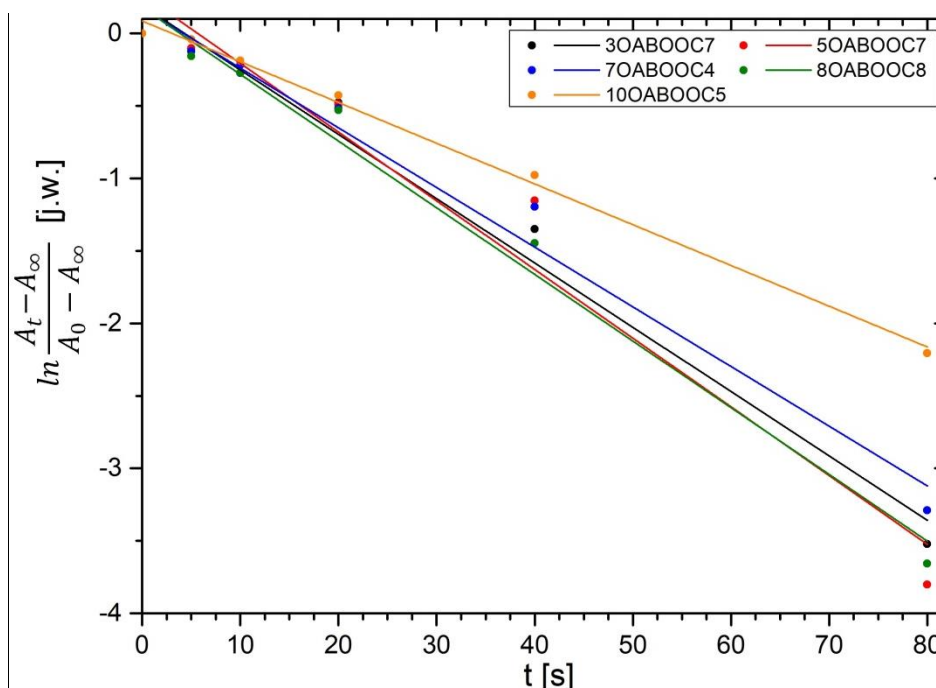
9. Obserwacja procesu fotoizomeryzacji trans–cis metodą spektroskopii UV-Vis

Badane związki z grupy *n*OABOOC*m* zdolne są do absorpcji promieniowania w zakresie UV–Vis dzięki obecności ugrupowania azowego. Widma przedstawione na **Rys. 9.1** (krzywe koloru czarnego, oznaczone jako „bez UV”) przedstawiają wyniki dla wybranych przedstawicieli z każdego badanego szeregu homologicznego nie poddanych naświetlaniu światłem UV. Można zaobserwować dwa główne pasma, które powiązane są z przejściami $\pi - \pi^*$ (przy fali o długości 351 nm) oraz $n - \pi^*$ (dla fali o długości 440 nm).



Rys. 9.1. Wpływ ekspozycji na światło UV na widma absorpcji UV–Vis. Odpowiednio dla związku: (a) 3OABOOC7, (b) 5OABOOC7, (c) 7OABOOC4, (d) 8OABOOC8, (e) 10OABOOC5.

Pozostałe krzywe zaprezentowane na **Rys. 9.1** ukazują zmianę widma absorbancji promieniowania UV–Vis pod wpływem ekspozycji na światło UV o długości fali 365 nm. Można wyodrębnić trzy charakterystyczne zmiany w obserwowanych widmach, w zależności od czasu naświetlania światłem UV, a mianowicie: (1) spadek intensywności pasma związanego z przejściem $\pi - \pi^*$, (2) przesunięciem maksimum pasma $\pi - \pi^*$ w kierunku krótszych fal, (3) wzrost wartości absorbancji dla pasma odpowiadającemu przejściu $n - \pi^*$. Związane jest to ze zmianami energetycznymi orbitali HOMO i LUMO izomerów trans oraz cis. Po około 80 – 100 s osiągnięto stan fotostacjonarny.



Rys. 9.2. Zależność czasowa zmiany absorbancji podczas procesu fotoizomeryzacji trans – cis (traktowanej jako reakcja pierwszego rzędu).

Traktując proces fotoizomeryzacji trans – cis jako odwracalną reakcję pierwszego rzędu – związaną ze zmniejszeniem stężenia izomeru trans, można wyznaczyć parametry tej reakcji. Zależność zmiany intensywności pasma $\pi - \pi^*$ w funkcji czasu ekspozycji na światło UV przedstawiono na **Rys. 9.2**, zgodnie z zależnością **W. 2.14** (w rozdziale **2.8**). Wartość współczynnika kierunkowego (k) dopasowanych prostych (widocznych na **Rys. 9.2** jako proste w odpowiednich kolorach) stanowi stałą kinetyczną (nazywaną również stałą szybkości) reakcji. Mieści się ona w zakresie od $2,81 \cdot 10^{-2} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ (dla **10OABOOC5**) do $4,74 \cdot 10^{-2} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ (dla **5OABOOC7**). Odwrotnością stałej kinetycznej jest średni czas życia molekuly o konformacji trans (k^{-1}), której wartość mieści się w przedziale od 21,10 [s] (dla **5OABOOC7**) do 35,59 [s] (dla **10OABOOC5**). Ostatnim parametrem jest okres półtrwania

reakcji fotoizomeryzacji trans–cis ($\ln 2/k$). Jego wartość dla przedstawionych związków mieści się w zakresie od 14,62 [s] (dla **5OABOOC7**) do 24,67 [s] (dla **10OABOOC5**). Wszystkie wyniki zebrano w **Tabeli 9**.

Otrzymane wyniki pozostają w dobrej zgodności względem podobnych związków ciekłokrystalicznych zawierających w sztywnym rdzeniu ugrupowanie diazenylowe. Dla analogicznego związku z grupy **6OABOOCm** analiza procesu fotoizomeryzacji trans–cis wykazała, że wartość stałej kinetycznej k wynosi $2,14 \cdot 10^{-1}$ [s⁻¹] [6]. Wartości stałej kinetycznej dla substancji **9OABCOO6** i **9OABOOC6** wynoszą odpowiednio $6,37 \cdot 10^{-2}$ [s⁻¹] oraz $8,17 \cdot 10^{-2}$ [s⁻¹] [7]. Inne pochodne azobenzenu wykazały wartość stałej kinetycznej k na poziomie ok. $3,00 \cdot 10^{-2}$ [s⁻¹] [181], $1,20 \cdot 10^{-1}$ [s⁻¹] [182]. Dla pochodnych azobenzenu z rozgałęzionym łańcuchem terminalnym zawierały się w przedziale od $2,67 \cdot 10^{-2}$ [s⁻¹] do $5,84 \cdot 10^{-2}$ [s⁻¹] [183].

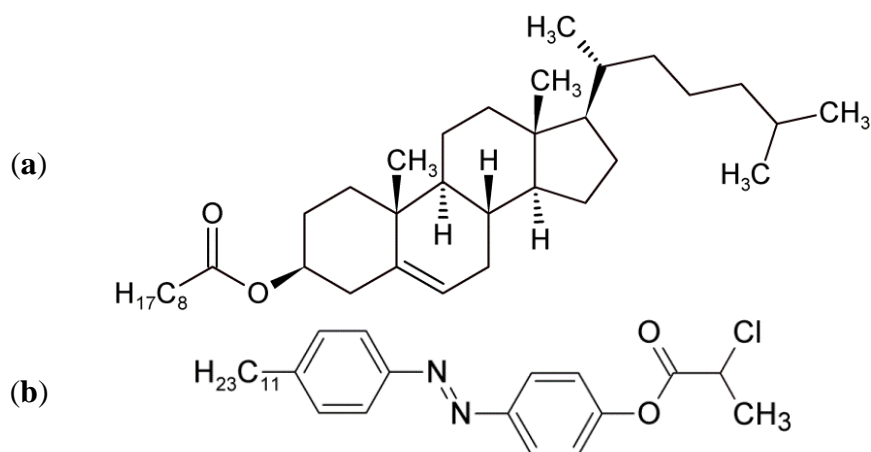
Tabel 9. Wartości stałej kinetycznej reakcji k , średnie czasy życia molekuly konformacji trans k^{-1} oraz okresy półtrwania reakcji fotoizomeryzacji $\ln 2/k$ dla wybranych związków **nOABOOCm**.

| nOABOOCm | λ [nm] | k [$10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] | k^{-1} [s] | $\ln 2/k$ [s] |
|------------------|----------------|---------------------------------------|--------------|---------------|
| 3OABOOC7 | 351 | 4,44 | 22,52 | 15,61 |
| 5OABOOC7 | | 4,74 | 21,10 | 14,62 |
| 7OABOOC4 | | 4,12 | 24,27 | 16,82 |
| 8OABOOC8 | | 4,60 | 21,74 | 15,07 |
| 10OABOOC5 | | 2,81 | 35,59 | 24,67 |

10. Mieszaniny $n\text{OABOOC}m$ z chiralnymi mezogenami

Do wytworzenia dwuskładnikowych mieszanin wybrano dwa, zsyntetyzowane w toku prac nad niniejszą rozprawą, związki – **7OABOOC5** oraz **7OABOOC8**. Pochodna **7OABOOC5** wykazała obecność enancjotropowej fazy N w zakresie $81,4^{\circ}\text{C} - 108,6^{\circ}\text{C}$ dla ogrzewania oraz $107,2^{\circ}\text{C} - 77,7^{\circ}\text{C}$ dla ochładzania (patrz **Rys. 5.3.9** w **rozdziale 5.3**). Dla homologu **7OABOOC8** stwierdzono obecność enancjotropowych faz N oraz SmC. Dodatkowo w czasie ochładzania obserwowano fazy SmF i SmG (patrz **Rys. 5.3.12** w **rozdziale 5.3**). Pełna sekwencja fazowa wraz z temperaturami przemian fazowych przedstawia się następująco; dla ochładzania: Iso ($103,0^{\circ}\text{C}$) N ($82,9^{\circ}\text{C}$) SmC ($72,0^{\circ}\text{C}$) SmF ($70,1^{\circ}\text{C}$) SmG ($59,2^{\circ}\text{C}$) Cr, a dla ogrzewania – Cr ($77,5^{\circ}\text{C}$) SmC ($84,8^{\circ}\text{C}$) N ($104,5^{\circ}\text{C}$) Iso. Sporządzono serię mieszanin, o ustalonym stosunku molowym, z dwoma chiralnymi związkami ciekłokrystalicznymi, to jest (pelargonian) nonanan cholesterylu (**PCh**) oraz 2-chloropropionian (E)-4-((4-undecylofenylo)diazenylo)fenyłu (**P1**), których sytuacja fazowa została określona metodami DSC i POM. W eksperymentach badań fazowych wykorzystano aparaturę znajdującą się na wyposażeniu Zakładu Badań Materii Miękkiej (NZ35) IFJ PAN. Tempo ochładzania i ogrzewania ustalono na $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Wzory strukturalne związków ciekłokrystalicznych **PCh** oraz **P1** pokazane są odpowiednio na **Rys. 10.1a** oraz **Rys. 10.1b**.

Na prezentowanych diagramach fazowych prawie wszystkie granice faz są przedstawiane jako pojedyncza linia (pomimo obecności obszarów dwufazowych) ze względu na fakt, iż przewidywana (szacowana) szerokość tych obszarów najczęściej mieści się w dokładności pomiarów zarówno DSC jak i POM.

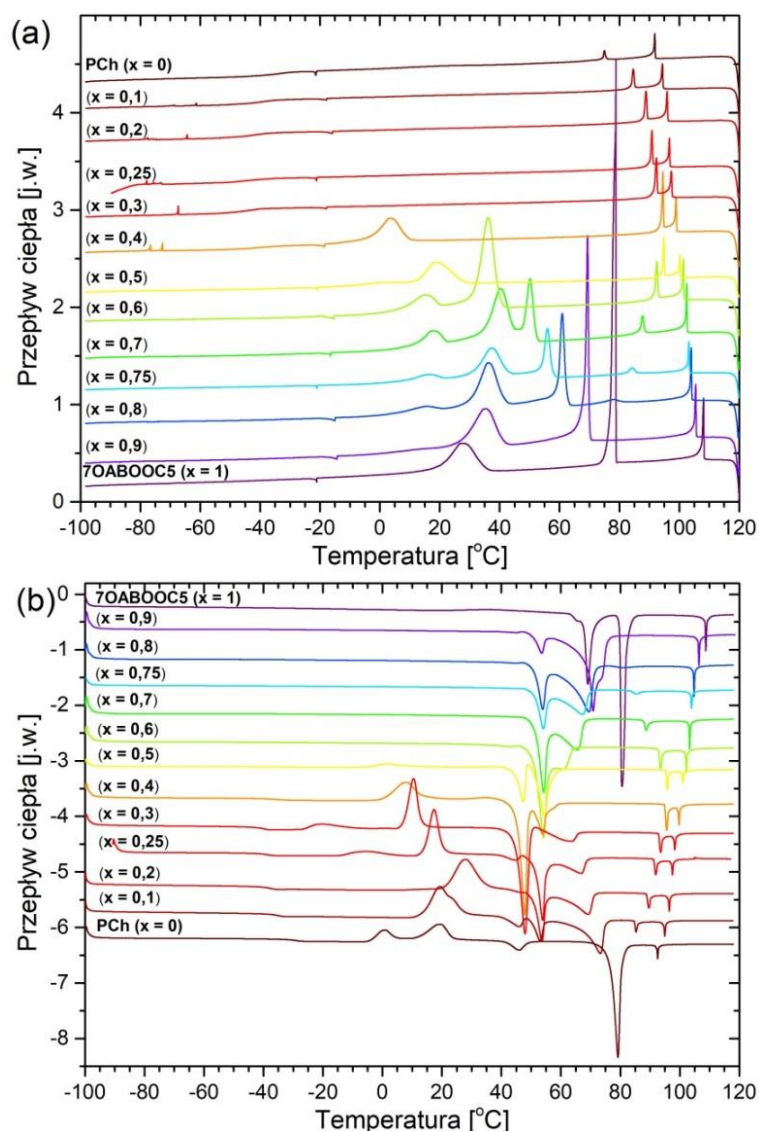


Rys. 10.1. Wzór strukturalny: (a) pelargonianu cholesterylu (**PCh**) oraz (b) 2-chloropropionianu (E)-4-((4-undecylofenylo)diazenylo)fenyłu (**P1**).

Związek **PCh** wykazał obecność następującej sekwencji fazowej zarejestrowanej przy ochładzaniu: Iso (91,8°C) N* (75,0°C) SmA* (-35,1°C) gSmA*. Natomiast dla ogrzewania obserwowano następującą sekwencję faz: gSmA* (-29,2°C) SmA* (0,5°C) Cr1 (19,6°C) Cr2 (46,0°C) Cr1 (79,2°C) N* (92,5°C) Iso. Enancjotropową fazę N*, a także monotropową fazę SmA*, która ulega zeszkleniu, obserwowano dla tempa -10°C/min. Wyniki pozostają w dobrej zgodności z wcześniejszymi badaniami [184-186], jednakże w cytowanej literaturze nie odnotowano procesu zeszklenia (stosowano mniejsze tempa ochładzania lub nie badano właściwości dla temperatur poniżej 0°C). Dla związku **P1** odnotowano obecność monotropowej fazy SmX*. Pełna sekwencja fazowa wraz z temperaturami przemian fazowych uzyskana w trakcie ochładzania jest następująca: Iso (70,3°C) SmX* (66,2°C) Cr1 (44,3°C) Cr2. Natomiast ogrzewanie próbki ujawniło obecność faz: Cr2 (54,1°C) Cr1 (81,7°C) Iso. Te wyniki są zgodne z wcześniejszymi badaniami prowadzonymi na Uniwersytecie Wrocławskim [187].

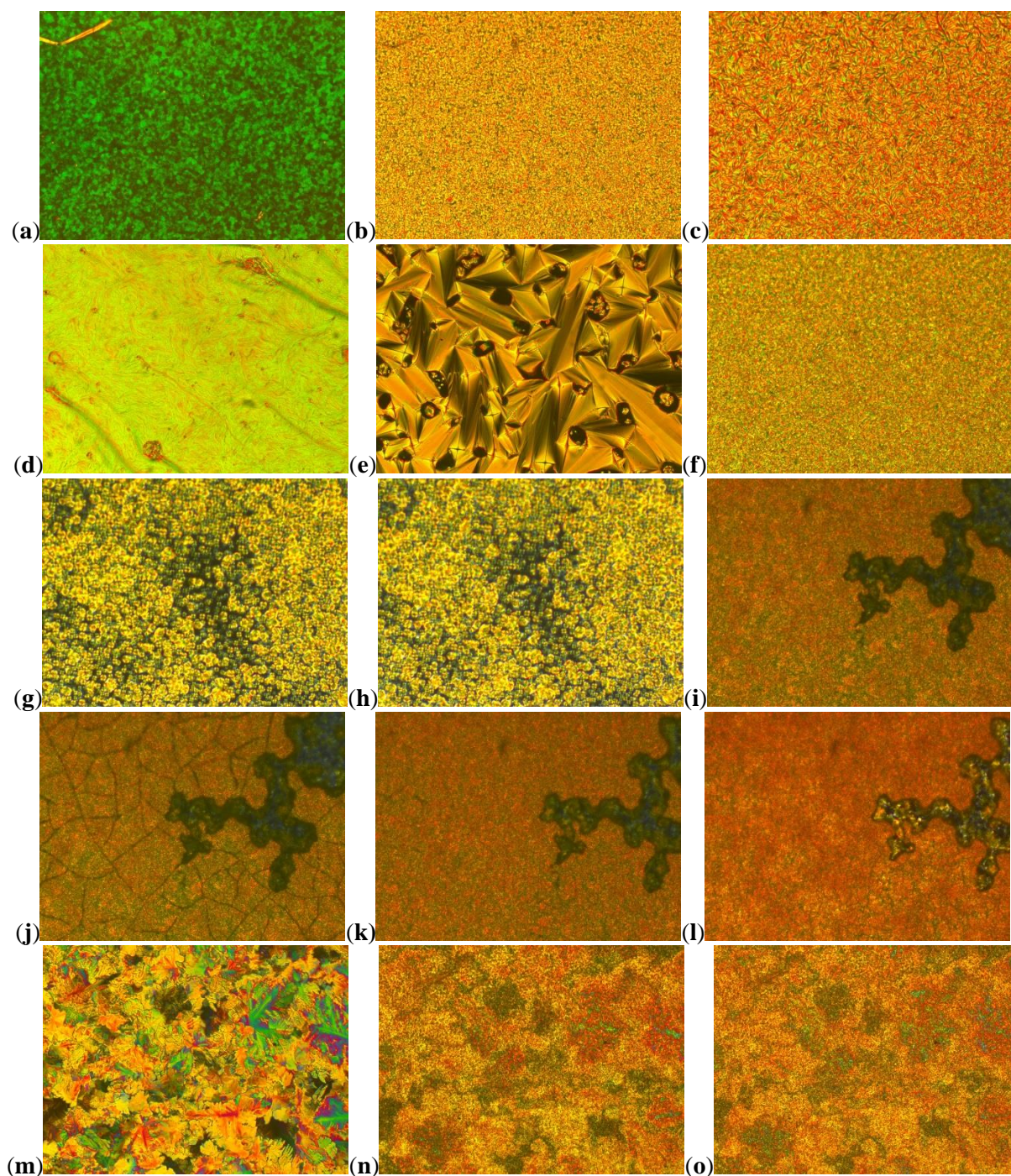
Zawartość mieszanin wyrażono w ułamkach molowych jako x , gdzie $x = 1$ oznacza czysty związek **7OABOOC5** lub **7OABOOC8**, a $x = 0$ oznacza czysty związek **PCh** lub **P1**. Przygotowano mieszaniny o wartości $x = 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,75; 0,8$ oraz $0,9$. Do obserwacji sytuacji fazowej poszczególnych mieszanin wykorzystano metodę DSC, której wyniki porównano z wnioskami otrzymanymi z rejestracji (i obserwacji) tekstur uzyskanych metodą POM. W obu metodach tempo ogrzewania i ochładzania wynosiło 10°C/min. Na podstawie danych otrzymanych z DSC i POM sporządzono diagramy fazowe mieszanin.

Sytuacja fazowa mieszanin 7OABOOC5 – PCh



Rys. 10.2. Termogramy DSC związków 7OABOOC5 i PCh oraz ich mieszanin w trakcie (a) ochładzania i (b) ogrzewania z tempem $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

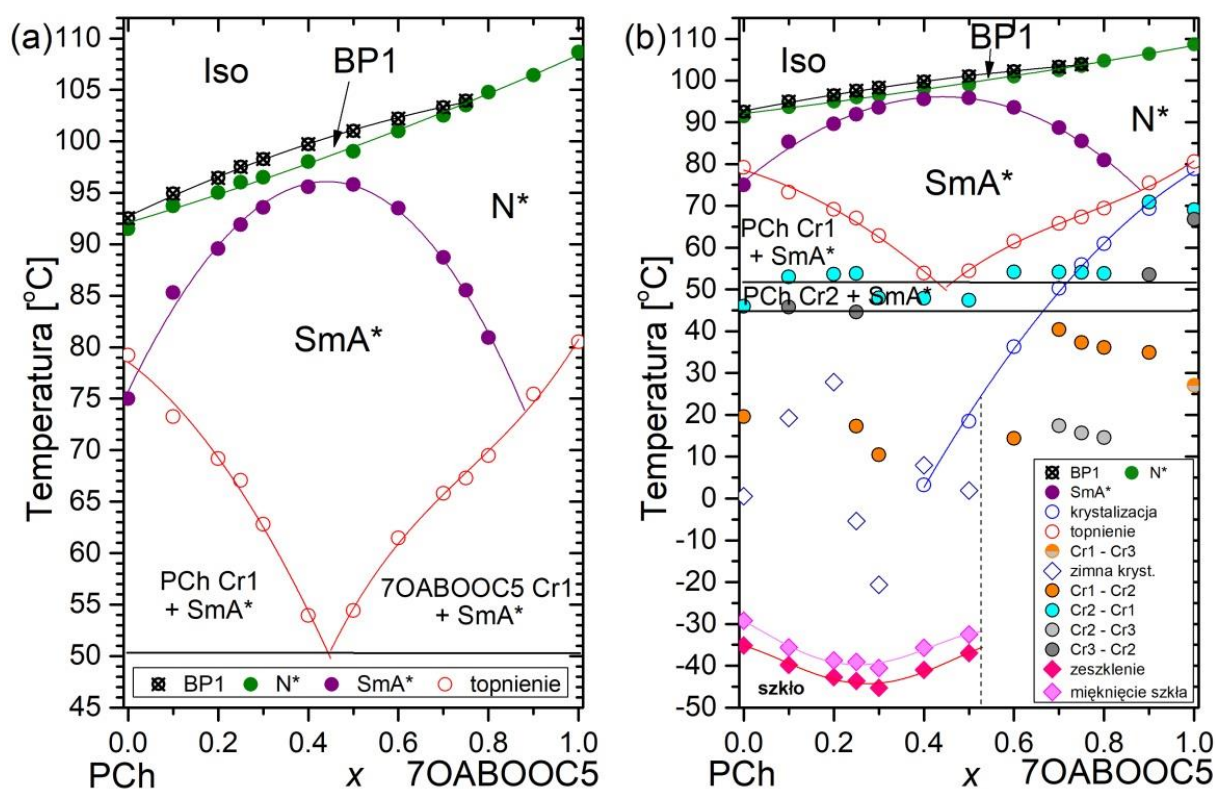
Termogramy DSC czystych związków 7OABOOC5 i PCh oraz ich mieszanin w czasie ochładzania, a także ogrzewania z tempem zmian temperatury równym $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ przedstawiono odpowiednio na **Rys. 10.2a** oraz **Rys. 10.2b**.



Rys. 10.3. Obrazy tekstur obserwowane dla mieszanin **70ABOOC5 – PCh** z tempem $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$:
(a) faza BP1 w świetle odbitym (99°C , ochładzanie) dla $x = 0,5$; **(b)** N* (100°C , ogrzewanie) dla $x = 0,5$; **(c)** N* (95°C , ogrzewanie) dla $x = 0,5$; **(d)** N* (90°C , ogrzewanie) dla $x = 0,75$; **(e)** SmA* (70°C , ochładzanie) dla $x = 0,5$; **(f)** SmA* (65°C , ogrzewanie) dla $x = 0,5$; **(g)** SmA* (75°C , ochładzanie) dla $x = 0,25$; **(h)** SmA* (35°C , ochładzanie) dla $x = 0,25$; **(i)** Cr2 (0°C , ochładzanie) dla $x = 0,5$; **(j)** gCr2 (-100°C , ochładzanie) dla $x = 0,5$; **(k)** Cr2 (40°C , ogrzewanie) dla $x = 0,5$; **(l)** Cr1 (55°C , ogrzewanie) dla $x = 0,5$; **(m)** Cr1 (45°C , ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(n)** Cr2 (30°C , ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(o)** Cr3 (10°C , ochładzanie) dla $x = 0,75$.

Tekstury obserwowane w wybranych temperaturach, uzyskane w trakcie badań mikroskopowych, które prowadzono w świetle przechodzącym przez próbkę są pokazane na **Rys. 10.3**. Wyjątek stanowi faza niebieska (BP1, z ang. *blue phase*), którą rejestrowano

w układzie światła odbitego (99°C, patrz **Rys. 10.3a**). Dla fazy N* obserwowano teksturę wachlarzopodobną (ang. *fan-like*) dla temperatur bliskich przejścia do fazy Iso (100°C, patrz **Rys. 10.3b**) oraz niższych (95°C, patrz **Rys. 10.3c**), a także teksturę smugową olejową (90°C, patrz **Rys. 10.3d**). Fazę SmA* obserwowano jako m. in. teksturę wachlarzową (ang. *fan-shaped*) w trakcie ochładzania w temperaturze 70°C (patrz **Rys. 10.3e**) oraz odmienną teksturę w czasie ogrzewania w temperaturze 65°C (patrz **Rys. 10.3f**). Obserwowano także fazę SmA* jako teksturę przedstawioną na **Rys. 10.3g**, która uległa przechłodzeniu (patrz **Rys. 10.3h**). Odnotowano teksturę fazy Cr2 (**Rys. 10.3i**), która podczas dalszego ochładzania uległa zeszkleniu, widocznemu jako spękania (**Rys. 10.3j**). Ogrzewanie pozwoliło obserwować zanik spękań związanych z mięknięciem szkła fazy Cr2 (**Rys. 10.3k**), a następnie przejście z fazy Cr2 do fazy Cr1 (**Rys. 10.3l**). Dla mieszanin nie ulegających zeszkleniu obserwowano także polimorfizm faz krystalicznych (Cr1 – Cr3), których tekstury są pokazane na **Rys. 10.3m – o**.

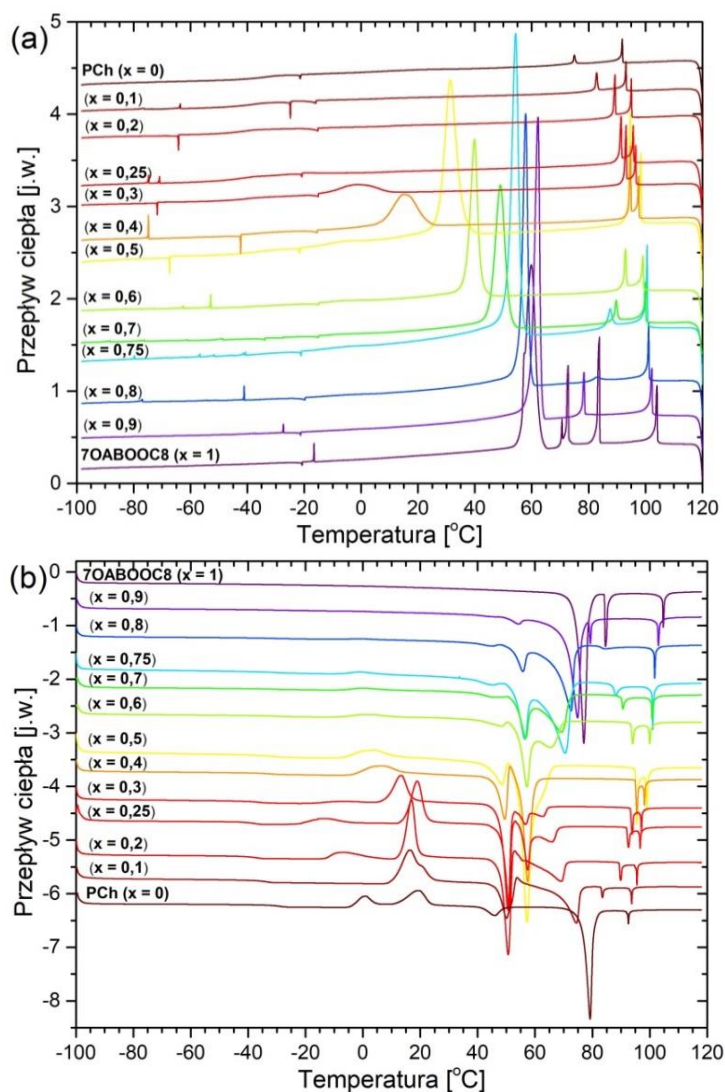


Rys. 10.4. Diagramy fazowe układu 7OABOOC5 – PCh: (a) zakres temperatur występowania mezofaz ciekłokrystalicznych, (b) pełny zakres temperaturowy. PCh Cr1, PCh Cr2, 7OABOOC5 Cr1 oznaczają fazy krystaliczne wymienionych związków.

Na podstawie termogramów DSC oraz tekstur (otrzymanych metodą POM) sporządzono diagram fazowy mieszaniny 7OABOOC5 – PCh, przedstawiony na **Rys. 10.4**. Liniami przerywanymi oznaczono przewidywane tendencje zmian temperatur przejść

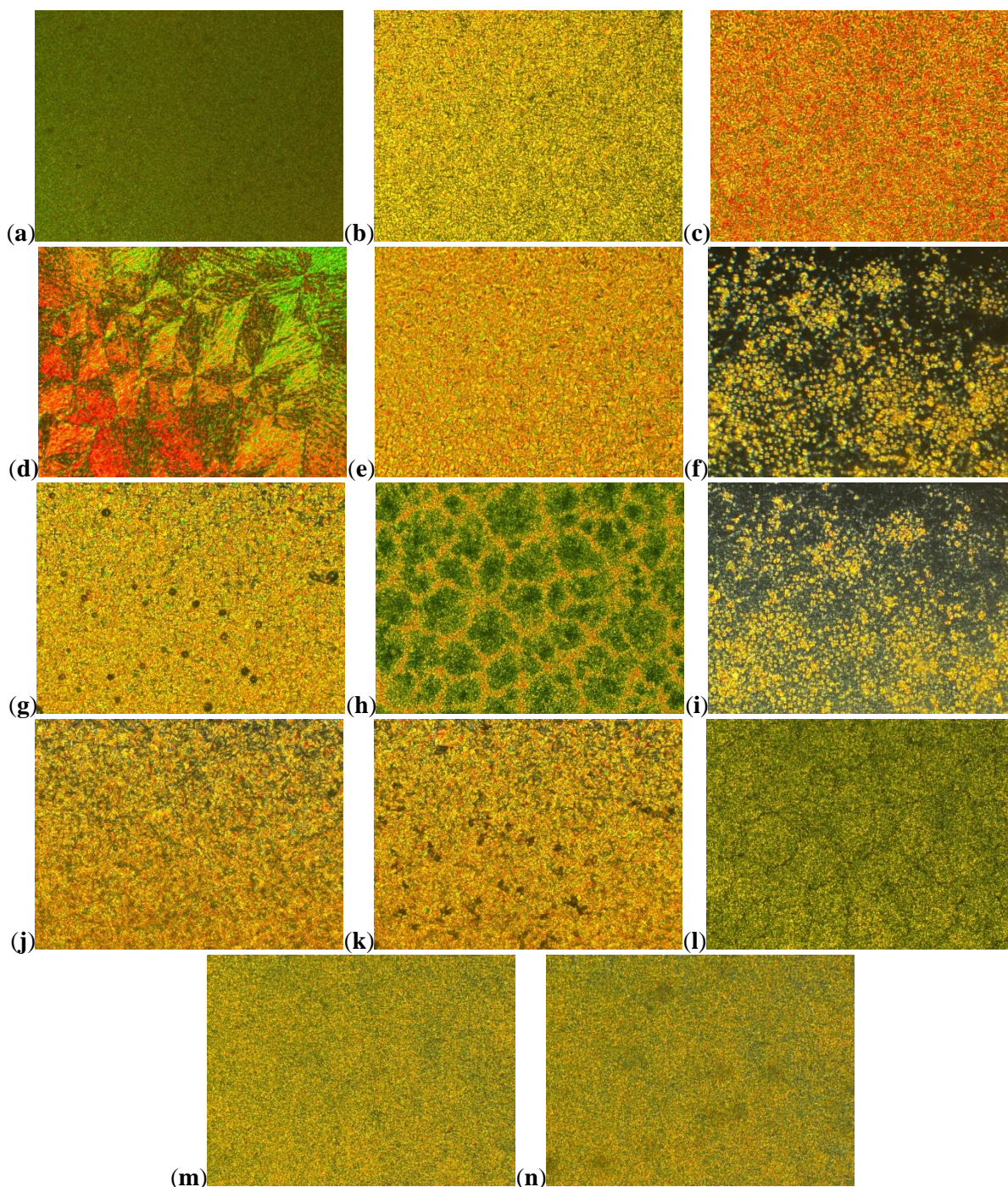
fazowych wraz ze zmianą składu mieszaniny. Odnotowano obecność enancjotropowej fazy N* dla każdej mieszaniny, za wyjątkiem czystego związku **7OABOOC5** ($x = 1$), gdzie obserwowano regularną fazę N. Jednakże można potraktować fazę N jako graniczną formę fazy N*, gdzie skok helisy zdąży do nieskończoności. Dla x w zakresie od 0,1 do 0,8 obecna była enancjotropowa faza SmA*. W trakcie ochładzania za pomocą metody POM ujawniono obecność fazy BP1 w wąskim zakresie temperatur między fazą Iso i N*. Dla tempa 10°C/min nie występowały na analizowanych termogramach DSC przejścia związane z fazą BP1. Poniżej temperatury topnienia obserwowano bogaty polimorfizm fazy krystalicznej (Cr1, Cr2 oraz Cr3). Dla mieszanin, gdzie x było mniejsze lub równe 0,5 odnotowano na termogramach proces zeszklenia w trakcie ochładzania, oraz mięknięcia szkła w czasie ogrzewania. Zeszkleniu uległa faza SmA* (dla $x = 0 - 0,3$) lub Cr (dla $x = 0,4$ oraz 0,5).

Sytuacja fazowa mieszanin 7OABOOC8 – PCh



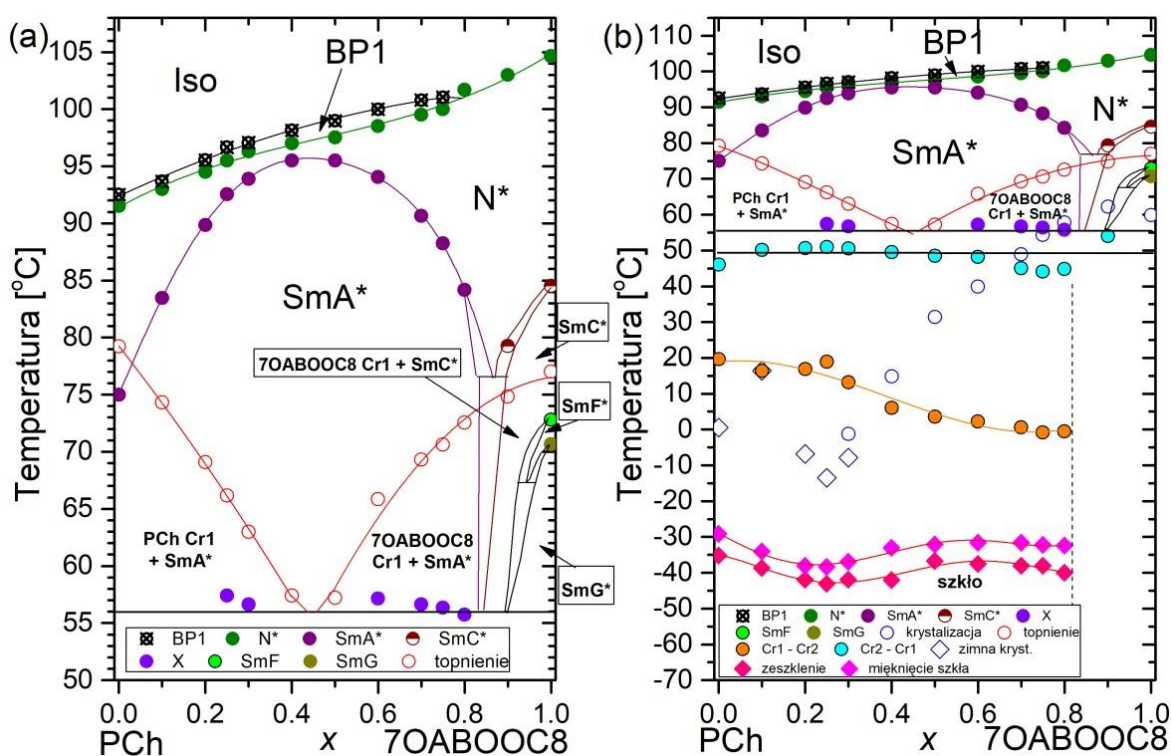
Rys. 10.5. Termogramy DSC związków **7OABOOC8** i **PCh** oraz ich mieszanin w trakcie (a) ochładzania i (b) ogrzewania z tempem 10°C/min.

Na **Rys. 10.5** przedstawiono termogramy DSC uzyskane w trakcie ochładzania (patrz **Rys. 10.5a**) oraz ogrzewania (patrz **Rys. 10.5b**) substancji **7OABOOC8** i **PCh**, a także ich mieszanin.



Rys. 10.6. Obrazy tekstur obserwowane dla mieszanin **7OABOOC8** – **PCh** z tempem $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$:
(a) faza BP1 (98°C , ochładzanie) dla $x = 0,5$; **(b)** N* (97°C , ochładzanie) dla $x = 0,5$; **(c)** N* (97°C , ogrzewanie) dla $x = 0,75$; **(d)** SmA* (82°C , ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(e)** SmA* (94°C , ogrzewanie) dla $x = 0,5$; **(f)** gSmA* (-50°C , ochładzanie) dla $x = 0,25$; **(g)** SmA* + faza Cr związku **PCh** (65°C , ogrzewanie) dla $x = 0,25$; **(h)** SmA* + faza Cr związku **7OABOOC8** (66°C , ogrzewanie) dla $x = 0,75$; **(i)** Cr1 (0°C , ogrzewanie) dla $x = 0,25$; **(j)** Cr2 (45°C , ogrzewanie) dla $x = 0,25$; **(k)** Cr1 (55°C , ogrzewanie) dla $x = 0,25$; **(l)** Cr1 (53°C , ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(m)** Cr2 (20°C , ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(n)** gCr2 (-50°C , ochładzanie) dla $x = 0,75$.

Obrazy tekstur w wybranych temperaturach przedstawiono na **Rys. 10.6**. Fazę BP1 obserwowano w układzie dla światła odbitego (98°C, patrz **Rys. 10.6a**). Dla fazy N* obserwowano teksturę „fan – like” w czasie ogrzewania (97°C, patrz **Rys. 10.6c**) oraz w czasie ochładzania (97°C, patrz **Rys. 10.6b**). Fazę SmA* obserwowano jako m. in. teksturę „fan – shape” w trakcie ochładzania w temperaturze 82°C (patrz **Rys. 10.6d**) oraz teksturę zbliżoną do N* w czasie ogrzewania w temperaturze 94°C (patrz **Rys. 10.6e**). Obserwowano także fazę gSmA* jako teksturę uzyskaną w temperaturze (–50°C), którą przedstawiono na **Rys. 10.3f**. Faza SmA* podczas ochładzania uległa przechłodzeniu oraz zeszkleniu bez zmiany obrazu tekstury. W czasie ogrzewania nie zaobserwowano mięknięcia stanu szklistego. Dalsze ogrzewanie doprowadziło do zimnej krystalizacji próbki i przejścia do fazy Cr1 (0°C, patrz **Rys. 10.6i**), dla której dalsze ogrzewanie ujawniło obecność także fazy Cr2 (45°C, patrz **Rys. 10.6j**) i ponowną przemianę do fazy Cr1 (55°C, patrz **Rys. 10.6k**). Obserwowano również w trakcie ogrzewania tekstury układów dwufazowych, które zarejestrowano w temperaturach 65°C oraz 66°C. Zostały one pokazane, odpowiednio, na **Rys. 10.6g** i **Rys. 10.6h**. Tekstury faz krystalicznych (Cr1 oraz Cr2), wraz z (przypuszczalnym) stanem szklistym (gCr2), w trakcie ochładzania przedstawiono na **Rys. 10.6l** – n dla temperatur, odpowiednio, 53°C, 20°C i (–50°C).

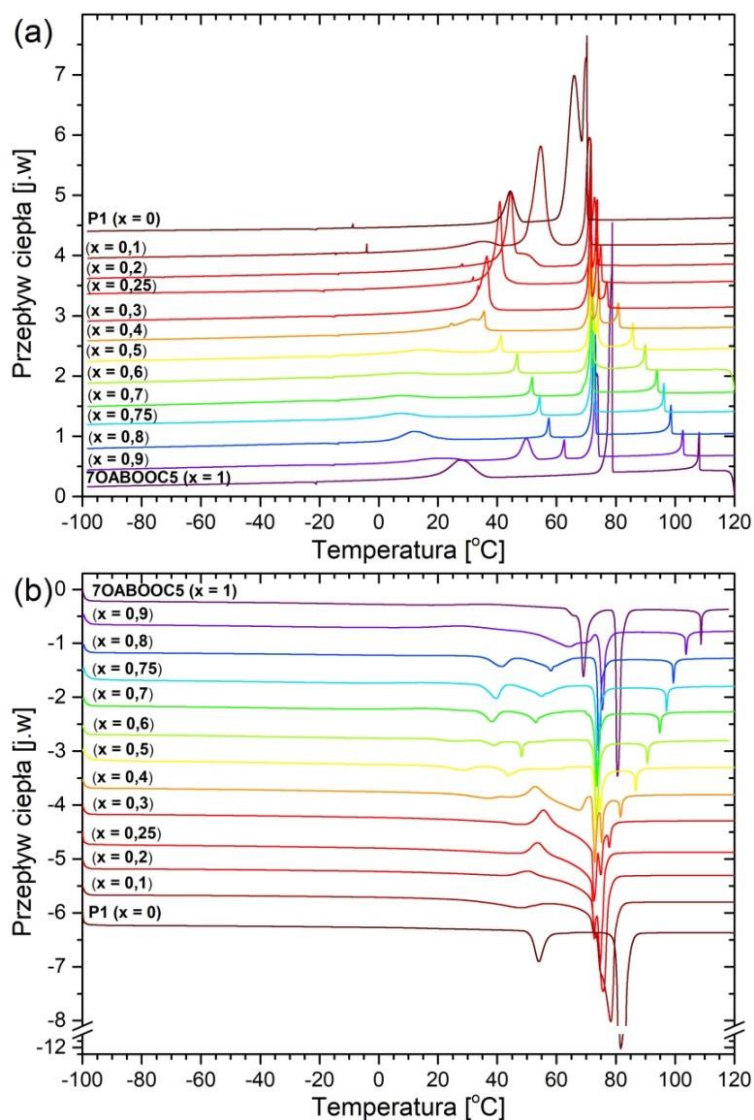


Rys. 10.7. Diagramy fazowe układu 7OABOOC8 – PCh: (a) zakres temperatur występowania mezofaz ciekłokrystalicznych, (b) pełny zakres temperaturowy. PCh Cr1, 7OABOOC8 Cr1 oznaczają fazy krystaliczne wymienionych związków.

Na bazie uzyskanych termogramów DSC oraz tekstur przygotowano diagram fazowy mieszaniny **7OABOOC8 – PCh**, który przedstawiono na **Rys. 10.7**. Liniami przerywanymi oznaczono przewidywane tendencje zmian temperatur przejść fazowych wraz ze zmianą składu mieszaniny. Odnotowano obecność enancjotropowej fazy N* dla każdej mieszaniny, za wyjątkiem czystego związku **7OABOOC8** ($x = 1$), dla którego obserwowano regularną fazę N. Dla x w zakresie od 0,1 do 0,9 obecna była enancjotropowa faza SmA*. W czasie ochładzania za pomocą metody POM ujawniono obecność fazy BP1 w wąskim zakresie temperatur blisko przemiany między fazą Iso i N*. Dla tempa 10°C/min na analizowanych termogramach DSC nie występowały widoczne przejścia związane z fazą BP1. Odnotowano także występowanie układów dwufazowych, dla mieszanin gdzie $x = 0,25; 0,3; 0,6 - 0,8$. Poniżej temperatury topnienia obserwowano dwie fazy krystaliczne (Cr1 oraz Cr2). Dla mieszanin, gdzie x było mniejsze lub równe 0,8 odnotowano na termogramach proces zeszklenia w trakcie ochładzania w temperaturze ok. (-40°C), oraz mięknięcie szkła, w czasie ogrzewania, w temperaturze ok. (-30°C). Zeszkleniu uległa faza SmA* (dla $x = 0 - 0,25$) lub Cr (dla $x = 0,3 - 0,8$). Dla składu powyżej 0,8 sytuacja fazowa z pewnością jest bardzo złożona. Z krzywych DSC wynika, że obie występujące dodatkowo mezofazy (SmF oraz SmG) w czystym związku **7OABOOC8**, bardzo szybko zanikają, co można przedstawić za pomocą narysowanych linii rozdziału faz. Z tych wniosków oraz wielkości efektu cieplnego przemiany fazowej wynika, iż jako pierwsza zanika faza SmF*.

Sytuacja fazowa mieszanin 7OABOOC5 – P1

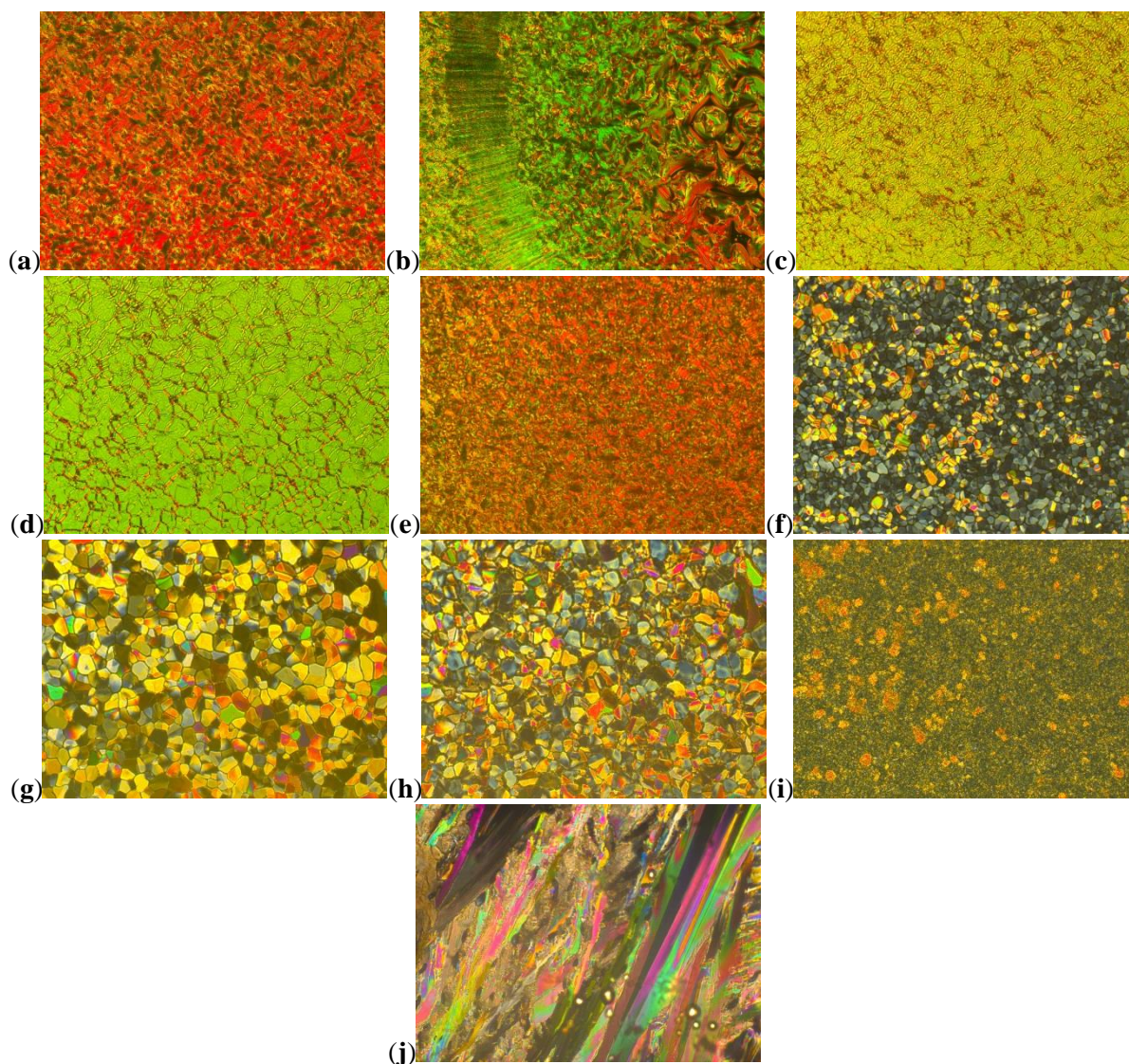
Poniżej przedstawiono termogramy DSC czystych związków **7OABOOC5** i **P1** oraz ich mieszanin w czasie ochładzania (patrz **Rys. 10.8a**), a także ogrzewania (patrz **Rys. 10.8b**) z tempem $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.



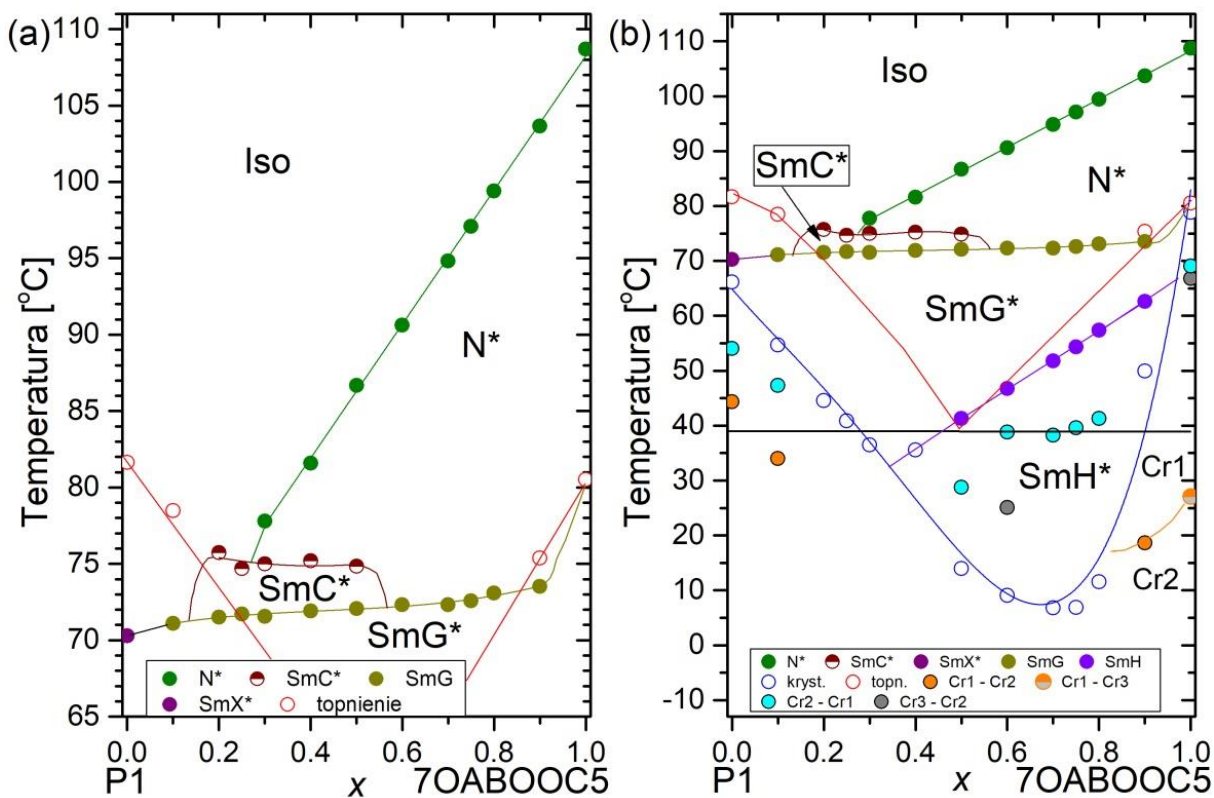
Rys. 10.8. Termogramy DSC związków **7OABOOC5** i **P1** oraz ich mieszanin w trakcie (a) ochładzania i (b) ogrzewania z tempem $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na **Rys. 10.9** przedstawiono obrazy tekstur w wybranych temperaturach. W fazie N^* obserwowano teksturę „fan – like” w czasie ochładzania w temperaturze 89°C (patrz **Rys. 10.9a**) oraz w temperaturze 75°C (patrz **Rys. 10.9b**). W trakcie ogrzewania dla fazy N^* obserwowano także teksturę smugową olejową w temperaturach 78°C (patrz **Rys. 10.9c**) oraz 90°C (patrz **Rys. 10.9d**). W temperaturze 74°C w czasie ochładzania zarejestrowano teksturę fazy SmC^* (patrz **Rys. 10.9e**). Odnotowano występowanie dwóch tekstur fazy SmG dla 62°C (patrz **Rys. 10.9f**) oraz dla 60°C (patrz **Rys. 10.9g**). Dla części mieszanin zarejestrowano

w czasie ochładzania teksturę fazy SmH (30°C, patrz **Rys. 10.9h**). W zależności od wartości x obserwowano kilka faz krystalicznych: Cr2 (35°C, patrz **Rys. 10.9i**) oraz Cr1 (5°C, patrz **Rys. 10.9j**).



Rys. 10.9. Obrazy tekstur obserwowane dla mieszanin **7OABOOC5 – P1** z tempem $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$:
(a) N* (89°C, ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(b)** N* (75°C, ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(c)** N* (78°C, ogrzewanie) dla $x = 0,75$; **(d)** N* (90°C, ogrzewanie) dla $x = 0,75$; **(e)** SmC* (74°C, ochładzanie) dla $x = 0,5$; **(f)** SmG (62°C, ochładzanie) dla $x = 0,25$; **(g)** SmG (60°C, ochładzanie) dla $x = 0,5$; **(h)** SmH (30°C, ochładzanie) dla $x = 0,5$; **(i)** Cr (35°C, ochładzanie) dla $x = 0,25$; **(j)** Cr (5°C, ochładzanie) dla $x = 0,5$.

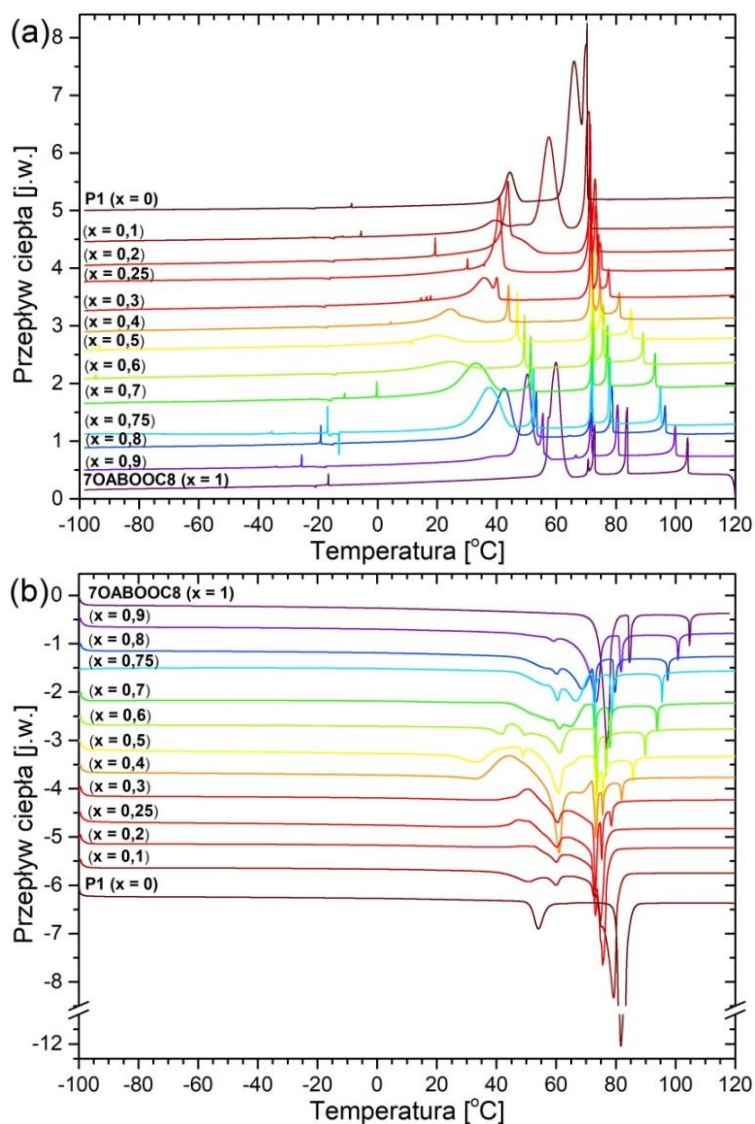


Rys. 10.10. Diagramy fazowe układu **7OABOOC5 – P1**: (a) zakres temperatur występowania mezofaz ciekłokrystalicznych, (b) pełny zakres temperaturowy.

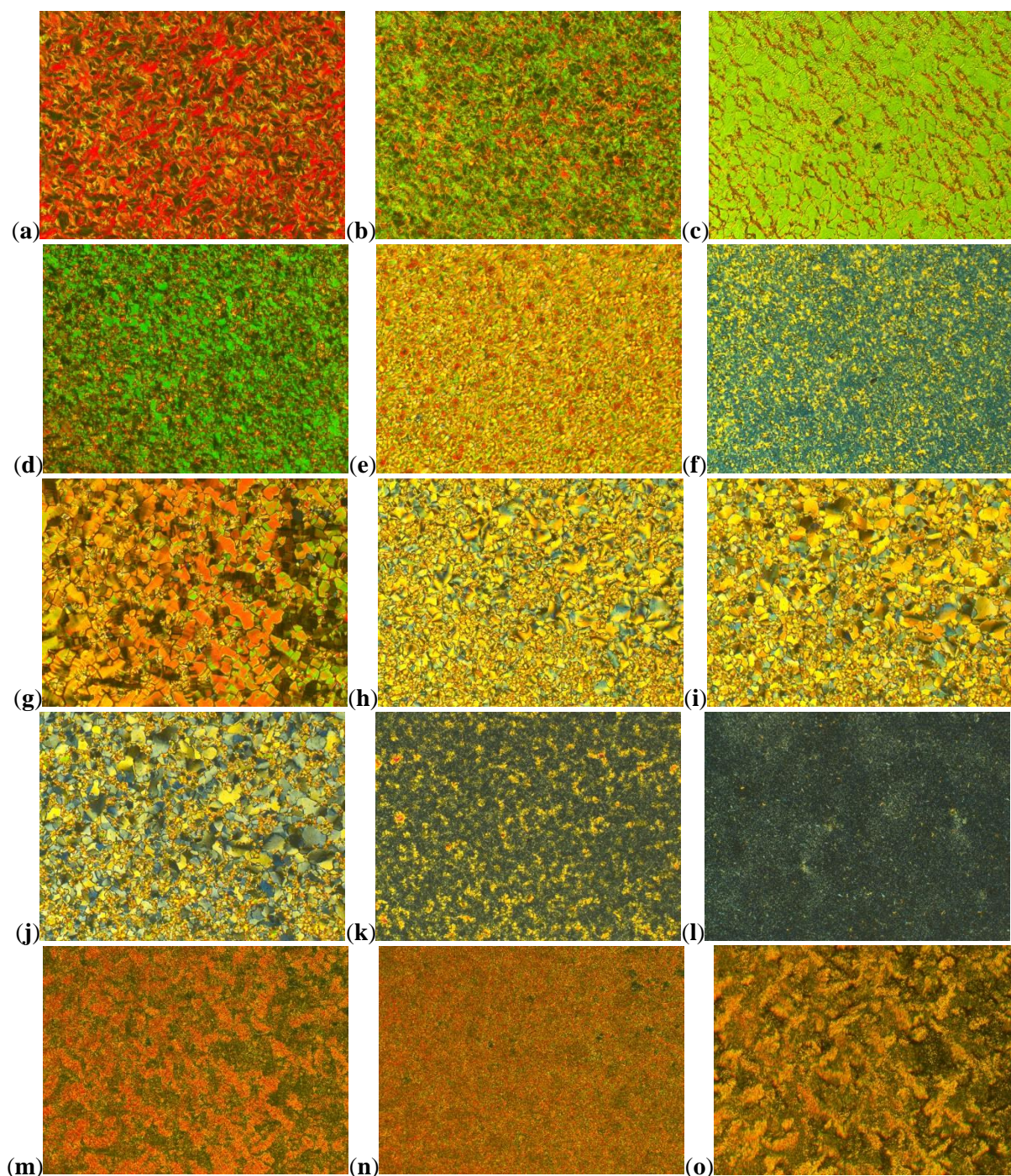
Na podstawie anomalii widocznych na termogramach DSC oraz zdjęć tekstur stworzono diagram fazowy mieszaniny **7OABOOC5 – P1**, który przedstawiono na **Rys. 10.10**. Odnotowano obecność enancjotropowej fazy N* dla mieszanin, gdzie $x = 0,3 - 0,9$. Wyjątek stanowi czysty związek **7OABOOC5** ($x = 1$), dla którego obserwowano regularną fazę N. Dla mieszanin, gdzie $x = 0,2 - 0,5$ obserwowano występowanie fazy SmC*. W szerszym zakresie stężeń ($x = 0,1 - 0,9$) odnotowano fazę SmG*. Z kolei dla $x = 0,5 - 0,9$ odnotowano fazę SmH. Obserwowano polimorfizm fazy krystalicznej: Cr1, Cr2 oraz Cr3. Nie wykryto procesu zeszklenia oraz mięknięcia stanu szklanego.

Sytuacja fazowa mieszanin 7OABOOC8 – P1

Na **Rys. 10.11** przedstawiono termogramy DSC uzyskane w trakcie ochładzania (patrz **Rys. 10.11a**) oraz ogrzewania (patrz **Rys. 10.11b**) substancji **7OABOOC8** i **P1**, a także ich mieszanin z tempem $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

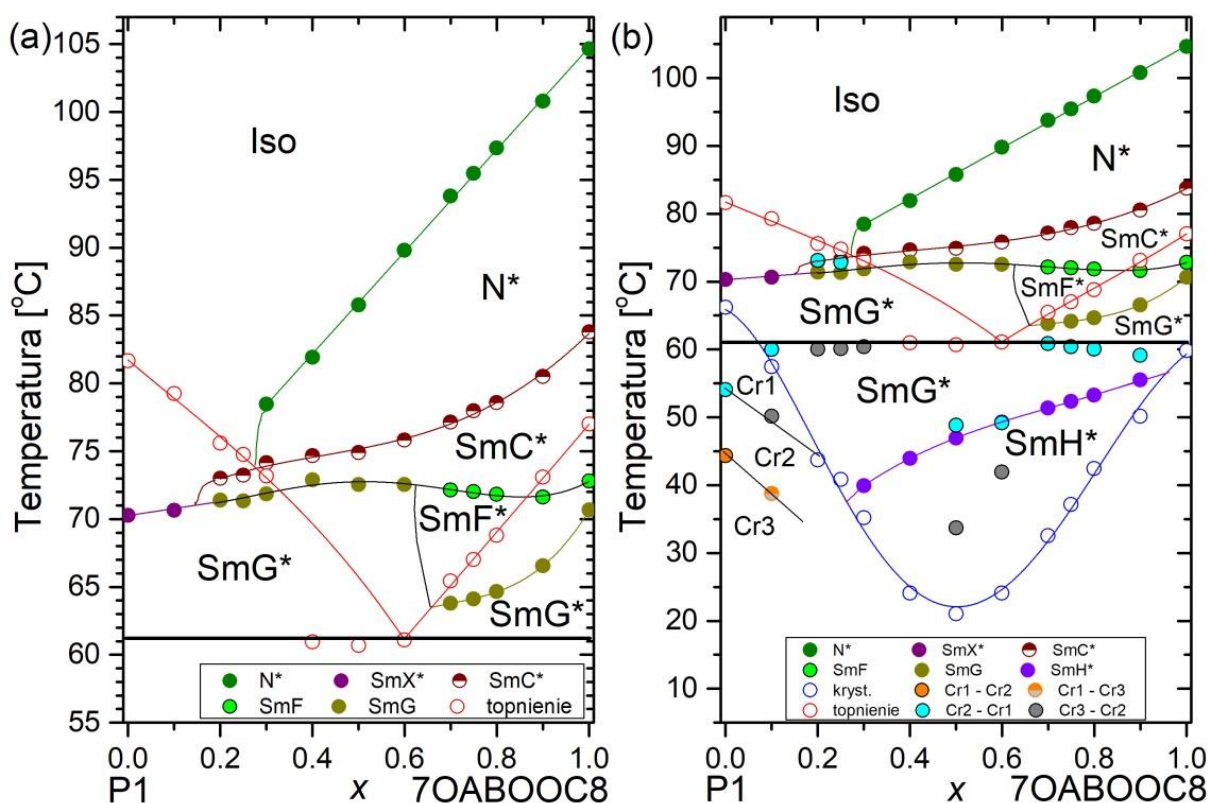


Rys. 10.11. Termogramy DSC związków **7OABOOC8** i **P1** oraz ich mieszanin w trakcie (a) ochładzania i (b) ogrzewania z tempem $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



Rys. 10.12. Obrazy tekstur obserwowane dla mieszanin **70ABOOC8 – P1** z tempem $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$:
(a) N* (92°C , ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(b)** N* (85°C , ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(c)** N* (91°C ,
ogrzewanie) dla $x = 0,75$; **(d)** SmC* (74°C , ochładzanie) dla $x = 0,5$; **(e)** SmC* (73°C , ogrzewanie) dla
 $x = 0,5$; **(f)** SmC* (76°C , ogrzewanie) dla $x = 0,75$; **(g)** SmG (59°C , ochładzanie) dla $x = 0,25$; **(h)** SmF
(69°C , ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(i)** SmG (60°C , ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(j)** SmH (45°C ,
ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(k)** Cr2 (30°C , ochładzanie) dla $x = 0,75$; **(l)** Cr1 (66°C , ogrzewanie) dla
 $x = 0,75$; **(m)** Cr3 (35°C , ogrzewanie) dla $x = 0,25$; **(n)** Cr2 (65°C , ogrzewanie) dla $x = 0,25$; **(o)** Cr1
(73°C , ogrzewanie) dla $x = 0,25$.

Na **Rys. 10.12** przedstawiono tekstury w wybranych temperaturach. W fazie N* obserwowano teksturę „fan-like” w czasie ochładzania zarówno w temperaturze 92°C (patrz **Rys. 10.12a**) oraz w temperaturze 85°C (patrz **Rys. 10.12b**). W trakcie ogrzewania dla fazy N* obserwowano także teksturę smugową olejową w temperaturze 91°C (patrz **Rys. 10.12c**). Fazę SmC* zarejestrowano jako różnorodne tekstury zarówno w czasie ochładzania (74°C, patrz **Rys. 10.12d**), jak i ogrzewania dla temperatur 73°C oraz 76°C, które przedstawiono odpowiednio na **Rys. 10.12e** i **Rys. 10.12f**. Teksturę fazy SmG zarejestrowano dla mieszaniny o stężeniu $x = 0,25$ w czasie ochładzania w temperaturze 59°C (patrz **Rys. 10.12g**). Teksturę fazy SmF zarejestrowano w czasie ochładzania w temperaturze 69°C (patrz **Rys. 10.12h**), która przy dalszym ochładzaniu ujawniła obecność fazy SmG (60°C, patrz **Rys. 10.12i**), a następnie fazy SmH (45°C, patrz **Rys. 10.12j**). Poniżej temperatury krzepnięcia obserwowano fazę Cr2 (30°C, patrz **Rys. 10.12k**), która w trakcie ogrzewania uległa przejściu do fazy Cr1 (66°C, patrz **Rys. 10.12l**). Bogactwo faz krystalicznych zaobserwowano także w czasie ogrzewania mieszaniny dla $x = 0,25$. Obserwowano fazę Cr3 (35°C, patrz **Rys. 10.12m**), Cr2 (65°C, patrz **Rys. 10.12n**) oraz Cr1 (73°C, patrz **Rys. 10.12l**).



Rys. 10.13. Diagramy fazowe układu 70A8BOOC8 – P1: (a) zakres temperatur występowania mezofaz ciekłokrystalicznych, (b) pełny zakres temperaturowy.

Na bazie termogramów DSC oraz tekstur sporządzono diagram fazowy mieszaniny **7OABOOC8 – P1**, który przedstawiono na **Rys. 10.13**. Liniami przerywanymi oznaczono przewidywane tendencje zmian temperatur przejść fazowych wraz ze zmianą składu mieszaniny. Stwierdzono obecność enancjotropowej fazy N^* dla mieszanin z $x = 0,3 - 0,9$, z kolei fazę N odnotowano dla czystego związku **7OABOOC8**. Fazę SmC^* obserwowano w mieszaninach dla $x = 0,2 - 1$ (SmC dla związku **7OABOOC8**), lecz w zakresie $x = 0,2 - 0,25$ była to faza monotropowa. Dla mieszanin z $x = 0,7 - 1$ wykryto obecność fazy SmF , w tym dla $x = 0,7 - 0,8$ jako fazę enancjotropową. Na diagramie fazowym (patrz **Rys. 10.13**) zaobserwowano zanik fazy SmF poniżej stężenia $x = 0,7$, które stanowi krytyczne stężenie dla tej mezofazy (stosunek **P1:7OABOOC8** równy ok. 2:1). Zidentyfikowano także dwie fazy monotropowe w trakcie ochładzania; pierwszą, SmG , dla x w zakresie od 0,2 do 1, drugą oznaczono jako fazę SmH , dla $x = 0,3 - 0,9$. Dla fazy SmG odnotowano ciągłość z monotropową mezofazą występującą dla czystego związku **P1**, której tekstura najbardziej przypomina fazę SmG . Jednakże tekstura fazy SmG uzyskana przez ochładzanie fazy Iso lub SmF znacząco się różni. Na obecność fazy SmH wskazuje, po pierwsze, obserwowana tekstura poligonalna (patrz **Rys. 10.12j**), charakterystyczna dla tej mezofazy. Po drugie, jest to faza o podobnym sposobie nachylenia molekuł (do ściany bocznej) jak w przypadku faz SmF i SmG , z której powstała w trakcie ochładzania. Kilka faz krystalicznych ($Cr1$, $Cr2$ oraz $Cr3$) było obserwowanych dla wybranych mieszanin. Nie zaobserwowano procesu zeszklenia i mięknięcia stanu szklistego.

Wpływ zawartości ciekłych kryształów 7OABOOC5 lub 7OABOOC8 w mieszaninach ze związkami chiralnymi PCh i P1 na przemiany fazowe i stabilizację fazy N^*

Do zastosowań omawianych mieszanin jako powierzchniowe czujniki temperatury, w szerokim zakresie temperatur lub w określonym zakresie temperatur (na przykład jako epidermalny marker zmian skórnych, to znaczy, w zakresie $35^{\circ}C - 41^{\circ}C$), należy wybrać te mieszaniny, w których faza N^* pojawia się w tym właśnie zakresie temperatur.

Zakres temperaturowy występowania chiralnej fazy nematycznej N^* wzrasta dla wzrastających wartości x dla mieszanin **7OABOOC5** i **PCh** (o ok. $14^{\circ}C$ dla $x = 0,9$ w porównaniu z $x = 0$). Natomiast temperatura przemiany fazowej $N^* - SmA^*$ na początku wraz ze wzrostem zawartości ciekłego kryształu **7OABOOC5** w mieszaninie z **PCh** wzrasta i dla $x = 0,4$ i $0,5$ wynosi ok. $95,5^{\circ}C$ (wzrasta o ok. $20^{\circ}C$), a następnie zaczyna spadać do

temperatury 81°C dla $x = 0,8$. Dla $x = 0,9$ faza N* występuje w przedziale temperatur około 70°C – 106°C (por. dla $x = 0$ w przedziale 75°C – 91,8°C).

Zakres temperaturowy występowania chiralnej fazy nematycznej N* również wzrasta dla zmniejszających się wartości x dla mieszanin **7OABOOC8** i **PCh** (o ok. 10°C dla $x = 0,9$ w porównaniu z $x = 0$). Temperatura przemiany N* – SmA*, dla ochładzania, wraz ze wzrostem wartości x początkowo wzrasta, dla $x = 0,4$ i $0,5$ wynosi ok. 95,5°C, a następnie zaczyna spadać. Dla $x = 0,4$ i $0,5$ zakres występowania fazy N* jest największy, gdyż wynosi ok. 2 – 3°C, natomiast dla $x = 0,9$ – najszerszy i wynosi ok. 24°C.

Wraz ze wzrostem wartości x dla mieszanin **7OABOOC5** i **P1** temperatura przemiany fazowej Iso – N*, dla większych wartości x , tj. $x \geq 0,3$, wzrasta do wartości ok. 103°C dla $x = 0,9$. Dopiero dla $x \geq 0,3$ zaobserwowano pojawienie się fazy N* (dla ochładzania). Dla tego stężenia widać bardzo wąską fazę SmC*, która przechodzi w szeroką fazę SmG*, krystalizując w około 35°C.

Dla mieszanin **7OABOOC8** i **P1** wraz ze wzrostem wartości x temperatura topnienia/krystalizacji lub przemiany Iso – N* (dla $x \geq 0,3$) wzrasta do wartości ok. 100°C dla $x = 0,9$. Dla x z zakresu (0,3; 0,6) temperatura przemiany fazowej N* – SmC* jest, w przybliżeniu, stała i wynosi ok. 75°C. Dla $x = 0,6$ faza N* obserwowana jest dla temperatur wyższych od 70°C, a niższych od 90°C. Dla większych wartości x temperatura przemiany fazowej N* – SmC* wzrasta, a faza N* obserwowana jest w przedziale 20°C.

Na podstawie otrzymanych diagramów fazowych dla mieszanin można wysnuć następujące wnioski. Po pierwsze, mały dodatek substancji chiralnej indukuje fazę cholesterolową. Po drugie, użycie jako dopantu związku zawierającego grupę diazenylową w strukturze molekuly (podobnie jak w przypadku pochodnych **nOABOOCm**) nie powoduje tak silnego indukowania chiralnej fazy smektycznej, co w przypadku pelargonianu cholesterylu (który indukuje fazę SmA* w szerokim zakresie temperatur). Po trzecie, aby otrzymać fazy cholesterolowe istniejące w „niskich temperaturach” oraz w szerokim zakresie temperatur, należy użyć jako głównego składnika substancji z fazą nematyczną występującą w „podobnych” temperaturach. Tutaj pojęcie „niskie temperatury” oznacza temperatury oczekiwane ze względów aplikacyjnych, np. zakres temperatur 35°C – 41°C dla zastosowań jako mierniki temperatury ciała ludzkiego lub markery zmian patologicznych skóry, itp.

Podsumowanie

Alkaniany (E)-4-((4-alkiloksyfenylo)diazenylo)fenylu ($n\text{OABOOC}m$)

W niniejszej pracy scharakteryzowano sytuację fazową zsyntetyzowanych 94 związków z grupy alkanianów (E)-4-((4-alkiloksyfenylo)diazenylo)fenylu ($n\text{OABOOC}m$, dla $n = 3, 5, 7, 8$ lub 10 oraz dla $m = 1 - 19$) metodami POM, TOA oraz DSC. Dla wszystkich szeregów homologicznych obserwowano występowanie efektu „parzysty – nieparzysty” w odniesieniu do zmiany temperatury przejścia fazowego Iso – N z użyciem metody TOA, w funkcji długości łańcucha m . Wyjątek stanowiły pochodne, gdzie $m = 1$ oraz 2 , dla których następował wzrost temperatury przemiany Iso – N. Na bazie termogramów DSC wyznaczono wartości zmian entalpii ΔH oraz zmian entropii ΔS w przejściach fazowych.

Dla szeregu $3\text{OABOOC}m$ obserwowano występowanie enancjotropowej (dla $m = 2 - 13$) oraz monotropowej (dla $m = 1, 14$ oraz 15) fazy N. Metodami TOA i DSC odnotowano także polimorfizm fazy krystalicznej (Cr1 – Cr3) dla pochodnych, dla $m = 1, 2, 3, 9, 13$ oraz 14 . Związki dla $m = 15 - 19$ nie wykazały obecności faz ciekłokrystalicznych.

Podobną sytuację odnotowano dla szeregu $5\text{OABOOC}m$. Enancjotropowa faza N występuje dla homologów, dla $m = 1 - 15$. Z kolei pochodne dla $m = 16, 17$ oraz 19 , wykazały obecność monotropowej fazy N. Związek $5\text{OABOOC}18$ nie wykazał właściwości ciekłokrystalicznych. Za pomocą metody TOA dla pochodnych z $m = 1, 5 - 7$, obserwowano polimorfizm faz krystalicznych. Termogramy DSC dodatkowo ujawniły obecność więcej niż jednej fazy krystalicznej dla związków z $m = 17$ oraz 18 .

Bogatszą sytuację fazową zarejestrowano dla szeregu $7\text{OABOOC}m$. Poza fazą N, którą obserwowano dla wszystkich homologów (monotropowa w przypadku związku $7\text{OABOOC}19$), odnotowano obecność szeregu faz smektycznych (SmC, SmF, SmG oraz SmH). Metodą TOA obserwowano enancjotropową fazę SmC dla pochodnych z $m = 7 - 17$, oraz jedynie dla ochładzania dla $m = 18$ i 19 . Faza SmF została odnotowana jedynie w trakcie ochładzania dla homologów z $m = 7 - 9$. Krysztalopodobną fazę SmG obserwowano w trakcie ogrzewania i ochładzania w przypadku pochodnej $7\text{OABOOC}4$. Dodatkowo w czasie ochładzania obserwowano ją dla związków z $m = 3, 8$ oraz 9 . Homolog $7\text{OABOOC}4$ wykazał obecność enancjotropowej fazy SmH, a także proces zeszklenia i mięknięcia szkła (obserwowany jedynie na termogramach DSC). Polimorfizm fazy krystalicznej zaobserwowano dla pochodnych z $m = 1, 5 - 7$.

Szereg $8\text{OABOOC}m$ wykazał obecność enancjotropowej fazy N (dla $m = 1 - 15$) oraz SmC (dla $m = 5 - 19$). Dodatkowo obserwowano metodą TOA fazę SmI dla pochodnej

8OABOOC4 (dla ogrzewania i ochładzania) oraz **8OABOOC7** (w trakcie ochładzania). Dla związków z $m = 4 - 19$, obserwowano fazę SmF. Spośród nich dla homologów, gdzie $m = 4 - 6$ oraz 8, fazę SmF zarejestrowano zarówno w czasie ochładzania i ogrzewania. Monotropową fazę SmG odnotowano dla pochodnych z $m = 3 - 11$. Obecność polimorfizmu faz krystalicznych wykazały związki, gdzie $m = 1, 2, 4, 5, 7$ oraz 8.

Identyczny zestaw mezofaz obserwowano dla szeregu homologicznego **10OABOOC m** . Fazę N dla ochładzania i ogrzewania obserwowano dla pochodnych z $m = 1 - 11$. Fazę SmC odnotowano dla związków z $m = 2 - 19$, gdzie w przypadku pochodnej **10OABOOC2** była to faza monotropowa. Bardziej uporządkowane fazy SmI oraz SmF zarejestrowano odpowiednio dla związków z $m = 15 - 17, 19$ i $m = 6 - 15$. Krysztalopodobną fazę SmG obserwowano dla pochodnych dla $m = 2 - 13$, pośród których dla związków z $m = 4 - 8$ oraz 10, zarówno dla ochładzania i ogrzewania. Polimorfizm fazy krystalicznej odnotowano dla pochodnych **10OABOOC1** oraz **10OABOOC9**.

Analiza sumarycznych zmian entropii ($\Sigma\Delta S$) pozwoliła zaobserwować pewne charakterystyczne zachowania związków z grupy **n OABOOC m** . Wartości $\Sigma\Delta S$ maleją dla pochodnych z krótszym łańcuchem terminalnym m , dla $m = 3 - 6$. Jedynie dla grupy **10OABOOC m** wartości $\Sigma\Delta S$ pozostają na stałym poziomie dla pochodnych dla $m = 1 - 9$. Powyżej tych wartości m zaobserwowano liniowy wzrost do poziomu ok. 200 - 220 [J mol⁻¹ K⁻¹]. Dodatkowo, równoległe do wzrostu $\Sigma\Delta S$, wraz z wydłużaniem łańcucha m zanotowano obecność efektu, przybliżonego do efektu „parzysty – nieparzysty”, w odniesieniu do zmiany wartości $\Sigma\Delta S$ pomiędzy sąsiadującymi homologami w poszczególnych szeregach. Analiza zmian entropii ΔS oraz sumarycznych zmian entropii $\Sigma\Delta S$ pokazała, że dla długich łańcuchów alkilowych faza krystaliczna/fazy krystaliczne są typu CONDISE.

Dla wybranych związków przedstawiono analizę dyfraktogramów XRD. Obserwowano polimorfizm faz krystalicznych (Cr1 – Cr3) dla związku **3OABOOC2**. Potwierdzono obecność faz smektycznych: SmC, SmF, SmG oraz SmH. Występowanie fazy SmC w szerokim zakresie temperatur pozwoliło obserwować zmianę grubości pojedynczej warstwy smektycznej w funkcji temperatury, która miała charakter nieliniowy.

Wyniki uzyskane metodą FTIR także pozwoliły obserwować przemiany fazowe dla wybranych homologów w trakcie ochładzania, jak i ogrzewania, na skutek zmian dynamiki oscylacyjnej. Posłużyła ku temu analiza parametrów funkcji Voigta w funkcji temperatury, którą dopasowano do pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu wiązania C=O w grupie estrowej, charakterystycznego dla tego typu związków ciekłokrystalicznych. Drugą ścieżkę do opisu sytuacji fazowej związków ciekłokrystalicznych stanowiła metoda

„*moving-window*”, gdzie analizie podlegały zmiany intensywności poszczególnych pasm widma FTIR w funkcji zmieniającej się temperatury. Pozwoliło to obrazować, które drgania normalne ulegają zmianie w czasie przemian fazowych. Co więcej, dla wybranych związków dla których przeprowadzono badania absorpcji w podczerwieni, otrzymane rezultaty potwierdziły konkluzje wynikające z analiz dyfraktogramów XRD oraz wartości zmian entropii przemian fazowych (otrzymane z DSC), że fazy krystaliczne są typu CONDIS. Oznacza to, że część łańcucha alkilowego lub/i alkiloksyłowego jest konformacyjnie nieuporządkowana.

Analiza dynamiki molekuł z wykorzystaniem metody BDS wykazała obecność dwóch procesów relaksacyjnych w fazie krystalicznej. Pierwszy, którego energia aktywacji mieściła się w zakresie od 45 [kJ · mol⁻¹] do 57 [kJ · mol⁻¹] był związany z procesem typu „*flip-flop*”. Drugi, którego energia aktywacji mieściła się w zakresie od 9 [kJ · mol⁻¹] do 37 [kJ · mol⁻¹] dotyczył relaksacji fragmentów łańcuchów alkilowych. Dodatkowo analiza wartości składowej rzeczywistej przenikalności elektrycznej (ϵ' , dla częstotliwości 1,18 kHz), a także widma absorpcji dielektrycznej (ϵ'') w funkcji temperatury pozwoliła obserwować przemiany fazowe dla wybranych pochodnych. Jednakże analizowane dane dotyczyły próbek nieorientowanych.

Naświetlanie promieniowaniem UV (fala o długości 365 nm) roztworów wybranych pochodnych związków **nOABOOCm** pozwoliło analizować proces fotoizomeryacji trans–cis. Wykorzystanie modelu reakcji pierwszorzędowej umożliwiło wyznaczenie wartości stałej kinetycznej k , średniego życia molekuł o konformacji trans k^{-1} oraz okresu półtrwania reakcji fotoizomeryzacji $\ln 2/k$, których wartości były porównywalne z podobnymi związkami ciekłokrystalicznymi, zawierającymi ugrupowanie diazenylowe.

Mieszanki dwuskładnikowe: nOABOOCm – chiralny mezogen

Do sporządzenia mieszanin dwuskładnikowych, spośród związków **nOABOOCm**, wybrano pochodne **7OABOOC5** oraz **7OABOOC8**. Drugi składnik stanowił jeden z chiralnych związków: (pelargonian) nonanan cholesterolu (**PCh**) lub 2-chloropropionian (E)-4-((4-undecylofenylo)diazenylo)fenylo (**P1**). Sporządzono łącznie 44 mieszaniny, dla których przygotowano 4 diagramy fazowe. Przeprowadzono analizę sytuacji fazowej metodami TOA i DSC.

Dla mieszanin zawierających związek **PCh** odnotowano obecność wąskotemperaturowej fazy BP1. Obserwowano ją w formie charakterystycznej tekstury za pomocą metody POM. Na termogramach DSC nie została ona odnotowana.

Warto nadmienić, że opisane mieszaniny, głównie z substancją chiralną **PCh**, pozwoliły na otrzymane szkła fazy SmA* (dla $x \leq 0,5$ dla **7OABOOC5**, a dla większych wartości x w tych mieszaninach obserwowano krystalizację) oraz szkła fazy Cr, dla $x \leq 0,8$ dla **7OABOOC8**. Zbadanie natury stanów szklistych jest bardzo interesujące nie tylko ze względów poznawczych, lecz nie jest tematem niniejszej pracy.

Mieszaniny zawierające związek chiralny **P1**, który w postaci czystej wykazywał obecność monotropowej fazy SmX*, powodowały indukcję fazy N*. Graniczna zawartość molowa związku **7OABOOC5** i **7OABOOC8** dla tych mieszanin wyniosła $x = 0,3$. Poniżej tej wartości nie odnotowano obecności fazy N*.

W opisie sytuacji fazowej najistotniejsza była analiza zakresu występowania stabilnej fazy N*. Najniższą temperaturę dla jakiej pojawiła się faza N*, dla przedstawionych mieszanin, jest ok. 69°C (dla ochładzania) i ok. 75°C (dla ogrzewania) dla mieszaniny **7OABOOC5** i **PCh** (dla $x = 0,9$) i dla tej mieszaniny obserwowano ją do temperatury ok. 106°C. Jak widać zsyntetyzowane związki z grupą dizenylową pozwoliły na obniżenie temperatury pojawienia się fazy N* oraz podwyższenia temperatury przemiany fazowej N* – Iso, w porównaniu do czystego związku **PCh**. Faza N* jest obserwowana w szerokim zakresie temperatur, tj. 31°C (w porównaniu do czystego związku – tj. ok. 17°C). Omówione wybrane dwuskładnikowe mieszaniny ciekłokrystaliczne mogą być stosowane jako powierzchniowe czujniki temperatury w zakresie od ok. 75°C do ok. 106°C, zarówno w czasie ochładzania jak i ogrzewania.

Otrzymane rezultaty stanowią interesujący punkt wyjścia do dalszych badań nad mieszaninami posiadającymi dodatkowe składniki (mieszaniny trójskładnikowe lub wieloskładnikowe), i zawierającymi związki z grupy **nOABOOCm**. Pozwoliłoby to przypuszczalnie wzmocnić efekt obniżenia temperatury występowania fazy N*, co poprawiłoby zakres aplikacyjny tego typu układów. Potencjalnie mieszaniny mogą znaleźć zastosowanie jako epidermalne markery zmian chorobotwórczych.

Załącznik 1 (Synteza)

Synteza bromku decylu (patrz pkt 1 na Rys. 3.1):

Do kolby kulistej o pojemności 500 ml dodano 55,3 g (0,35 mola) dekanolu i 31,6 g (0,117 mola) bromku fosforu (III) (PBr_3), a następnie mieszano w temperaturze pokojowej pod chłodnicą zwrotną przez 6 godzin. Po tym czasie dodano do kolby ok. 100 ml wody. W kolejnym kroku wyekstrahowano z mieszaniny poreakcyjnej bromek decylu za pomocą dichlorometanu (CH_2Cl_2 , DCM), wysuszono siarczanem magnezu i odsączono. Następnie odparowano DCM na wyparce. W ostatnim etapie przeprowadzono destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, do wytworzenia którego użyto pompy olejowej. Osiągnięto wydajność na poziomie 90%.

Synteza 4-decyloksy-nitrobenzenu (patrz pkt 2 na Rys. 3.1):

Wprowadzono do kolby kulistej o pojemności 500 ml 27,8 g (0,2 mola) 4-nitrofenolu i 53 g (0,24 mola) bromku decylu. Do mieszaniny dodano 100 ml cykloheksanonu i ok. 40 g bezwodnego węgla potasu (K_2CO_3), a następnie dokładnie wymieszano substraty. Po uzyskaniu możliwie homogenicznej mieszaniny ogrzewano kolbę płaszczem grzejnym pod chłodnicą zwrotną. Utrzymywano w kolbie temperaturę 190°C przez 6 godzin, dodatkowo wytrząsając ją kilkakrotnie. Mieszaninę poreakcyjną przesączono na lejku prostym. W kolejnym kroku za pomocą destylacji prostej oddestylowano cykloheksanon, jako rozpuszczalnik, a pozostałość oddestylowano za pomocą destylacji próżniowej. Otrzymano 4-decyloksy-nitrobenzen w formie jasnożółtej cieczy. Wydajność wyniosła ok. 50%.

Synteza 4-decyloksy-aniliny (patrz pkt 3 na Rys. 3.1):

Półprodukt ten otrzymano metodą redukcji grupy nitrowej hydrazyną wobec niklu Raney'a jako katalizatora. W kolbie kulistej o pojemności 2 litrów umieszczono ok. 1000 ml alkoholu etylowego, 41 g (0,147 mola) 4-decyloksy-nitrobenzenu oraz ok. 45 ml 80% roztworu wodzianu hydrazyny ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Następnie dodawano porcjami nikiel Raney'a [166, 167], aż do momentu zaprzestania wydzielania się gazowego azotu. Po przereagowaniu oddzielono stałe produkty (katalizator) z roztworu metodą sączenia. Kolejno oddestylowano na wyparce alkohol etylowy z tego roztworu. Ostatnim krokiem była destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność wyniosła ok. 85%.

Synteza (E)-4-[(4-decyloksyfenylo)diazenylo]fenolu (patrz pkt 4 na Rys. 3.1):

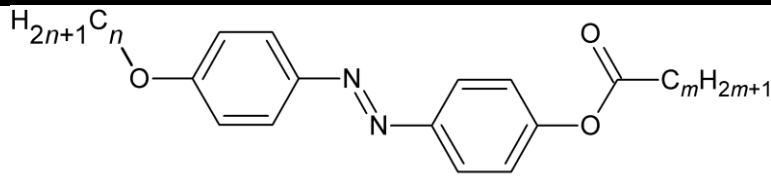
Etap ten składa się z dwóch reakcji: dwuazowania oraz sprzęgania. W okrągłodennej kolbie o pojemności 500 ml z mieszadłem magnetycznym umieszczono 7,5 g (0,03 mola)

4-decyloksy-aniliny. Następnie dodawano kroplami aceton do pełnego rozpuszczenia aniliny. Do tak otrzymanego roztworu dodano 6 ml (0,0745 mola) stężonego chlorowodoru (HCl). Spowodowało to częściowe wytrącenie krystalicznego chlorowodoru. Tak sporządzoną mieszaninę schłodzono w łaźni wodnej do temperatury poniżej 5°C. Kolejnym krokiem było wkroplenie do tej mieszaniny roztworu 2,1 g (0,03 mola) azotynu sodu (NaNO₂) rozpuszczonego w 50 ml wody, tak aby temperatura w kolbie nie wzrosła powyżej 5°C. Tak otrzymany ciemnoczerwony roztwór przelano do kolby płaskodennej i umieszczono w lodówce. W celu przeprowadzenia reakcji sprzęgania przygotowano w kolbie okrągłodennej wodny roztwór 3,1 g (0,033 mola) fenolu i 3,5 g (0,033 mola) węglanu sodu (Na₂CO₃) w jak najmniejszej ilości wody. Powyższy roztwór schłodzono wstępnie w lodówce, a następnie umieszczono w mieszaninie chłodzącej (lód z wodą) na mieszadle magnetycznym i wkroplono do niego przygotowaną sól diazoniową. Podczas wkraplania nie przerywano mieszania oraz nie dopuszczono aby temperatura nie wzrosła powyżej 5°C. Po zakończeniu wkraplania kontynuowano mieszanie przez ok. 12 godzin w temperaturze pokojowej. Kolejnym krokiem było wkroplenie stężonego HCl, aż do uzyskania na papierku wskaźnikowym odczynu kwaśnego. Wytrącony osad odsączono na lejku ze spiekem ceramicznym, a następnie wysuszono na powietrzu. Wydajność z jaką otrzymano (E)-4[(4-decyloksyfenylo)diazenylo]fenol wyniosła ok. 80%. Celem uzyskania bardzo czystego półproduktu, otrzymany fenol oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy 60, eluentem (fazą ruchomą) zaś jest DCM. Cały uzyskany fenol oczyszczano w porcjach o masie 2 g.

Synteza alkanianów (E)-4-[(4-decyloksyfenylo)diazenylo]fenylu (patrz pkt 5 na Rys. 3.1):

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml umieszczono 30 ml DCM, a następnie rozpuszczono stechiometryczne naważki kwasu karboksylowego, (E)-4[(4-decyloksyfenylo)diazenylo]fenolu, N,N'-dicykloheksylokarbodiimidu (DCC) oraz kilka ziaren 4-dimetyloaminopirydyny (DMAP). Mieszaninę reakcyjną mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w temperaturze pokojowej przez ok. 18 godzin. Ostatnim krokiem było oddestylowanie rozpuszczalnika na wyparce. W **Tabeli Z1** podano wydajności reakcji estryfikacji dla związków *nOABOOCm* dla $n = 3, 5, 7, 8, 10$ oraz $m = 1 - 19$.

Tabela Z1. Wydajności reakcji otrzymywania alkanianów (E)-4-[(4-alkiloksyfenylo)diazenylo]fenylu.

|  | | | | | | | | | | | |
|--|----------|-------------|---------------|----------|----------|-------------|---------------|----------|----------|-------------|---------------|
| <i>n</i> | <i>m</i> | produkt [g] | Wydajność [%] | <i>n</i> | <i>m</i> | produkt [g] | Wydajność [%] | <i>n</i> | <i>m</i> | produkt [g] | Wydajność [%] |
| 3 | 1 | 0,481 | 82,64 | 5 | 14 | 0,693 | 77,51 | 8 | 8 | 0,388 | 54,42 |
| 3 | 2 | 0,490 | 80,41 | 5 | 15 | 0,766 | 83,72 | 8 | 9 | 0,450 | 61,27 |
| 3 | 3 | 0,539 | 84,65 | 5 | 16 | 0,726 | 77,28 | 8 | 10 | 0,383 | 50,67 |
| 3 | 4 | 0,502 | 75,60 | 5 | 17 | 0,769 | 79,77 | 8 | 11 | 0,469 | 60,34 |
| 3 | 5 | 0,467 | 67,54 | 5 | 18 | 0,753 | 76,17 | 8 | 12 | 0,458 | 57,35 |
| 3 | 6 | 0,440 | 61,22 | 5 | 19 | 0,819 | 80,51 | 8 | 13 | 0,495 | 60,36 |
| 3 | 7 | 0,480 | 64,34 | 7 | 1 | 0,478 | 84,39 | 8 | 14 | 0,539 | 64,05 |
| 3 | 8 | 0,430 | 55,60 | 7 | 2 | 0,451 | 76,60 | 8 | 15 | 0,543 | 62,93 |
| 3 | 9 | 0,500 | 62,44 | 7 | 3 | 0,511 | 83,61 | 8 | 16 | 0,645 | 72,94 |
| 3 | 10 | 0,612 | 73,90 | 7 | 4 | 0,416 | 65,66 | 8 | 17 | 0,575 | 63,48 |
| 3 | 11 | 0,617 | 72,12 | 7 | 5 | 0,460 | 70,12 | 8 | 18 | 0,667 | 71,94 |
| 3 | 12 | 0,630 | 71,36 | 7 | 6 | 0,503 | 74,15 | 8 | 19 | 0,727 | 76,64 |
| 3 | 13 | 0,714 | 78,45 | 7 | 7 | 0,498 | 71,06 | 10 | 1 | 0,426 | 76,29 |
| 3 | 14 | 0,800 | 85,33 | 7 | 8 | 0,523 | 72,32 | 10 | 2 | 0,457 | 79,05 |
| 3 | 15 | 0,780 | 80,84 | 7 | 9 | 0,570 | 76,45 | 10 | 3 | 0,342 | 57,21 |
| 3 | 16 | 0,880 | 88,69 | 7 | 10 | 0,599 | 77,99 | 10 | 4 | 0,412 | 66,71 |
| 3 | 17 | 0,800 | 78,47 | 7 | 11 | 0,619 | 78,31 | 10 | 5 | 0,455 | 71,39 |
| 3 | 18 | 0,834 | 79,67 | 7 | 12 | 0,627 | 77,14 | 10 | 6 | 0,370 | 56,31 |
| 3 | 19 | 0,927 | 86,30 | 7 | 13 | 0,666 | 79,74 | 10 | 7 | 0,483 | 71,37 |
| 5 | 1 | 0,477 | 83,14 | 7 | 14 | 0,645 | 75,21 | 10 | 8 | 0,459 | 65,90 |
| 5 | 2 | 0,486 | 81,22 | 7 | 15 | 0,688 | 78,18 | 10 | 9 | 0,493 | 68,83 |
| 5 | 3 | 0,427 | 68,53 | 7 | 16 | 0,725 | 80,34 | 10 | 10 | 0,470 | 63,86 |
| 5 | 4 | 0,436 | 67,32 | 7 | 17 | 0,736 | 79,58 | 10 | 11 | 0,524 | 69,33 |
| 5 | 5 | 0,327 | 48,85 | 7 | 18 | 0,509 | 78,16 | 10 | 12 | 0,505 | 65,12 |
| 5 | 6 | 0,292 | 42,08 | 7 | 19 | 0,745 | 76,84 | 10 | 13 | 0,485 | 60,99 |
| 5 | 7 | 0,309 | 43,01 | 8 | 1 | 0,519 | 92,18 | 10 | 14 | 0,519 | 63,68 |
| 5 | 8 | 0,268 | 36,07 | 8 | 2 | 0,337 | 57,66 | 10 | 15 | 0,522 | 62,54 |
| 5 | 9 | 0,391 | 50,94 | 8 | 3 | 0,472 | 77,90 | 10 | 16 | 0,567 | 66,36 |
| 5 | 10 | 0,608 | 76,43 | 8 | 4 | 0,448 | 71,42 | 10 | 17 | 0,544 | 62,23 |
| 5 | 11 | 0,667 | 81,33 | 8 | 5 | 0,394 | 60,73 | 10 | 19 | 0,586 | 64,14 |
| 5 | 12 | 0,693 | 82,03 | 8 | 6 | 0,371 | 55,36 | | | | |
| 5 | 13 | 0,747 | 85,92 | 8 | 7 | 0,507 | 73,31 | | | | |

Załącznik 2 (Wyniki NMR i AE)

3OABOOCm:

3OABOOC1: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 5.1$ Hz, 4H), 7.16 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.26 (s, 3H), 1.79 (m, 2H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 68.44%, N 9.39%, H 6.08%. Eksp.: C 68.38% (Δ 0.06), N 9.42% (Δ 0.03), H 6.49% (Δ 0.40).

3OABOOC2: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.16 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.56 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.22 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 69.21%, N 8.97%, H 6.45%. Eksp.: C 69.17% (Δ 0.05), N 8.97% (Δ 0.00), H 6.29% (Δ 0.16).

3OABOOC3: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.9$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.75 (m, 4H), 1.00 (td, $J = 7.4, 1.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 69.92%, N 8.58%, H 6.79%. Eksp.: C 69.86% (Δ 0.06), N 8.58% (Δ 0.01), H 6.93% (Δ 0.13).

3OABOOC4: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.6$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.70 (dt, $J = 15.1, 7.5$ Hz, 2H), 1.39 (m, 2H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 70.56%, N 8.23%, H 7.11%. Eksp.: C 70.66% (Δ 0.10), N 8.24% (Δ 0.01), H 7.14% (Δ 0.03).

3OABOOC5: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.7$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.33 (m, 4H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 71.16%, N 7.90%, H 7.39%. Eksp.: C 71.32% (Δ 0.16), N 7.91% (Δ 0.01), H 7.74% (Δ 0.34).

3OABOOC6: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.7$ Hz, 4H), 7.14 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.70 (dt, $J = 15.2, 7.5$ Hz, 2H), 1.36 (m, 2H), 1.27 (m, 4H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.84 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 71.71%, N 7.60%, H 7.66%. Eksp.: C 71.69% (Δ 0.02), N 7.61% (Δ 0.01), H 7.99% (Δ 0.33).

3OABOOC7: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.6$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.71 (dt, $J = 15.2, 7.5$ Hz, 2H), 1.30 (m, 8H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.83 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 72.22%, N 7.32%, H 7.91%. Eksp.: C 72.14% (Δ 0.09), N 7.30% (Δ 0.03), H 8.08% (Δ 0.17).

3OABOOC8: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.6$ Hz, 4H), 7.14 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.70 (dt, $J = 15.1, 7.5$ Hz, 2H), 1.36 (m, 2H), 1.26 (m, 8H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 72.70%, N 7.06%, H 8.13%. Eksp.: C 72.75% (Δ 0.05), N 7.07% (Δ 0.01), H 8.58% (Δ 0.45).

3OABOOC9: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.5$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.70 (dt, $J = 15.2, 7.5$ Hz, 2H), 1.36 (m, 2H), 1.25 (m, 10H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.14%, N 6.82%, H 8.35%. Eksp.: C 73.17% (Δ 0.03), N 6.81% (Δ 0.01), H 8.77% (Δ 0.42).

3OABOOC10: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.5$ Hz, 4H), 7.14 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.70 (dt, $J = 15.1, 7.5$ Hz, 2H), 1.35 (m, 2H), 1.26 (m, 12H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.55%, N 6.60%, H 8.55%. Eksp.: C 73.54% (Δ 0.02), N 6.59% (Δ 0.01), H 8.96% (Δ 0.41).

3OABOOC11: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.6$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.70 (dt, $J = 15.1, 7.5$ Hz, 2H), 1.36 (dt, $J = 15.1, 6.6$ Hz, 2H), 1.26 (m, 14H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.94%, N 6.39%, H 8.73%. Eksp.: C 73.91% (Δ 0.03), N 6.39% (Δ 0.00), H 8.81% (Δ 0.08).

3OABOOC12: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.8, 3.5$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.36 (m, 2H), 1.25 (m, 16H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.82 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.30%, N 6.19%, H 8.91%. Eksp.: C 74.30% (Δ 0.00), N 6.20% (Δ 0.01), H 9.24% (Δ 0.33).

3OABOOC13: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.5$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.70 (dt, $J = 15.1, 7.5$ Hz, 2H), 1.36 (m, 2H), 1.26 (m, 18H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.64%, N 6.00%, H 9.07%. Eksp.: C 74.57% (Δ 0.07), N 6.00% (Δ 0.00), H 9.21% (Δ 0.14).

3OABOOC14: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.6$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.36 (dt, $J = 15.0, 6.6$ Hz, 2H), 1.26 (m, 20H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.96%, N 8.83%, H 9.23%. Eksp.: C 74.91% (Δ 0.06), N 5.85% (Δ 0.02), H 9.44% (Δ 0.21).

3OABOOC15: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.6$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.36 (dt, $J = 15.0, 6.6$ Hz, 2H), 1.26 (m, 22H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.26%, N 5.66%, H 9.37%. Eksp.: C 75.27% (Δ 0.01), N 5.67% (Δ 0.01), H 9.70% (Δ 0.33).

3OABOOC16: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.6$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.71 (dt, $J = 15.1, 7.5$ Hz, 2H), 1.36 (dt, $J = 15.0, 6.6$ Hz, 2H), 1.23 (m, 24H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.55%, N 5.51%, H 9.51%. Eksp.: C 75.47% (Δ 0.08), N 5.54% (Δ 0.03), H 9.92% (Δ 0.41).

3OABOOC17: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.7$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.36 (dt, $J = 14.9, 6.6$ Hz, 2H), 1.26 (m, 26H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.82%, N 5.36%, H 9.64%. Eksp.: C 75.79% (Δ 0.03), N 5.38% (Δ 0.02), H 9.70% (Δ 0.06).

3OABOOC18: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.5$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.70 (m, 2H), 1.36 (m, 2H), 1.25 (m, 28H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.08%, N 5.22%, H 9.76%. Eksp.: C 76.06% (Δ 0.02), N 5.21% (Δ 0.01), H 10.12% (Δ 0.36).

3OABOOC19: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 3.8$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.36 (dt, $J = 15.0, 6.6$ Hz, 2H), 1.25 (m, 30H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.32%, N 5.09%, H 9.88%. Eksp.: C 76.30% (Δ 0.02), N 5.09% (Δ 0.00), H 11.18% (Δ 0.30).

5OABOOCm:

5OABOOC1: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 5.6$ Hz, 4H), 7.16 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.26 (s, 3H), 1.76 (dq, $J = 13.3, 6.6$ Hz, 2H), 1.37 (m, 4H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 69.92%, N 8.58%, H 6.79%. Eksp.: C 69.86% (Δ 0.06), N 8.62% (Δ 0.26), H 7.05% (Δ 0.03).

5OABOOC2: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.7$ Hz, 4H), 7.16 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.56 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.76 (dq, $J = 13.3, 6.6$ Hz, 2H), 1.38 (m, 4H), 1.22 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 70.56%, N 8.23%, H 7.11%. Eksp.: C 70.47% (Δ 0.09), N 8.27% (Δ 0.25), H 7.36% (Δ 0.04).

5OABOOC3: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.5$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.75 (m, 4H), 1.38 (m, 4H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 71.16%, N 7.90%, H 7.39%. Eksp.: C 71.09% (Δ 0.07), N 7.95% (Δ 0.04), H 7.67% (Δ 0.28).

5OABOOC4: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.0$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.76 (dq, $J = 13.3, 6.6$ Hz, 2H), 1.70 (ddd, $J = 13.3, 8.5, 6.6$ Hz, 2H), 1.38 (m, 6H), 0.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 71.71%, N 7.60%, H 7.66%. Eksp.: C 71.62% (Δ 0.09), N 7.64% (Δ 0.04), H 7.91% (Δ 0.25).

5OABOOC5: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.77 (dd, $J = 14.2, 7.4$ Hz, 2H), 1.71 (dd, $J = 14.9, 7.4$ Hz, 2H), 1.36 (m, 8H), 0.87 (ddd, $J = 12.6, 8.5, 5.2$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 72.22%, N 7.32%, H 7.91%. Eksp.: C 72.09% (Δ 0.13), N 7.33% (Δ 0.01), H 8.22% (Δ 0.32).

5OABOOC6: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.34 (m, 10H), 0.87 (dt, $J = 15.9, 7.2$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 72.70%, N 7.06%, H 8.13%. Eksp.: C 72.58% (Δ 0.12), N 7.10% (Δ 0.03), H 8.34% (Δ 0.21).

5OABOOC7: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.8, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.32 (m, 12H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.84 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.14%, N 6.82%, H 8.35%. Eksp.: C 73.11% (Δ 0.03), N 6.83% (Δ 0.01), H 8.69% (Δ 0.34).

5OABOOC8: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.33 (m, 14H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.55%, N 6.60%, H 8.55%. Eksp.: C 73.28% (Δ 0.27), N 6.58% (Δ 0.02), H 8.88% (Δ 0.34).

5OABOOC9: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.0$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.33 (m, 16H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.94%, N 6.39%, H 8.73%. Eksp.: C 73.77% (Δ 0.17), N 6.41% (Δ 0.02), H 9.02% (Δ 0.29).

5OABOOC10: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.84 (dd, $J = 8.9, 4.5$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.74 (m, 4H), 1.34 (m, 18H), 0.89 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.30%, N 6.19%, H 8.91%. Eksp.: C 74.16% (Δ 0.14), N 6.20% (Δ 0.01), H 9.28% (Δ 0.37).

5OABOOC11: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 9.0, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.34 (m, 20H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.64%, N 6.00%, H 9.07%. Eksp.: C 74.55% (Δ 0.09), N 6.03% (Δ 0.03), H 9.35% (Δ 0.27).

5OABOOC12: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.82 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.14 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.72 (m, 4H), 1.32 (m, 22H), 0.87 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.96%, N 5.83%, H 9.23%. Eksp.: C 74.85% (Δ 0.12), N 5.85% (Δ 0.02), H 9.56% (Δ 0.34).

5OABOOC13: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.0$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.34 (m, 24H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.26%, N 5.66%, H 9.37%. Eksp.: C 75.12% (Δ 0.15), N 5.71% (Δ 0.05), H 9.65% (Δ 0.27).

5OABOOC14: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.0$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.32 (m, 26H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.55%, N 5.51%, H 9.51%. Eksp.: C 75.48% (Δ 0.07), N 5.55% (Δ 0.04), H 9.99% (Δ 0.48).

5OABOOC15: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.74 (m, 4H), 1.34 (m, 28H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.82%, N 5.36%, H 9.64%. Eksp.: C 75.77% (Δ 0.05), N 5.39% (Δ 0.03), H 10.12% (Δ 0.48).

5OABOOC16: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.34 (m, 30H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.08%, N 5.22%, H 9.76%. Eksp.: C 75.94% (Δ 0.14), N 5.25% (Δ 0.03), H 9.66% (Δ 0.10).

5OABOOC17: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.74 (m, 2H), 1.33 (m, 32H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.32%, N 5.09%, H 9.88%. Eksp.: C 76.18% (Δ 0.14), N 5.13% (Δ 0.04), H 10.19% (Δ 0.31).

5OABOOC18: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.91 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 2.60 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 1.82 (m, 1H), 1.39 (m, 11H), 0.97 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.55%, N 4.96%, H 9.99%. Eksp.: C 76.36% (Δ 0.19), N 4.68% (Δ 0.28), H 8.91% (Δ 0.32).

5OABOOC19: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.31 (m, 36H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.77%, N 4.84%, H 10.10%. Eksp.: C 76.55% (Δ 0.22), N 4.99% (Δ 0.15), H 10.43% (Δ 0.33).

7OABOOCm:

7OABOOC1: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 5.7$ Hz, 4H), 7.16 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.27 (s, 3H), 1.75 (dq, $J = 13.3, 6.6$ Hz, 2H), 1.41 (dt, $J = 15.3, 7.2$ Hz, 2H), 1.28 (m, 6H), 0.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 71.16%, N 7.90%, H 7.39%. Eksp.: C 71.15% (Δ 0.01), N 7.93% (Δ 0.03), H 7.62% (Δ 0.23).

7OABOOC2: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.9$ Hz, 4H), 7.16 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.56 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.75 (dq, $J = 13.5, 6.6$ Hz, 2H), 1.41 (dt, $J = 15.3, 7.0$ Hz, 2H), 1.29 (m, 6H), 1.22 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 0.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 71.71%, N 7.60%, H 7.66%. Eksp.: C 71.77% (Δ 0.06), N 7.61% (Δ 0.01), H 8.02% (Δ 0.36).

7OABOOC3: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.6$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.75 (m, 4H), 1.41 (dt, $J = 15.3, 7.0$ Hz, 2H), 1.28 (m, 6H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 72.22%, N 7.32%, H 7.91%. Eksp.: C 72.16% (Δ 0.07), N 7.36% (Δ 0.03), H 8.17% (Δ 0.26).

7OABOOC4: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.70 (m, 2H), 1.40 (dd, $J = 15.0, 7.4$ Hz, 4H), 1.28 (m, 6H), 0.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 72.70%, N 7.06%, H 8.13%. Eksp.: C 72.65% (Δ 0.05), N 7.07% (Δ 0.01), H 8.58% (Δ 0.45).

7OABOOC5: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.41 (m, 2H), 1.32 (m, 6H), 1.25 (m, 4H), 0.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.14%, N 6.82%, H 8.35%. Eksp.: C 77.59% (Δ 4.45), N 7.26% (Δ 0.43), H 9.30% (Δ 0.95).

7OABOOC6: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.39 (ddt, $J = 12.9, 9.3, 7.1$ Hz, 4H), 1.28 (m, 10H), 0.85 (dt, $J = 11.2, 4.9$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.55%, N 6.60%, H 8.55%. Eksp.: C 73.60% (Δ 0.05), N 6.59% (Δ 0.01), H 9.04% (Δ 0.49).

7OABOOC7: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.33 (m, 16H), 0.84 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.94%, N 6.39%, H 8.73%. Eksp.: C 73.88% (Δ 0.08), N 6.37% (Δ 0.02), H 9.28% (Δ 0.54).

7OABOOC8: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.32 (m, 18H), 0.83 (td, $J = 7.0, 4.1$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.30%, N 6.19%, H 8.91%. Eksp.: C 74.38% (Δ 0.08), N 6.20% (Δ 0.01), H 9.49% (Δ 0.58).

7OABOOC9: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.32 (m, 20H), 0.83 (q, $J = 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.64%, N 6.00%, H 9.07%. Eksp.: C 74.76% (Δ 0.12), N 5.99% (Δ 0.01), H 9.67% (Δ 0.60).

7OABOOC10: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.32 (m, 22H), 0.83 (q, $J = 7.1$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.96%, N 5.83%, H 9.23%. Eksp.: C 75.05% (Δ 0.09), N 5.82% (Δ 0.01), H 9.84% (Δ 0.61).

7OABOOC11: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.32 (m, 24H), 0.83 (dt, $J = 8.4, 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.26%, N 5.66%, H 9.37%. Eksp.: C 75.23% (Δ 0.03), N 5.65% (Δ 0.01), H 9.58% (Δ 0.21).

7OABOOC12: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.32 (m, 26H), 0.83 (dt, $J = 9.5, 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.55%, N 5.51%, H 9.51%. Eksp.: C 75.55% (Δ 0.00), N 5.50% (Δ 0.01), H 9.63% (Δ 0.12).

7OABOOC13: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 12H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.32 (m, 28H), 0.83 (dt, $J = 10.2, 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.82%, N 5.36%, H 9.64%. Eksp.: C 75.87% (Δ 0.05), N 5.34% (Δ 0.02), H 9.89% (Δ 0.25).

7OABOOC14: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.32 (m, 30H), 0.83 (dt, $J = 10.9, 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.08%, N 5.22%, H 9.76%. Eksp.: C 76.13% (Δ 0.05), N 5.19% (Δ 0.03), H 10.01% (Δ 0.25).

7OABOOC15: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.32 (m, 32H), 0.83 (dt, $J = 11.4, 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.32%, N 5.09%, H 9.88%. Eksp.: C 76.47% (Δ 0.15), N 5.06% (Δ 0.03), H 10.20% (Δ 0.32).

7OABOOC16: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.32 (m, 34H), 0.82 (dt, $J = 11.7, 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.55%, N 4.96%, H 9.99%. Eksp.: C 76.55% (Δ 0.06), N 4.97% (Δ 0.01), H 10.31% (Δ 0.32).

7OABOOC17: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.41 (dt, $J = 14.7, 6.8$ Hz, 2H), 1.27 (m, 34H), 0.82 (dt, $J = 11.9, 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.77%, N 4.84%, H 10.10%. Eksp.: C 76.74% (Δ 0.03), N 4.83% (Δ 0.01), H 10.47% (Δ 0.37).

7OABOOC18: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.31 (m, 38H), 0.82 (dt, $J = 12.0, 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.98%, N 4.72%, H 10.20%. Eksp.: C 77.00% (Δ 0.02), N 4.73% (Δ 0.01), H 10.62% (Δ 0.42).

7OABOOC19: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.30 (m, 40H), 0.82 (dt, $J = 12.0, 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 77.18%, N 4.62%, H 10.30%. Eksp.: C 77.21% (Δ 0.03), N 4.59% (Δ 0.03), H 10.72% (Δ 0.42).

8OABOOC_m:

8OABOOC1: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 5.7$ Hz, 4H), 7.16 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.26 (s, 3H), 1.75 (dq, $J = 13.4, 6.6$ Hz, 2H), 1.41 (m, 2H), 1.26 (m, 8H), 0.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 71.71%, N 7.60%, H 7.66%. Eksp.: C 71.92% (Δ 0.21), N 7.65% (Δ 0.05), H 8.17% (Δ 0.51).

8OABOOC2: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.8$ Hz, 4H), 7.16 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.56 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.41 (m, 2H), 1.25 (m, 10H), 0.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 72.22%, N 7.32%, H 7.91%. Eksp.: C 72.66% (Δ 0.44), N 7.33% (Δ 0.01), H 8.38% (Δ 0.47).

8OABOOC3: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.6$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.50 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.74 (m, 4H), 1.41 (m, 2H), 1.27 (m, 8H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 72.70%, N 7.06%, H 8.13%. Eksp.: C 72.69% (Δ 0.01), N 7.16% (Δ 0.10), H 8.28% (Δ 0.15).

8OABOOC4: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.40 (m, 4H), 1.27 (m, 8H), 0.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.83 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.14%, N 6.82%, H 8.35%. Eksp.: C 72.97% (Δ 0.17), N 6.84% (Δ 0.02), H 8.76% (Δ 0.41).

8OABOOC5: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.8, 4.4$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.41 (m, 2H), 1.30 (m, 12H), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.83 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.55%, N 6.60%, H 8.55%. Eksp.: C 73.30% (Δ 0.25), N 6.61% (Δ 0.01), H 8.64% (Δ 0.09).

8OABOOC6: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.26 (m, 12H), 0.84 (dt, $J = 11.0, 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.94%, N 6.39%, H 8.73%. Eksp.: C 73.75% (Δ 0.19), N 6.38% (Δ 0.01), H 9.30% (Δ 0.57).

8OABOOC7: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.28 (m, 14H), 0.83 (td, $J = 7.0, 4.3$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.30%, N 6.19%, H 8.91%. Eksp.: C 74.38% (Δ 0.08), N 6.20% (Δ 0.01), H 9.24% (Δ 0.33).

8OABOOC8: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.41 (m, 2H), 1.30 (m, 18H), 0.83 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.64%, N 6.00%, H 9.07%. Eksp.: C 74.75% (Δ 0.11), N 5.99% (Δ 0.01), H 9.45% (Δ 0.37).

8OABOOC9: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.27 (m, 18H), 0.82 (dt, $J = 7.1, 3.4$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.96%, N 5.83%, H 9.23%. Eksp.: C 74.90% (Δ 0.06), N 5.83% (Δ 0.00), H 9.36% (Δ 0.13).

8OABOOC10: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.26 (m, 20H), 0.82 (td, $J = 7.0, 3.6$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.26%, N 5.66%, H 9.37%. Eksp.: C 75.20% (Δ 0.06), N 5.68% (Δ 0.02), H 9.48% (Δ 0.11).

8OABOOC11: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.41 (m, 2H), 1.30 (m, 24H), 0.82 (td, $J = 7.0, 4.7$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.55%, N 5.51%, H 9.51%. Eksp.: C 75.38% (Δ 0.17), N 5.50% (Δ 0.01), H 9.56% (Δ 0.05).

8OABOOC12: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.41 (m, 2H), 1.29 (m, 26H), 0.85 – 0.80 (m, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.82%, N 5.36%, H 9.64%. Eksp.: C 75.79% (Δ 0.03), N 5.36% (Δ 0.0), H 9.75% (Δ 0.11).

8OABOOC13: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.41 (m, 2H), 1.27 (m, 28H), 0.82 (q, $J = 6.9$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.08%, N 5.22%, H 9.76%. Eksp.: C 76.12% (Δ 0.04), N 5.24% (Δ 0.02), H 10.01% (Δ 0.25).

8OABOOC14: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.42 (dd, $J = 14.8, 7.4$ Hz, 2H), 1.28 (m, 30H), 0.82 (q, $J = 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.32%, N 5.09%, H 9.88%. Eksp.: C 76.25% (Δ 0.07), N 5.10% (Δ 0.01), H 9.94% (Δ 0.06).

8OABOOC15: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.92 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.41 (m, 2H), 1.29 (m, 32H), 0.82 (q, $J = 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.55%, N 4.96%, H 9.99%. Eksp.: C 76.72% (Δ 0.17), N 4.96% (Δ 0.00), H 10.18% (Δ 0.19).

8OABOOC16: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.41 (dd, $J = 14.2, 6.3$ Hz, 2H), 1.29 (m, 34H), 0.82 (q, $J = 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.77%, N 4.84%, H 10.10%. Eksp.: C 77.00% (Δ 0.23), N 4.84% (Δ 0.00), H 10.25% (Δ 0.15).

8OABOOC17: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.42 (dd, $J = 14.8, 7.3$ Hz, 2H), 1.28 (m, 36H), 0.82 (q, $J = 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.98%, N 4.72%, H 10.20%. Eksp.: C 77.22% (Δ 0.24), N 4.73% (Δ 0.01), H 10.47% (Δ 0.27).

8OABOOC18: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.41 (m, 2H), 1.27 (m, 38H), 0.82 (q, $J = 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 77.18%, N 4.62%, H 10.30%. Eksp.: C 77.43% (Δ 0.25), N 4.62% (Δ 0.00), H 10.62% (Δ 0.32).

8OABOOC19: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.78 – 1.67 (m, 4H), 1.41 (m, 2H), 1.37 – 1.19 (m, 40H), 0.82 (q, $J = 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 77.37%, N 4.51%, H 10.39%. Eksp.: C 77.72% (Δ 0.35), N 4.47% (Δ 0.04), H 10.43% (Δ 0.04).

10OABOOCm:

10OABOOC1: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.92 (dd, $J = 8.9, 5.8$ Hz, 4H), 7.25 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.84 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.32 (m, 12H), 0.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 72.70%, N 7.06%, H 8.13%. Eksp.: C 72.53% (Δ 0.23), N 7.11% (Δ 0.05), H 8.21% (Δ 0.08).

10OABOOC2: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.92 (dd, $J = 8.9, 4.9$ Hz, 4H), 7.25 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.65 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.34 (m, 14H), 0.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.14%, N 6.82%, H 8.35%. Eksp.: C 73.03% (Δ 0.11), N 6.87% (Δ 0.05), H 8.52% (Δ 0.17).

10OABOOC3: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (dd, $J = 8.9, 4.7$ Hz, 4H), 7.25 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.60 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.85 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 1.36 (m, 12H), 1.09 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.55%, N 6.60%, H 8.55%. Eksp.: C 73.46% (Δ 0.09), N 6.62% (Δ 0.02), H 8.70% (Δ 0.15).

10OABOOC4: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.92 (dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.81 (m, 4H), 1.49 (dq, $J = 14.8, 7.4$ Hz, 4H), 1.35 (m, 12H), 1.01 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 73.94%, N 6.39%, H 8.73%. Eksp.: C 73.78% (Δ 0.16), N 6.40% (Δ 0.01), H 8.95% (Δ 0.22).

10OABOOC5: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (dd, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.83 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 1.38 (m, 16H), 0.97 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.30%, N 6.19%, H 8.91%. Eksp.: C 74.19% (Δ 0.11), N 6.20% (Δ 0.01), H 9.18% (Δ 0.27).

10OABOOC6: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.92 (dd, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.82 (m, 4H), 1.48 (m, 4H), 1.35 (m, 16H), 0.93 (dt, $J = 14.9, 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.64%, N 6.00%, H 9.07%. Eksp.: C 74.38% (Δ 0.26), N 5.99% (Δ 0.01), H 9.11% (Δ 0.04).

10OABOOC7: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.92 (dd, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.82 (m, 4H), 1.51 (dd, $J = 14.9, 7.3$ Hz, 2H), 1.38 (m, 20H), 0.92 (q, $J = 7.0$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 74.96%, N 5.83%, H 9.23%. Eksp.: C 74.74% (Δ 0.22), N 5.82% (Δ 0.01), H 9.35% (Δ 0.12).

10OABOOC8: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (dd, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.82 (m, 4H), 1.49 (ddd, $J = 23.6, 12.4, 7.3$ Hz, 4H), 1.35 (m, 20H), 0.92 (td, $J = 7.0, 4.3$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.26%, N 5.66%, H 9.37%. Eksp.: C 75.03% (Δ 0.23), N 5.70% (Δ 0.04), H 9.51% (Δ 0.14).

10OABOOC9: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.92 (dd, $J = 8.9, 4.2$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.82 (m, 4H), 1.48 (m, 4H), 1.359 (m, 22H), 0.91 (td, $J = 6.9, 1.9$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.55%, N 5.51%, H 9.51%. Eksp.: C 75.39% (Δ 0.16), N 5.56% (Δ 0.04), H 9.51% (Δ 0.00).

10OABOOC10: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.92 (dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.82 (m, 4H), 1.48 (m, 4H), 1.34 (ddd, $J = 24.6, 14.1, 9.6$ Hz, 24H), 0.91 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 75.82%, N 5.36%, H 9.64%. Eksp.: C 75.48% (Δ 0.34), N 5.41% (Δ 0.05), H 9.68% (Δ 0.04).

10OABOOC11: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.8, 4.5$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.38 (ddd, $J = 24.0, 14.7, 7.0$ Hz, 4H), 1.26 (m, 26H), 0.82 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.08%, N 5.22%, H 9.76%. Eksp.: C 75.75% (Δ 0.33), N 5.21% (Δ 0.01), H 9.90% (Δ 0.14).

10OABOOC12: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.82 (dd, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 4H), 7.14 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.72 (m, 4H), 1.38 (m, 4H), 1.25 (m, 28H), 0.81 (m, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.32%, N 5.09%, H 9.88%. Eksp.: C 76.03% (Δ 0.29), N 5.09% (Δ 0.00), H 10.11% (Δ 0.23).

10OABOOC13: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.5$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.27 (m, 30H), 0.82 (td, $J = 6.8, 1.6$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.55%, N 4.96%, H 9.99%. Eksp.: C 76.26% (Δ 0.29), N 4.97% (Δ 0.01), H 10.27% (Δ 0.28).

10OABOOC14: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.72 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.278 (m, 32H), 0.82 (td, $J = 6.9, 2.4$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.77%, N 4.84%, H 10.10%. Eksp.: C 76.47% (Δ 0.30), N 4.86% (Δ 0.02), H 10.45% (Δ 0.35).

10OABOOC15: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.26 (m, 34H), 0.82 (td, $J = 7.0, 2.9$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 76.98%, N 4.72%, H 10.20%. Eksp.: C 76.74% (Δ 0.24), N 4.72% (Δ 0.00), H 10.64% (Δ 0.44).

10OABOOC16: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.26 (m, 36H), 0.81 (td, $J = 6.9, 3.2$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 77.18%, N 4.62%, H 10.30%. Eksp.: C 76.94% (Δ 0.24), N 4.62% (Δ 0.00), H 10.65% (Δ 0.35).

10OABOOC17: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, 4H), 7.14 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.26 (m, 38H), 0.81 (td, $J = 6.9, 3.3$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 77.37%, N 4.51%, H 10.39%. Eksp.: C 77.09% (Δ 0.28), N 4.50% (Δ 0.01), H 10.78% (Δ 0.39).

10OABOOC19: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (dd, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.38 (m, 4H), 1.26 (m, 42H), 0.81 (td, $J = 6.9, 3.5$ Hz, 6H). Analiza Elementarna: Teor.: C 77.73%, N 4.32%, H 10.56%. Eksp.: C 77.66% (Δ 0.07), N 4.31% (Δ 0.01), H 10.97% (Δ 0.41).

Literatura

- [1] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie*, **9**, 421 - 441 (1888); tłumaczenie na j. ang.: *Liquid Crystals*, **5**, 7 -18 (1989);
- [2] O. Lehmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **4**, 462 (1889);
- [3] H. Kelker, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **21**, 1 - 48 (1973);
- [4] T. Geelhaar, K. Griesar, B. Reckmann, *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 8798 - 8809 (2013);
- [5] M. Piwowarczyk, I. Korbecka, J. Sokolnicki, et al., *Phase Transitions*, **92**, 217 - 228 (2019);
- [6] I. Niezgodą, J. Jaworska, M. Kownacka, et al., *Phase Transitions*, **87**, 1038 - 1049 (2014);
- [7] I. Niezgodą, J. Jaworska, D. Pocięcha, et al., *Liquid Crystals*, **42**, 1148 - 1158 (2015);
- [8] Pod red.: J. Chruściel, A. Szytuła, W. Zająć, *Metody komplementarne w badaniach faz skondensowanych*, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce, 2008;
- [9] B. Wunderlich, *Thermochimica acta*, **340 - 341**, 37 - 52 (1999);
- [10] M. Barón, *Pure Applied Chemistry*, **73**, 845 - 895 (2001);
- [11] M. Barón, R. F. T. Stepto, *Pure Applied Chemistry*, **74**, 495 - 509 (2002);
- [12] P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler, *Physical Chemistry 11th edition*, Oxford University Press, Oxford, 2018;
- [13] G. Friedel, *Annales de Physique*, **18**, 273 - 474 (1922);
- [14] G. Vertogen, W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer - Verlag, Berling, 1988;
- [15] Pod red.: A. Ramamoorthy, *Thermotropic Liquid Crystals: Recent Advances*, Springer, Dordrecht, 2007;
- [16] R. Sueyoshi, K. Tada, M. Goto, et al., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **50**, 85 - 88 (2006);
- [17] T. Kosa, L. Sukhomlinova, L. Su, et al., *Nature*, **485**, 347 - 349 (2012);
- [18] Pod red.: K. Holmberg, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2001;
- [19] Pod red.: V. P. Shibaev, L. Lam, *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, Springer-Verlag, Nowy Jork (1994);
- [20] J. C. Dubois, P. Le Barny, M. Mauzac, et al., *Acta Polymerica*, **48**, 47 - 87 (1997);
- [21] E.-K. Fleischmann, R. Zentel, *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 8810 - 8827 (2013);
- [22] Pod red.: A. A. Collyer, *Liquid Crystal Polymers: from Structures to Applications*, Elsevier Science Publishers Ltd, Barking, 1992;
- [23] C. T. Imrie, P. A. Henderson, *Chemical Society Reviews*, **36**, 2096 - 2124 (2007);
- [24] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 38 - 68 (2006);
- [25] T. Wöhrle, I. Würzbach, J. Kirres, et al., *Chemical Reviews*, **116**, 1139 - 1241 (2016);
- [26] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, et al., *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 4832 - 4887 (2007);
- [27] H. K. Bisoyi, S. Kumar, *Chemical Society Reviews*, **39**, 264 - 385 (2010);
- [28] M. Ebert, O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, **9**, 445 - 451 (1988);
- [29] H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz, et al., *Zeitschrift für Naturforschung A*, **40**, 149 - 160 (1985);
- [30] D. Vorländer, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **62**, 2831 - 2835 (1929);
- [31] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, et al., *Journal of Materials Chemistry*, **6**, 1231 - 1233 (1996);
- [32] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Advanced Materials*, **11**, 707 - 724 (1999);
- [33] C. Tschierske, G. Dantlgraber, *Pramana - Journal of Physics*, **61**, 455 - 481 (2003);
- [34] R. A. Reddy, C. Tschierske, *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 907 - 961 (2006);
- [35] R. Eidenschink, F.-H. Kreuzer, W. H. De Jeu, *Liquid Crystals*, **8**, 879 - 884 (1990);
- [36] D. Guillon, R. Deschenaux, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **6**, 515 - 525 (2002);
- [37] V. Percec, P. Chu, G. Ungar, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 11441 - 11454 (1995);
- [38] D. Demus, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **364**, 25 - 91 (2001);

- [39] D. Vorländer, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **43**, 3120 – 3135 (1910);
- [40] D. Vorländer, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **105U**, 211 – 254 (1923);
- [41] J. Malthete, J. Billard, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **34**, 117 – 121 (1976);
- [42] A. M. Giroud–Godquin, J. Billard, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **66**, 147 – 150 (1981);
- [43] D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, et al., *Liquid Crystals*, **11**, 127 – 133 (1992);
- [44] D. W. Bruce, I. R. Denby, G. J. T. Tiddy, et al., *Journal of Materials Chemistry*, **3**, 911 – 916 (1993);
- [45] Pod red.: H.-S. Kitzerow, C. Bahr, *Chirality in Liquid Crystals*, Springer-Verlag, Nowy Jork, 2001;
- [46] J. W. Goodby, *Journal of Materials Chemistry*, **1**, 307 – 318 (1991);
- [47] Pod red.: D. B. Amabilino, *Chirality at the Nanoscale*, Wiley – VCH, Weinheim, 2009;
- [48] Pod red.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, et al., *Handbook of Liquid Crystals Vol. 1*, Wiley–VCH, Weinheim, 1998;
- [49] J. Korpanty, *Mały słownik łacińsko – polski*, PWN, Warszawa, 2009;
- [50] P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, Taylor & Francis Ltd, Londyn, 2009;
- [51] P. E. Cladis, *Physical Review Letters*, **35**, 48 – 51 (1975);
- [52] P. E. Cladis, D. Guillon, F. R. Bouchet, et al., *Physical Review A*, **23**, 2594 – 2601 (1981);
- [53] S. V. Pasechnik, V. G. Chigrinov, D. V. Shmeliova, *Liquid Crystals: Viscous and Elastic Properties*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009;
- [54] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford, 1974;
- [55] H.-S. Kitzerow, *Ferroelectrics*, **395**, 66 – 85 (2010);
- [56] D. C. Wright, N. D. Mermin, *Reviews of Modern Physics*, **61**, 385 – 433 (1989);
- [57] L. J. Yu, A. Saupe, *Physical Review Letters*, **45**, 1000 – 1004 (1980);
- [58] J. Malthete, H. T. Nguyen, A. M. Levelut, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, **20**, 1548 – 1549 (1986);
- [59] J. Malthete, H. T. Nguyen, A. M. Levelut, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, **1**, 40 (1987);
- [60] G. R. Luckhurst, *Thin Solid Films*, **393**, 40 – 52 (2001);
- [61] M. Freiser, *Physical Review Letters*, **24**, 1041 – 1043 (1970);
- [62] L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, et al., *Physical Review Letters*, **92**, 14505-1 – 2 (2004);
- [63] V. Prasad, S.-W. Kang, K. A. Suresh, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 17224 – 17227 (2005);
- [64] I. Dozov, *Europhysics Letters*, **56**, 247 – 253 (2001);
- [65] D. A. Paterson, M. Gao, Y. K. Kim et al., *Soft Matter*, **12**, 6825 – 6840 (2016);
- [66] L. Longa, W. Tomczyk, *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 22761 – 22775 (2020);
- [67] A. Manabe, M. Bremer, M. Kraska, *Liquid Crystals*, **48**, 1079 – 1086 (2021);
- [68] X. Zhao, J. Zhou, J. Li, et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **118**, e2111101118 1 – 9 (2021);
- [69] H. Arnold, H. Sackmann, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **63**, 1171 – 1177 (1959);
- [70] D. Demus, G. Kunicke, J. Neelsen, et al., *Zeitschrift für Naturforschung A*, **23**, 84 – 90 (1968);
- [71] D. Demus, K.-H. Kölz, H. Sackmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **252**, 93 – 112 (1973);
- [72] D. Demus, S. Diele, M. Klapperstück, et al., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **15**, 161 – 174 (1971);
- [73] A. Biering, D. Demus, L. Richter, et al., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **62**, 1 – 24 (1980);
- [74] Pod red.: L. Bata, *Advances in Liquid Crystal Research and Applications Volume 1*, str. 3 – 25, Pergamon Press, Oxford, 1981;
- [75] P. A. C. Gane, A. J. Leadbetter, P. G. Wrighton, et al., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **100**, 67 – 74 (1983);
- [76] J. W. Goodby, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **72**, 95 – 99 (1981);
- [77] G. Heppke, D. Löttsch, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **208**, 9 – 19 (1991);
- [78] A. M. Levelut, C. Germain, P. Keller, et al., *Journal de Physique*, **44**, 623 – 629 (1983);

- [79] J. W. Goodby, R. J. Mandle, E. J. Davis, et al., *Liquid Crystals*, **42**, 593 – 622 (2015);
- [80] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley – VCH, Weinheim, 2003;
- [81] Pod red.: H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, Springer – Verlag, Darmstadt, 1994;
- [82] M. O'Neill, S. M. Kelly, *Advanced Materials*, **23**, 566 – 584 (2011);
- [83] S.-W. Oh, S.-H. Kim, J.-M. Baek, et al., *Advanced Sustainable Systems*, **2**, 1700164-1 – 6 (2018);
- [84] N. Tamaoki, *Advanced Materials*, **13**, 1135 – 1147 (2001);
- [85] S. J. Woltman, G. D. Jay, G. P. Crawford, *Nature Materials*, **6**, 929 – 938 (2007);
- [86] Pod red.: A. P. H. J. Schenning, G. P. Crawford, D. J. Broer, *Liquid Crystal Sensors*, CRC Press, Boca Raton, 2018;
- [87] K. Takatoh, M. Hasegawa, M. Koden, et al., *Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Devices*, Taylor & Francis, Abingdon, 2005;
- [88] D.-K. Yang, S.-T. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2015;
- [89] Pod red.: L. Vicari, *Optical Applications of Liquid Crystals*, CRC Press, Boca Raton, 2019;
- [90] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, L. A. Barton, *Proceedings of the IEEE*, **56**, 1162 – 1171 (1968);
- [91] M. Schadt, W. Helfrich, *Applied Physics Letters*, **18**, 127 – 128 (1971);
- [92] G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, *Electronics Letters*, **9**, 130 – 131 (1973);
- [93] T. Geelhaar, K. Griesar, B. Reckmann, *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 8798 – 8809 (2013);
- [94] T. Nagayasu, T. Oketani, T. Hirobe, et al., *1988 International Display Research Conference*, 56 – 58 (1988);
- [95] M. Oh-e, K. Kondo, *Applied Physics Letters*, **67**, 3895 – 3897 (1995);
- [96] K. Ohmuro, S. Kataoka, T. Sasaki, et al., *SID Symposium Digest*, **28**, 845 – 848 (1997);
- [97] J. Bauer, E. Dereń, *Inżynieria Biomedyczna*, **20**, 11 – 20 (2014);
- [98] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, et al., *Nanoscale*, **4**, 4799 – 4829 (2012);
- [99] J. Żmija, S. Kłosowicz, W. Borys, *Cholesteryczne ciekłe kryształy w detekcji promieniowania*, WNT, Warszawa, 1989;
- [100] J. Staśiek, A. Staśiek, M. Jewartowski, et al., *Optics & Laser Technology*, **38**, 243 – 256 (2006);
- [101] J. Staśiek, M. Jewartowski, T. A. Kowalewski, *Journal of Crystallization Process and Technology*, **4**, 46 – 59 (2014);
- [102] T. W. Davison, K. L. Ewing, J. Ferguson, et al., *Cancer*, **29**, 1123 – 1132 (1972);
- [103] J. Staśiek, A. Staśiek, M. Jewartowski, *Archives of Thermodynamics*, **39**, 129 – 147 (2018);
- [104] R. Pochaczewsky, G. Pillari, F. Feldman, *American Journal of Roentgenology*, **138**, 717 – 723 (1982);
- [105] M. Piasecka, K. Strąk, B. Maciejewska, *Heat Transfer Engineering*, **38**, 332 – 346 (2017);
- [106] J. E. van der Westhuizen, J. Dirker, J. P. Meyer, *Experimental Heat Transfer*, **29**, 632 – 656 (2016);
- [107] J. T. Crissey, J. L. Ferguson, J. M. Bettenhausen, *The Journal of Investigative Dermatology*, **45**, 329 – 333 (1965);
- [108] A. Csendes, V. Szekely, M. Rencz, *Microelectronic Engineering*, **31**, 281 – 290 (1996);
- [109] W. Elser, R. D. Ennulat, *Selective Reflection of Cholesteric Liquid Crystals*, w: pod red.: G. H. Brown, *Advances in Liquid Crystals Vol. 2*, Academic Press Inc., Nowy Jork (1976);
- [110] H. Hanson, A. J. Dekker, F. van der Woude, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **42**, 15 – 32 (1977);
- [111] J. L. Ferguson, *Applied Optics*, **7**, 1729 – 1737 (1968);
- [112] H. Sackmann, D. Demus, *Fortschritte der Chemischen Forschung*, **12**, 349 – 386 (1969);
- [113] H. Sackmann, D. Demus, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **21**, 239 – 273 (1973);
- [114] R. Weaver, *American Laboratory*, **35**, 55 – 61 (2003);
- [115] Pod red.: M. E. Brown, *Thermomicroscopy in Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Volume 1: Principle and Practice*, Elsevier, 1998;
- [116] Pod red.: E. Mikuli, A. Migdał-Mikuli, *Komplementarne metody badań przemian fazowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2006;
- [117] E. M. Barral II, J. F. Johnson, *Thermochimica Acta*, **5**, 41 – 49, (1972);
- [118] C. H. Ryu, Y. H. Kim, Y. C. Bae, *European Polymer Journal*, **36**, 495 – 501 (2000);

- [119] Z. Galewski, H. J. Coles, *Journal of Molecular Liquids*, **79**, 77 – 87 (1999);
- [120] Z. Galewski, I. Korbecka, N. Osiecka – Drewniak, *Wiadomości Chemiczne*, **73(3-4)**, 201 – 220 (2019);
- [121] N. Osiecka – Drewniak, Z. Galewski, M. Massalska – Arodź, *Thermochimica Acta*, **655**, 106 – 111 (2017);
- [122] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.–J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer- Verlag, Heidelberg, 2003;
- [123] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna tom 1*, PWN, Warszawa, 2005;
- [124] M. Ladd, R. Palmer, *Structure Determination by X-ray Crystallography*, Springer, Nowy Jork, 2003;
- [125] Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, et al., *Krystalografia*, PWN, Warszawa, 2007;
- [126] L. M. Blinov, *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer, Nowy Jork, 2011;
- [127] S. T. Thornton, A. Rex, *Modern Physics for Scientists and Engineers*, Cenange Learning, Boston, 2006;
- [128] <https://www.ifj.edu.pl/instytut/aparatura/pozostale-urzadzenia/aparatura-faza-skondensowana/dyfraktometr-rentgenowski.php> (stan z dnia 05.05.2022 r.);
- [129] J. Rodriguez–Carvajal, *Physica B: Condensed Matter*, **192**, 55 – 69 (1993);
- [130] T. Roisnel, J. Rodriguez–Carvajal, *Materials Science Forum*, **378 – 381**, 118 – 123 (2001);
- [131] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley – VCH, New Jersey, 2007;
- [132] S. Wartewig, *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing*, Wiley – VCH, Wienheim, 2003;
- [133] L. A. Kazicyna, N. B. Kupletska, *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*, PWN, Warszawa, 1976;
- [134] J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, w: pod red. R. A. Meyers, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley–VCH, Nowy Jork, 2006;
- [135] J. Sadlej, *Spektroskopia molekularna*, WNT, Warszawa 2002;
- [136] Pod red. J. M. Janik, *Fizyka chemiczna*, PWN, Warszawa, 1989;
- [137] <https://www.ifj.edu.pl/instytut/aparatura/pozostale-urzadzenia/aparatura-faza-skondensowana/spektrometr-fourierowski.php> (stan z dnia 10.05.2022 r.);
- [138] I. Noda, A. E. Dowrey, C. Marcott, *Mikrochimica Acta*, **1**, 101 – 103 (1988);
- [139] I. Noda, *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 8116 – 8118 (1989);
- [140] I. Noda, *Applied Spectroscopy*, **44**, 550 – 561 (1990);
- [141] I. Noda, A. E. Dowrey, C. Marcott, et al., *Applied Spectroscopy*, **54**, 236A – 248A (2000);
- [142] M. Thomas, H. H. Richardson, *Vibrational Spectroscopy*, **24**, 137 – 146 (2000);
- [143] *2Dshige* © Shigeaki Morita, Kwansai–Gakuin University, 2004 – 2005;
- [144] Pod red.: F. Kremer, A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Berlin, 2003;
- [145] A. Chełkowski, *Fizyka dielektryków*, PWN, Warszawa, 1979;
- [146] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa, 1999;
- [147] K. S. Cole, R. H. Cole, *Journal of Chemical Physics*, **9**, 341 – 351 (1941);
- [148] D. W. Davidson, R. H. Cole, *Journal of Chemical Physics*, **19**, 1484 – 1490 (1951);
- [149] S. Havriliak, S. Negami, *Journal of Polymer Science: Part C*, **14**, 99 – 117 (1966);
- [150] Pod red.: F. Kremer, A. Loidl, *The Scaling of Relaxation Processes*, Springer Verlag, Berlin, 2018;
- [151] E. Juszyńska–Gałązka, M. Gałązka, M. Massalska–Arodź, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, **118**, 14982 – 14989 (2014);
- [152] M. Gałązka, E. Juszyńska–Gałązka, A. Bąk, et al., *Phase Transitions*, **92**, 1089 – 1101 (2019);
- [153] S. Urban, S. Lalik, A. Różycka, et al., *Journal of Molecular Liquids.*, **328**, 1154771-1 – 10 (2021);
- [154] A. D. Hollingsworth, *Current Opinion in Colloid Interface Science*, **18**, 157-159 (2013);
- [155] https://www.novocontrol.de/php/intro_spectr.php (stan z dnia 03.05.2022 r.);
- [156] <https://www.ifj.edu.pl/instytut/aparatura/pozostale-urzadzenia/aparatura-faza-skondensowana/szerokopasmowy-spektrometr.php> (stan z dnia 08.07.2022 r.)
- [157] P. Perkowski, D. Łada, K. Ogrodnik, et al., *Opto–electronics Review*, **16**, 271 – 276 (2008);
- [158] P. Perkowski, *Opto–electronics Review*, **17**, 180 – 186 (2009);

- [159] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Molecular Spectroscopy*, w: *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Brooks/Cole, Belmont, 2007;
- [160] B. Faust, *Modern Chemical Techniques: An Essential Reference for Students and Teachers*, RSC, Londyn, 1997;
- [161] H. M. Dhammika Bandara, S. C. Burdette, *Chemical Society Reviews*, **41**, 1809 – 1825 (2012);
- [162] T. Ishikawa, T. Noro, T. Shoda, *Journal of Chemical Physics*, **115**, 7503 – 7512 (2001);
- [163] M. L. Tiago, S. Ismail–Beigi, S. G. Louie, *Journal of Chemical Physics*, **122**, 094311-1 – 7 (2005);
- [164] Pod red.: L. E. Watson, *Azobenzene: Aspects, Applications and Research*, Nova Science Publishers, Nowy Jork, 2017;
- [165] L. Sobczyk, A. Kiszka, K. Gatner, et al., *Eksperymentalna Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa, 1982;
- [166] Pod red.: R. Hassa, J. Mrzigod, J. Nowakowski, *Podręczny słownik chemiczny*, Videograf II, 2004;
- [167] M.S. Wainwright, *Preparation of Solid Catalysts*, w: pod redakcją: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 1999.
- [168] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy, 2nd edition*, Wiley, 2010;
- [169] E. D. Becker, *High Resolution NMR. Theory and chemical applications, 3rd edition*, Academic Press, San Diego, USA, 2000.
- [170] M. T. McCaffrey, J. A. Castellano, **18**, 209 – 225 (1972);
- [171] Y. Yamamura, T. Adachi, T. Miyazawa, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, **116**, 9255 – 9260 (2012);
- [172] K. Horiuchi, Y. Yamamura, R. Pełka, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, **114**, 4870 – 4875 (2010);
- [173] A. Wiegeleben, L. Richter, J. Deresch, et al., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **59**, 329 – 339 (1980);
- [174] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, et al., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **12**, S1 – S19 (1987);
- [175] J. T. Reilly, J. M. Walsh, M. L. Greenfield, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **48**, 1459 – 1479 (1992);
- [176] E. Juszyńska–Gałązka, N. Osiecka, A. Budziak, *Vibrational Spectroscopy*, **92**, 62 – 69 (2017);
- [177] A. Drzewicz, E. Juszyńska–Gałązka, W. Zając, et al., *Crystals*, **10**, 1 – 21 (2020);
- [178] E. Ouskova, O. Buchnev, V. Reshetnyak, et al., *Liquid Crystals*, **30**, 1235 – 1239 (2003);
- [179] P. Perkowski, *Phase Transitions*, **83**, 836 – 843 (2010);
- [180] P. Perkowski, *Opto–electronics Review*, **19**, 176 – 182 (2011);
- [181] E. Piosik, I. Korbecka, Z. Galewski, et al., *Optical Materials*, **86**, 475 – 483 (2018);
- [182] J. Jaworska, I. Korbecka, A. Kochel, et al., *Journal of Molecular Liquids*, **225**, 877 – 882 (2017);
- [183] I. Niezgodna, J. Jaworska, Z. Galewski, *Journal of Molecular Liquids*, **222**, 571 – 575 (2016);
- [184] F. P. Price, J. H. Wendorff, *Journal of the Physical Chemistry*, **76**, 276 – 280 (1972);
- [185] D. Coates, G. W. Gray, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **3**, 101 (1974);
- [186] M. A. Qaddoura, K. D. Belfield, P. A. Heiney, *Supramolecular Chemistry*, **24**, 299 – 311 (2012);
- [187] A. Włodarczyk, K. Wojciechowska, J. Zienkiewicz, *Proceedings SPIE*, **3319**, 40 – 44 (1998);