

SPRAWOZDANIE ZE ZREALIZOWANYCH PRAC BADAWCZYCH – TEMAT 1

NR PROJEKTU	POIG.01.03.01-14-016/08-12
Tytuł projektu	Nowe materiały fotoniczne i ich zaawansowane zastosowania
Kierownik projektu	prof. dr hab. inż. Leszek R. Jaroszewicz
Temat badawczy I	Otrzymanie nowych związków ciekłokrystalicznych oraz wytworzenie mieszanin użytkowych nematyków o zróżnicowanej anizotropii optycznej i elektrycznej, ferro- i antyferroelektrycznych smektyków oraz kompozytów ciekłokrystalicznych jak i badania ich zastosowań.
Koordynator Tematu I	prof. dr hab. inż. Krzysztof Czupryński
Realizowany podtemat lub podtematy według harmonogramu Projektu	Związki i mieszaniny ciekłokrystaliczne – Zespół chemiczny pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Romana Dąbrowskiego
Okres sprawozdawczy	2009 - 2015

W projekcie zespół chemiczny rozwiązywał problemy w ramach dwóch głównych zadań badawczych:

- Otrzymanie i przebadanie nowych związków nematycznych o szczególnych właściwościach anizotropii optycznej i elektrycznej oraz związków smektycznych o właściwościach ferroelektrycznych jak i tworzących ortokoniczne fazy antyferroelektryczne.** Zadanie to polegało na projektowaniu i opracowywaniu metod otrzymywania nowych związków ciekłokrystalicznych - nematycznych i smektycznych o różnej anizotropii optycznej a szczególnie o dużej anizotropii optycznej lub wykazujących aktywność optyczną (związki chiralne). Syntezę związków prowadzono w skali niezbędnej do uzyskania ilości potrzebnych dla charakteryzacji ich właściwości fizykochemicznych: temperatur i entalpii przejść fazowych, identyfikacji faz ciekłokrystalicznych, stałych dielektrycznych, współczynników załamania światła, lepkości oraz do utworzenia mieszanin w ilościach potrzebnych do zbadania ich właściwości i przeprowadzenia prób modeli urządzeń.
- Zaprojektowanie, otrzymanie oraz dokonanie charakteryzacji mieszanin użytkowych ze związków wymienionych w pkt. 1.** Zadanie to polegało na zaprojektowaniu, wytworzeniu i charakteryzacji różnych rodzajów mieszanin nematycznych, chiralnych nematycznych oraz chiralnych smektycznych o cechach ferroelektrycznych lub antyferroelektrycznych dla różnych zastosowań. Dążono do uzyskania mieszanin o jak najmniejszej lepkości i jak najkrótszych czasach przetwarzania.

Ad. 1.

W zespole prowadzono samodzielnie pomiary temperatur i entalpii przejść fazowych, współczynników załamania o małych lub średnich wartościach n_o i n_e , lepkości, siły skręcającej (HTP) i skoku helisy związków chiralnych, identyfikowano fazy ciekłokrystaliczne metodą badania tekstur i metodą mieszalności ze wzorcami (konstruowanie diagramów fazowych) a także oznaczono poziom zanieczyszczeń nieorganicznych i pozostałości katalizatorów. Badanie innych parametrów fizycznych: współczynników załamania światła o dużych wartościach n_o i n_e , stałych

przenikalności elektrycznej oraz badanie charakterystyk elektrooptycznych były prowadzone w innych zespołach uczestniczących w projekcie a także w zespole prof. S.Urbana z Uniwersytetu Jagiellońskiego, z którym aktywnie współpracujemy od wielu lat.

Motywacja i cel ogólny tych badań to wytworzenie nowych unikalnych materiałów ciekłokrystalicznych (ck) dla zastosowań w fotonice.

Cele szczegółowe dotyczyły:

- materiałów (ck) o małej dwójłomności a szczególnie charakteryzujących się wartością współczynnika załamania promienia zwyczajnego n_o mniejszą od 1,46. Takie materiały (ck) charakteryzują się propagacją światła w światłowodach fonicznych według mechanizmu całkowitego wewnętrznego odbicia. Zostały one po raz pierwszy opracowane w naszym laboratorium w poprzednim okresie [1d,2d]. W badaniach tu prowadzonych postanowiono rozszerzyć ich asortyment, tak aby można było obserwować podczas zmiany temperatury zmianę mechanizmu propagacji światła z mechanizmu całkowitego odbicia do mechanizmu propagacji z przerwą wzbronioną (tylko określony zakres długości fal świetlnych jest przepuszczany) w różnych temperaturach.
- materiałów ck o umiarkowanych wartościach dwójłomności $\Delta n=0,1-0,2$. Są one powszechnie stosowane w displejach. Były one przedmiotem naszych badań w poprzednich okresach. W ramach projektu opracowano wiele ulepszonych wersji mieszanin charakteryzujących się bardzo krótkimi czasami przełączania, szczególnie, gdy przekształcono je w układy chiralne dla efektu indukowanego polem elektrycznym przejścia cholesteryk – nematyk. Dla zakresu $\Delta n=0,15-0,3$ wytworzono także wiele nowych materiałów ck z funkcją podwójnego adresowania.
- materiałów (CK) o dużych wartościach anizotropii optycznej [3d-5d,7d]. Materiały te nie są handlowo jeszcze dostępne, dlatego były one przedmiotem naszego największego zastosowania [24a,30a,11a,17a]. Są one potrzebne do efektywnego sterowania wiązkami promieniowania laserowego (fuzja termojądrowa) oraz do urządzeń pracujących w zakresie podczerwieni, GHz i THz [6d,7d,8d]. Materiały o dużej dwójłomności charakteryzują się strukturą chemiczną złożoną z kilku pierścieni aromatycznych. Ich obecność zapewnia efektywne sprzężenie π elektronów, które skutkują dużymi wartościami Δn , ale prowadzi jednocześnie do zwiększenia smektogenności tych rodzin związków, ich wysokich temperatur topnienia i dużych entalpii topnienia. Ogranicza to ich praktyczne wykorzystanie [3d].

Celem uzyskania najkorzystniejszego asortymentu (CK) pozbawionego wymienionych wad należało prowadzić równoległe badania, w jaki sposób można przezwyciężyć te niekorzystne właściwości znanych dotychczas związków. W tym celu wytworzono i przebadano wiele rodzin związków wielopierścieniowych o różnym typie podstawienia lateralnego, różnej ilości lateralnych podstawników i różnym sposobie ich rozmieszczeniu w cząsteczce [8a,15a,21a,1c,4c]. Sztywne rdzenie cząsteczki były konstruowane z pierścieni aromatycznych w ten sposób, że były one połączone wiązaniem pojedynczym lub wielokrotnym $C\equiv C$.

Nematyczne mieszaniny charakteryzują się dużą asymetrią czasów przełączania: $\tau_{on} \ll \tau_{off}$

$$\tau_{on} = \frac{\gamma \cdot d^2}{\pi^2 k_{eff}} \frac{1}{(V/V_{th})^2 - 1} \quad (1)$$

$$\tau_{off} = \frac{\gamma \cdot d^2}{\pi^2 k_{eff}} \quad (2)$$

Czas włączania τ_{on} może być skrócony przez przyłączenia wyższego pola elektrycznego, natomiast czas wyłączenia τ_{off} jest procesem czysto relaksacyjnym i wynika z właściwości materiału ciekłokrystalicznego (jego lepkości rotacyjnej γ , stałych elastyczności k_{eff}), konstrukcji displeja (grubości komórki ciekłokrystalicznej) i rodzaju efektu elektrooptycznego.

Jeżeli materiał ciekłokrystaliczny będzie charakteryzował się właściwością, że w polach elektrycznych o niskiej częstotliwości jego anizotropia elektryczna będzie $\Delta\epsilon > 0$ a w polach elektrycznych o wyższych częstotliwościach $\Delta\epsilon < 0$, to taki materiał może być adresowany dwoma częstotliwościami. Czas włączania τ_{on} będzie adresowany niską częstotliwością a czas wyłączenia τ_{off} wysoką częstotliwością. Oba czasy stają się zależne od pola elektrycznego i następuje ich symetryzacja $\tau_{on} \sim \tau_{off}$, ponieważ są określone teraz tym samym wzorem (1) Częstotliwość, przy której $\Delta\epsilon > 0 \rightarrow \Delta\epsilon < 0$ nosi nazwę cross-over (f_c). Jest ona zależna od czasu relaksacji cząsteczek wokół osi krótkiej f_r , którą wyznaczamy z zależności dyspersyjnej stałej przenikalności $\epsilon_{||}$ ($\epsilon_{||}$ jest zależna od częstotliwości f).

W projekcie dużo czasu poświęcono syntezie i badaniom właściwości materiałów ck z funkcją DF (praca doktorska M. Celińskiego) [5c,1b,3b,16a,26a]. Przeprowadzono rozległe badania podstawowe, które pozwoliły poznać zależność częstotliwości relaksacji f_r od struktury cząsteczek a zwłaszcza ich długości i sztywności. Wytworzono wiele nowych struktur chemicznych charakteryzujących się niskimi wartościami f_r (parametr niezbędny dla uniknięcia grzania dielektrycznego) i pozwalających formułować mieszaniny o dużej oporności elektrycznej (cecha ta umożliwia sterowanie wskaźnika matrycy aktywnej) [16a].

Materiały ck z funkcją DF jest najkorzystniej uzyskiwać przez łączenie materiału o dużej dodatniej anizotropii z materiałem o ujemnej anizotropii dielektrycznej. Dlatego oba typy materiałów ciekłokrystalicznych były przedmiotem zainteresowania [23a,5b,6b,7b].

Głównym ograniczeniem stosowania materiałów ciekłokrystalicznych w niektórych rodzajach urządzeń fotonicznych jest ich czas reakcji, granicę, którą trudno przekroczyć jest 1 ms. Materiały ciekłokrystaliczne o krótszych czasach reakcji mogą być otrzymane ze związków chiralnych. Wykorzystywane mogą być dla tego celu następujące materiały (ck):

- wykazujące przejście fazowe cholesteryk-nematyk (nematyki domieszkowane kilkoma procentami związków chiralnych),
- wykazujące cechy fazy niebieskiej („blue phase”) [27a]

Faza niebieska nie wymaga stosowania warstw orientujących, natomiast napięcia sterowania są wysokie. Dla uzyskania fazy niebieskiej są potrzebne związki chiralne o bardzo dużej sile skręcającej (HTP) i silnie dwójomne nematyki. Dlatego w projekcie bardzo dużo uwagi poświęcono syntezie nowych związków chiralnych [13a,18a]. Syntezowano enancjomety R i S. Zjawisko selektywnego odbicia z wykorzystaniem obu enancjomerów pozwala budować filtry całkowicie zatrzymujące światło dla określonego zakresu długości. Wykorzystuje się je do ochrony oczu przed promieniowaniem laserowym. Charakteryzacja zależności skręcających w różnych matrycach ciekłokrystalicznych była przedmiotem szczegółowych badań (praca doktorska W.Rejmera i O.Chojnowskiej) [2c,6c,5a,6a,7a]

- materiały ck ferro- i antyferroelektryczne.

Mikrosekundowe czasy przełączania uzyskuje się na ciekłokrystalicznych materiałach ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych.

Szczególnie korzystne właściwości mają materiały ferro- i antyferroelektryczne o dużych wartościach kąta pochylenia szczególnie o kącie pochylenia 45° (materiał ortokoniczny), ponieważ charakteryzuje się on bardzo dużym kontrastem. Synteza wysokokątowych ortokonicznych materiałów ciekłokrystalicznych i badania ich właściwości były przedmiotem prac doktorskich: M.Czerwiński, K.Strójkę i K.Kurp [3c,8c,9c]. Ortokoniczne antyferroelektryki zostały po raz pierwszy na świecie wykryte w naszym laboratorium i były przez szereg lat badane we współpracy z zespołem prof. S.Lagerwala [9d,11d] i aktualnie dr P.Rudquista z Politechniki w Goeteborgu – uzyskano wspólny patent USA [12d].

Związki ortokoniczne uzyskane we wczesnych badaniach nie charakteryzowały się dużą odpornością chemiczną ze względu na obecność łańcucha $F_{2n+1}C_nCOOC_mH_{2m+1}O$ w położeniu terminalnym cząsteczki [13d]. W tej pracy wytworzono nowe związki antyferroelektryczne ze stabilną grupą terminalną $F_{2n+1}C_nCH_2OC_mH_{2m+1}O$ [2b,4b,8b,2a,3a,29a,33a]. Dokładnie przebadano wpływ struktury cząsteczek tej rodziny związków na wartość skoku helisy p i jej znak [3a,5a,22a]. Ta wiedza pozwoliła utworzyć mieszaniny antyferroelektryczne o długim skoku (np. W1000) lub nawet struktury całkowicie rozkręcone [3c,12a,22a]. Dokonano tym samym przełomu technologicznego pozwalającego stosować zamiast komórek o grubości $1\ \mu m$ komórki o grubości $3\ \mu m$ lub grubsze, takie jakie są powszechnie stosowane w displejach nematycznych. Pod koniec realizacji projektu uzyskano materiały ortokoniczne o bezpośrednim przejściu SmC_A -Izo [8b,29a,33a]. Spodziewamy się, że materiał o takich cechach będzie się charakteryzował bardzo małym skurczem warstw smektycznych i jednocześnie pozwoli uzyskać lepszą symetryzację czasów odpowiedzi optycznej. Wykryto także nową metodę wytwarzania mieszanin antyferroelektrycznych ze związków nie posiadających tej fazy, wykorzystując zjawisko indukcji [4a,7a,10a].

Poniżej są opisane bardziej szczegółowo uzyskane wyniki projektu w odniesieniu do następujących niżej wymienionych szczegółowych zagadnień:

1. Nowe związki ciekłokrystaliczne
2. Metody charakteryzacji związków i mieszanin
3. Nowe mieszaniny nematyczne
4. Nowe mieszaniny chiralne
5. Inne obszary aktywności

Inne obszary aktywności były związane z działalnością publikacyjną [1a-33a], patentową [1b-8b], prezentacją wyników cząstkowych na konferencjach – zespół chemików prezentował fragmenty wyników badań w formie 43 komunikatów. Wyniki badań były także prezentowane w formie referatów plenarnych i sekcyjnych.

Uruchomiono także wielolaboratoryjne wytworzenie składników mieszaniny 1659 na potrzeby firmy LCMs (USA).

Aktywnie podnoszono kwalifikacje członków zespołu, sześć przewodów zostało ukończonych, trzy przewody zostały otwarte i ich ukończenie jest przewidywane w roku 2016. Zespół współpracuje z wieloma ośrodkami krajowymi i zagranicznymi.

Badania te były równocześnie związane z rozprawą habilitacyjną dr inż. Przemysława Kuli i pracami doktorskimi mgr inż. Jakuba Hermana, mgr inż. Olgi Chojnowskiej, mgr inż. Michała Czerwińskiego, mgr inż. Macjeja Celińskiego, mgr inż. Wojciecha Rejmera i mgr inż. Artura Chołuja, były one również przedmiotem prac dyplomowych mgr inż. P.Harmaty i mgr inż. S.Pluczyk, T.Ogrodnik, U.Perycz.

Synteza większości związków była zadaniem bardzo pracochłonnym, ponieważ syntezę rozpoczyna się od prostych handlowo dostępnych syntonów. Obejmowała ona wiele etapów i wymagała opracowania optymalnych warunków wytwarzania nie tylko związków końcowych, ale również większości związków pośrednich poprzez sprawdzenie różnych wariantów prowadzenia reakcji.

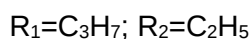
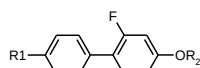
W ramach zadania 1 opracowano metody syntezy wielu nowych rodzin nematycznych i smektycznych związków ciekłokrystalicznych w ich formach optycznie nieczynnych lub optycznie czynnych.

Wytworzono wiele indywidualnych przedstawicieli tych rodzin, zbadano ich właściwości mezogenne i fizykochemiczne niezbędne do projektowania składów mieszanin. Są one omówione w następującej kolejności:

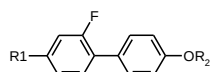
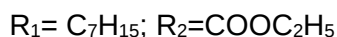
1. Nowe związki ciekłokrystaliczne

1.1. Związki o ujemnej anizotropii dielektrycznej (o dużej lub małej wartości $|\Delta\epsilon|$)

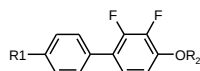
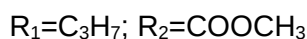
1.1.1. Związki dwupierścieniowe: mono-, dwu-, trój- i czterofluoropodstawione bifenyle (wzory I.1-I.6) i fluoropodstawiony dibenzyl I.7. Definicje podstawników R1 i R2 są podane pod wzorami.



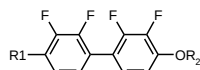
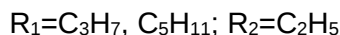
I.1



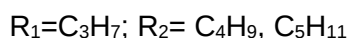
I.2



I.3



I.4





$R_1 = C_5H_{11}$; $R_2 = C_5H_{11}$

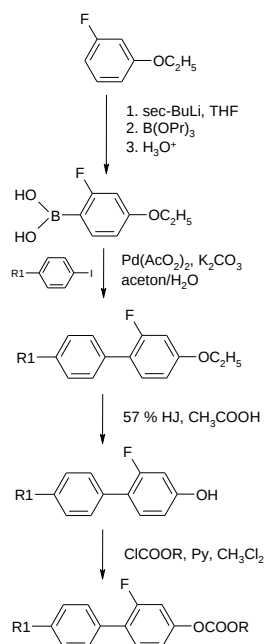


$R_1 = C_2H_5, C_4H_9$; $R_2 = C_2H_5, C_4H_9$



$R_1 = C_3H_7$; $R_2 = C_5H_{11}$

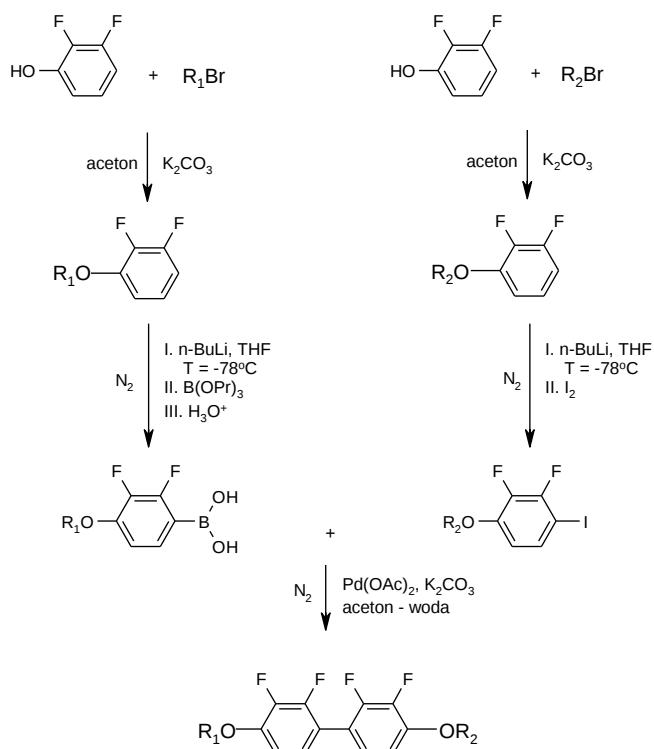
Opracowano optymalny sposób otrzymywania związków I.1 jest pokazany na schemacie 1.



Schemat 1. Otrzymywanie związków I.1, $R_1 = \text{alkil}$, $R_2 = C_2H_5$ lub $R_2 = COOR$.

Związek I.2 był otrzymany analogicznie jak I.1, z tą różnicą, że do sprzęgania użyto kwasu 4-etoksyfenyloboronowego i 4-alkilo-2-fluoriodobenzenu. 4-Alkilofluorobenzeny otrzymano w reakcji litowania fluorobenzenów lub reakcji redukcji keto związków (alkanoilobenzenów). Ich synteza jest opisana w dalszej części sprawozdania.

Sposób otrzymywania związków I.6 jest pokazany na schemacie 2.



Schemat 2. Synteza związków I.6.

Związki I.4 i I.5 otrzymano analogicznie z tą różnicą, że zamiast alkoksylowych pochodnych 2,3-difluorobenzenu wykorzystano ich pochodne alkilowe.

Związek I.7 został otrzymany przez redukcję czterofluorotolanu. Synteza tolanów jest omawiana w dalszej części sprawozdania, zobacz schemat 14.

Otrzymane związki serii I.1-I.7, a także dalej opisane związki II.1-II.23 i III.1-III.4 były oczyszczane różnymi metodami (krystalizacja, chromatografia kolumnowa). Po sprawdzeniu ich czystości metodami chromatografii gazowej lub cieczowej zbadano ich przejścia fazowe metodą DSC i przeprowadzono identyfikację ich faz ciekłokrystalicznych metodami mikroskopii polaryzacyjnej. Właściwości otrzymanych związków I.1-I.7 są zestawione w tabeli 1.

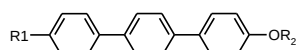
Są to ciecze lub niskotopliwe ciała stałe topiące się bezpośrednio do cieczy izotropowej. Wykorzystywane były one jako składniki obniżające temp. topnienia i klarowania mieszanin nematycznych szczególnie mieszanin dla podwójnego adresowania zawierających w swoim składzie duże ilości wysokoklarujących się związków czteropierścieniowych.

Tabela 1. Temperatury przejść fazowych w [°C] i entalpia topnienia kJ/mol⁻¹.

Lp.	ΔH°_m	R1	R2	Temperatury i entalpie przejść fazowych
I.1a		C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	K 41 Izo
I.1b	-	C ₇ H ₁₅	COOC ₂ H ₅	ciecz

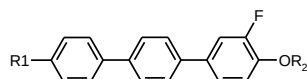
I.2a	-	C ₃ H ₇	CH ₃	ciecz
I.2b		C ₃ H ₇	COOCH ₃	K 42 Izo
I.3a	19,8	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	K 50,3 Izo
I.3b	26,6	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	K 33,6 Izo
I.4a	24,1	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	K 17,0 Izo
I.4b	24,7	C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	K23,9 Izo
I.5a	-	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	ciecz
I.6a	48,2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	K 145,5 Izo
I.6b	30,7	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	K 61,4 Izo
I.6c	38,7	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	K 73,6 Izo
I.7c	-	C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	ciecz

1.1.2. Związki trójpierścieniowe: niepodstawione lub mono-, di-, tri- i tetrafluoropodstawione terfenyle o różnym sposobie rozmieszczenia atomów fluoru w sztywnym rdzeniu i różnej długości niepolarnych podstawników terminalnych: alkilowych, alkoksyłowych i alkoksycarboksyłanowych (wzory II.1-II.17) oraz pochodne etenu (monoacetyleny II.18, II.19) i diacetyleny (II.20-24).



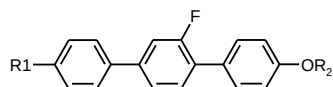
II.1

R1=C₃H₇, R₂=C₂H₅, R₂=COOCH₃, COOC₂H₅



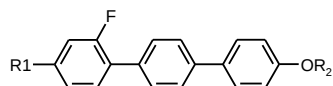
II.2

R1=C₃H₇, C₅H₁₁; R₂=C₂H₅, C₄H₉, COOCH₃, COOC₂H₅



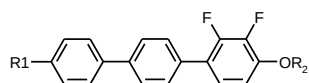
II.3

R1=C₃H₇, C₅H₁₁; R₂=CH₃, C₂H₅, C₄H₉, COOCH₃, COOC₂H₅, COOC₃H₇



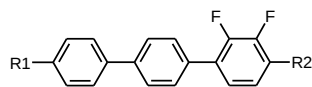
II.4

R1=C₃H₇, C₅H₁₁; R₂=C₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, COOC₃H₇, COOC₄H₉



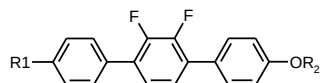
II.5

$R_1 = C_3H_7, C_5H_{11}; R_2 = C_2H_5, C_4H_9, COOC_2H_5$



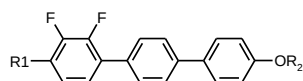
II.6

$R_1 = C_3H_7, C_5H_{11}; R_2 = C_2H_5$



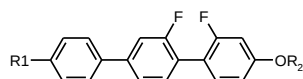
II.7

$R_1 = C_3H_7, C_5H_{11}; R_2 = CH_3, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_4F_9C_6H_{12}, COOCH_3, COOC_2H_5, COOC_3H_7, C_6H_{12}C_4F_9, COOC_4H_9, COOC_4H_8C_4F_9$



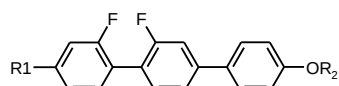
II.8

$R_1 = C_5H_{11}; R_2 = C_2H_5, COOCH_3, COOC_2H_5$



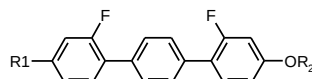
II.9

$R_1 = C_3H_7; R_2 = COOCH_3, COOC_2H_5, COOC_3H_7$



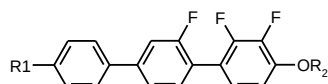
II.10

$R_1 = C_3H_7; C_5H_{11}; R_2 = CH_3, C_2H_5, COOCH_3, COOC_2H_5$



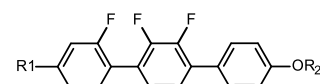
II.11

$R_1 = C_3H_7; R_2 = C_3H_7, COOC_2H_5$



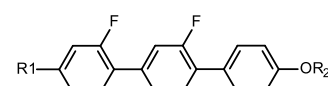
II.12

$R_1 = C_3H_7; C_5H_{11}; R_2 = C_2H_5$



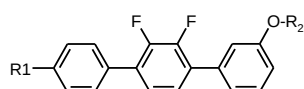
II.13

$R_1 = C_3H_7; R_2 = C_2H_5, COOCH_3, COOC_2H_5, COOC_3H_7$



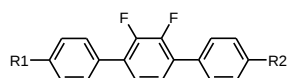
II.14

$R_1 = C_3H_7; R_2 = CH_3, COOCH_3, COOC_2H_5, COOC_4H_9$



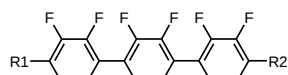
II.15

$R_1 = C_5H_{11}$; $R_2 = CH_3, C_2H_5$



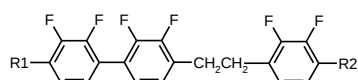
II.16

$R_1 = C_3H_7$; $R_2 = CH_3, C_8H_{17}$



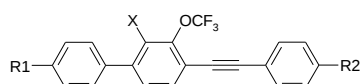
II.17

$R_1 = C_3H_7$; $R_2 = C_5H_{11}$



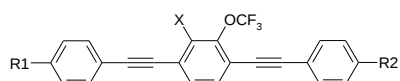
II.18

$R_1 = C_3H_7$; $R_2 = C_5H_{11}$



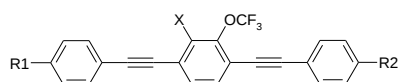
II.19

$R_1 = C_3H_7$; $R_2 = C_5H_{11}$, $X = F$



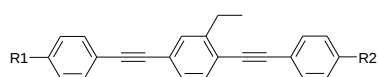
II.20

$R_1 = C_2H_5, C_3H_7$, $R_2 = C_5H_{11}$, $X = F$



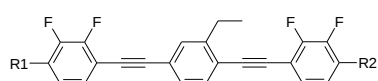
II.21

$R_1 = C_3H_7, C_5H_{11}$, $R_2 = C_3H_7$, $X = H$



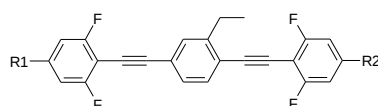
II.22

$R_1 = R_2 = C_4H_9$



II.23

$R_1 = R_2 = C_4H_9$



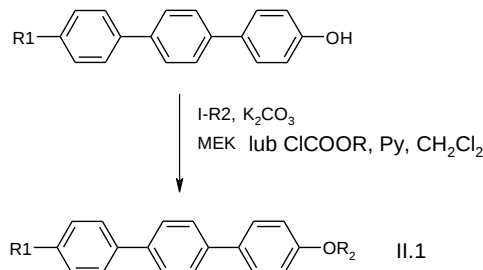
II.24

$R_1 = R_2 = C_3H_7$

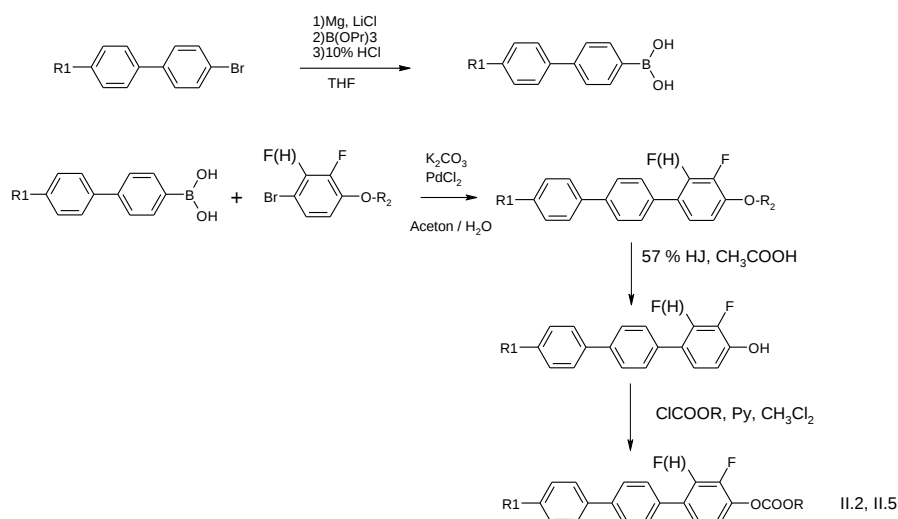
Związki II.1-II.17 zostały opisane w pracach [4c,6b,7b,23a]. Pozostałe związki nie są jeszcze opublikowane.

Związki II.1 zostały otrzymane sposobem pokazanym na schemacie 3. Wyjściowy terfenol zsyntezowano w sposób analogiczny do pokazanego na schemacie 4 stosując, jako substrat do sprzęgania z kwasem bifenylboranowym 4-bromoanizol

Sposób otrzymywania tego kwasu jest pokazany na schemacie 4.



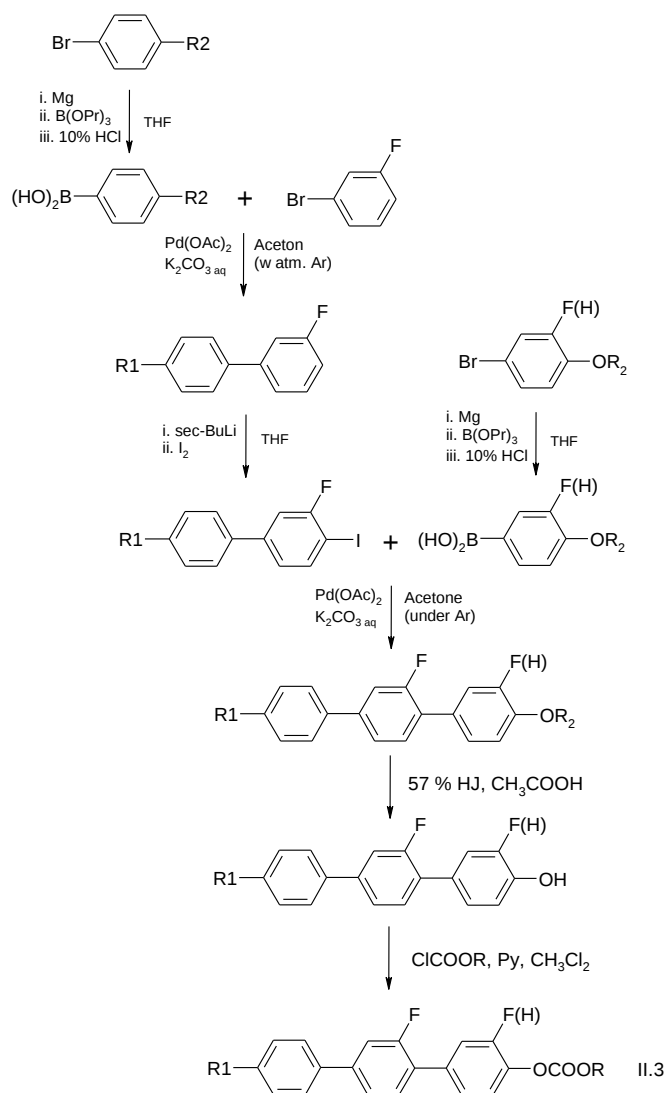
Schemat 3. Sposób syntezy związków II.1, R₂=alkil lub COOR.



Schemat 4. Sposób syntezy związków II.2 i II.5, R₁ - alkil, R₂=alkil lub COOR.

Otrzymany na schemacie 4 związek pośredni terfenol jak i inne terfenole otrzymane jako związki pośrednie na dalszych schematach można nie tylko przekształcać na węglany II.2 i II.5 jak jest to pokazane na schemacie 4, ale również w alkoksyłowe pochodne o dowolnej długości łańcucha alkilowego R₂ traktując je odpowiednim halogenkiem alkoksyłowym jak pokazano na schemacie 3.

Związki II.3 zostały otrzymane w sposób pokazany na schemacie 5 w reakcji sprzęgania 4'-alkilo-3-fluoro-4-jodobifenylu z kwasem 4-metoksyboranowym.

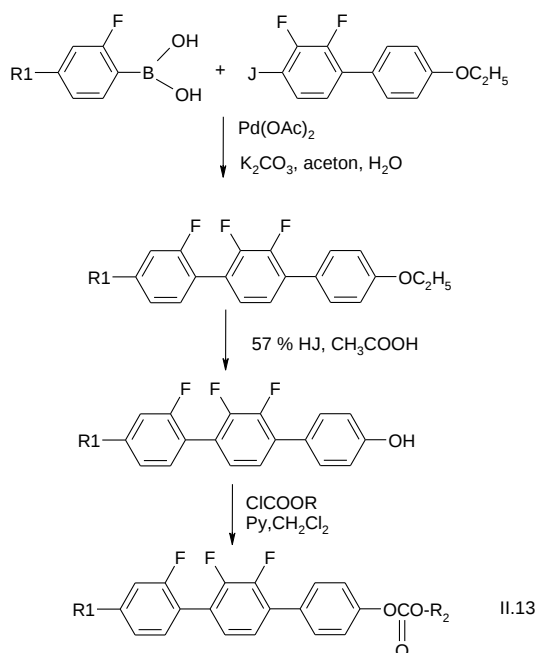


Schemat 5. Sposób syntezy związków II.3, R1=alkil, R2=alkil lub COOR.

Związki II.4, II.7, II.8 i II.10 zostały otrzymane sposobami pokazanymi na schemacie 6.

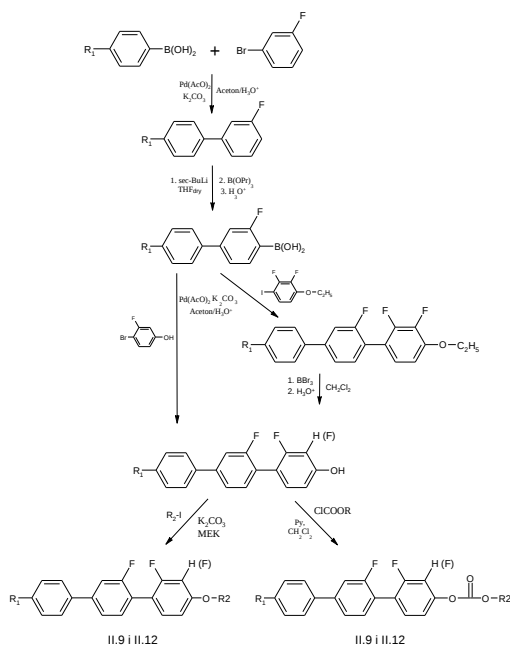
Próby syntezy analogicznego 9,9,8,8,7,7,6,6-nonafluorononanolu-1 wg poniższego schematu nie powiodła się, ponieważ po zakończeniu rodnikowej addycji do alkenolu obserwowano cyklizację do pochodnej tetrahydrofuranu.

Sposób otrzymywania związku II.13 jest pokazany na schemacie 8.



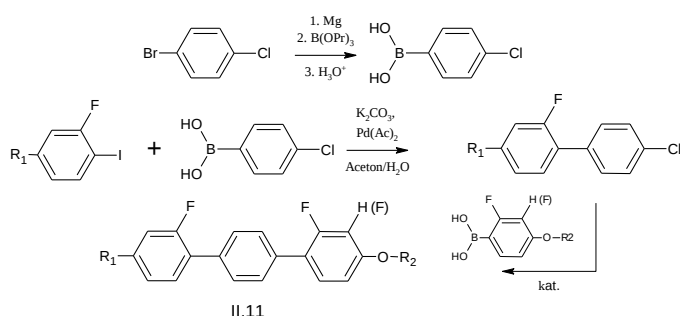
Schemat 8. Synteza związku II.13, R1=alkil, R2=alkil.

Związki II.9 i II.12 otrzymano sposobem pokazanym na schemacie 9.



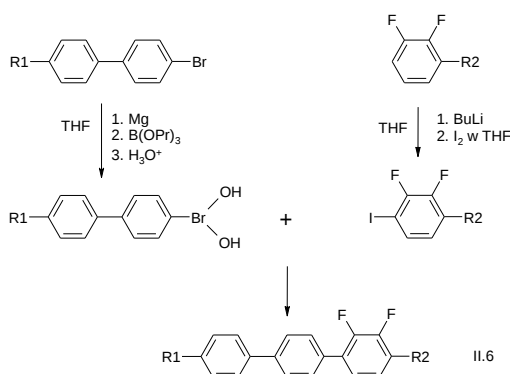
Schemat 9. Sposób syntezy związków II.9 i II.12, R1 – alkil, R2 – alkil.

Związek II.11 otrzymano sposobem pokazanym na schemacie 10. W przypadku gdy R2 – COOR wiązanie eterowe w związku II.11 rozszczepiono jodowodorem i następnie otrzymany terfenol traktowano odpowiednim chloromrówczanem, tak jak pokazano na schemacie 9 dla związku II.9.



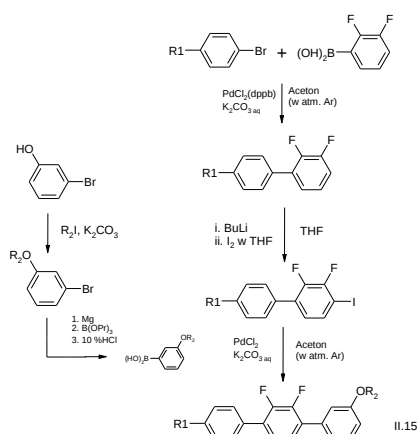
Schemat 10. Sposób otrzymywania związków II.11, R1 i R2 = alkil.

Związek II.6 został otrzymany sposobem pokazany na schemacie 11.



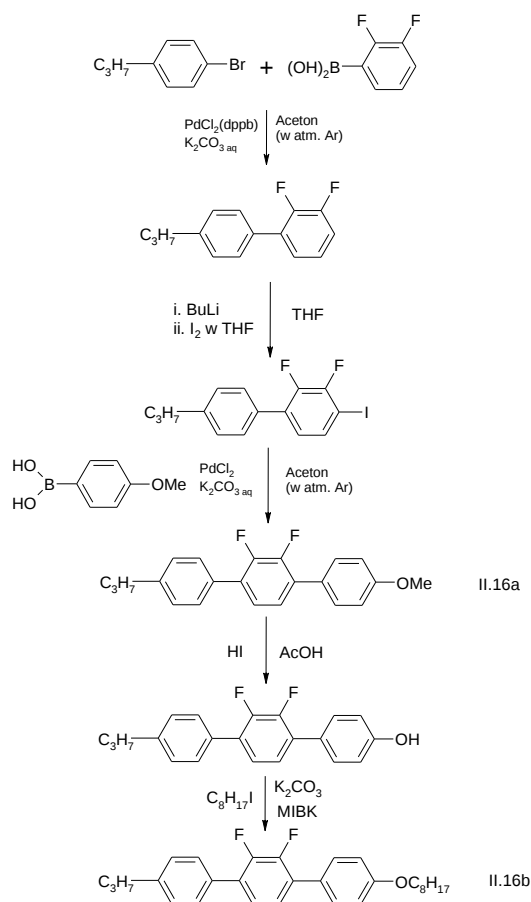
Schemat 11. Sposób otrzymywania związków II.6, R1 i R2 - alkil.

Związek II.15 został otrzymany sposobem pokazany na schemacie 12.



Schemat 12. Synteza związków II.15, R1=pentyl, R2=CH₃ lub C₂H₅.

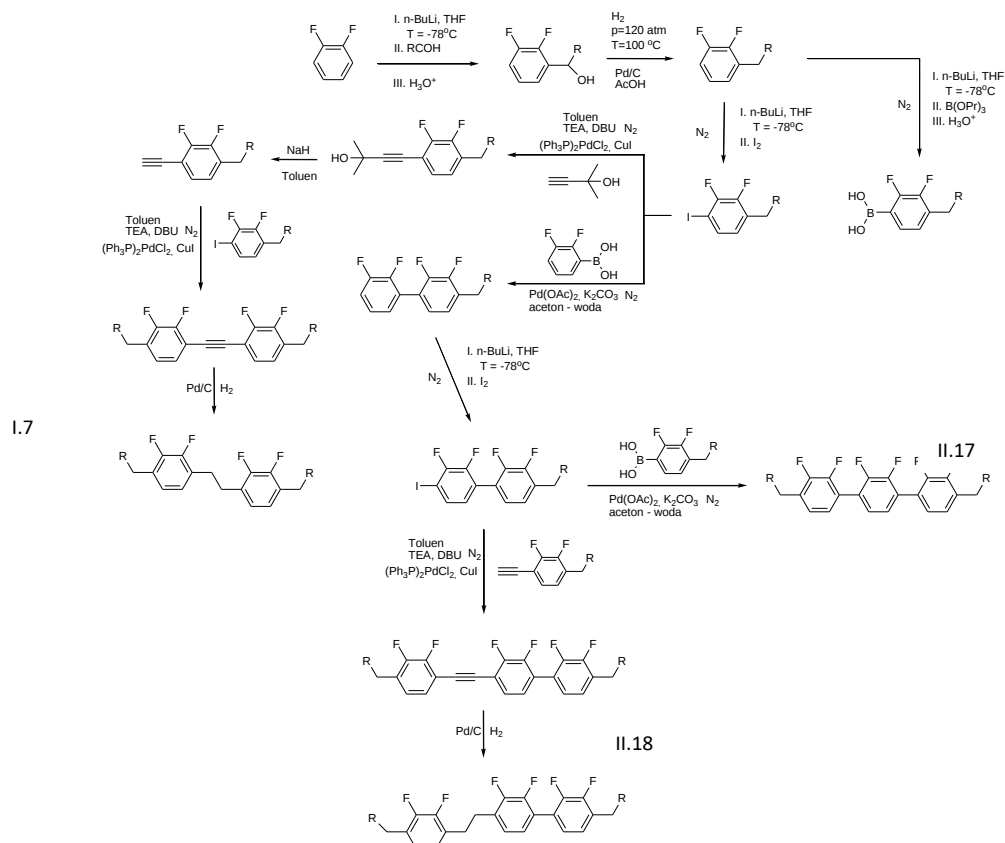
Związek II.16 został otrzymany dla przypadku, gdy $R1=C_3H_7$ i $R2=CH_3$ (II.16a) lub C_8H_{17} (II.16b), schemat 13.



Schemat 13. Synteza 4''-propylo-2',3'-difluoro-4-metoksyterfenylu (II.16a) i 4''-propylo-2',3'-difluoro-4-oktyloksyterfenylu (II.16b).

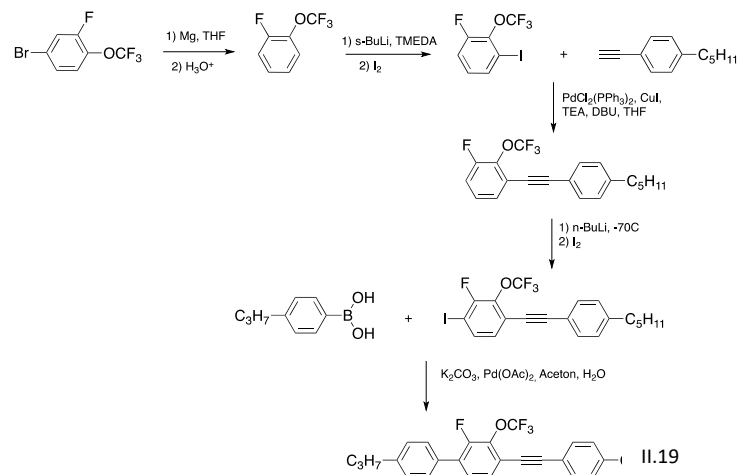
Wiele związków II.16 z innymi grupami terminalnymi $R1$ i $R2$ zostało otrzymanych w okresie wcześniejszym [14d] były one również wykorzystywane w tej pracy do otrzymywania mieszanin.

Związki II.17 i II.18 zostały otrzymane tylko dla podstawników $R1=R2=C_3H_7$ (II.17) i $R1=C_3H_7$ i $R2=C_5H_{11}$ według sposobu pokazanego na schemacie 14.



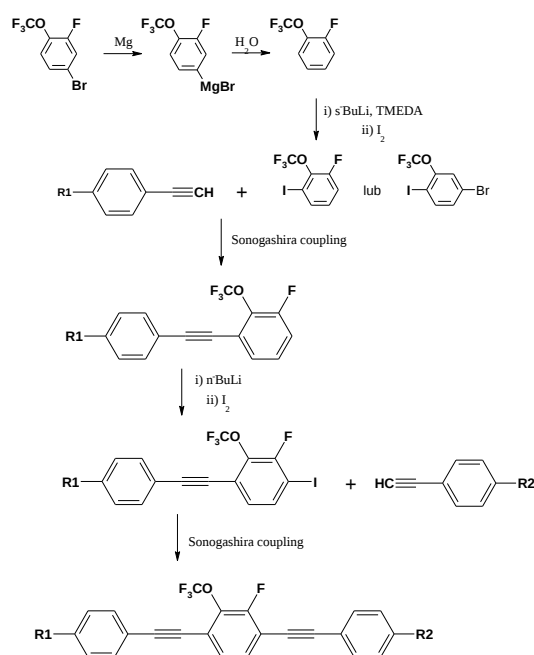
Schemat 14. Sposób syntezy związków I.7, II.17 i II.18, R1=R2=alkil (R-CH₂).

Związek II.19 (R1=C₃H₇, R2=C₅H₁₁) otrzymano sposobem pokazanym na schemacie 15:



Schemat 15. Sposób otrzymywania związku II.19.

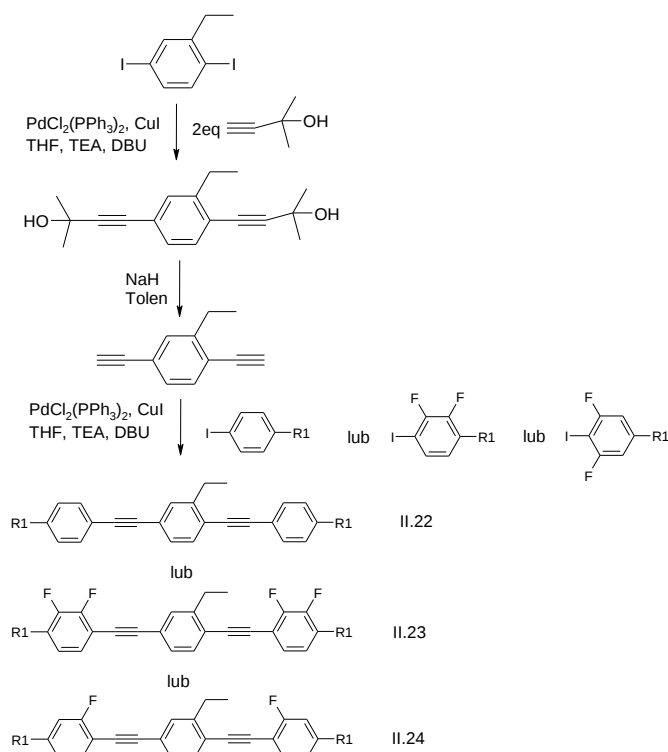
Związek II.21 otrzymano sposobem pokazanym na schemacie 16.



Schemat 16. Sposób otrzymywania związków II.20.

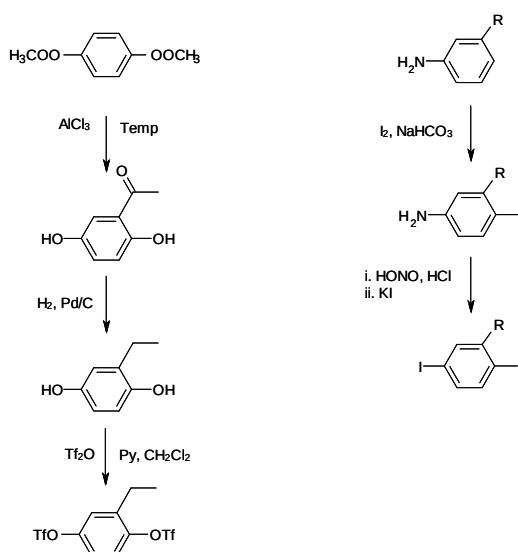
Związek II.21 został otrzymany analogicznie z tą różnicą, że do sprzęgania z alkiłofenyloacetylenem zamiast 2-jodo-6-fluorotrifluorometoksybenzenu użyto 2-jodo-5-bromotrifluorometoksybenzenu i powstały produkt sprzęgania z pentylofenyloacetylenem.

Związki II.22 - II.24 zostały otrzymane w sposobami pokazanymi na schemacie 17. Dwa pierwsze związki dla tych samych łańcuchów terminalnych $R_1=R_2=C_4H_9$ i związek trzeci dla $R_1=R_2=C_3H_7$.



Schemat 17. Synteza związków II.22 i II.23, $R_1=C_4H_9$ oraz II.24 $R_1=C_3H_7$.

Symetryczne bistolany II.22 - II.24 z etylowym łańcuchem bocznym próbowano syntezować początkowo z hydrochinonu, który kolejno przekształcano w dioctan i następnie, poddawano przegrupowaniu oraz katalitycznemu uwodornieniu otrzymując etylohydrochinon. Następnie przekształcano go na pseudodihalogenek – ditriflan, schemat 18. Ditriflan sprzęgano z MYBENolem na pochodną diacetylenową. Niestety w reakcji sprzęgania obserwowano znaczną różnicę w reaktywności grup $\text{Tf}=\text{CF}_3\text{SO}_3$ w zależności od ich położenia względem łańcucha etylowego. Dlatego nie udało się otrzymać pochodnej diacetylenowej. Otrzymano jedynie monoacetylen w położeniu 3. Potrzebny związek udało się otrzymać z 2-etylo-1,4-dijodobenzenu. Związek ten wytworzono sposobem przedstawionym na schemacie 18 – strona prawa. Związkiem wyjściowym była m-etyloanilina ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$).



Schemat 18. Synteza półproduktów do otrzymywania 3-etylo-1,4-dietynylobenzenu.

Według metod pokazanych na schematach 2 -18 można otrzymać związki o dowolnych długościach podstawników terminalnych R_1 i R_2 .

Temperatury przejść fazowych i entalpie topnienia otrzymanych związków II.1-II.24 są zestawione w tabeli 2.

Tabela 2. Temperatury przejść fazowych w $^{\circ}\text{C}$ i entalpia topnienia kJ/mol^{-1} .

Lp.	ΔH°_m	R_1	R_2	Temperatury i entalpie przejść fazowych
II.1a	3,13	C_3H_7	C_2H_5	Kr 241 SmB 247 N 256 Izo
II.1b	7,6	C_3H_7	COOCH_3	Kr 92,5 SmE 232,1 SmA 245,1 N 261,6 Izo
II.1c	3,8	C_3H_7	COOC_2H_5	Kr 85,5 SmE 225,3 SmA 240,8 N 249,1 Izo
II.2a		C_3H_7	C_2H_5	Kr 113 SmC 186 SmA 216 Izo

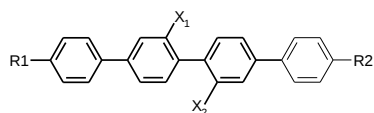
II2b	3,96	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	Kr 53,1 SmX 147,7 SmC 169,6 SmA 211,5 Izo
II.2c	8,8	C ₃ H ₇	COOCH ₃	Kr 141,6 SmE 172,5 SmA 212,8 Izo
II.2d	10,9	C ₃ H ₇	COOC ₂ H ₅	Kr 125,5 SmE 165,5 SmB 168 SmA 209,4 N 211,7 Izo
II.2e	11,7	C ₃ H ₇	COOC ₃ H ₇	Kr 119,8 SmE 157,0 SmB 161,9 SmA 200,6 Izo
II.2f		C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	Kr 90,6 SmX 113 SmC 170,5 SmA 208,3
II.2g	12,9	C ₅ H ₁₁	COOCH ₃	Kr 86,2 SmE 154,7 SmB 166,1 SmA 207,2 Izo
II.2h	9,3	C ₅ H ₁₁	COOC ₂ H ₅	Kr 91,9 SmE 144,9 SmB 163,7 SmA 203,8 Izo
II.2i	10,2	C ₅ H ₁₁	COOC ₃ H ₇	Kr 95,9 SmE 140,3 SmB 161,7 SmA 197,3 Izo
II.3a	25,92	C ₃ H ₇	CH ₃	Kr 85 N 185 Izo
II.3b		C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	Kr 92 N 180 Izo
II.3c		C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	K 83 SmA 111 N 186.5 Izo
II.3d	13,06	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	K 69 SmA 106 N 176 Izo
II.3e	21,6	C ₅ H ₁₁	COOCH ₃	K 88,3 SmA 123 N 194,8
II.3f	20,3	C ₅ H ₁₁	COOOC ₂ H ₅	K 76,2 SmA 126,6 N 182
II.3g	14,9	C ₅ H ₁₁	COOC ₃ H ₇	K 76 SmA 128 N 171
II.4a		C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	K 130 N 213 Izo
II.4b	19,3	C ₃ H ₇	COOCH ₃	K 85 N 207 Izo
II.4c	23,1	C ₃ H ₇	COOC ₂ H ₅	K 88 N 193 Izo
II.4d	23,9	C ₃ H ₇	COOC ₃ H ₇	K 78 N 173 Izo
II.4e		C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	K 123,0 N 197 Izo
II.4f	19,5	C ₅ H ₁₁	COOCH ₃	K 84 N 195,8 Izo
II.4g	26,8	C ₅ H ₁₁	COOC ₂ H ₅	K 72 N 180 Izo
II.4h	26,5	C ₅ H ₁₁	COOC ₃ H ₇	K 67 N 169 Izo
II.4i	15,7	C ₅ H ₁₁	COOC ₄ H ₉	K 58 SmG 65,8 SmC 77 N 162 Izo
II.5a	22,97	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	K 120.9 SmC 139.1 N 195.8 Izo
II.5b		C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	K 103.3 SmC 132.2 N 185.2 Izo
II.5c	14,8	C ₅ H ₁₁	COOC ₂ H ₅	K 100,6 SmA 152,8 N 174,0 Izo

II.6a		C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	K 161,1 SmG 185,0 SmA 204,0 N 214,5 Izo
II.6b		C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	K 166,2 (SmG 165,7) SmA 195,3 N 201,5 Izo
II.6c		C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	K 93,8 SmA 121,8 N 143,8 Izo
II.7a		C ₃ H ₇	CH ₃	K 98 N 190.6 Izo
II.7b		C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₁	K 69 SmC 87 N 130 Izo
II.7c		C ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₅	K 67 SmC 90 N 121.5 Izo
II.7d		C ₃ H ₇	C ₄ F ₉ C ₆ H ₁₂	K 65.4 SmA 191.8 Izo
II.7e	32,3	C ₃ H ₇	COOCH ₃	K 139 N 200,8 Izo
II.7f	31,3	C ₃ H ₇	COOC ₂ H ₅	K 120 N 188,5 Izo
II.7g	25,5	C ₃ H ₇	COOC ₃ H ₇	K 81,5 N 173,1 Izo
II.7h	35,0	C ₅ H ₁₁	COOC ₄ H ₉	K 54,9 N 152 Izo
II.7i	30,07	C ₅ H ₁₁	COOC ₄ H ₈ C ₄ F ₉	K 81,2 SmA 172,6 Izo
II.7j		C ₃ H ₇	OC ₆ H ₁₂ C ₄ F ₉	K 65,4 SmA 11,8 Izo
II.7k		C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₁	K 67 SmC 90 N 121,1 Izo
II.8a		C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	K 122 SmA 148 N 196,5 Izo
II.8b	27,8	C ₅ H ₁₁	COOC ₂ H ₅	K 79 SmC 112 N 182 Izo
II.9a	28,2	C ₃ H ₇	COOCH ₃	K 120 N 168 Izo
II.9b	27,4	C ₃ H ₇	COOC ₂ H ₅	K 115,8 N 152 Izo
II.9c	26,4	C ₃ H ₇	COOC ₃ H ₇	K 83 N 136,5 Izo
II.10a		C ₃ H ₇	CH ₃	K 48 N 138 Izo
II.10b	21,8	C ₅ H ₁₁	COOCH ₃	K 65,1 N 150 Izo
II.10c	24,3	C ₅ H ₁₁	COOC ₂ H ₅	K 62.5 N 137 Izo
II.11a		C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	K 99 N 103 Izo
II.11b	23,0	C ₃ H ₇	COOC ₂ H ₅	K 77,4 N 155,7 Izo
II.12a	28,31	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	K 102 N 142 Izo
II.12b		C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	K 67,6 N 131,3 Izo
II.13a		C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	K 102.9 N 142 Izo
II.13b	24,8	C ₃ H ₇	COOCH ₃	K 106 N 162 Izo

II.13c	35,5	C ₃ H ₇	COOC ₂ H ₅	K 102,5 N 147 Izo
II.13d	24,3	C ₃ H ₇	COOC ₃ H ₇	K 90 N 129 Izo
II.14a	36,6	C ₃ H ₇	COOCH ₃	K 112 N 176 Izo
II.14b	25,0	C ₃ H ₇	COOC ₂ H ₅	K 81 N 159 Izo
II.14c	22,5	C ₃ H ₇	COOC ₃ H ₇	K 60 N 143 Izo
II.15a		C ₅ H ₁₁	CH ₃	K 29 Izo
II.15b		C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	ciecz
II.16a		C ₃ H ₇	CH ₃	
II.16b		C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₇	K SmA 72 N 147 Izo
II.17a		C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	K 82,7 Izo
II.18a		C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	K 58,4 Izo
II.19a		C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	K (52,7) Izo
II.20a	24,5	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	K 66,0 N 125 Izo
II.20b		C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	K 66,3 N 124,8 Izo
II.21a	25,0	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	K 56,8 N 128,4 Izo
II.21b	23,8	C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	K 56,6 N 108,4 Izo
II.22a		C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	K 29,5 N 121 Izo
II.23a		C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	K 85 N 100 Izo
II.24a		C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	K 69 N 130 Izo

Związki II.4, II.3, II.7, II.8, II.10, II.13 i II.14 jako związki nowe i posiadające szczególnie korzystne właściwości zostały zastrzeżone w zgłoszeniu patentowym P-395708 z dnia 12.07.2011 r., aktualnie uzyskano patent PL [6b] i USA [7b].

1.1.3. Halogeno quaterfenyle o różnym sposobie rozmieszczenia atomów fluoru lub chloru i różnej długości terminalnych podstawników alkilowych, wzory III.1-III.4.

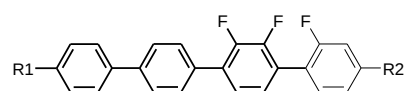


R1=C₃H₇; R2=C₅H₁₁, X1=CH₃, X2=F

R1=C₃H₇; R2=C₅H₁₁, X1=Cl, X2=F

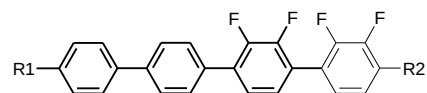
R1=C₅H₁₁; R2=C₅H₁₁, X1=CH₃, X2=F

III.1



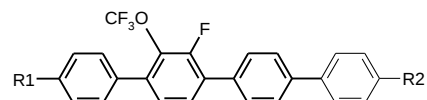
III.2

$R_1 = C_4H_9, C_5H_{11}; R_2 = C_3H_7, C_7H_{15}$



III.3

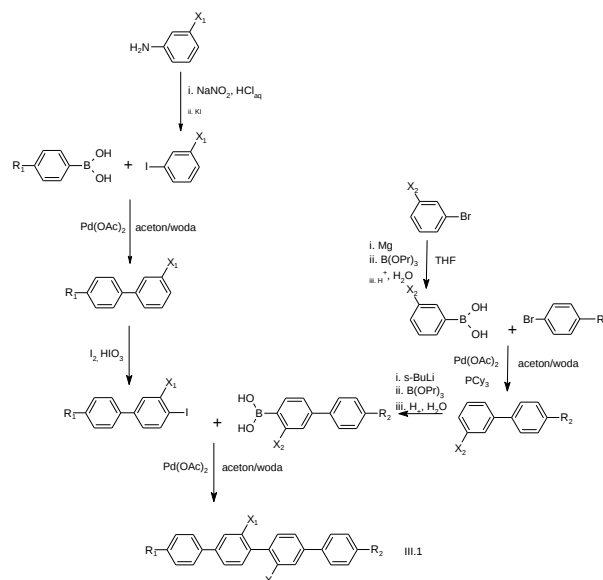
$R_1 = C_4H_9, C_5H_{11}; R_2 = C_5H_{11}$



III.4

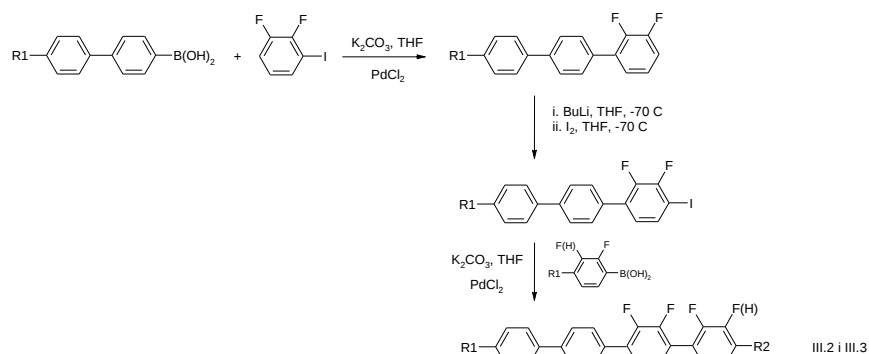
$R_1 = C_3H_7, R_2 = C_5H_{11}$

Związki III.1 otrzymano sposobem pokazanym na schemacie 19.



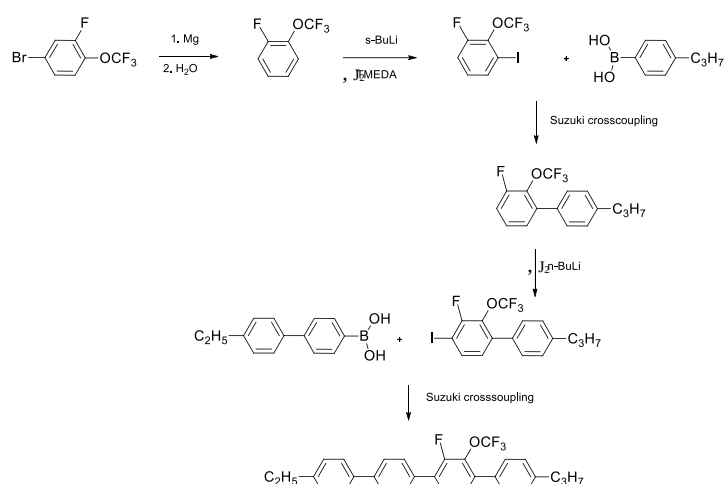
Schemat 19. Sposób otrzymywania związków III.1 ($X_1 = CH_3$ lub Cl , $X_2 = F$).

Związki III.2 i III.3 otrzymano sposobami pokazanymi na schemacie 20.



Schemat 20. Sposób otrzymywania związków III.2 i III.3.

Związek III.4 otrzymano sposobem pokazanym na schemacie 21.



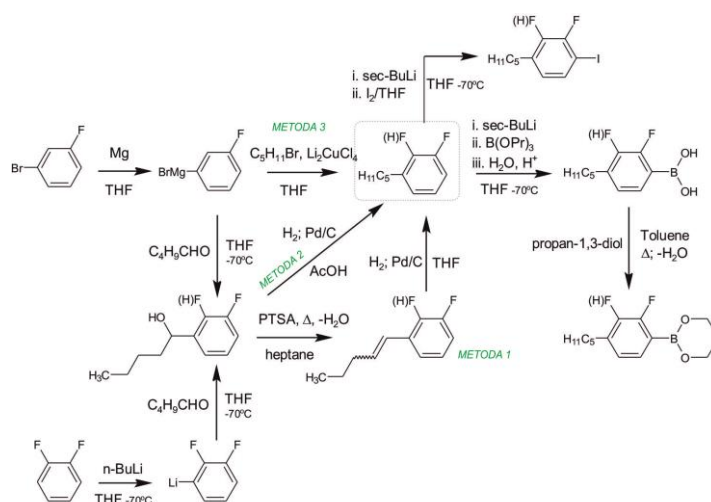
Schemat 21. Synteza quaterfenylu III.4.

Temperatury przejść fazowych i entalpie topnienia związków III.1-III.4 zestawiono w tabeli 3. Niektóre z nich zostały już otrzymane w pracy [2a].

Tabela 3. Temperatury przejść fazowych w [°C] i entalpia topnienia kJ/mol⁻¹.

Lp.	ΔH°_m	R1	R2	X ₁	X ₂	Temperatury i entalpie przejść fazowych
III.1a	22,58	C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	CH ₃	F	K 95 N 195,7 Izo
III.1b	18,88	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	CH ₃	F	K 88 N 181 Izo
III.1c	16,28	C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	Cl	F	K N 194,5 Izo
III.2a	30,34	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	-	-	K 121 N 270 Izo
III.2b	33,93	C ₄ H ₉	C ₇ H ₁₅	-	-	K 92 N 231 Izo
III.2c	22,05	C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	-	-	K 82 S 94 N 270 Izo
III.2d	32,18	C ₅ H ₁₁	C ₇ H ₁₅	-	-	K 89 S 106,5 N 230 Izo
III.3a	31,97	C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁	-	-	K 109 S 180 256 Izo
III.3b	27,04	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	-	-	K 100 S 166 N 252 Izo
III.4a	33,0	C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁			K 130 N 168,7 Izo

Kluczowym substratem do otrzymywania związków II.6, II.8, II.13, III.2 i III.3 są 3-alkilofluorobenzenu i 2,3-difluoroalkilobenzenu. Metodę ich otrzymywania przebadano na przykładzie 1-pentylo-2,3,-difluorobenzenu. Opracowaną metodę przedstawiono na schemacie 22.

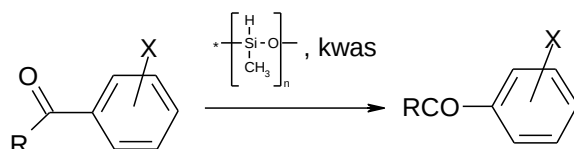


Schemat 22. Synteza alkilofluorobenzenów z fluorowęglowodorów i ich wykorzystanie do syntezy kwasów boronowych oraz jodopochodnych.

Analogicznie alkilobromobenzeny najczęściej otrzymuje się w reakcji redukcji ketonów aromatycznych w warunkach reakcji Kiznera (reakcja hydrogenazy prowadzona w środowisku silnej zasady i w podwyższonej temperaturze).

Uzyskuje się doskonałe wydajności, w przypadku niepodstawionych ketonów alifatyczno-aromatycznych. W przypadku obecności atomów halogenu biegnie uboczna reakcja prowadząca do równoczesnej wymiany podstawnika F lub Br na grupę OH. Dlatego zaszła konieczność opracowania metody pozbawionej tych wad.

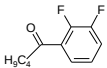
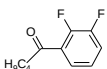
Opracowano metodykę redukcji ketonów alifatyczno-aromatycznych, zarówno tych nietrwałych w warunkach katalitycznej redukcji w środowisku kwaśnym jak i środowisku zasadowym, na węglowodory w obecności poliwdorosiloksanów w środowisku kwasu protonowego lub kwasu Lewisa, schemat 23.



Schemat 23. Redukcja ketonów alifatyczno-aromatycznych poliwdorosiloksanami

Tabela 4. Substraty i produkty redukcji ketonów poliwdorosiloksanami.

Substrat	Produkt	Kwas	Wyd. (%)	Uwagi
		AlCl ₃	97(GC)	---
		CF ₃ COOH	90	6% ketonu

		AlCl_3	71%(GC)	6% ketonu 23% fenyloalkenu
		CF_3COOH	88%(GC)	12% ketonu

Węglowodory wymienione w tabeli 4 uzyskano z wydajności 71-97 %. Tylko w jednym przypadku biegła równoległa uboczna reakcja eliminacji prowadząca do powstania związku nienasyconego w ilości ok. 25 %, który można również przekształcić w produkt końcowy przez dodatkową reakcję redukcji wodorem na palladzie.

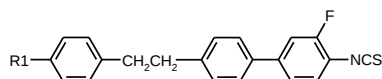
Metoda 1 pokazana na schemacie 22 była znana w literaturze, jednak wydajność etapu eliminacji była stosunkowo niska - nie przekraczała 60%, dodatkowo ostatni etap uwodornienia pochodnej alkenylowej, zwłaszcza dla krótkich łańcuchów (propenylowy), musiał być prowadzony pod podwyższonym ciśnieniem kilkunastu barów. Opracowano dwie alternatywne metody oznaczone na schemacie jako 2 i 3. Pierwsza z nich (metoda 2) jest bezpośrednią redukcją pochodnej alkoholu benzyłowego pod wysokim ciśnieniem wodorem (120-140 barów) w podwyższonej temperaturze w kwasie octowym na katalizatorze palladowym. Metoda 3 natomiast jest reakcją sprzęgania aryłowego odczynnika Grignarda z bromkiem alifatycznym z wykorzystaniem katalizatora miedziowego. W obu przypadkach wydajność reakcji przekraczała 90%, przy jednoczesnym zmniejszeniu liczby koniecznych etapów.

Doświadczenie zdobyte przy syntezie związków I, II i III prowadzi do następujących wniosków: kwasy alkilofenyloboranowe i alkilobifenyloboranowe są bardziej trwałe od kwasów alkilofluorofenyloboranowych i alkilofluorobifenyloboranowych. Te ostatnie ulegają łatwo reakcjom autosprzęgania lub deboronowania. Dlatego drogę syntezy należy tak projektować, aby do sprzęgania wybierać kwasy alkilofenyloboronowe lub alkilobifenyloboronowe jako jeden reagent a jako drugi reagent jodo fluoropochodne. Gdy jest to niemożliwe reakcję prowadzić z kwasami alkilofluorofenyloboronowymi a nie alkilofluorobifenyloboronowymi, ponieważ w tym drugim przypadku jako produkty uboczne utworzą się pochodne quaterfenylu, które trudno usunąć w procesie oczyszczania.

1.2. Związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej

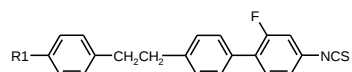
1.2.1. Związki z terminalną grupą NCS (lub F, CN, OCF_3)

a) alkilofenyloetylofluoroizotiocyanianobifenyle (wzory IV.1-IV.2) i alkilofenyloetylobenzoesany 4-izotiocyanianofenyłu (wzory IV.3-IV.5)



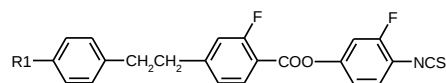
IV.1

$\text{R1} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$



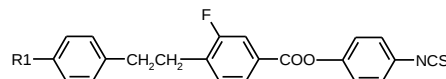
IV.2

R1=C₃H₇, C₄H₉



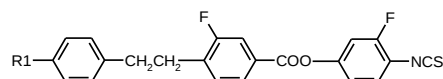
IV.3

R1=C₃H₇, C₄H₉



IV.4

R1=C₃H₇, C₄H₉

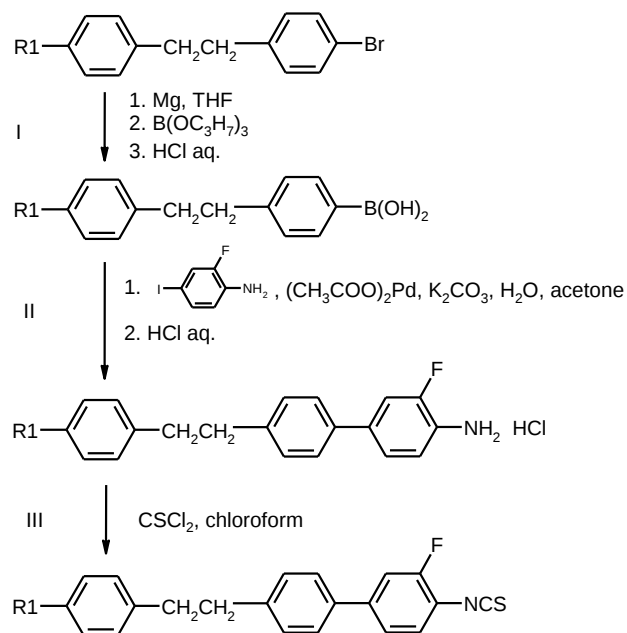


IV.5

R1=C₃H₇, C₄H₉

Związki te zostały opisane w [1a].

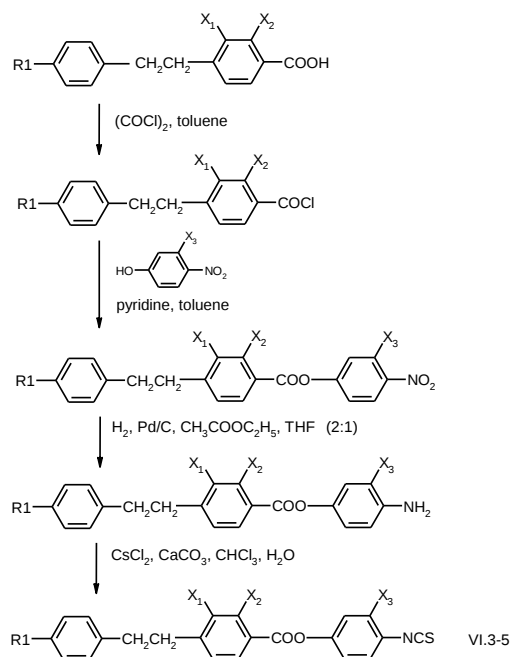
Sposób otrzymywania związków IV.1 jest pokazany na schemacie 24.



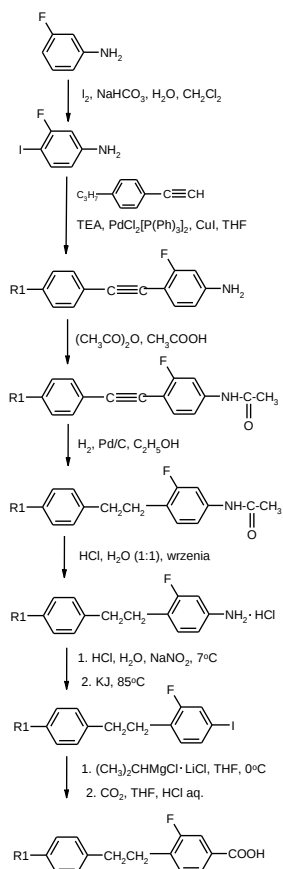
Schemat 24. Sposób syntezy związków IV.1.

Związki IV.2 zostały otrzymane w analogiczny sposób jak pokazano dla związków IV.1 na schemacie 24 zamieniając w etapie II 2-fluoro-4-jodoanilinę na 3-fluoro-4-jodoanilinę.

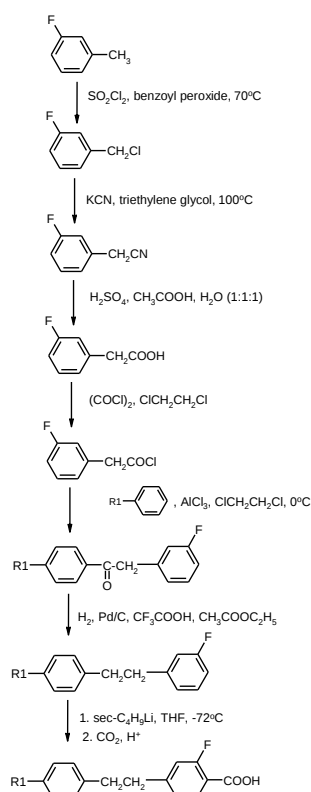
Związki IV.3-IV.5 zostały otrzymane w sposób pokazany na schemacie 25, a potrzebne do ich wytworzenia kwasy alkilofeniloetylobenzoesowe zostały otrzymane jak na schematach 26 i 27.



Schemat 25. Sposób otrzymania związków IV.3, 4, 5, gdzie $X_1=H$, $X_2=F$, $X_3=F$ (związek IV.3); $X_1=F$, $X_2=H$, $X_3=H$ (związek IV.4); $X_1=F$, $X_2=H$, $X_3=F$ (związek IV.5).



Schemat 26. Sposób otrzymywania kwasów 4-(4-alkilofeniloetylo-2)-3-fluorobenzoesowych.



Schemat 27. Sposób otrzymywania kwasów 4-(4-alkilofenyletylo-2)-2-fluorobenzeosowych.

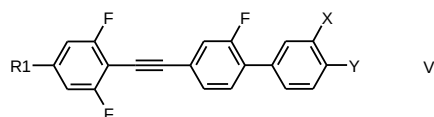
Właściwości mezogeniczne związków IV są zestawione w tabeli 5.

Tabela 5. Temperatury przejść fazowych w [°C] i entalpia topnienia kJ/mol⁻¹.

Lp.	ΔH_m^0	R1	Temperatury i entalpie przejść fazowych
IV.1a	24,4	C ₃ H ₇	K 72 N 124 Izo
IV.1b		C ₄ H ₉	K 56,5 N 114,9 Izo
IV.2a	22,35	C ₃ H ₇	K 79 N 102,2 Izo
IV.2b	35,7	C ₄ H ₉	K 86,5 N 116,7 Izo
IV.3a		C ₃ H ₇	K 115 N 112,5 Izo
IV.3b		C ₄ H ₉	K 52,9 K2 73,6 N 104,7 Izo
IV.4a	39,5	C ₃ H ₇	K 115 N 122,1 Izo
IV.4b		C ₄ H ₉	K 95,4 N 112,5 Izo
IV.5a	31,5	C ₃ H ₇	K 63,5 N 113 Izo
IV.5b		C ₄ H ₉	K 56,9 N 101,3 Izo

b) alkilofenyloetynylobifenyle (wzór V)

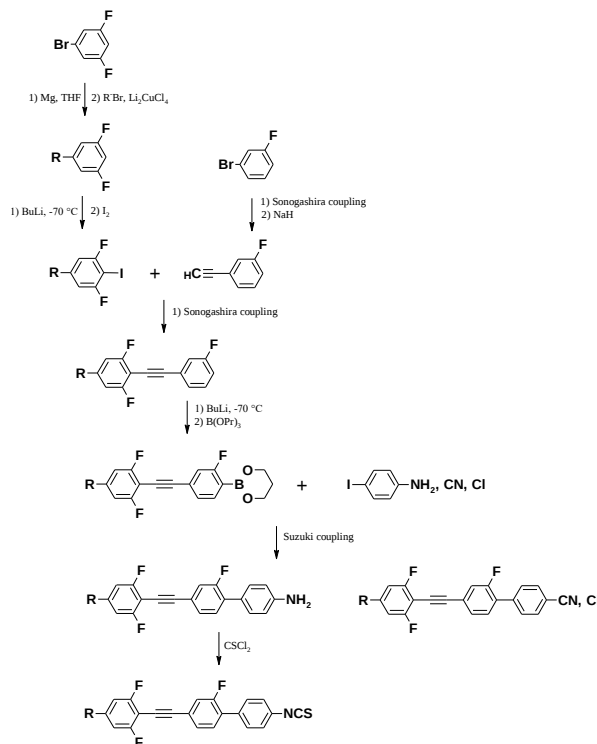
Są to związki o dużej dodatniej anizotropii dielektrycznej i optycznej (wzór V)



w którym R1 oznacza alkil (C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11}), Y – CN lub Cl lub NCS a X=H lub F.

Są one izomerami konstytucyjnymi badanych wcześniej fenylotolanów [3d].

Metoda otrzymywania związków V jest pokazana na schemacie 28 a przejścia fazowe są zestawione w tabeli 6.



Schemat 28. Schemat syntezy związków o wzorze V.

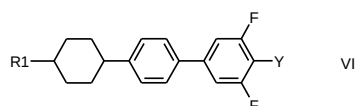
Związek V, X=F został otrzymany analogicznie z tą różnicą, że do sprzęgania kwasem boranowym wykorzystano 4-jodo-2-fluoroanilinę.

Tabela 6. Temperatury przejść fazowych w $^{\circ}C$ i entalpia topnienia kJ/mol^{-1} związków V.

	R1	X	Y	ΔH_m^0	Temperatury przejść fazowych
Va	C_3H_7	H	CN		Kr ₁ 89.2 Kr ₂ 110.7 N 230 Izo
Vb	C_4H_9	H	CN		Kr 110.5 N 216.7
Vc	C_4H_9	F	CN	9,43	Kr ₁ 60.9 Kr ₂ 92.0 N 185.7 Izo
Vd	C_4H_9	H	Cl	26,2	Kr 72.1 N 152.3 Izo

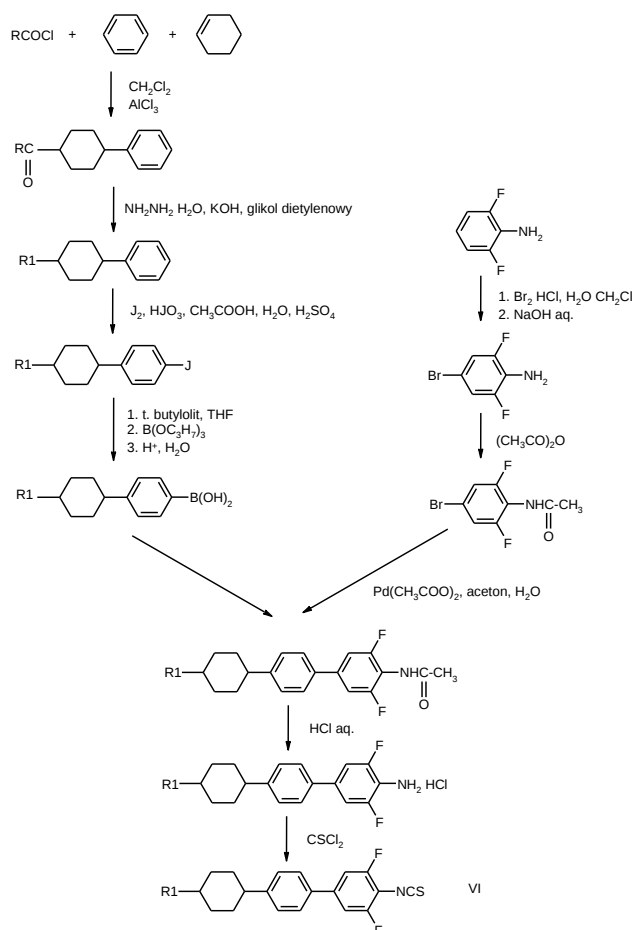
Ve	C ₅ H ₁₁	H	CN	26,9	Kr 101.2 N 212.8 Izo
Vf	C ₃ H ₇		NCS	27,0	Kr 107.6 N 235.5 Izo
Vg	C ₄ H ₉		NCS	26,8	Kr 99.5 N 224.3 Izo
Vh	C ₅ H ₁₁		NCS	25,5	Kr 74.5 N 223.3 Izo

c) alkilocykloheksylowe pochodne fluorobifenylu (wzór VI)

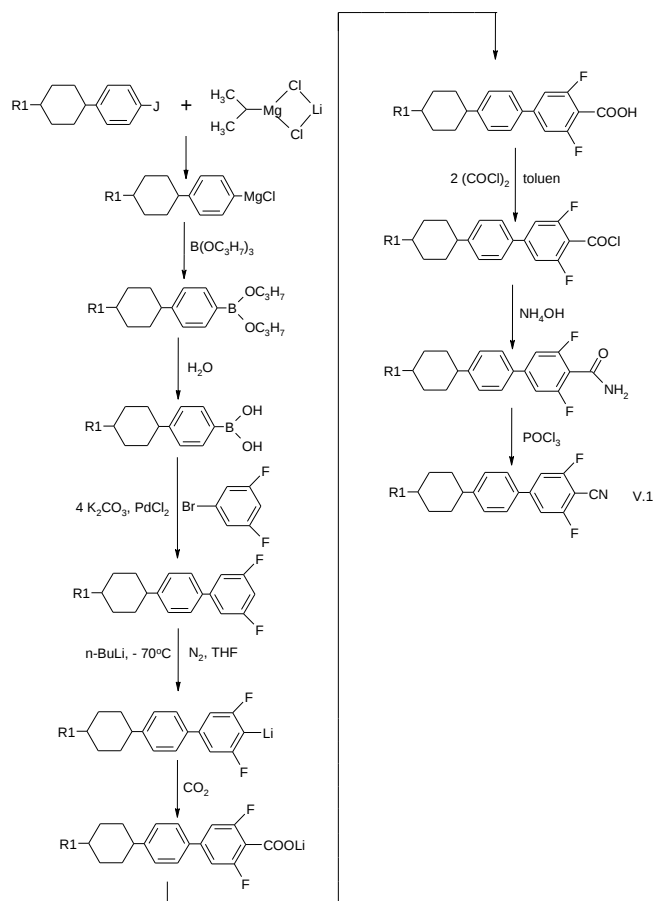


R1=C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, Y=CN, NCS

Sposób otrzymania związków VI z grupą terminalną NCS jest pokazany na schemacie 29 a na schemacie 30 związków VI z grupą terminalną CN.



Schemat 29. Sposób otrzymywania związków VI, Y=NCS.



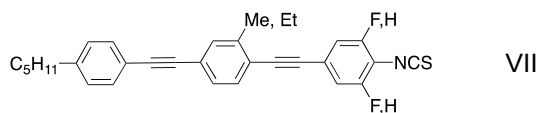
Schemat 30. Sposób otrzymywania związku VI, Y=CN.

Przejścia fazowe związków VI są zestawione w tabeli 7.

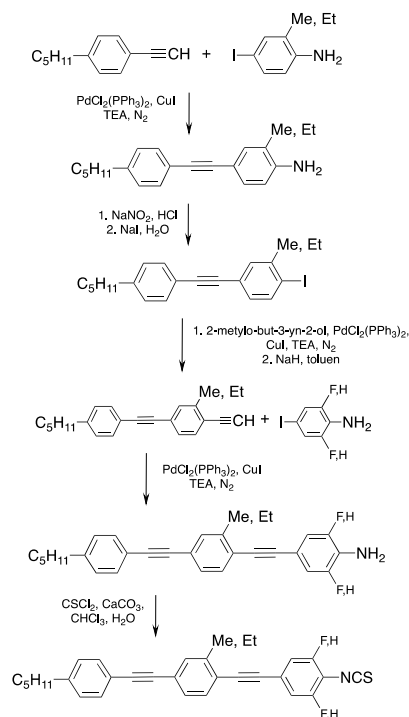
Tabela 7. Temperatury przejść fazowych [°C] i entalpie [kJ·mol⁻¹] związków VI.

Związek	R1	Y	ΔH^0_m	K		N		Izo
VI.a	C ₅ H ₁₁	CN	22,87	*	89,4	*	125,9	*
VI.b	C ₃ H ₇	NCS	24.9	*	53.4	*	199.2	*
VI.c	C ₄ H ₉	NCS	21.4	*	48.9	*	135.2	*
VI.d	C ₅ H ₁₁	NCS	23.9	*	50.5	*	196.3	*

d) alkilofenyloetynylotolany (wzór VII)

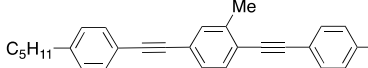
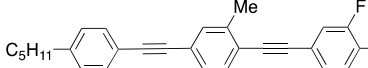
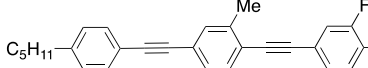
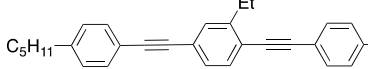


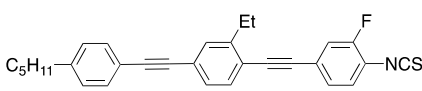
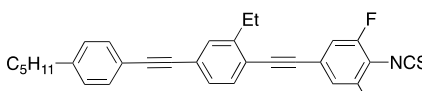
Związki VII zostały otrzymane sposobem pokazanym na schemacie 31.



Schemat 31. Sposób otrzymywania związków VII.

Tabela 8. Temperatury przejść fazowych [°C] i entalpie [kJ·mol⁻¹] związków VII.

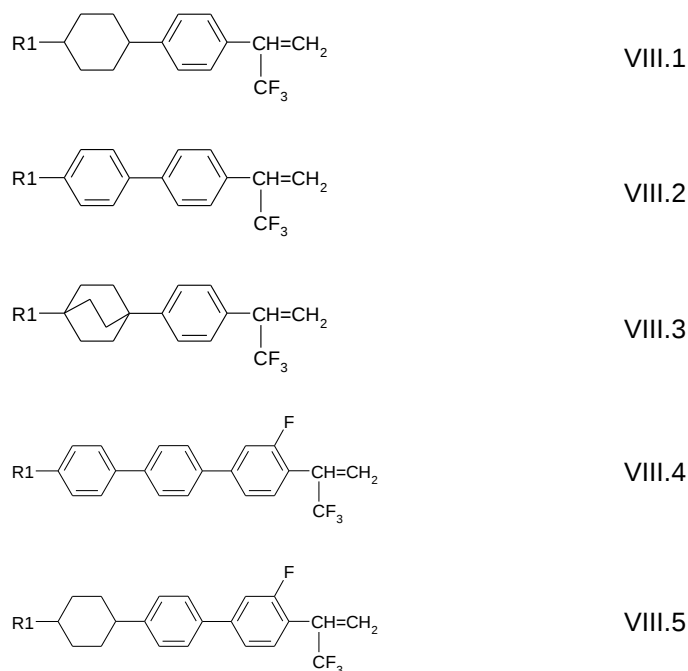
	wzór związku	ΔH^0_m	Przejścia fazowe
V		24,19	K 101.1 N 234.1 Izo
V		27,13	K 107.7 N 220.4 Izo
V		23,68	K 99.5 N 195.4 Izo
V		24,60	K 76.6 N 157.3 Izo

V		29,30	K 73.0 N 144.8 Izo
V		38,90	K 115.9 N 126.1 Izo

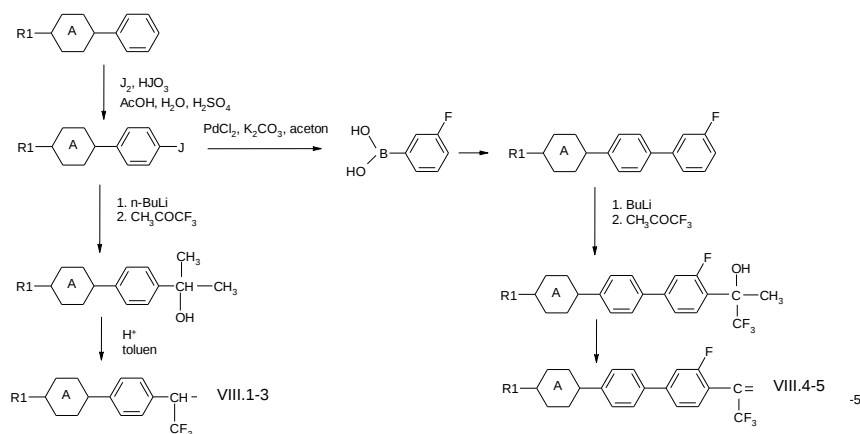
1.2.2. Związki z terminalną grupą trifluorometylowinyłową (związki VIII)

Rozpoczęto systematyczne badania nad nową dotychczas nierozpoznaną grupą mezogenów z terminalną grupą trifluorometylowinyłową. Zsyntezowano trzy związki dwupierścieniowe VIII.1, VIII.2 i VIII.3 i dwa związki trójpierścieniowe różniące się budową sztywnego rdzenia VIII.4 i VIII.5.

Związki z wiązaniem podwójnym w łańcuchach terminalnych mają duże praktyczne znaczenie, ponieważ pozwalają uzyskiwać związki o dużej wartości stałej elastyczności k_{33} .



Opracowany sposób otrzymywania związków VIII jest pokazany na schemacie 32.



Schemat 32. Sposób syntezy związków VIII, pierścień A – oznacza pierścień benzenowy lub cykloheksanowy lub [2,2,2]bicyklooktanowy.

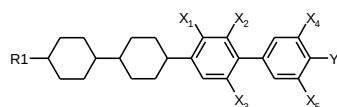
Synteza związków trójpierścieniowych VIII.4 i VIII.5 była podobna do syntezy związków VIII.1-VIII.3, z tym, że zawierała dodatkowy etap - wydłużenia rdzenia w reakcji jodopochodnej z kwasem m-fluoroboranowym, prawa strona schematu 32. Właściwości mezomorficzne związków VIII są przedstawione w tabeli 8.

Tabela 8. Temperatury przejść fazowych [°C] i entalpie [kJ·mol⁻¹] związków VIII.

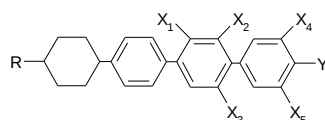
Związek	R	Temperatury i entalpie przejść fazowych
VIII.1	C ₅ H ₁₁	ciecz
VIII.2	C ₅ H ₁₁	K (31.1 SmX) 54.3 SmB 55.7 Izo
VIII.3	C ₅ H ₁₁	K ₁ 94.8 K 104.6 SmA Izo
VIII.4	C ₅ H ₁₁	K 42.0 Izo

1.3. Związki z funkcją zmiany znaku anizotropii dielektrycznej ($\Delta\epsilon > 0 \rightarrow \Delta\epsilon < 0$)

1.3.1. Alkilobicykloheksylowe pochodne bifenylu (wzór IX) i alkilocykloheksylowe pochodne terfenylu (wzór X)



IX

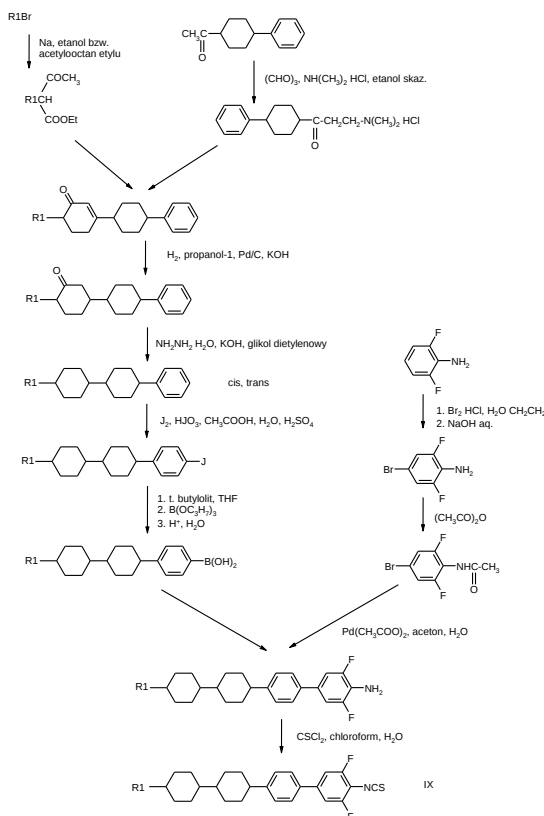


X

Otrzymano związki IX i X, w których R1=alkil (C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁); X₁-X₅ – atomy wodoru lub fluoru, Y=NCS. Zmierzono ich czasy relaksacji w mieszaninie estrów Demusa, jak opisano dalej w części doświadczalnej.

Dokładne cechy fizykochemiczne związków IX i X i wartości f_r czasów relaksacji są ujawnione w naszych zgłoszeniach patentowych [1b,3b] i publikacjach [16a,26a].

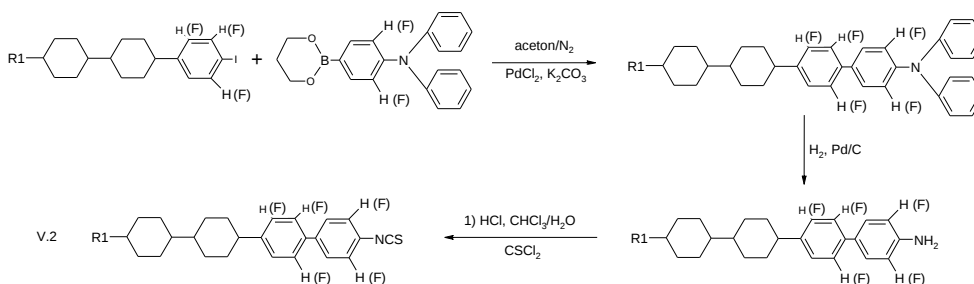
Metoda otrzymywania związków IX jest pokazana na schemacie 33.



Schemat 33. Sposób otrzymywania związków IX, X₁=X₂=X₃=H, X₄=X₅=F, Y=NCS.

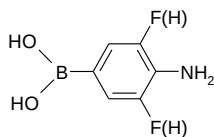
Związki IX z grupą terminalną Y=CN zostały otrzymane w sposób analogiczny do pokazanego na schemacie 33, z tym, że do sprzęgania z kwasem boronowym wykorzystano 4-bromo-2-fluorobenzonitryl.

Związki IX, w których X₁=X₂=F i X₃=H lub X₂=X₃=F i X₁=H były otrzymane w odmienny sposób, który jest pokazany na schemacie 34.



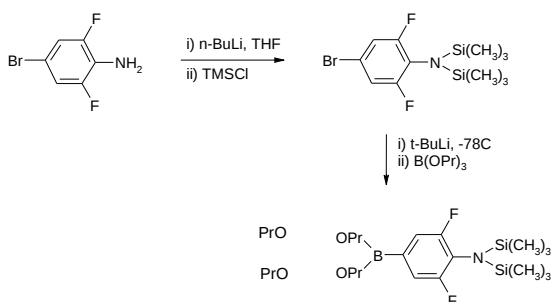
Schemat 34. Sposób otrzymywania związku IX, X₁=X₂=F i X₃=H lub X₂=X₃=F i X₁=H.

Kluczowym substratem dla otrzymania związków IX ($X_4=X_5=F$ lub $X_4=F$ i $X_5=H$) schemat 34 są kwasy lub estry fluoroaminoboronowe.



Przebadano różne metody otrzymywania kwasu 4-aminobenzenoboronowego, 4-amino-3-fluorobenzenoboronowego i 4-amino-3,5-difluorobenzenoboronowego i ich estrów celem wybrania metody najbardziej efektywnej.

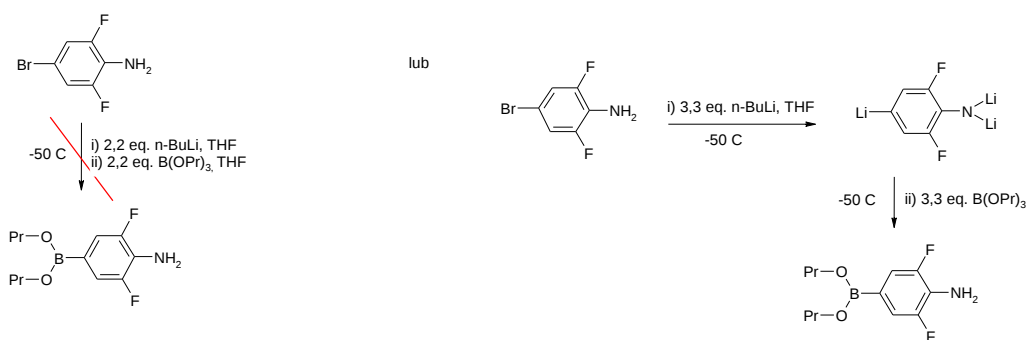
a) Metodę stosującą zabezpieczenie grupy aminowej grupami trimetylosililowymi, patrz schemat 35:



Schemat 35. Synteza estrów kwasu aminoboronowych, w których grupa aminowa została zabezpieczona grupą metylosilanową.

Metoda ta okazała się nieskuteczna, chociaż w przypadku kwasu aminobenzenoboronowego podstawionego jednym atomem fluoru wydajność według danych literaturowych powinna być dobra.

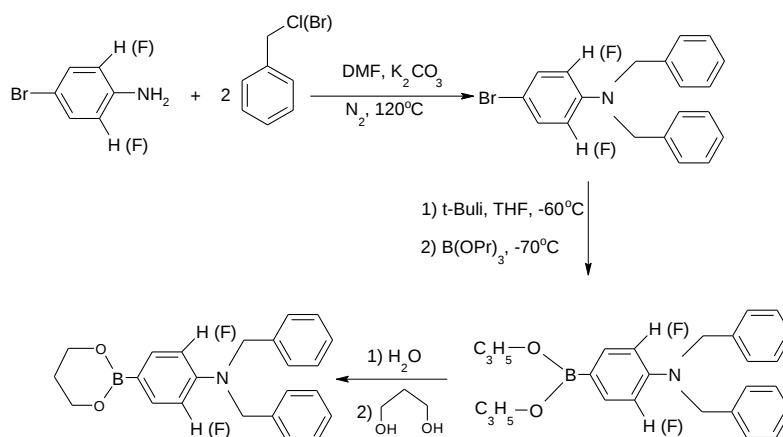
b) Metodę stosującą dezaktywację grupy aminowej przez utworzenie soli litowej



Schemat 36. Reakcja 4-bromo-2,6-difluoroaniliny z butylolitem dla różnych stosunków molowych.

Dopiero utworzenie soli trójlitowej pozwoliło na przekształcenie 4-bromo-2,6-difluoroaniliny w pochodną kwasu boronowego, schemat 36.

c) Metodę stosującą zabezpieczenie grupy aminowej grupami benzyłowymi:



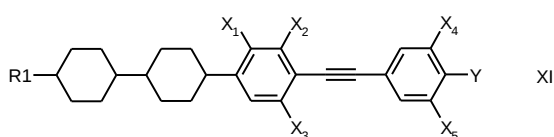
Schemat 37. Synteza estrów kwasów boranowych z grupą aminową zabezpieczoną grupami benzyłowymi.

Reakcja z chlorkiem benzylu zachodziła z dobrą wydajnością w temperaturze 120°C. W przypadku bromofluoroaniliny konieczne było podwyższenie temperatury reakcji do temperatury 135-140°C. W przypadku difluorobromoaniliny reakcja w tych warunkach zachodziła z wydajnością zaledwie 40 %.

Zastosowanie bromku benzylu zamiast chlorku benzylu pozwoliło uzyskać monofluoropodstawioną pochodną z wyd. 81 % a difluoropodstawioną pochodną benzyłową z wyd. 75 % w temperaturze reakcji 120°C.

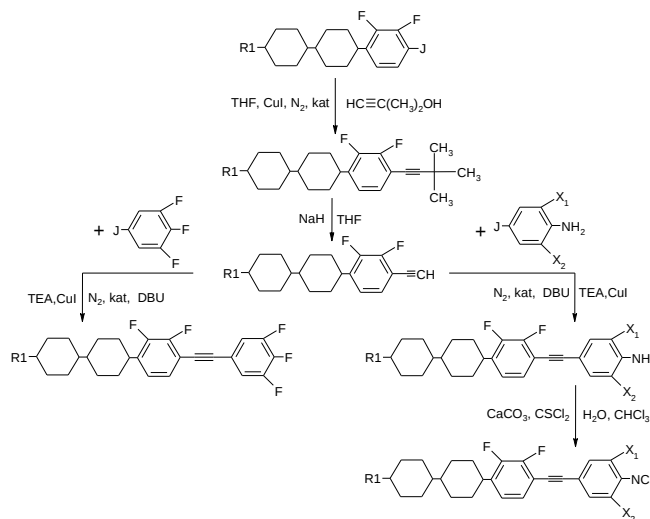
Związki X zostały otrzymane jak związki IX sposobem przedstawionym na schemacie 34 wychodząc z jodopochodnej alkilocykloheksylobifenyłu.

1.3.2. Alkilobicykloheksylowe pochodne fluorotolanów (wzór XI)



R1=alkil (C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11}), X_1 - X_5 =H lub F, Y =NCS, F, OCF_3

Sposób otrzymywania związków XI jest pokazany na schemacie 38.



Schemat 38. Sposób otrzymywania związków XI, $X_1=X_2=F$, $Y=NCS$ lub F

Przejścia fazowe związków IX, X i XI są zestawione w tabeli 9.

Tabela 9. Temperatury przejść fazowych [$^{\circ}C$] i entalpie topnienia [kJ/mol^{-1}] związków IX, X i XI.

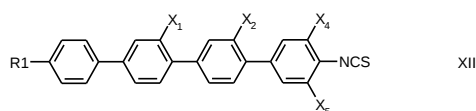
Związek	R1	Y	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	K ₁		K ₂		SmA		N		Izo
IX.a	C ₂ H ₅	NCS	-	-	F	F	-	*	85,3 19,3	-		-		*	>350 decomp.	*
IX.b	C ₃ H ₇	NCS	-	-	F	F	-	*	80,2 15,3	-		-		*	>350 decomp.	*
IX.c	C ₄ H ₉	NCS	-	-	F	F	-	*	57,9 34,1	-		-		*	>350 decomp.	*
IX.d	C ₅ H ₁₁	NCS	-	-	F	F	-	*	60,3 30,1	-		-		*	>350 decomp.	*
IX.e	C ₃ H ₇	H	-	-	F	F	-	*	107 16,5	-		-	119,2*	*	239 0,94	*
IX.f	C ₃ H ₇	F	-	-	F	F	-	*	103,1 11,8	-		-		*	260	*
IX.g	C ₃ H ₇	CN	-	-	F	F	-	*	159,6 27,3	-		-		*	>350 decomp.	*
IX.h	C ₃ H ₇	NCS	F	F	H	H	H	*	120,3 28,81	-		-		*	250>	*
IX.i	C ₃ H ₇	NCS	F	F	H	F	H	*	116,1 27,96	-		-		*	250>	*
IX.j	C ₃ H ₇	F	F	F	H	F	F	*	89,36 21,02	-		-		*	125,9 0,336	*
IX.k	C ₃ H ₇	NCS	H	F	F	H	H	*	139,7 26,72	-		-		*	250>	*
IX.l	C ₃ H ₇	NCS	H	F	F	F	H	*	122,3 28,64	-		-		*	250>	*
IX.m	C ₂ H ₅	F	H	H	H	F	H	*	90,98 18,31	-		*	115,40	*	250>	*
IX.n	C ₃ H ₇	F	H	H	H	F	H	*	89,51 18,01	-		-		*	250>	*
IX.o	C ₄ H ₉	F	H	H	H	F	H	*	80,09 18,84	-		*	110,37	*	250>	*
IX.p	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	F	H	*	75,05 31,56	-		*	97,13	*	250>	*
IX.r	C ₂ H ₅	OCF ₃	H	H	H	F	F	*	93,85 21,64	-		-		*	250>	*
IX.s	C ₃ H ₇	OCF ₃	H	H	H	F	F	*	114,61 22,83	-		-		*	250>	*
IX.t	C ₄ H ₉	OCF ₃	H	H	H	F	F	*	94,84 19,92	-		-		*	250>	*
IX.u	C ₅ H ₁₁	OCF ₃	H	H	H	F	F	*	68,03;80,56 00,13;13,96	*	80,56 13,92	-		*	250>	*
X.a	C ₅ H ₁₁	NCS	F	F	H	F	H	*	129 34,89					*	125,9	*
XI.a	C ₃ H ₇	NCS	F	F	H	H	H	*	120,6 17,90	-		-		*	250>	*
XI.b	C ₃ H ₇	NCS	F	F	H	F	H	*	83,4;125,4	*	125,4	-		*	250>	*

									12,46;20,80		20,80					
XI.c	C ₃ H ₇	NCS	F	F	H	F	F	*	116,3 28,09	-		-		*	250>	*
XI.d	C ₃ H ₇	NCS	F	F	H	C ₂ H ₅	H	*	85,2;93,6 15,88;23,54	*	93,6 23,54	-		*	302 decom.	*
XI.e	C ₅ H ₁₁	NCS	H	H	H	H	H	*	106,3 3,07	-		*	142,3 20,01	*	250>	*
XI.f	C ₅ H ₁₁	NCS	H	H	H	F	H	*	123,5 21,40	-		-		*	250>	*
XI.g	C ₄ H ₉	NCS	H	H	H	H	H	*	65,5 8,68	SmX ₁	118,9 0,35	SmX ₂	137,3 16,11	*	250>	*
XI.h	C ₄ H ₉	NCS	H	H	H	F	H	*	60,0 25,58	*	121,5 8,18	K ₃	124,2 9,71	*	250>	*
XI.i	C ₄ H ₉	NCS	H	H	H	Cl	H	*	144 25,10	-		-		*	250>	*
XI.j	C ₃ H ₇	F	F	F	H	F	F	*	113,0 19,92	-		-		*	250>	*

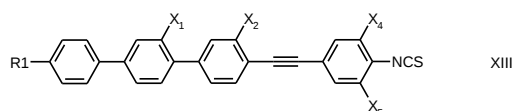
1.3.3. Pochodne quaterfenylu, bifenylołolanu i bitolanu (wzory XII-XIV)

Związki XII-XIV zostały zaprojektowane jako składniki mieszanin o bardzo dużej dwójłomności ($\Delta n > 0,5$).

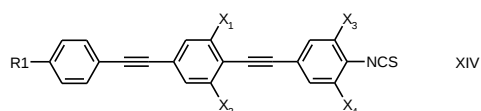
Dotychczas otrzymano związki z następującymi podstawnikami:



R1=alkil (C₃H₇, C₅H₁₁), X₁=CH₃ lub Cl, X₂=H lub Cl, X₄-X₅=F lub H



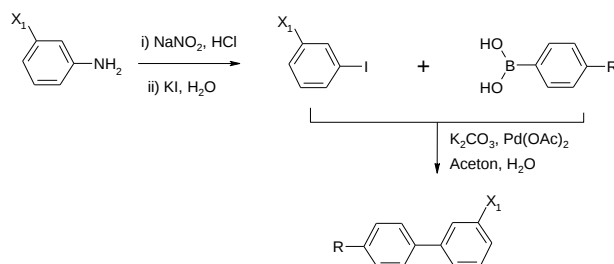
R1=alkil (C₃H₇, C₅H₁₁); X₁=Cl lub CH₃, X₂=H, X₄-X₅=F lub H



R1=alkil (C₃H₇, C₅H₁₁); X₁-X₄=H lub F

Związki XII i XIII zostały otrzymane w sposób pokazany na schematach 39 i kolejno na schematach 40-42.

Mają one wspólny początkowy etap syntezy, pokazany na schemacie 39.



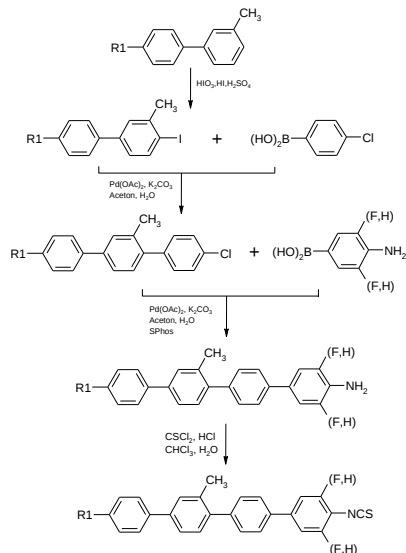
Schemat 39. Sposób otrzymywania 4'-alkilo-3-X₁-bifenyli, X₁=CH₃ lub Cl.

Dalsze etapy były zróżnicowane w zależności od charakteru podstawnika X_1 .

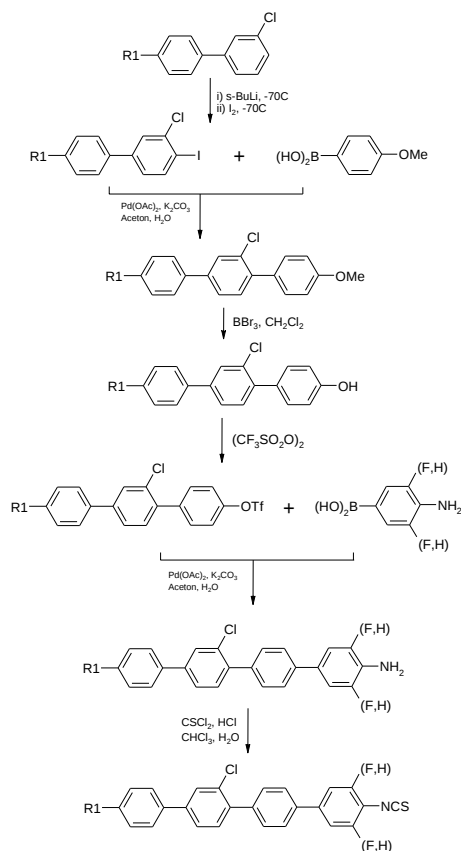
Gdy $X_1=CH_3$, $X_2=H$ (związki XII.1) były otrzymywane według sposobu pokazanego na schemacie 40.

Gdy $X_1=Cl$, $X_2=H$ (związki XII.2) były otrzymywane według sposobu pokazanego na schemacie 41.

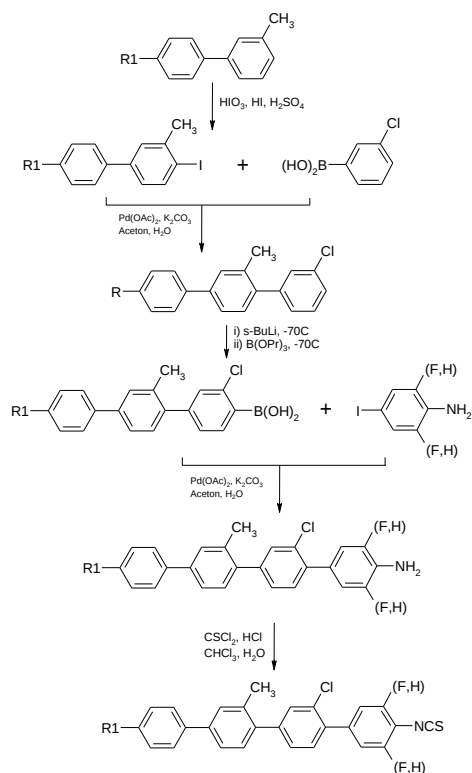
Gdy $X_1=CH_3$, $X_2=Cl$ (związki XII.3) zostały otrzymane według sposobu pokazanego na schemacie 42.



Schemat 40. Sposób otrzymywania związków XII, w których $X_1=CH_3$ a $X_2=H$ (XII.1).

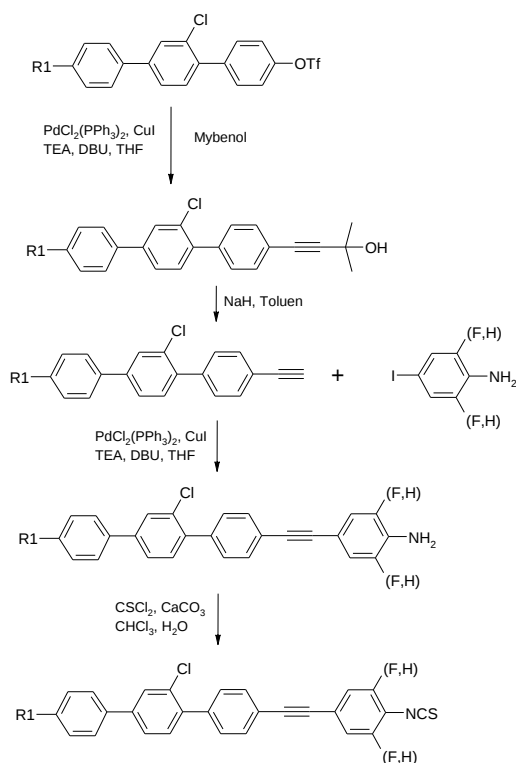


Schemat 41. Sposób otrzymywania związków XII, w których $X_1=Cl$ a $X_2=H$ (XII.2).



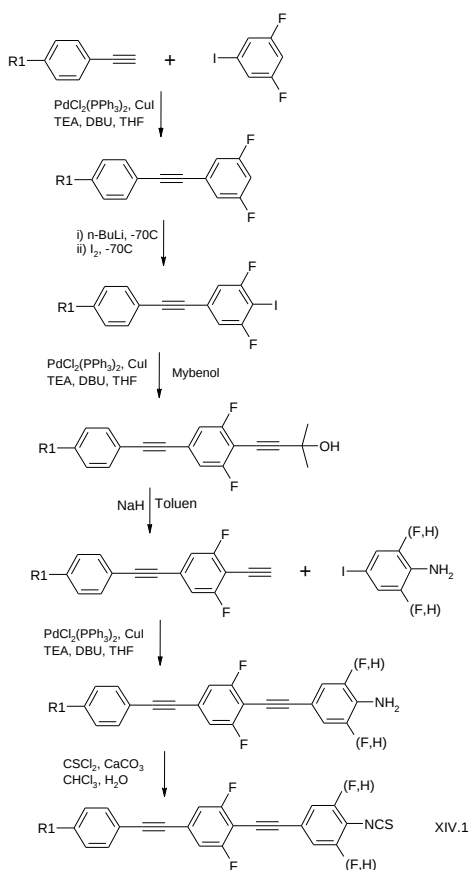
Schemat 42. Sposób otrzymywania związków XII, w których $X_1=CH_3$ a $X_2=Cl$ (XII.3).

Związki XIII ($X_1=Cl$) otrzymano sposobem pokazany na schemacie 43.

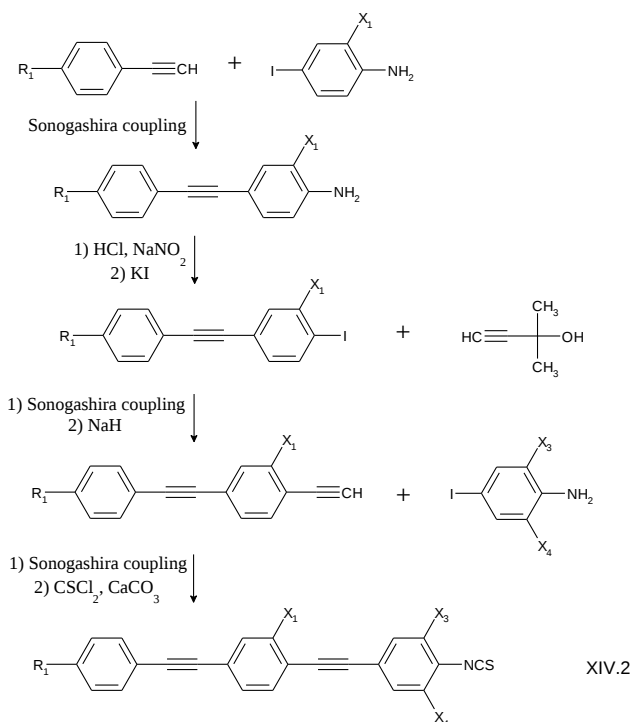


Schemat 43. Sposób otrzymywania związków XIII, w których $X_1=Cl$ a $X_2=H$.

Sposób otrzymania związków XIV, w których $X_1=X_2=F$ (XIV.1) jest przedstawiony na schemacie 44, a związków XIV, w których $X_1=CH_3$ lub C_2H_5 a $X_2=H$ (XIV.2) jest przedstawiony na schemacie 45.



Schemat 44. Sposób otrzymywania związków XIV.1, w których $R_1=C_3H_7$, $X_1=X_2=F$.



Schemat 45. Sposób otrzymywania związków XIV.2, w których $R_1=C_5H_{11}$, $X_1=CH_3$ lub C_2H_5 , $X_2=H$ a X_3 i $X_4=H$ lub F .

Właściwości mezomorficzne związków XII-XIV są przedstawione w tabeli 10.

Tabela 10. Temperatuty przejść fazowych [°C] i entalpie topnienia [kJ·mol⁻¹].

Związek	R	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	ΔH ⁰ _m	Temperatuty przejść fazowych
XII.3a	C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	H	H	28,1	K 106 N 162 Izo
XII.3b	C ₅ H ₁₁	CH ₃	Cl	H	H	2,6	K 148 N 206 Izo
XII.3c	C ₅ H ₁₁	CH ₃	Cl	F	F	26,4	K 95 N 117 Izo
XII.3d	C ₅ H ₁₁	CH ₃	Cl	F	H	24,9	K 86 N 142 Izo
XIII.1a	C ₃ H ₇	Cl	H	H	F	34,4	K 144,0 N 310 Izo
XIII.1b	C ₅ H ₁₁	Cl	H	H	F	32,8	K 114,7 N 300 Izo
XIII.1c	C ₃ H ₇	Cl	H	F	F	35,4	K 146 N >300 Izo
XIII.1d	C ₅ H ₁₁	Cl	H	F	F	33,6	K 96 N 280 Izo
XIV.1a	C ₃ H ₇	F	F	H	H	41,8	K 147,3 N >300 Izo
XIV.1b	C ₃ H ₇	F	F	F	H	41,8	K 156,3 N 253,2 Izo
XIV.2a	C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	H	H	24,19	K 100 N 240 Izo
XIV.2b	C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	F	H	27,1	K 105 N 222 Izo
XIV.2c	C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	F	F	23,6	K 95 N 199 Izo
XIV.2d	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	H	H	H	24,6	K 76,6 N 157,3 Izo
XIV.2e	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	H	F	H	29,3	K 73 N 144,8 Izo
XIV.2f	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	H	F	F	38,9	K 115,9 N 126,1 Izo

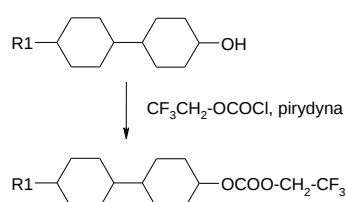
1.4. Związki o bardzo małej dwójłomności

Związki o małej dwójłomności mają duże znaczenie praktyczne. Są składnikami wielu mieszanin, ponieważ umożliwiają modyfikację wartości ich współczynników załamania i obniżenie lepkości. Mogą być wykorzystywane samodzielnie do wytworzenia mieszanin dla światłowodów fotonicznych.

Naszym celem było powiększenie zasobów związków o bardzo małej wartości współczynnika n_o ($n_o < 1,459$), celem udoskonalenia właściwości mieszaniny 1550 wykorzystywanej w technice światłowodowej. Zaproponowaliśmy do tego celu wytworzyć fluoropochodne bicykloheksanu (związki XV.1-3).

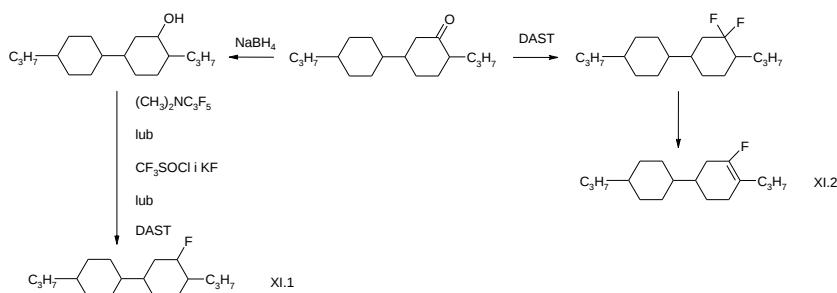


Związek XV.3 wytworzono w sposób pokazany na schemacie 46.



Schemat 46. Sposób otrzymywania trifluoroetylobicykloheksylo węglanów XV.3. Związek XV.3, $R_1=C_3H_7$ ma on temperatury przejść fazowych: K 61,4 SmB 65,2 Izo.

Związki XV.1 i XV.2 wytworzono z 5-(4-trans-propylocykloheksylo)-2-cykloheksanonu-1 (schemat 47), który redukowano wodorkiem sodowo-borowym przekształcając go w 4,4'-trans,trans-dipropyl-3-hydroksybicykloheksan. Następnie wyżej wymieniony alkohol traktowano kolejno N,N-dimetylo-N-pentafluoropropenoaminą lub DASTem lub chlorkiem trifluorometanosulfonylu i KF, celem wymiany grupy OH na atom fluoru.



Schemat 47. Sposób otrzymywania 4,4'-trans,trans-dipropyl-3-fluorobicykloheksanu i 4-(4-trans-cykloheksylo)-1-propylo-2-fluorocykloheksenu-1.

Tylko w przypadku pierwszego odczynnika powstaje związek XV.1 z wydajnością ok. 40 % w temperaturze pokojowej. Podwyższenie temperatury reakcji jak i jej obniżenie powodowało spadek wydajności. Głównym produktem ubocznym była mieszanina izomerów położeniowych 4,4'-dipropylcykloheksylocykloheksenów. Dotychczas nie udało się wydzielić związku XV.1 z mieszaniny reakcyjnej w formie czystej.

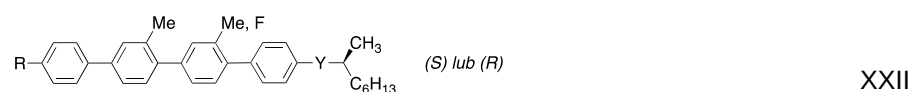
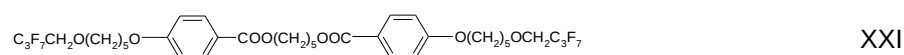
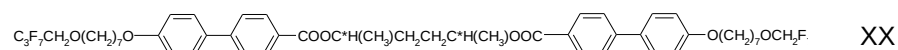
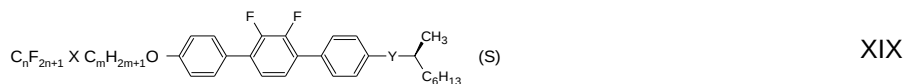
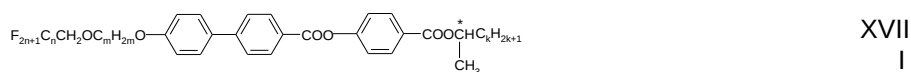
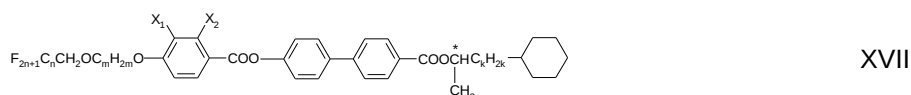
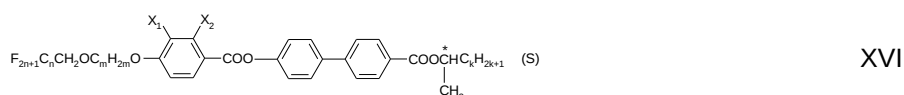
Następnie przebadano reakcje bicykloheksanonu z DASTem w różnych temperaturach, od -50 do ok. 20°C i w różnych rozpuszczalnikach: benzen, CH₂Cl₂, ciecz jonowa (heksafluorofosfinian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy) lub bez rozpuszczalnika.

Reakcja wymiany grupy C=O na CF₂ nie zachodziła w niskich temperaturach, w temperaturze pokojowej niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika produktem była zawsze fluorowa pochodna cykloheksenu XV.2. Powstaje ona z najkorzystniejszą wydajnością, gdy reakcja jest prowadzona w nieobecności rozpuszczalnika. Związek ten został wydzielony z wydajnością 70 %. Jego temperatury przejść fazowych: K 33.2 SmB 39.8 N 41.4 Izo, ΔH^o_m=20,79. Został on wykorzystany do modyfikacji właściwości mieszaniny 1550 (patrz pkt. 3, sprawozdania).

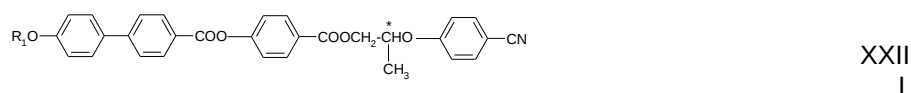
1.5. Związki optycznie czynne (chiralne)

1.5.1. Smektyki C z funkcją ferro- i antyferroelektryczną (wzory XVI-XXVII)

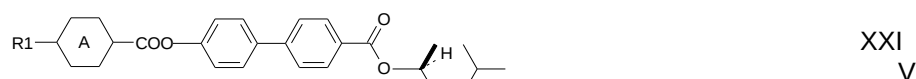
a) Przedmiotem badań były związki przedstawione wzorami XVI-XXII

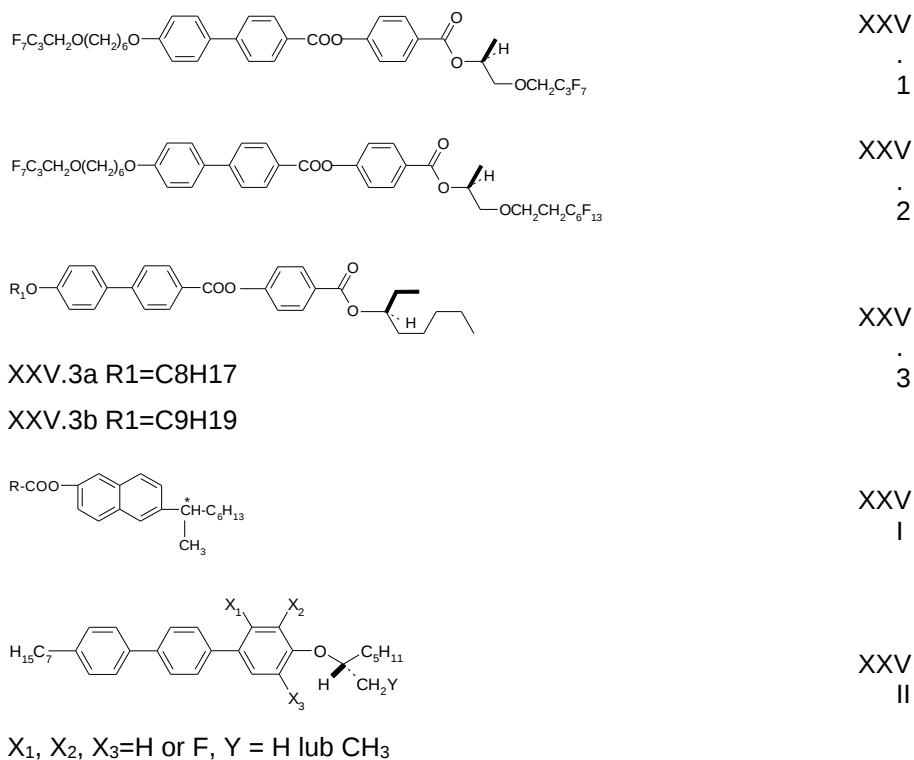


gdzie R = pentyl, heptyl lub oktyl; Y = -O lub -COO.

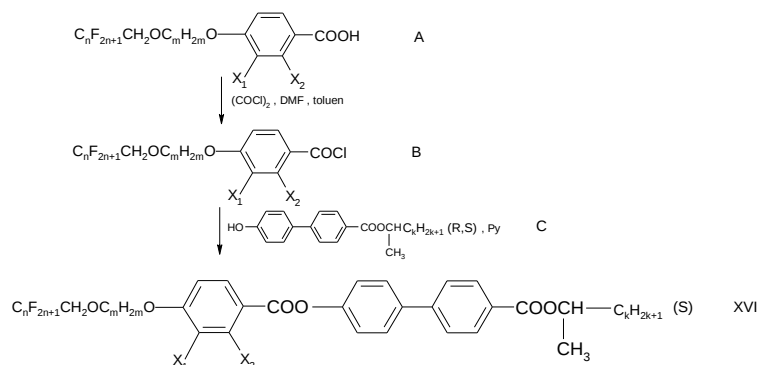


R₁=C₄H₉





Związki XVI zostały otrzymane w sposób pokazany na schemacie 48 w reakcji estryfikacji chlorków kwasowych z chiralnymi hydroksybifenylami (C) w obecności dwukrotnego nadmiaru pirydyny.

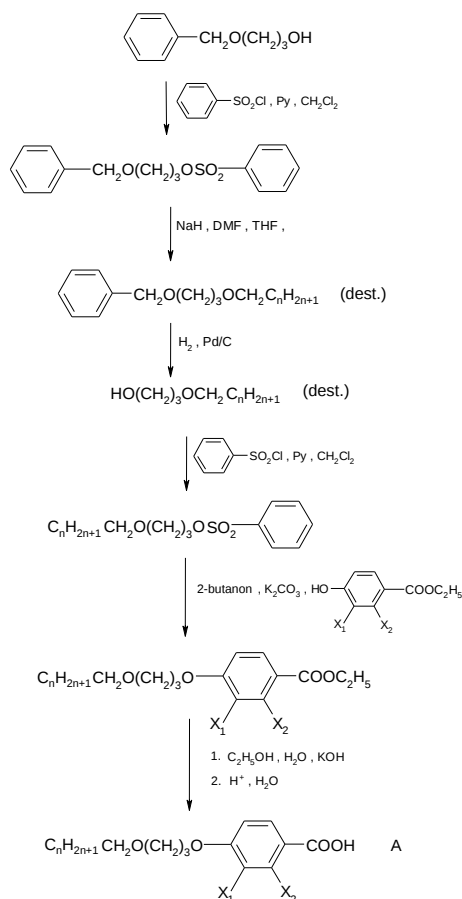


Analogicznie zostały otrzymane związki XVII z tą różnicą, że chiralny hydroksybifenolan został otrzymany z 1-metylocykloheksyloalkanolu-1.

Inne związki XVI-XIX, w których X₁=X₂=F zostały opisane w [3a,33a].

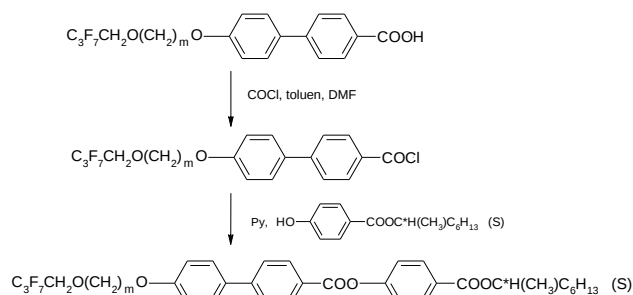
Sposób otrzymywania półproduktów kwasów fluoroalkoksyaloksybenzoesowych (A) jest pokazany na schemacie 49.

Drugi substrat optycznie czynny bifenol był otrzymany według metody opracowanej w naszych wcześniejszych pracach [25d].



Schemat 49. Droga syntezy fluoropodstawionych i niepodstawionych kwasów benzoesowych.

Związki ciekłokrystaliczne z fazą antyferroelektryczną XVIII zostały otrzymane analogicznie jak związki XVI, z tą różnicą, że produktem wyjściowym były pochodne kwasu bifenylokarboksylowego i chiralnego hydroksyfenolanu, schemat 50.



Schemat 50. Sposób otrzymywania związków z fazą antyferroelektryczną XVIII.

Estry chiralne XVI-XIX oczyszczano na drodze chromatografii kolumnowej (jako eluent stosowano chlorek metylenu), krystalizowano z etanolu bezwodnego i acetonu (2:1), czystość sprawdzano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).

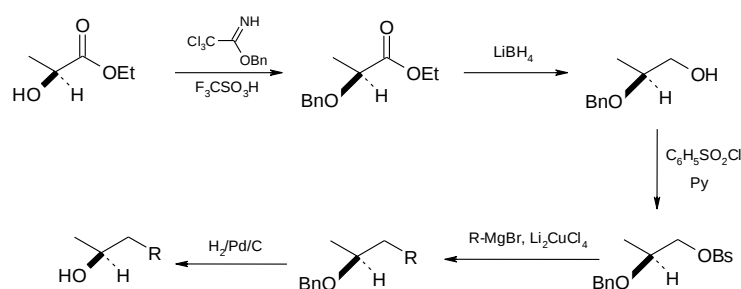
W tabeli 11 przedstawiono temperatury przejść fazowych ($^{\circ}\text{C}$) i entalpie topnienia związków XVI-VIII, w których $\text{X}_1=\text{X}_2=\text{H}$, $n=3$.

Tabela 11. Temperatury przejść fazowych [°C] i entalpie topnienia [kJ·mol⁻¹].

Seria	n	m	k	ΔH_m°	K	Temperatury przejść fazowych							
							SmCA*		SmC*		SmA		Izo
XVIa	3	3	4	20,7	*	83,3	*	132,1	*		-	133,6	*
XVIb	3	5	4	12,4	*	56,9	*	127,3	*	135,5	*	141,1	*
XVIc	3	3	5	20,7	*	85,1	*		-		-	124,5	-
XVIId	3	5	5	13,8	*	60,1	*	122,0	*	131,4	*	133,2	*
XVIe	3	3	5	18,9	*	90,7	-		*	111,4	-		*
XVIIf	3	5	5	7,3	*	57,8	-		*	126,2	-		*
XVIg	3	3	8	20,05	*	78,9	*		-		-	104,8	*
XVIh	3	5	8	11,2	*	52,80	*	111,5	*	115,5	*	117,2	*
XVIIi	3	3	9	24,74	*	80,6	*		-		-	99,2	*
XVIIa	3	3	0	6,3	*	(89,5)	*		-		-	101,7	*
XVIIb	3	5	0	25,9	*	80,94	-		-		*	97,2	*
XVIIIa	3	3	4	18,30	*	69,1	*	143,2	*	143,7	*	149,0	*
XVIIIb	3	5	4	18,13	*	54,3	*	137,1	*	139,2	*	152,4	*
XVIIIc	3	3	5	19,6	*	61,8	*	118,0	*	122,9	*	128,8	*
XIXa	3	5	5	24,6	*	66,2	*	126,7	*	129,6	*	140,5	*
XIXb	3	7	6	17,5	*	68,2	*	127,4	-		*	137,2	*
XIXc	3	3	6	18,2	*	58,7	*	125,1	-		*	127,7	*

Do otrzymywania związków XVI-XVIII są potrzebne optycznie czynne 1-metyloalkanole. Tylko (S)-(+)-1-metyloheptanol jest związkiem stosunkowo tanim i handlowo dostępnym. Inne alkohole są bardzo drogie lub niedostępne. Dlatego postanowiono opracować metodę ich syntezy aby można było je wytwarzać we własnym zakresie.

Opracowano innowacyjną metodę pozwalającą otrzymywać (S)-2-alkanole o wysokiej czystości enancjomerycznej (>98 %) wychodząc z łatwo dostępnego i taniego optycznie czynnego estru kwasu mlekowego. Szczegóły syntezy są podane na schemacie 51.



Schemat 51. Schemat syntezy (S)-1-metyloalkanoli.

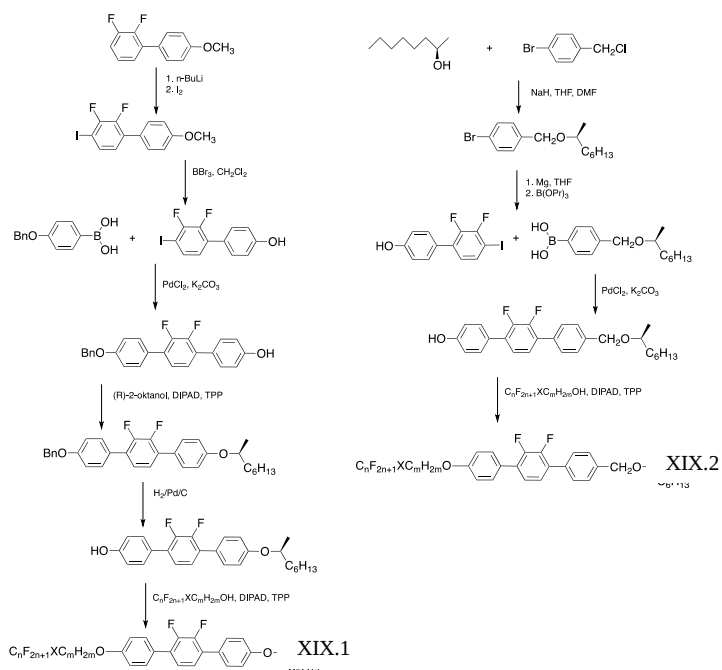
Otrzymano alkohole zawierające w położeniu terminalnym łańcuch alkilowy R lub łańcuch alkilowy zakończony pierścieniem cyklopentylu lub cykloheksylu lub grupą izopropylową z wydajnością pokazaną w tabeli 12.

Tabela 12. Zestawienie otrzymanych optycznie czynnych alkoholi.

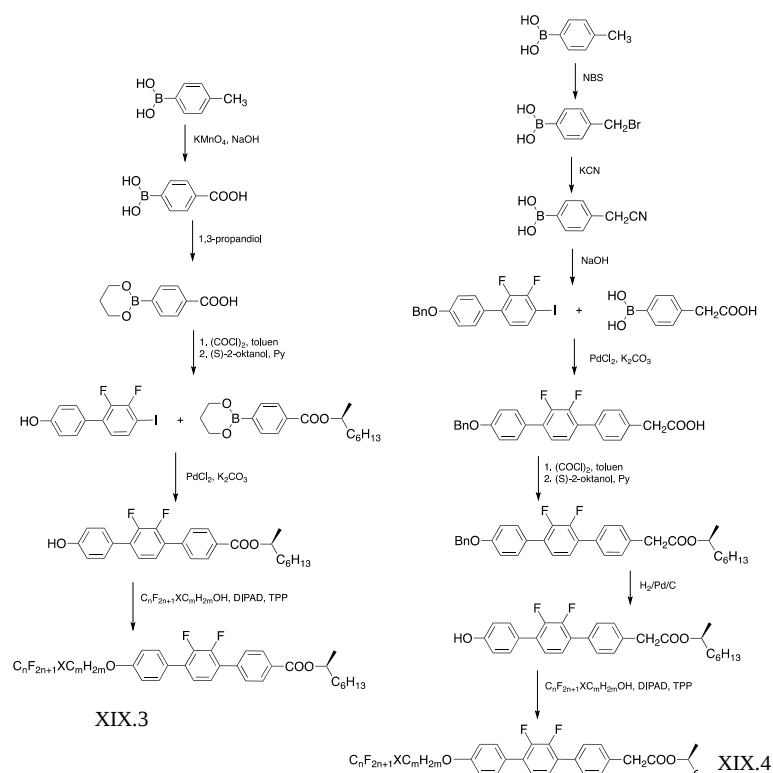
R	wydajność	e.e.
cyklopentyl	20%	
pentyl	12%	
izopropyl	43%	>98
izobutyl	65%	>98
heksyl	95 %	
cykloheksyl	58,7 %	
oktyl	80,5 %	
heptyl	80,74 %	

W związkach XIX łącznik X oznaczał zawsze grupę $-\text{CH}_2\text{O}-$, natomiast łącznik Y przyjmował różne znaczenie: $\text{Y}=\text{O}$, OCH_2 , COO lub CH_2COO . Metody ich otrzymywania są pokazane na kolejnych schematach 52 i 53.

Związki XIX z grupą $\text{Y}=\text{O}$ (XIX.1) i grupą $\text{Y}=\text{CH}_2\text{O}$ (XIX.2) otrzymano w sposób pokazany na schemacie 52.



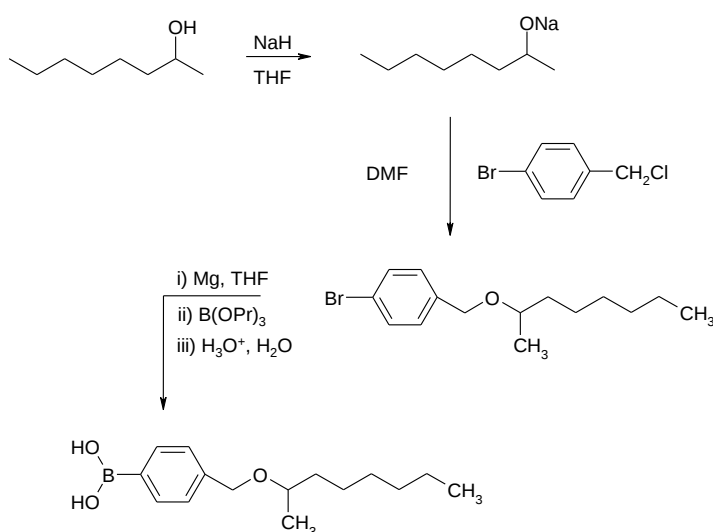
Schemat 52. Sposób otrzymywania związku XIX na przykładzie związku XIX.1 ($\text{Y}=\text{O}$) lub XIX.2 ($\text{Y}=\text{CH}_2\text{O}$).



Schemat 53. Sposób otrzymywania związku XIX na przykładzie XIX.3 (Y=COO) lub XIX.4 (Y=CH₂COO).

Ich metody syntezy były podobne a główna różnica polegała na użyciu innych pochodnych kwasu boronowego do sprzęgania. Związek XIX.2 (Y=CH₂O) lub XIX.3 (Y=COO) lub XIX.4 (Y=CH₂COO) były otrzymywane analogicznie z tą różnicą, że zamiast kwasu benzyloksyboronowego użyto kwasu alkoksymetylenofenyloboranowego lub metyloheptyloksykarbonylofenyloboranowego lub kwasu boranofenylooctowego.

Sposób otrzymywania optycznie czynnego kwasu alkoksymetylenofenyloboranowego potrzebnego do otrzymywania związku XIX.2 jest pokazany na schemacie 54.



Schemat 54. Metoda otrzymywania optycznie czynnego kwasu alkoksymetylenofenyloboranowego.

Reakcja biegnie z retencją konfiguracji absolutnej wyjściowego alkoholu optycznie czynnego.

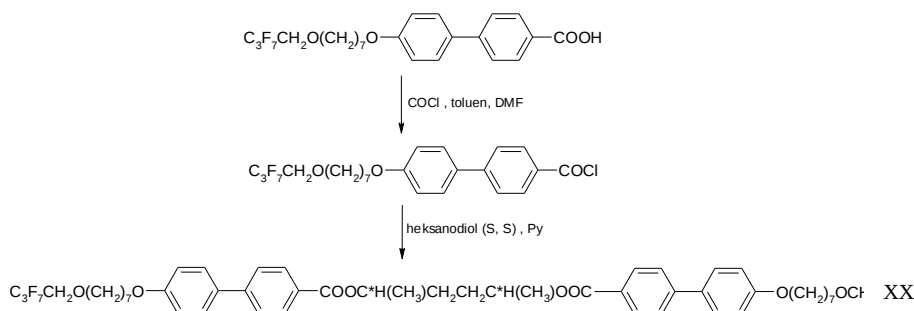
Przejścia fazowe otrzymanych związków XIX są zestawione w tabeli 13.

Tabela 13. Temperatury przejść fazowych [°C] i entalpie topnienia [kJ·mol⁻¹].

związek	n	m	X	Y	ΔH°_m	Temperatury [°C] oraz entalpie [kJ/mol] przejść fazowych								
						K		SmC _A *		SmC*		SmA*		Izo
XIX.1a	3	3	CH ₂ O	O	23,59	*	66,6	-		*	72,0	*	73,7	*
XIX.1b	3	4	CH ₂ O	O	27,7	*	53,6	-		*	93,2	-		*
XIX.1c	4	4	-	O	21,28	*	64,3	-		*	106,1	*	122,5	*
XIX.1d	4	6	-	O	32,27	*	63,0	-		*	104,5	*	123,0	*
XIX.2a	3	3	CH ₂ O	CH ₂ O	24,11	*	44,5	*	52,5	-		-		*
XIX.2b	3	4	CH ₂ O	CH ₂ O	26,45	*	46,7	-		*	74,1	-		*
XIX.2c	4	6	-	CH ₂ O	40,0	*	65,0	-		*	85,4	*	100,8	*
XIX.3a	3	3	CH ₂ O	COO	13,79	*	44,9	*	68,5	-		*	74,0	*
XIX.3b	3	4	CH ₂ O	COO	25,09	*	42,1	*	60,2	*	83,0	*	91,3	*
XIX.3c	4	4	-	COO	33,30	*	83,2	-		*	98,8	*	116,5	*
XIX.3d	4	6	-	COO	36,11	*	80,8	-		*	95,6	*	116,6	*
XIX.4c	3	3	CH ₂ O	CH ₂ COO		*	nietrwały							
XIX.5	3	4	CH ₂ O	CH ₂ COO		*	nietrwały							

Celem modyfikacji własności mieszanin antyferroelektrycznych otrzymano również chiralny (XX) i chiralny dimer (XXI).

Schemat syntezy dimeru XX przedstawiono na schemacie 55.

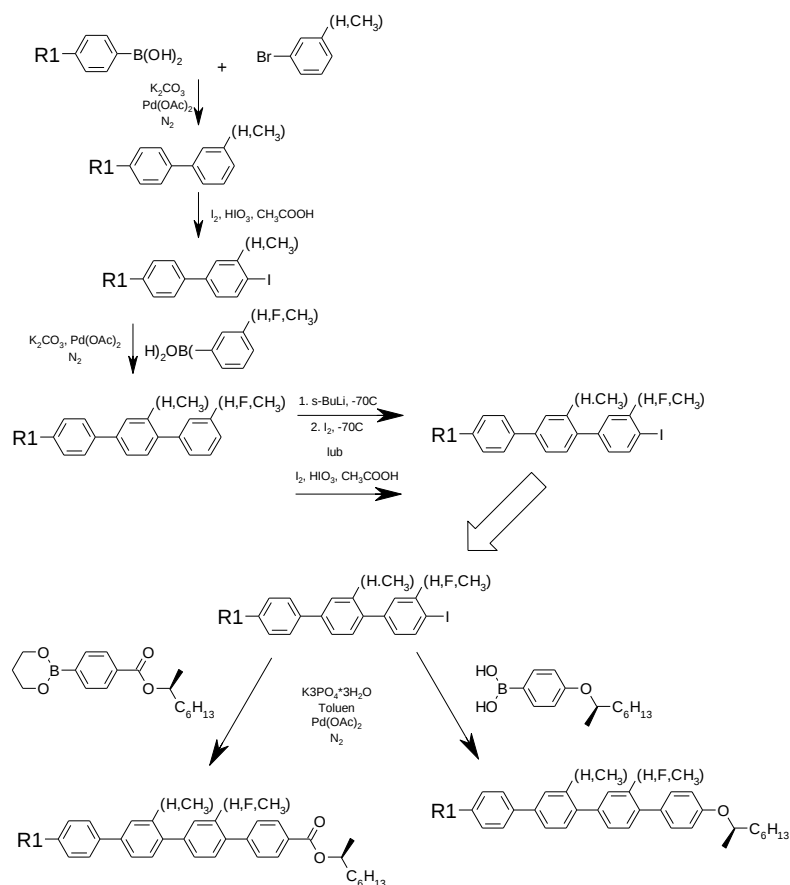


Schemat 55. Sposób otrzymywania dimeru XX.

Związek XX nie jest ciekłym kryształem, topi się bezpośrednio do fazy izotropowej K78,3 Izo. Związek XXI otrzymano analogicznie z niechiralnego pentanodiolu-1,5. Topi się w temp. K 26,9 Izo.

Równolegle opracowano metodę syntezy oraz zsyntezowano związki chiralne oparte na rdzeniu quaterfenylu XXII, z których niektóre mają właściwości ferroelektryczne. Przejścia fazowe otrzymanych związków XXII są zestawione w tabeli 14.

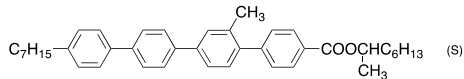
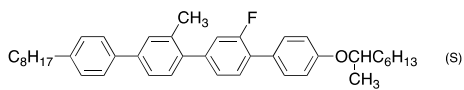
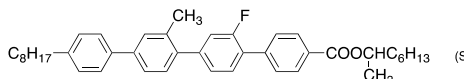
Związki XXII zostały otrzymane w sposób pokazany na schemacie 56.



Schemat 56. Sposób otrzymywania chiralnych pochodnych quaterfenylu XXII.

Tabela 14. Temperatuty przejść fazowych [°C] i entalpie topnienia [kJ·mol⁻¹].

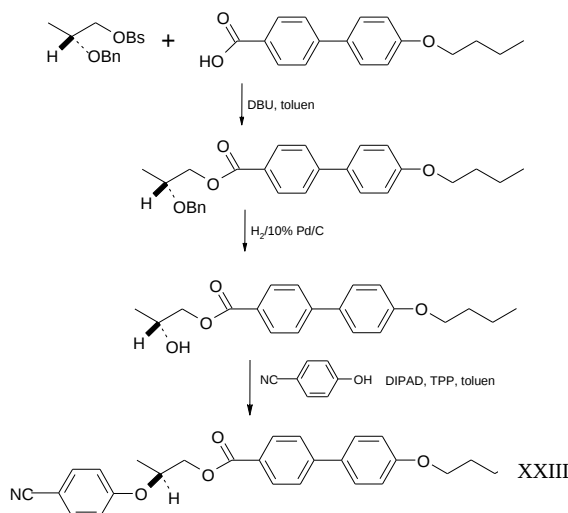
	związek	ΔH^0_m	Temperatuty przejść fazowych
XXII.1a		21,73	K 94,9 SmA 146,9 Izo
XXII.1b		22,56	K 64,9 (SmC* 51,3) SmA 143,2 N 148,3 Izo
XXII.1c		16,54	K 56,2 SmA 101,3 Izo
XXII.1d		22,04	K 66,5 SmC* 116,5 SmA 162 N 162,8 Izo
XXII.1e		12,76	K 81,5 (SmX 59,9) SmA 111,9 Izo

XXII.1f	 (S)	-	K 6 SmC _A * 55,3 SmC* 79,9 SmA* 162,3 Izo
XXII.1g	 (S)	22,25	K 41,1 SmA 82,7 N 93,8 Izo
XXII.1h	 (S)	17,85	K 41,3 SmA 84,6 Izo

Związki zostały zastrzeżone w zgłoszeniu patentowym nr P387790 z dn. 14.04.2009 (aktualnie patent US 8,101,095).

Związek ten ma następujące temperatury przejść fazowych: K 112.1 (SmC* 103.6) SmA 135.3 Izo

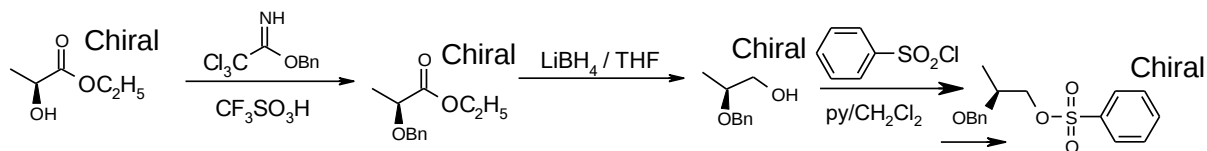
Związek XXIII został otrzymany w sposób pokazany na schemacie 57.



Schemat 57. Sposób otrzymywania związku XXIII na przykładzie R1=butyl.

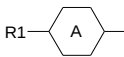
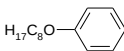
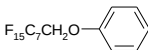
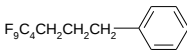
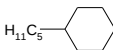
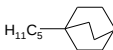
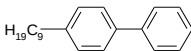
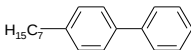
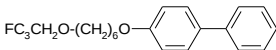
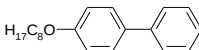
Związek XXIII nie jest ciekłym kryształem, temperatura topnienia K 92.5 Izo.

Potrzebny dla tej reakcji substrat benzylobenzenosulfonian optycznie czynnego 1,2-propandiodiolu uzyskano w sposób pokazany na schemacie 58, tu również wyjściowym chiralnym substratem był ester kwasu mlekowego.

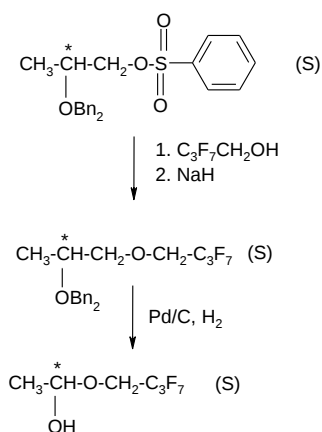


Schemat 58. Sposób otrzymywania benzylobenzenosulfonianu wykorzystywanego w syntezie związku XXIV.

Tabela 15. Temperatury przejść fazowych [°C] i entalpie topnienia [kJ·mol⁻¹] związków XXIV.

związek	R1- 	Temperatury przejść fazowych
XXIV.1a		K 110,5 (SmC*A 102) SmA 134,5 Izo
XXIV.1b		K 128,5 (SmX 120) SmA 185,5 Izo
XXIV.1c		K 105,5 SmX 166 SmC* 170,5 Izo
XXIV.1d		K 77,5 SmA 134 Izo
XXIV.1e		K 85,4 SmA 159 Izo
XXIV.1f		K 67 SmC* 107 Izo
XXIV.1g		K 93 SmC* 116 SmA 150,2 Izo
XXIV.1h		K 76 SmC*A 85 SmC* 138 SmA 150 Izo
XXIV.1i		K 52 SmC* 126 SmA 131 Izo

Związek ten (S)-1-benzenosulfonyloksy-2-benzylksypropan w reakcji z fluorowanymi alkoholami w obecności wodoru sodu w mieszaninie DMF-THF tworzy (S)-2-benzylksy-1-(fluoroalkoxy)propan schemat 59, który w reakcji wodorolizy przekształca się w (S)-1-(fluoroalkoxy)propan-2-ol. Alkohole te wykorzystano do syntezy związków XXV.1 i XXV.2. Według metody analogicznej do pokazanej na schemacie 50.



Schemat 59. Otrzymywanie (S)-1-heptafluorobutoksypropan-2-olu.

Związki XXV.1, XXV.2 i XXV.3 mają przejścia fazowe zestawione poniżej:

XXV.1 Kr 67,4 SmC*_A 135,9 SmC*_X 149,0 SmC*_α 151,5 SmA 159,9 Izo

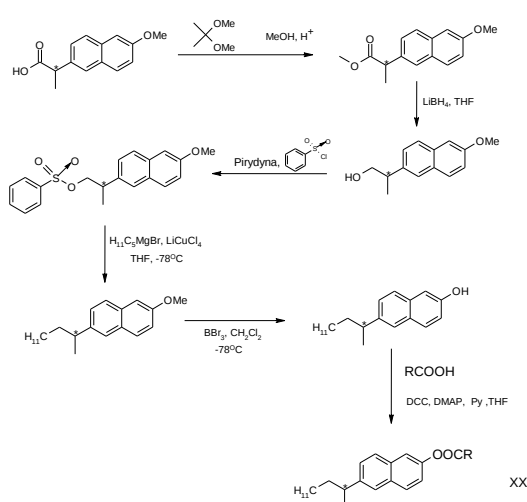
XXV.2 Kr 84,1 SmC_X 153,0 SmC_α 155,4 SmA 179,9 Izo

W podobny sposób otrzymano związki XXV.3 wychodząc z (S)-3-oktanolu, z których tylko niektóre mają fazę ferroelektryczną SmC*.

XXV.3a Kr 74,9 SmC* 107 SmA 125 Izo

XXV.3b Kr 49,3 SmA 74,9 Izo

Chiralne pochodne naftalenu o wzorze ogólnym XXVI. Otrzymano w sposób pokazany na schemacie 60.



Schemat 60. Sposób otrzymywania estrów (R)-6-(1-metyloheptylo)naftolu-2.

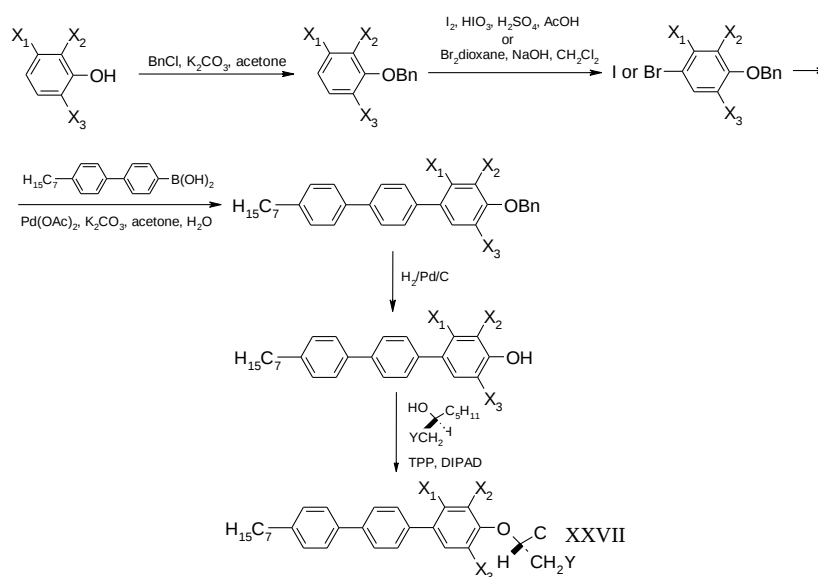
Związkiem wyjściowym był handlowo dostępny kwas 1-metylo-1-(6-metoksynaftolu-2)octowy. Temperatury przejść fazowych wytworzonych związków są zestawione w tabeli 16.

Tabela 16. Zestawienie otrzymanych związków XXVI i ich temperatury przejść fazowych [°C] i entalpie topnienia [kJ·mol⁻¹].

Związek	R	ΔH_m^0	przejścia fazowe
XXVI.1		21,86	K 48,0 Izo
XXVI.2		26,58	K 62,4 Izo

XXVI.3		36,58	K 58,2 Izo
XXVI.4		36,93	K 78,2 (SmA 45,7) Izo
XXVI.5		27,11	K 47,4 Izo
XXVI.6		25,05	K 128,0 SmB 140,2 SmA 179,5 N* 181,7 Izo
XXVI.7		24,27	K 100,5 (SmE*68,7 SmC*81,9) SmA 154,2 Izo
XXVI.8		34,53	K 115,6 (SmC*100,3) SmA 196,4 Izo

Etery 1-metyloheksylowe i 1-etyloheksylowe fluorowych pochodnych 4"-heptyloterfenylu XXVII zostały otrzymane w sposób pokazany na schemacie 61. Przejścia fazowe otrzymanych związków są zestawione w tabeli 17.



Schemat 61. Sposób otrzymywania związków XXVII.

Tabela 17. Zestawienie otrzymanych związków XXVII i ich temperatury przejść fazowych [°C] i entalpie topnienia [kJ·mol⁻¹].

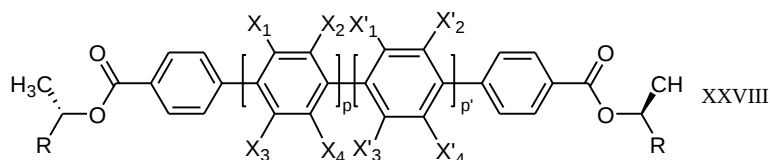
związek	X ₁	X ₂	X ₃	Y	ΔH _m ⁰	Przejścia fazowe
XXVII.1a	H	H	H	H	6.96	K ₁ 47.5 K ₂ 65.4 SmX 94.7 SmA 126.4 Izo
XXVII.1b	H	H	H	CH ₃		K ? SmB 82.6 Izo†
XXVII.1c	F	H	H	H		olej†
XXVII.1d	F	H	H	CH ₃		olej†
XXVII.1e	H	F	H	H	8.66; 3.05	K ₁ 42.9 K ₂ 74.7 SmC* 99.4 SmA 128.5 Izo

XXVII.1f	H	F	H	CH ₃	13.09	K 35.0 SmB 75.6 SmC* 81.4 Izo
XXVII.1g	F	F	H	H	5.28	K ₁ 42.5 K ₂ 44.2 SmC* 74.2 SmA 84.0 TGB _A 86.5 Izo
XXVII.1h	F	F	H	CH ₃	15.25	K 36.5 (SmX 29.0) SmA 41.0 Izo
XXVII.1i	H	F	F	H	17.00	K 45.3(SmE*36.9)SmC*53.0 SmC _x *62.9 SmA 109.1 Izo
XXVII.1j	H	F	F	CH ₃	19.57	K 56.9(SmC* 38.9)SmA 61.1 Izo
XXVII.1k	F	H	F	H	20.8	K 48.6(SmX 19.0)SmA 56.5 Izo
XXVII.1l	F	H	F	CH ₃	19.85	K 35.2 Izo

1.5.2. Domieszki chiralne do otrzymywania chiralnych nematyków i faz niebieskich

Podjęto syntezę związków chiralnych XXVIII-XXXI o dużej sile skręcającej potrzebnych jako składniki przekształcające mieszaniny nematyczne w mieszaniny chiralne wykazujące selektywne odbicie światła w zakresie widzialnym lub tworzące fazy niebieskie.

Przedmiotem zainteresowania były związki:



XXVIII.n $X_n = H$ i związek jest izomerem S,S chyba że podano inaczej

1 $p=p'=0$

2 $p=1$ $p'=0$ $R=CH_3$ nie chiralny

3 $p=1$ $p'=0$ $R=C_4H_9$

4 $p=1$ $p'=0$ $R=C_6H_{13}$

5 $p=1$ $p'=0$ $R=C_6H_{13}$ izomer R,R

6 $p=1$ $p'=0$ $X_{1,2}=F$ $R=C_6H_{13}$

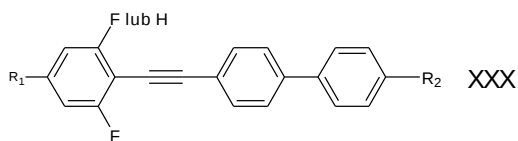
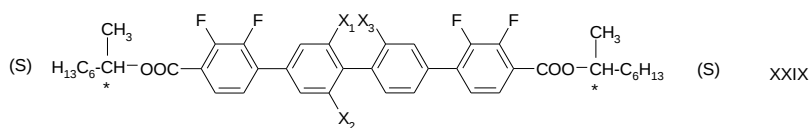
7 $p=1$ $p'=0$ $X_{1,4}=F$ $R=C_6H_{13}$

8 $p=1$ $p'=0$ $X_2=Et$ $R=C_6H_{13}$

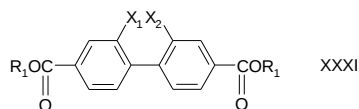
9 $p=1$ $p'=1$ $R=C_6H_{13}$

10 $p=1$ $p'=1$ $R=C_6H_{13}$ izomer R,R

11 $p=1$ $p'=1$ $R=C_6H_{13}$ $X_{1,3,2',4'}=F$



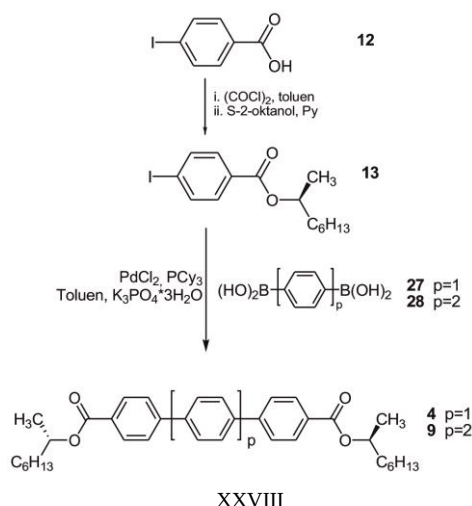
gdzie R_1 i R_2 = 2-metylobutyl lub pentyl



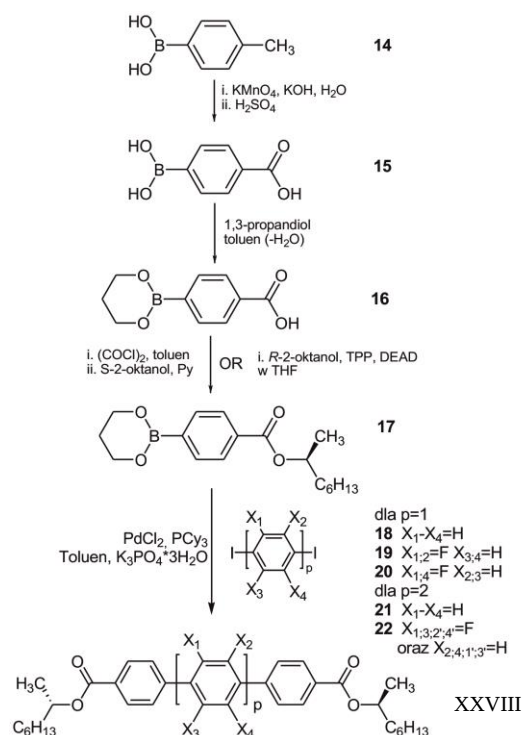
Związki XXVIII zostały otrzymane w sposób przedstawiony na schemacie 62.

Strategia syntezy przedstawiona na schemacie 62 zakładała utworzenie związku końcowego w reakcji podwójnego sprzęgania Suzuki-Miyaura, odpowiedniej dwufunkcyjnej pochodnej benzenu lub bifenyłu, stanowiącej centralny fragment cząsteczki, z dwoma równoważnikami pochodnej chiralnego benzoesanu. Zbadane zostały dwa warianty takiej syntezy. Pierwszy wariant, w którym centralny pierścień lub układ pierścieni bifenyłu były tworzone przez kwas diboronowy, natomiast zewnętrzne pierścienie od pochodnej halogenoestru (związek 13). W drugim wariancie część centralna była utworzona z dihalogenopochodnej natomiast zewnętrzna część cząsteczki z karboksylanu pochodnej kwasu fenyloboronowego (17). Opracowano dwa warianty syntezy związków XXVIII.

Wariant 1



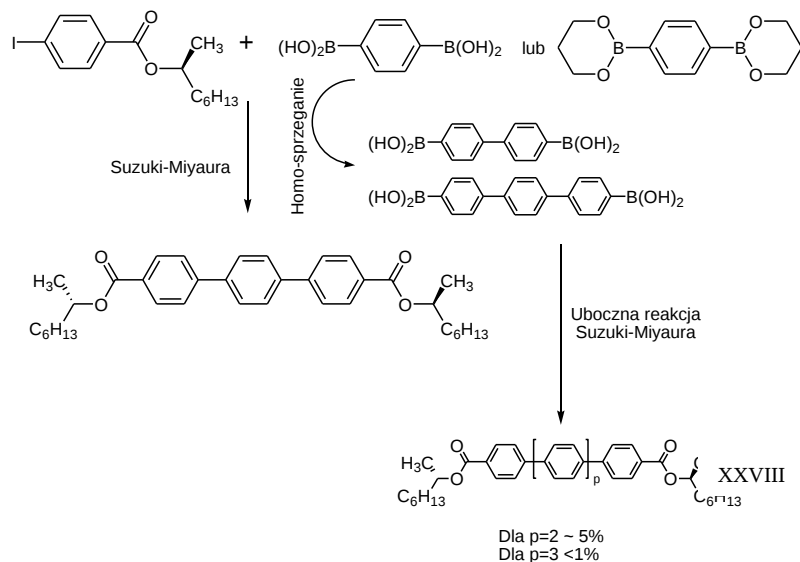
Wariant 2



Schemat 62. Strategia syntezy chiralnych diestrów oligofenylowych XXVIII.

Pierwszy łatwiejszy wariant, ze względu na biegnącą pasożytniczą reakcję homo-sprzęgania kwasu diboronowego generuje bardzo trudne do usunięcia (metodami klasycznymi – krystalizacja, szybka chromatografia cieczowa) produkty uboczne, dlatego okazało się, że nie nadaje się do syntezy tego typu estrów. Mechanizm postawiania tych zanieczyszczeń przedstawiony jest pokazany na na schemacie 63. Równolegle do właściwej reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura biegnie reakcja homo-sprzęgania kwasu 1,4-fenyloboronowego, co prowadzi do powstania kwasu bifenył-4,4'-ylo diboronowego oraz kwasu terfenyl-4,4''-ylo diboronowego w ilościach ok 5% oraz 1% odpowiednio. One ulegają dalszej właściwej reakcji hetero-sprzęgania dając dwa rodzaje zanieczyszczeń różniące się liczbą pierścieni. Zanieczyszczenie pięciopierścieniowe można było stosunkowo łatwo usunąć (jest ono trudno rozpuszczalnym ciałem stałym), natomiast mieszanina

pochodnych quaterfenylu 5% oraz terfenylu 95% tworzy skład bliski eutektycznemu, który wzbogaca się w quaterfenyl podczas kolejnych krystalizacji oraz wykazuje bardzo podobne współczynniki retencji w najbardziej popularnych układach chromatografii kolumnowej z normalnym układem faz. Dlatego w dalszych pracach stosowano wariant drugi wychodząc z chiralnych benzoesanów, w których grupę $-B(OH)_2$ zabezpieczono tworząc cykliczny ester z propan-1,3-diolem.



Schemat 63. Główny produkt reakcji oraz produkt uboczny tworzące się podczas sprzęgania kwasu 1,4-fenyloboronowego z 4-jodobenzoianem 2-oktylu.

W tabeli 18 są podane temperatury i entalpie topnienia otrzymanych związków XVIII oraz ich zdolność skręcająca (HTP) w dwu mieszaninach ciekłokrystalicznych 1816 ($\Delta\epsilon > 0$) i 1781 ($\Delta\epsilon < 0$) dla dwóch temperatur 20 i 50°C w tabeli 19.

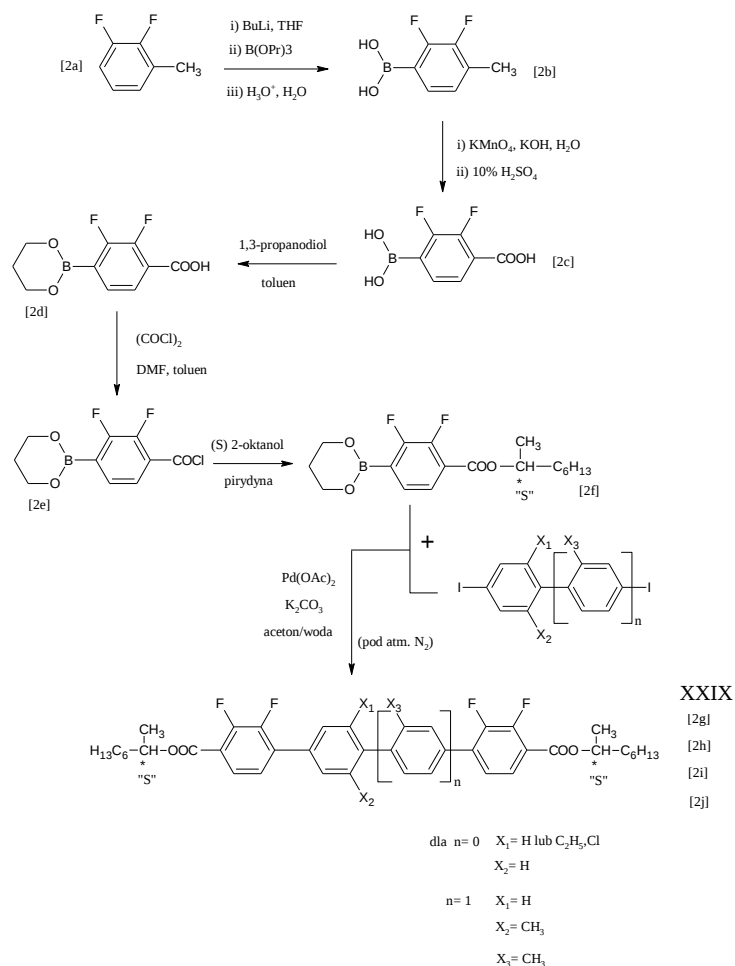
Tabela 18. Temperatury przejść fazowych [°C] i entalpie topnienia [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] związków XXVIII.

związek	R	p	p'	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X' ₁	X' ₂	X' ₃	X' ₄	T _m [°C]	ΔH_m° [kJ/mol]	Izomer
XXVIII.1	C ₆ H ₁₃	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	13.7	31.2	S,S
XXVIII.2	CH ₃	1	0	H	H	H	H	-	-	-	-	158.7 [#]	29.3	none
XXVIII.3	C ₄ H ₉	1	0	H	H	H	H	-	-	-	-	75,7	13.05	S,S
XXVIII.4	C ₆ H ₁₃	1	0	H	H	H	H	-	-	-	-	81,3	18.55	S,S
XXVIII.5	C ₆ H ₁₃	1	0	H	H	H	H	-	-	-	-	81,5	18.40	R,R
XXVIII.6	C ₆ H ₁₃	1	0	F	F	H	H	-	-	-	-	34.3	27.9	S,S
XXVIII.7	C ₆ H ₁₃	1	0	F	H	H	F	-	-	-	-	60.7	33.5	S,S
XXVIII.8	C ₆ H ₁₃	1	0	H	C ₂ H ₅	H	H	-	-	-	-	ciecz	-	S,S
XXVIII.9	C ₆ H ₁₃	1	1	H	H	H	H	H	H	H	H	175	23.5	S,S
XXVIII.10	C ₆ H ₁₃	1	1	H	H	H	H	H	H	H	H	174.8	23.8	R,R
XXVIII.11	C ₆ H ₁₃	1	1	F	H	F	H	H	F	H	F	147	53.9	S,S

Inaczej podstawione fluorem pochodne terfenylu i quaterfenylu – związki XXIX, otrzymywano według metody pokazanej na schemacie 64.

Tabela 19. Zestawienie siły skręcającej (HTP) otrzymanych związków chiralnych XXVIII.

Związek nr	HTP ₁ @25°C [μm ⁻¹]	HTP ₂ @25°C [μm ⁻¹]	HTP ₁ @50°C [μm ⁻¹]	HTP ₂ @50°C [μm ⁻¹]	Izomer
XVIII.1	24.3	26.3	28	22	<i>S,S</i>
XVIII.3	31.9	20.2	32.3	22.7	<i>S,S</i>
XVIII.4	31.3	15.8	33.3	19.8	<i>S,S</i>
XVIII.5	31.3	15.8	33.3	19.8	<i>R,R</i>
XVIII.7	36.4*	28.2*	35.6	28.3	<i>S,S</i>
XVIII.8	38.3*	22.7*	33.1	21.8	<i>S,S</i>
XVIII.11	31.9*	29.2*	30.8	30.3	<i>S,S</i>
*-pomiar w 20°C					

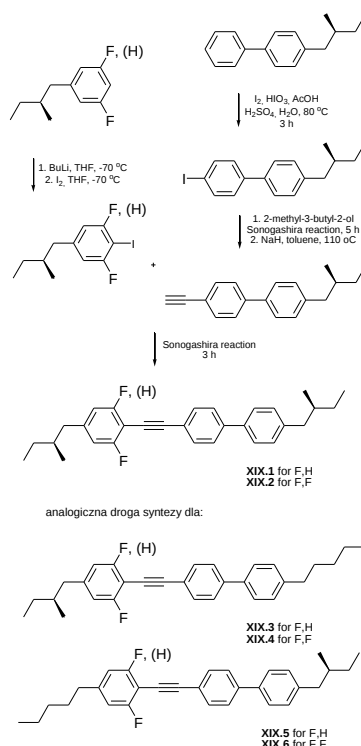
Schemat 64. Otrzymywanie pochodnych terfenylu i quaterfenylu podstawionych w położeniach X₁-X₃ atomami fluoru lub grupą alkilową.

Związki XXIX nie są ciekłymi kryształami, ich temperatury i entalpie topnienia oraz wartości siły skręcającej HTP zestawiono w tabeli 20.

Tabela 20. Właściwości związków XXIX.

związek	Z	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	T _m [°C]	ΔH [kJ/mol]	HTP Δε>0	HTP Δε<0
XXIX.2g	COO	0	H	H	F	F	49,78	29,44	24	22
XXIX.2i	COO	0	H	C ₂ H ₅	F	F	ciecz	ciecz	26	19
XXIX.2j	COO	1	H	CH ₃	F	F	74,33	32,41	32	26

Związki XXX fluorowane pochodne 4-alkilo-4'-[(4-alkilofenylo)etynylo]bifenyli otrzymano metodą przedstawioną na schemacie 65 a ich przejścia fazowe są zestawione w tabeli 21.



Schemat 65. Metoda syntezy fluorowanych pochodnych 4-alkilo-4'-[(4-alkilofenylo)-etynylo]bifenyli – związki XIX.

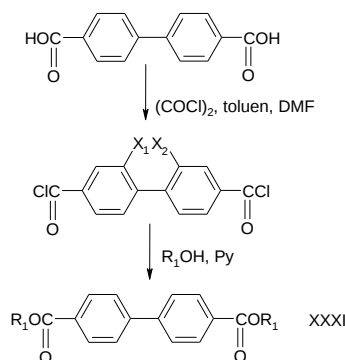
Tabela 21. Właściwości mezomorficzne związków XIX.

związek	Temperatury przejść fazowych [°C] i entalpie przejść fazowych [kJ/mol]	HTP
XXX.1	Kr 103.2 N* 124.8 BP* 126.6 Izo 18,33 0,013 0,37	10,5

XXX.2	Kr 56.5 N* 105.1 BP* 106.5 Izo 17,99 0,010 0,33	12,42
XXX.3	Kr ₁ 68.7 K ₂ 89.2 N* 158.0 BP* 158.2 Izo 5,53 1,68	4,22
XXX.4	Kr 30.9 N* 140.0 BP* 140.2 Izo (18,72)	4,48
XXX.5	Kr ₁ 55.6 Kr ₂ 75.2 N* 153.8 BP* 153.9 Izo 5,10 11,40	4,66
XXX.6	Kr 27.4 N* 133.8 BP* 134.0 Izo 24,53	5,09

Pomimo, że wartości HTP dla otrzymanych związków XXX nie są bardzo duże, od 14 do 18 °m⁻¹, ich niskie temperatury topnienia i obecność fazy niebieskiej powoduje, że mogą być one samodzielnym medium do tworzenia usieciowanych polimerem faz niebieskich a także wykorzystywane jako wysokodługościowe domieszki chiralne. Związki są dokładniej opisane w publikacji [15a].

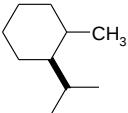
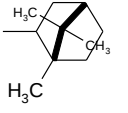
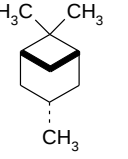
Związki XXXI bifenyłodikarboksylany: 2-oktylu, 3-oktylu, 2-metylobutyłu, (L-mentyłu, L-bornyłu, L-pineolu, 2-fenyletylu) otrzymano w sposób pokazany na schemacie 66 a ich przejścia fazowe są zestawione w tabeli 22. Tylko związek XXXI.d jest związkiem ciekłokrystalicznym i wykazuje fazę smektyczną C. Pozostałe związki są cieczami lub ciałami stałymi.



Schemat 66. Synteza chiralnych bifenyli XXXI.

Tabela 22. Temperatury przejść fazowych [°C] i entalpie topnienia [kJ·mol⁻¹] związków XXXI.

Związek	Podstawnik R1	X1	X2	Przejścia fazowe	Enancjomer
XXXI.1	CH ₃ — [*] CH — C ₆ H ₁₃ 2-oktyl	H	H	ciecz	S,S R,R

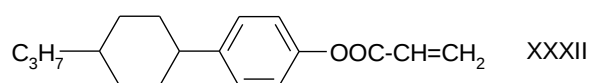
XXXI.2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{CH}}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 3-oktyl	H	H	ciecz	S,S
XXXI.3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 2-metylobutyl	CH_3	CH_3		S,S
XXXI.4	$\text{CH}_3-\overset{*}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_5$ 2-febnyloetyl	H	H	ciecz	S,S R,R
XXXI.5	 L-mentyl	H	H	K 72.8 SmC* 92 Izo	1R, 2S, 5R
		H	CH_3	ciecz	1R, 2S, 5R
		CH_3	CH_3		
XXXI.6	 L-bornyl	H	H	K 222.5-223 Izo	
		H	CH_3		
		CH_3	CH_3	K 169-171 Izo	
XXXI.7	 L-pineol	H	H	K 143.7 Izo	1S, 2S, 3S, 5R

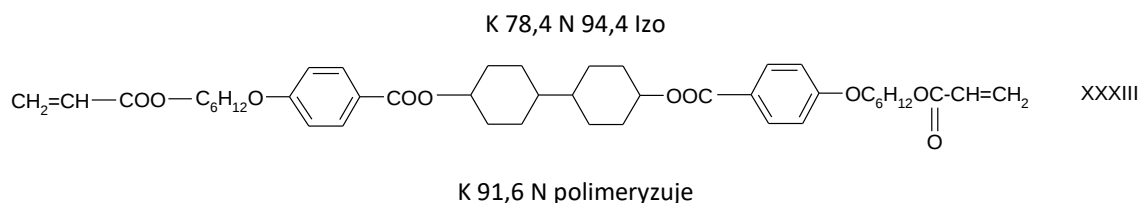
Zestawienie zdolności skręcających związków optycznych XXXI zawiera tabela 36 pokazana w dalszej części sprawozdania.

1.7. Monomery (akrylany)

Monomery są potrzebne do stabilizacji fazy niebieskiej oraz do sieciowania mieszanin ferro- i antyferroelektrycznych. Obecność sieci polimerycznej wpływa na stałe elastyczności i umożliwia skrócenie czasów relaksacji – zwłaszcza czasu powrotu τ_{off} . Do stabilizacji fazy niebieskiej wykorzystywano jedno-, dwufunkcyjne i trójfunkcyjne monomery handlowe (patrz pkt. 4.1.4), które nie posiadają właściwości ciekłokrystalicznych.

We własnym zakresie wytworzono dwa ciekłokrystaliczne monomery chiralne XXXII i XXXIII:

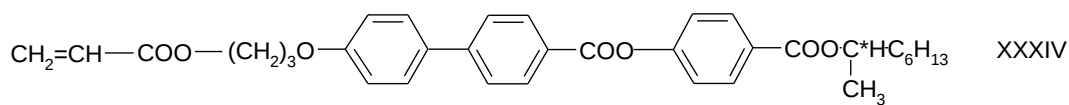




o właściwościach nematycznych oraz jeden monomer chiralny.

Związek XXXIII topi się do fazy nematycznej i jednocześnie polimeryzuje.

Ten ostatni był otrzymany w celu obniżenia ilości wprowadzonych do układu związków chiralnych syntezowano optycznie czynny monomer, o wzorze XXXIV:



Temp. przemian fazowych [°C]	HTP [μm^{-1}] w 20°C w mieszaninie
	1855
Kr 41,4 SmA 122,1 Izo	14,2

1.8. Oznaczanie wybranych zanieczyszczeń nieorganicznych i pozostałości katalizatorów w wybranych rodzajach związków ciekłokrystalicznych

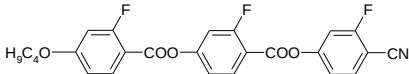
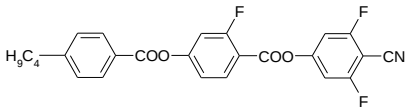
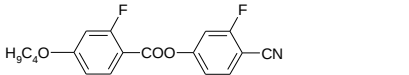
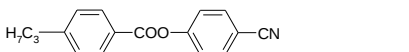
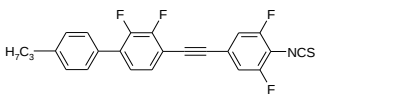
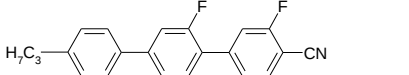
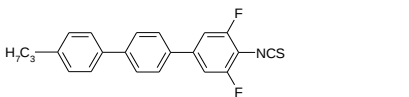
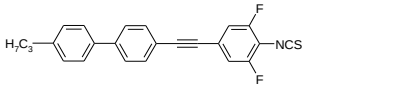
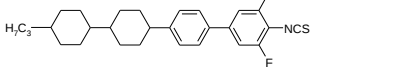
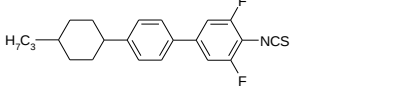
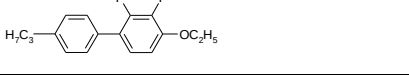
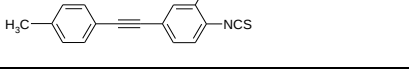
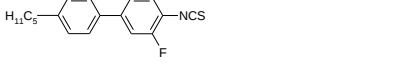
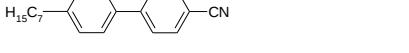
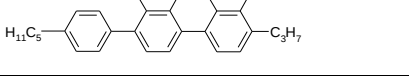
Dla wybranych związków wytworzonych w ramach projektu oraz dla innych ważnych związków wykorzystanych do wytworzenia mieszanin a zsyntezowanych w poprzednich okresach oznaczono poziom zanieczyszczeń nieorganicznych i pozostałości katalizatorów. Opracowano w tym celu specjalną metodykę badań, którą przedstawiono w punkcie 2.

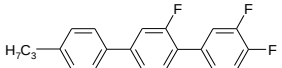
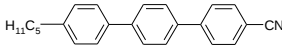
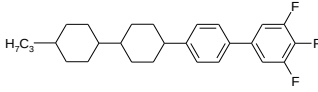
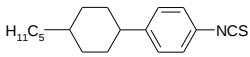
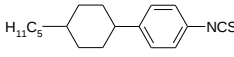
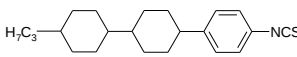
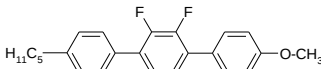
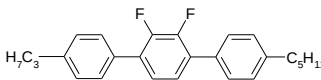
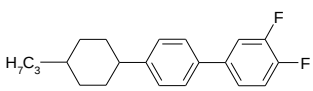
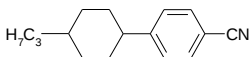
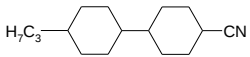
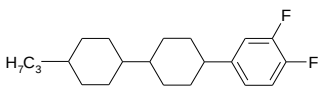
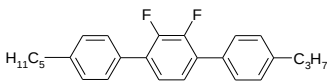
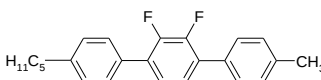
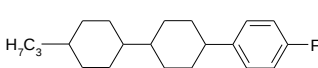
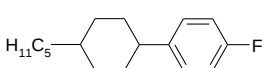
Synteza wielu ciekłych kryształów będąca przedmiotem zainteresowania projektu była prowadzona w obecności katalizatorów zawierających miedź lub pallad. Celem oznaczenia pozostałości katalizatorów w końcowym materiale ciekłokrystalicznym prowadzono badania nad opracowaniem metody oznaczania w otrzymanych związkach ciekłokrystalicznych miedzi i palladu. Równocześnie prowadzono badania nad opracowaniem metod oznaczania jonów wapnia, sodu, potasu i glinu, które są głównie odpowiedzialne za przewodnictwo jonowe mieszanin ciekłokrystalicznych. Podjęto próby ustalenia czy zawartość tych jonów koreluje z polarnością związków określaną ich wartościami momentów dipolowych. Dla większości badanych związków ciekłokrystalicznych stwierdzono, że im większą wartość momentu dipolowego μ mają badane związki i tym samym mają większą anizotropię dielektryczną $\Delta\epsilon$, tym suma zainkludowanych jonów Ca, Na, K i Al jest większa.

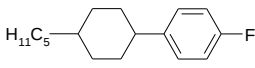
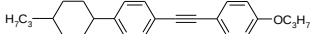
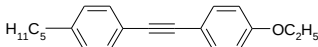
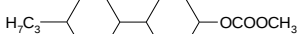
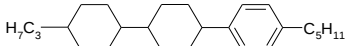
Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Zestawienie badanych związków, wartości ich momentów dipolowych i ilości oznaczonych zanieczyszczeń jonami metali. Stężenie zanieczyszczeń w $\mu\text{g/g}$. Wartości momentów dipolowych obliczono za pomocą program HyperChem stosując algorytm PM3.

Lp.	Wzór związku	μ	Ca	Na	K	Al
-----	--------------	-------	----	----	---	----

1		11,641	3,49	0,75	0,45	6,18
2		10,794	2,7	4,75	1,05	6,68
3		8,892	3,70	1,36	1,13	5,94
4		6,524	1,04	1,69	0,22	4,17
5		6,231	1,23	3,95	4,40	7,12
6		6,102	0,58	0,86	0,81	3,42
7		5,860	-	2,79	-	-
8		5,730	0,8	1,26	1,44	-
9		5,512	0,27	1,07	0,27	-
10		5,476	0,22	0,98	0,34	4,43
11		4,559	0,93	1,91	0,45	-
12		4,974	1,17	2,69	2,65	6,28
13		5,586	0,48	1,25	0,94	-
14		4,565	1,04	1,14	1,02	-
15		4,455	1,17	1,87	1,17	-

16		4,390	0,62	1,38	0,82	-
17		4,334	1,43	2,99	<0,20	4,14
18		4,233	0,38	1,18	0,38	-
19	 nasz	3,917	0,17	0,94	0,22	4,22
20	 handlowy	3,917	0,12	0,72	0,19	2,92
21		3,970	<0,066	1,00	0,66	-
22		3,546	1,13	2,13	0,37	3,06
23		2,418	1,22	2,28	0,82	5,05
24		3,456	0,38	1,15	0,52	-
25		4,058	0,13	2,18	0,28	3,98
26		3,549	0,15	<0,50	0,36	3,17
27		3,102	0,4	<0,50	0,39	3,46
28		2,418	1,08	1,82	1,25	-
29		0,534	1,23	1,92	0,98	-
30		1,945	0,33	1,69	0,51	3,47
31	 nasz	1,925	0,23	0,73	0,28	4,42

32	 handlowy	1,925	0,17	0,82	0,29	-
33		1,167	0,15	<0,50	<0,15	3,17
34		1,064	0,94	1,38	0,73	-
35		0,904	0,24	<0,50	0,42	3,32
36		0,091	0,23	2,25	0,62	-

Pozostałości katalizatorów miedzi i palladu ilości określono na poziomie poniżej 0,095 µg/g (próg wykrywalności 0,037) z wyjątkiem związku 33, w którym wynosi ona 0,19 µg/g).

2. Metody badań

2.1. Badanie czystości, struktury i sytuacji fazowej

Przebieg reakcji chemicznych oraz czystość chemiczną uzyskanych związków monitorowano za pomocą odpowiednich technik:

- cienkowarstwowej chromatografii cieczowej *TLC* – do której używano płytek pokrytych żelem krzemionkowym (0,2mm) na podłożu aluminiowym ze wskaźnikiem fluorescencyjnym 254nm firmy Fluka oraz kilka różnych faz mobilnych. Głównie były to: dichlorometan, dichlorometan-heksan 2:1, chloroform, chloroform-heksan 2:1.

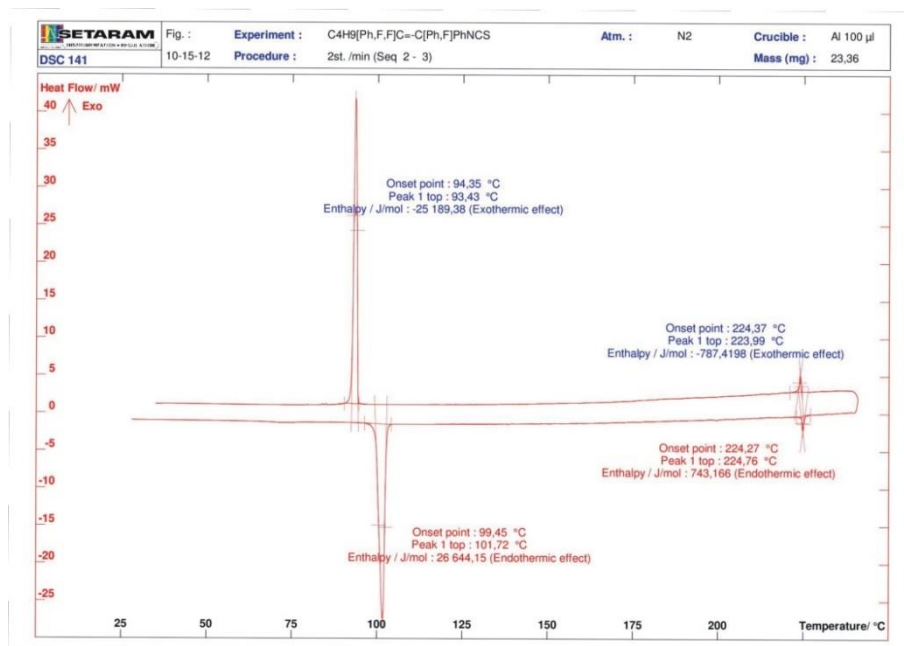
- chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią masową *GC-MS(EI)* - korzystano z chromatografu gazowego firmy Agilent 6890N wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny *FID* oraz detektor masowy z jonizacją w strumieniu elektronów *EI* typu Agilent MSD 5973N, chromatograf gazowy firmy Shimadzu *GCMS-QP2010S* z opcją bezpośredniego dozowania „*DI-Probe*”. Kolumna Restek *Rtx-5MS* (30m; 0,25mm; 0,25µm), gaz nośny – hel 1,5cm³/min.

- wysokosprawnej chromatografii cieczowej *HPLC* – matryca diodowa oraz detektor masowy *HPLC-PDA-MS(API-ESI)* – korzystano z chromatografu cieczowego Shimadzu z serii Prominence typ LC20, z detektorem diodowym *SPD-M20A*, detektorem masowym *LC-MS-2010EV* z jonizacją w ciśnieniu atmosferycznym typu elektrosprej. Kolumna do wysokosprawnej chromatografii cieczowej Phenomenex Kinetex z fazą stacjonarną PFP oraz C18 2,6µm, 50mmx3mm.

- jądrowego rezonansu magnetycznego *NMR* – spektrometr magnetycznego rezonansu jądrowego 500 MHz firmy Bruker, model Avance III. Pomiary NMR zostały wykonane w rozpuszczalnikach CDCl₃ (δH=7,26 – sygnał od śladów CHCl₃) lub (CD₃)₂SO (δH=2,50) stosując tetrametylosilan TMS jako standard (δH=0).

Temperatury i entalpie przejść fazowych były badane metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) na aparacie firmy SETARAM w cyklu chłodzenia i grzania z szybkością zmian temperatury

2°/min. Temperatury przejść fazowych są określone na podstawie „onset point”, patrz przykładowy wykres DSC.



Rys. 1. Wykres DSC dla związku V w cyklu grzania i chłodzenia. Punkt przecięcia stycznej poprowadzonej równolegle do profilu pików z osią temperatury określa wartość „onset point”.

Wykres DSC zawiera również informacje o czystości związku – ostry charakter pików przejść fazowych informuje, że związki są czyste. Fazy ciekłokrystaliczne były identyfikowane na podstawie tekstur obserwowanych pod mikroskopem polaryzacyjnym. Wykorzystywano mikroskop polaryzacyjny firmy OLYMPUS BX51 zaopatrzonego w kamerę Color View III do robienia, system ogrzewania i sterowania firmy LINKAM THMS-600.

Oznaczone temperatury i entalpie topnienia były wykorzystywane do obliczenia składów eutektycznych mieszanin na podstawie wzorów:

$$\ln x_k = -\frac{\Delta H_m^k}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m^k} \right), \quad \sum_{k=1}^n x_k = 1,$$

w którym k, oznacza liczbę składników, x_k jest ułamkiem molowym k-tego składnika, ΔH_m^k i T_m^k są odpowiednio entalpią topnienia ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) i temperaturą topnienia kolejnego składnika (wyrażoną w skali Kelwina), R jest uniwersalną stałą gazową ($R=8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$), T oznacza temperaturę topnienia mieszaniny w K. Obliczenia prowadzono korzystając z programu komputerowego opracowanego w Zakładzie.

Skład eutektyczny umożliwia uzyskanie największego obniżenia temperatur topnienia mieszaniny w porównaniu do temperatur topnienia czystych składników.

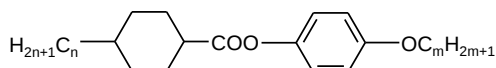
2.2. Badania właściwości optycznych i dielektrycznych

Współczynniki załamania promienia zwyczajnego n_o i nadzwyczajnego n_e związków zmierzono na refraktrometrze ABBE’go, dla światła $\lambda=589 \text{ nm}$ w przypadku mieszanin i związków czystych o

niskich temperaturach topnienia i gdy ich dwójtomność Δn była niższa od 0,3. W przypadku mieszanin o $\Delta n > 0,3$ i związków o temperaturach topnienia położonych powyżej 50°C wartości dwójtomności Δn , współczynników załamania a także lepkości objętościowej, stałych przenikalności elektrycznej $\epsilon_{||}$, $\epsilon_{\perp}$ i anizotropii dielektrycznej $\Delta\epsilon$ były ekstrapolowane z właściwości roztworów w trójskładnikowej mieszaninie estrów Demusa lub 6CHBT. Właściwości czystych związków były obliczane dla ustalonej temperatury ze wzoru:

$$AB = xB + (1-x)A$$

gdzie AB jest mierzona właściwość mieszaniny AB, B jest poszukiwaną właściwością badanego związku B, A jest właściwością bazy (mieszaniny estrów Demusa lub CHBT) zmierzoną w tych samych warunkach jak mieszanina AB, x jest ułamkiem molowym badanego związku w mieszaninie AB. Zwykle sporządzono mieszaniny o ułamku molowym badanego związku 0,1-0,2. Skład i właściwości mieszaniny (w 20°C) estrów Demusa jest następujący:

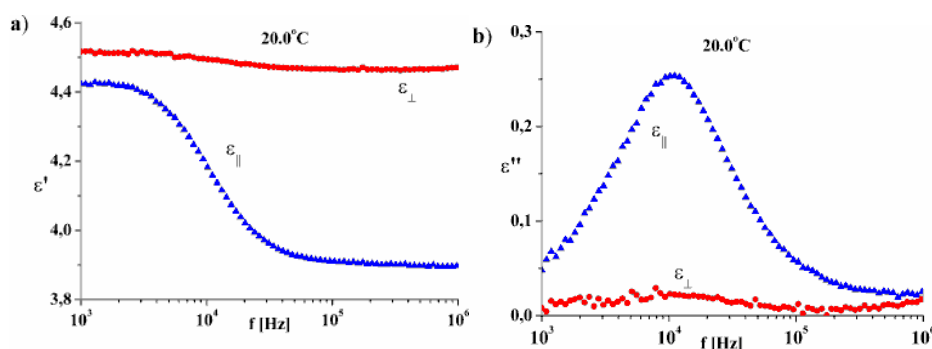


n	m	mol %	T _m [°C]	<-20
4	5	33.3	T _{N-I} [°C]	63.6
4	1	33.3	Δn w 20°	0.08
4	2	33.3	$\epsilon_{ }$ w 20°	3.35
			$\epsilon_{\perp}$ w 20°	4.69
			$\Delta\epsilon$ w 20°	-1.34
			η [mPas]	21.2

Właściwości dielektryczne badano w funkcji temperatury i częstotliwości (dyspersja). Wykorzystując analizator impedancji AGILENT 4194A w zakresie 1 kHz – 10 MHz. Wykorzystywano płaskorównoległy kondensator o pow. 2 cm, elektroda 0,7 mm. Potrzebną orientację próbki dla pomiarów przenikalności elektrycznej $\epsilon_{||}$ i $\epsilon_{\perp}$ uzyskiwano stosując pole magnetyczne 0,85 T.

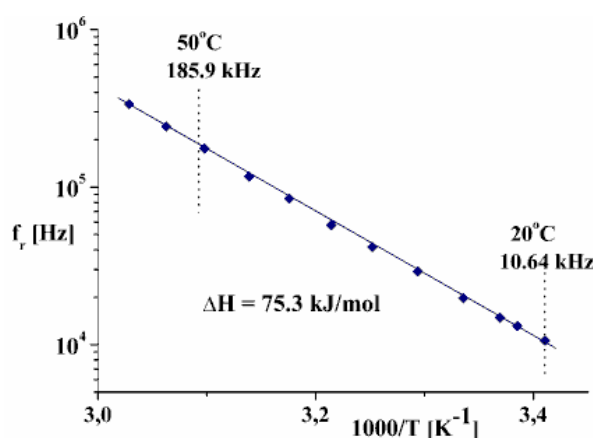
Celem wyznaczenia i porównania właściwości relaksacyjnych badanych związków rozpuszczono je w mieszaninie 903.

Sporządzono roztwory związków o stężeniu 10-20 % wag. i następnie badano zależność stałych przenikalności elektrycznej od częstotliwości pola elektrycznego, rys. 2 w stałej temperaturze dla różnych temperaturach. Wyznaczono w ten sposób ich widma absorpcji (a) i dyspersji (b) z maksimum dyspersji wyznaczono częstość relaksacji f_r i z jej zależności temperaturowej obliczono entalpie aktywacji ruchu obrotowego wokół osi krótkiej cząsteczki, rys. 3.



Rys. 2. Przykładowa dyspersja (a) i absorpcja (b) związku XIj rozpuszczonego w mieszaninie estrów Demusa.

Punkt przegięcia krzywej dyspersji (a) odpowiada maksimum krzywej absorpcji (b) i charakteryzuje wartość częstotliwości relaksacji f_r w temperaturze pomiaru. Wartości f_r wyznaczona dla różnych temperatur pozwalają wyznaczyć entalpie aktywacji jak pokazano to na rys. 3.

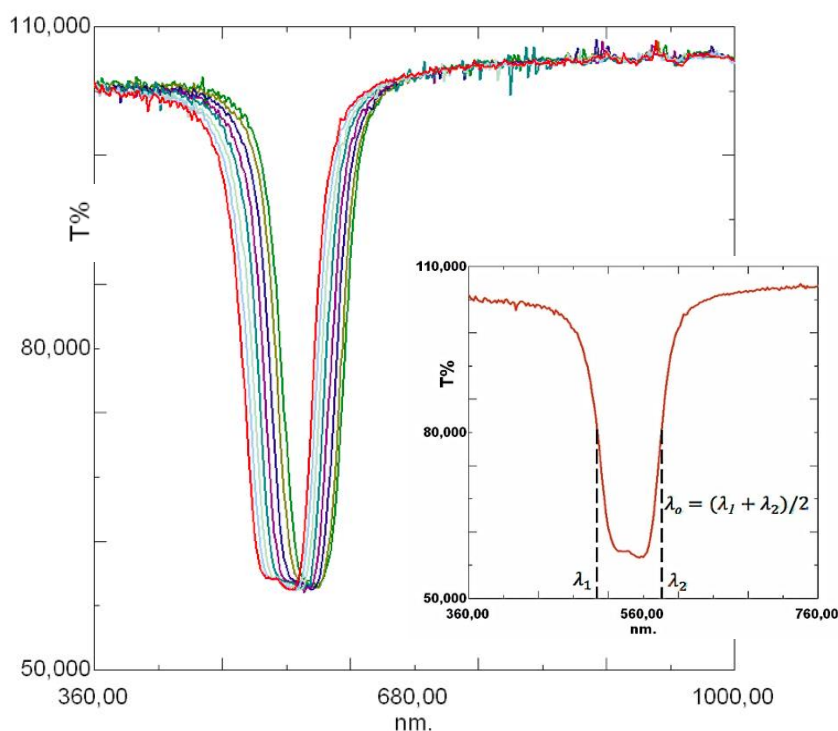


Rys. 3. Zależność czasu relaksacji od temperatury – krzywa Arreniusa ($f_r = f_{r0} \exp(-E_A/K)$).

2.3. Badania zdolności skręcającej chiralnych nematyków

Do pomiaru zdolności skręcającej wykorzystano zjawisko selektywnego odbicia światła. W badaniu długości fali selektywnie odbitej wykorzystuje się fakt, że jej składowa o polaryzacji zgodnej ze skrętnością helisy nie dociera do detektora spektrofotometru, stąd na krzywej transmitancji pojawia się minimum odpowiadające długości tej fali. Pomiar transmitancji fali elektromagnetycznej prowadzono za pomocą spektrometru SHIMADZU UV-VIS-NIR 3600 w zakresie 360-3000 nm. Na płytkę szklaną nanoszono materiał ciekłokrystaliczny, podgrzewano na stoliku grzejnym aż do sklarowania, zdejmowano ze stolika i w temperaturze przemiany z fazy izotropowej do ciekłokrystalicznej przykrywano próbkę drugim szkiełkiem. Otrzymywano w ten sposób planarne uporządkowanie ciekłego kryształu. Spektrofotometr był wyposażony w regulator temperatury U7 firmy MLW z elementem PELTIERA. Pomiar transmitancji prowadzono w cyklu chłodzenia z krokiem 5°C od temperatury 50°C lub temperatury klarowania (jeżeli była niższa) do temperatury krystalizacji lub do uzyskania 15°C. Jako wynik pomiaru odczytywano długość fali odpowiadającej minimum na wykresie transmitancji w funkcji długości fali, Rys. 4. W tym celu w połowie wysokości piku odczytywano wartości długości fali na obu zboczach piku. Za długość fali odpowiadającej minimum przyjmowano ich średnią arytmetyczną. Dla idealnie planarnej tekstury

ciekłego kryształu minimalna wartość transmitancji wynosi 50%, ponieważ tak jak wspomniano tylko fala o polaryzacji zgodnej ze skrętnością helisy nie dociera do detektora.



Rys. 4. Zależność transmitancji od długości fali elektromagnetycznej mierzona w różnych temperaturach.

Znając długości fali światła λ selektywnie odbitego dla chiralnych mieszanin nematycznych długość skoku helisy p obliczono ze wzoru:

$$\lambda = p \bar{n}$$

w którym średni współczynnik załamania światła $\bar{n}$ wynosi $(2n_o + n_e)/3$.

Znając skok p obliczono zdolność skręcającą β (HTP) np. tego związku ze wzoru:

$$p = \frac{1}{\beta cr}$$

w którym c to stężenie badanego związku optycznie czynnego wyrażone w ułamku molowym, r to jego czystość enancjomeryczna.

2.4. Oznaczenie wartości skoku helisy p , znaku skrętności helisy i temperatury zmiany znaku (inwersji) skrętności helisy w związkach smektycznych

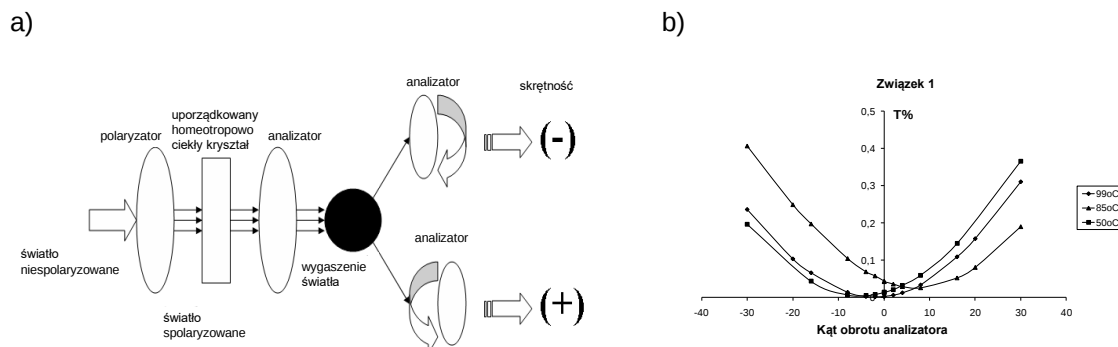
Skok helisy w materiałach smektycznych badano również w oparciu o zjawisko selektywnego odbicia fali elektromagnetycznej od makroskopowej struktury helikoidalnej. Dla smektyków z fazą SmC^* korzystano z zależności:

$$\lambda_s = 2 \cdot \bar{n} \cdot p$$

a dla SmC_A^* korzystano ze wzoru:

$$\lambda_s = \bar{n} \cdot p$$

Skrętność struktury helikoidalnej była określona metodą polarymetryczną, której istota jest schematycznie przedstawiona na rys. 5a. Przykładowy wynik pomiaru jest pokazany na rys. 5b.

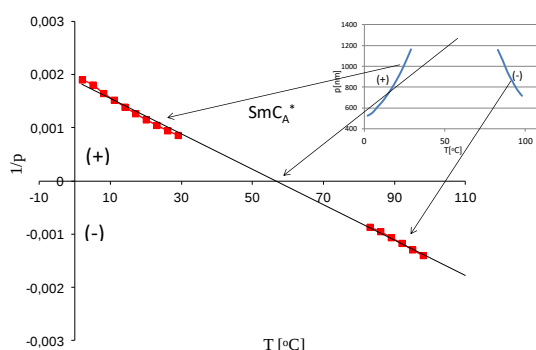


Rys. 5. Schemat przedstawiający zasadę pomiaru skrętności helisy (a) i przykładowy wykres zależności transmitancji od kierunku obrotu analizatora w różnych temperaturach (b) dla związku $C_2H_5COO(CH_2)_6OPhPhCOOPhCOOCH(CH_3)C_6H_{13}$ (S).

W przypadku, gdy dokonujemy pomiaru skrętności dla długości fali poniżej długości fali selektywnie odbitej, minimum transmitancji uzyskane przy obrocie analizatora w prawo (dodatnie wartości kąta obrotu na wykresie – zgodnie z kierunkiem obrotu wskazań wskazówek zegara) oznacza, że mamy do czynienia ze strukturą lewoskrętną. Minimum transmitancji uzyskane przy obrocie analizatora w lewo (ujemne wartości kąta obrotu na wykresie) oznacza, że mamy do czynienia ze strukturą prawoskrętną.

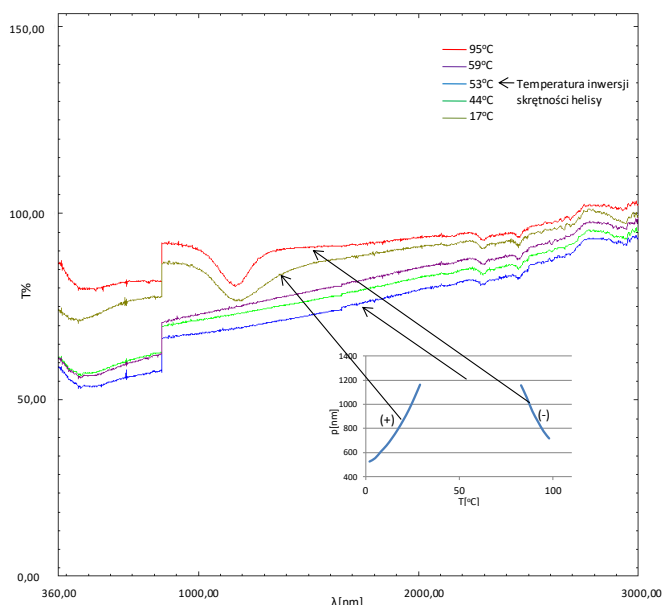
Opracowano kilka metod określania temperatury inwersji skrętności helisy.

Pośrednią metodą jest wyznaczenie temperatury inwersji skrętności helisy na podstawie wyników zmiany skoku helisy. Warunkiem, który musi być spełniony w tej metodzie, jest możliwość obserwowania zależności skoku helisy charakterystycznej dla struktury prawo- i lewoskrętnej, w zakresie pomiarowym używanego do badań spektrofotometru. Temperaturę inwersji skrętności helisy wyznaczano z punktu przecięcia prostej, poprowadzonej przez punkty doświadczalne na wykresie zależności odwrotności skoku helisy ($1/p$) od temperatury (rys. 6), z osią odciętych. Aby otrzymać linię prostą dla lewoskrętnej gałęzi zależności skoku helisy od temperatury sporządza się $-1/p$ od T .



Rys. 6. Przykładowy wykres zależności odwrotności skoku helisy od temperatury. Prosta jest poprowadzona przez punkty doświadczalne otrzymane na wykresie dla fazy antyferroelektrycznej.

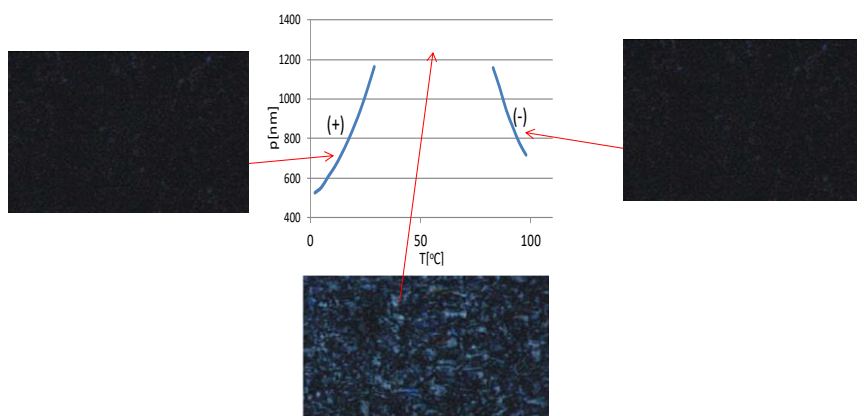
Bezpośrednią metodą badania temperatury inwersji skrętności helisy jest analiza widm spektrofotometrycznych otrzymanych w różnych temperaturach, przy pomiarach skoku helisy (rys. 7).



Rys. 7. Przykładowe widma spektrofotometryczne materiału ciekłokrystalicznego, w którym występuje zjawisko inwersji skrętności helisy, otrzymane w różnych temperaturach.

W miarę jak struktura helikoidalna rozkręca się podczas obniżania temperatury obserwuje się spadek transmitancji w całym zakresie widma używanego promieniowania. Zjawisko to związane jest ze zwiększaniem się nieuporządkowania smektyka przy rozkręcaniu helisy. Siły powierzchniowe w mniejszym stopniu oddziałują na dalsze warstwy smektyczne. Powoduje to zwiększenie rozpraszania promieniowania przechodzącego przez taki układ, a co za tym idzie spadek transmitancji. Dla temperatury, w której następuje inwersja skrętności helisy (struktura helikoidalna zostaje całkowicie rozkręcona), obserwuje się największe obniżenie transmitancji. Dalsze obniżanie temperatury powoduje ponowny wzrost transmitancji widm, co jest związane z ponownym pojawieniem się helisy o zmniejszającym się skoku.

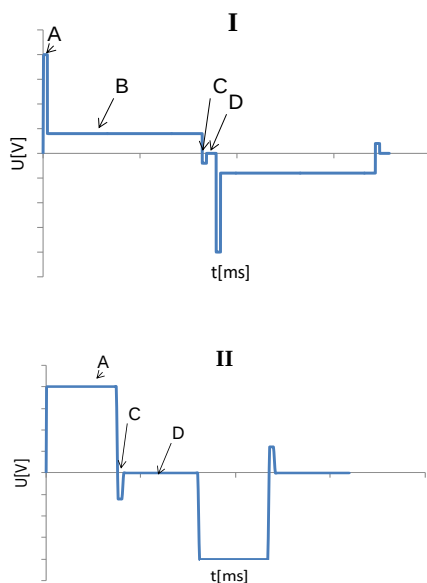
Wyżej opisane zjawisko wykorzystywane zostało w kolejnej metodzie pomiaru temperatury inwersji skrętności helisy. Używa się do niej takiego samego układu pomiarowego jak przy badaniu skrętności helisy, ale w układzie skrzyżowanych polaryzatorów. Obserwuje się czarny obraz tekstury homeotropowo uporządkowanego materiału ciekłokrystalicznego, która przy obniżaniu temperatury staje się rozpraszająca. Rozjaśnianie tekstury świadczy o rozkręcaniu helisy, a maksymalne rozjaśnienie odpowiada temperaturze, w której następuje całkowita inwersja skrętności helisy (rys. 8).



Rys. 8. Schemat pokazujący obraz tekstur materiału ciekłokrystalicznego w różnych temperaturach.

Rozkręcanie struktury helikoidalnej powoduje depolaryzację światła spolaryzowanego liniowo (wzrost rozpraszania), a tym samym większą transmitancję światła przez układ ze skrzyżowanymi polaryzatorami.

Przebadano również parametry odpowiedzi elektrooptycznej dla wyselekcjonowanych mieszanin wieloskładnikowych ferro- i antyferroelektrycznych bez sieci polimerowej oraz po polimeryzacji, używając dwóch schematów sterujących opisanych na rys. 9.



Rys. 9. Dwa typy schematów sterujących I i II. A-sygnał główny; B-sygnał podtrzymujący; C- sygnał powrotu; D-zero.

W zależności od badanego materiału amplitudy poszczególnych elementów schematów sterujących były dobierane indywidualnie, w celu uzyskania jak najkorzystniejszej odpowiedzi elektrooptycznej.

2.5. Oznaczanie wybranych zanieczyszczeń nieorganicznych i pozostałości katalizatorów w wybranych rodzajach związków ciekłokrystalicznych

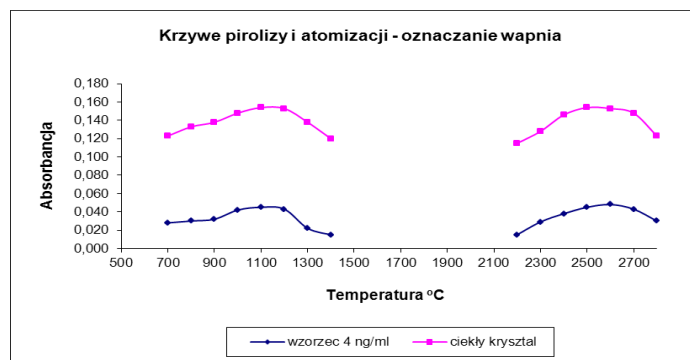
Do oznaczeń wykorzystano technikę kuwety grafitowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (GFAAS). Badania prowadzono na aparacie typu AANALYST 600.

Na początku pracy przeprowadzono badania nad znalezieniem optymalnej metody rozpuszczania próbek ciekłego kryształu zapewniającej ilościowe przeprowadzenie badanych analitów do roztworu, ważnym parametrem była również wielkość próbki wziętej do analizy oraz uzyskanie jak najniższych granic wykrywalności i oznaczalności stosowanych metod. Metoda pełnej mineralizacji mikrofalowej próbek ciekłokrystalicznych w środowisku stężonego kwasu azotowego (V) dała niezadowalające rezultaty. Wysokie wartości ślepych prób były przyczyną stosunkowo wysokich wartości granic wykrywalności i oznaczalności, masa próbki potrzebna do analizy wynosiła minimum 0,5g. Znacznie lepszą metodą okazało się rozpuszczanie ciekłych kryształów w rozpuszczalniku organicznym (acetonie) i bezpośrednie podanie próbki do kuwety grafitowej bez wstępnej jej mineralizacji. Wartości granic wykrywalności i oznaczalności możliwych do osiągnięcia tą metodą oraz masy próbek niezbędnych do analizy zestawiono w tabeli 24.

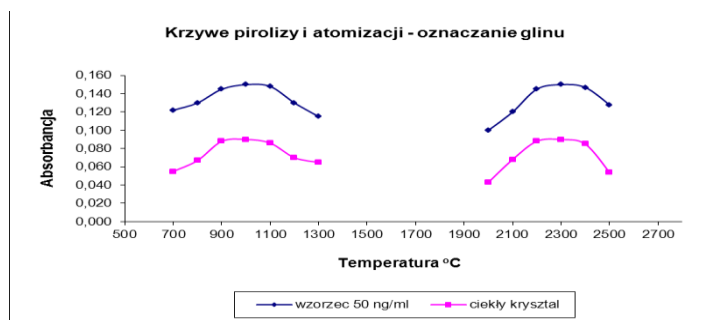
Tabela 24. Granice wykrywalności i oznaczalności uzyskane dla badanych analitów

Analit	Cu	Pd	Ca	Na	K	Al
Masa próbki (mg)	Nie większa niż 50	Nie większa niż 50	Nie większa niż 100	Nie większa niż 50	Nie większa niż 50	Nie większa niż 50
Objętość r-ru acetonowego (ml)	2	2	2	2	2	2
Granica wykrywalności (ng/ml)	0,78	0,31	1,1	4,21	1,3	4,87
Granica oznaczalności (ng/ml)	2,34	0,93	3,3	12,63	3,9	14,61
Granica oznaczalności (µg/g)	0,095	0,037	0,066	0,50	0,15	0,58

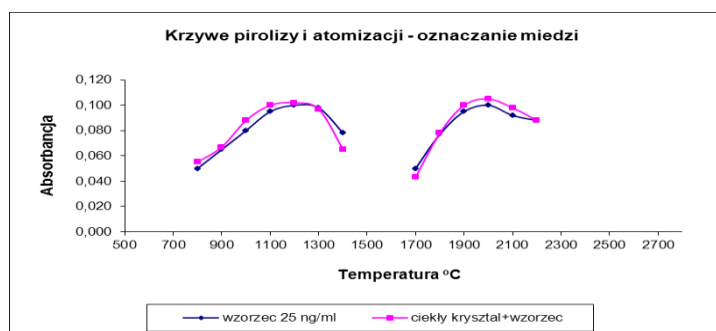
Dla każdego oznaczanego analitu przeprowadzono badania nad optymalizacją temperatury etapu pirolizy i atomizacji. Badania przeprowadzono dla roztworów wzorcowych oraz dla próbki ciekłego kryształu. Wykreślono krzywe zależności sygnału analitycznego analitu od temperatury pirolizy i temperatury atomizacji (rys. 10-15) na podstawie których wybrano optymalne temperatury tych dwóch etapów analizy. Temperatuty te zestawiono w tabeli 25. W tabeli tej podano również zakresy liniowości krzywych kalibracyjnych uzyskane dla poszczególnych analitów.



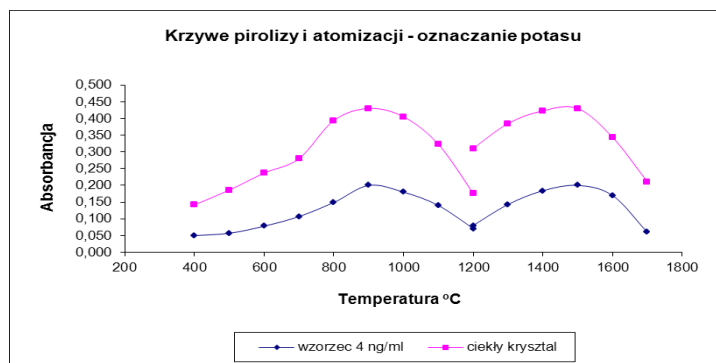
Rys. 10. Zależność absorbancji atomów wapnia w zależności od temperatury pirolizy i atomizacji próbki.



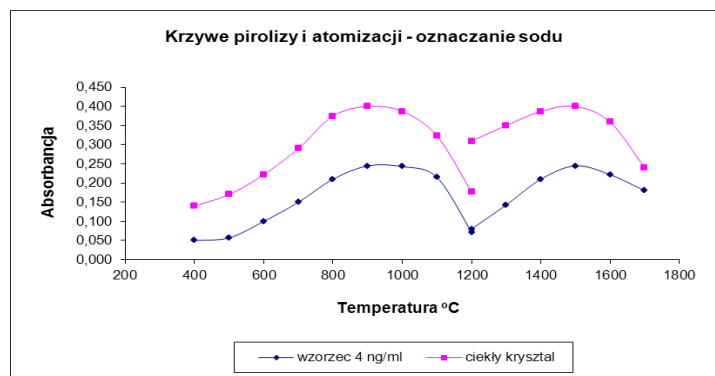
Rys. 11. Zależność absorbancji atomów glinu w zależności od temperatury pirolizy i atomizacji próbki.



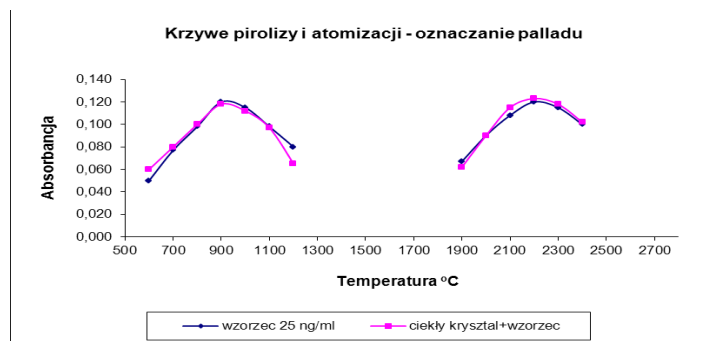
Rys. 12. Zależność absorbancji atomów miedzi w zależności od temperatury pirolizy i atomizacji próbki.



Rys. 13. Zależność absorbancji atomów potasu w zależności od temperatury pirolizy i atomizacji próbki.



Rys. 14. Zależność absorbancji atomów sodu w zależności od temperatury pirolizy i atomizacji próbek.



Rys. 15. Zależność absorbancji atomów palladu w zależności od temperatury pirolizy i atomizacji próbek.

Tabela 25. Optymalne temperatury pirolizy i atomizacji do oznaczania badanych pierwiastków

Oznaczany analit	Cu	Pd	Ca	Na	K	Al
Optymalna temperatura etapu pirolizy °C	1200	900	1100	900	900	1000
Optymalna temperatura atomizacji °C	2000	2200	2600	1500	1500	2300
Liniowość krzywej kalibracyjnej	do 50 ng/ml	do 50 ng/ml	do 6 ng/ml	do 6 ng/ml	do 10 ng/ml	do 100 ng/ml

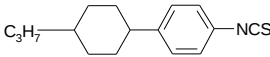
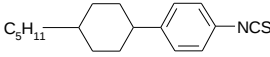
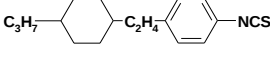
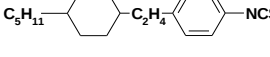
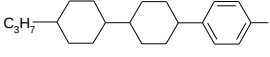
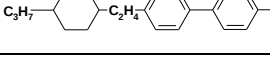
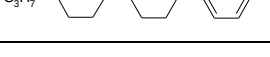
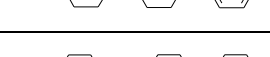
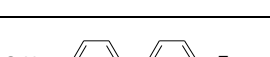
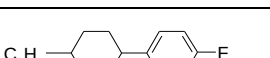
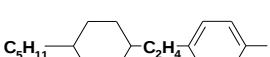
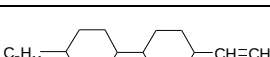
3. Nowe mieszaniny nematyczne

3.1. Mieszaniny nematyczne o małej lepkości

Mieszanina 1823A charakteryzuje się bardzo małą lepkością. Została ona opracowana w okresie poprzedzającym projekt pod kątem zastosowania w okularach dla obserwacji obrazów w technologii 3D w odbiornikach telewizyjnych i ekranach kinowych. Mieszanina ta została zmodyfikowana w sposób pokazany w tabeli 1 aby spełniała wymagania aktywnego modulatora optycznego pracującego na długości $\lambda=0.63 \mu\text{m}$ w komórce TN o grubości $d=3 \mu\text{m}$.

Według założeń potrzebna jest tu mieszanina z niewielką ilością domieszki optycznie czynnej ($p \gg d$) dla zwiększenia przeźroczystości warstwy o dwójłomności $\Delta n = 0,182$, która spełnia warunek ($d \cdot \Delta n = 0,54$) i może pracować w zakresie temperatur od 0 do 80°C. Z wytworzonej serii mieszanin modyfikowanych 1892, 1892A i 1892E najkorzystniejszą okazała się mieszanina 1892. Charakteryzuje się ona największą dwójłomnością przy zachowaniu małej lepkości. Mieszanina ta w ilości 10 g została przekazana zespołowi z Zakładu Fizyki i Technologii Ciekłych Kryształów WAT.

Tabela 26. Mieszaniny o małej lepkości. Skład i parametry elektrooptyczne.

Lp.	Związek	1823A	1892	1892A	1892E
1		21,25	21,25	20	18,85
2		2,87	2,87		
3		12,96	12,96	12	11,43
4		15,42	15,42	15	5,58
5		16	16	11	3,75
6			8	7	7,68
7		8			
8		6			
9			6	9	9,39
10			7	6	7,19
11		7			
12		10	10		
13				9,5	10,07
14				10	11,35

15					4,72
16					10,3
17		0,5	0,5	0,5	
Właściwości					
	N-Izo	83.4	79.9	88.6	79.9
	n _o (20°C) 589nm	1.5074	1.5137	1.5136	1.5130
	n _e (20°C) 589nm	1.6771	1.7103	1.7027	1.7027
	Δn (20°C) 589nm	0.1697	0.1966	0.1891	0.1897
	η [mPa·s]	10.26	10.54	11.1	12.0
	ε _{II} (20°C) 1.5 kHz	11.6	10.20	11.04	12.8
	ε _L (20°C) 1.5 kHz	3.5	2.81	3.14	3.5
	Δε (20°C) 1.5 kHz	8.1	7.39	7.90	6.6
	Cell-gap [μm]	2.47	2.37	2.55	2.49
	Napięcie progowe [V]	1.36	1.44	1.6	1.3
	U [V] (f=100Hz)	17			
	τ _{ON} [10-90] [ms]	0.103	0.095	0.1	0.12
	τ _{OFF} [10-90] [ms]	3.35	2.9	2.7	3.7
	τ _{ON} [10-90] + τ _{OFF} [10-90] [ms]	3.45	3.00	2.8	3.82
	L _{OFF} [%]		33.1	37.2	
	CR (diode) 17.4 V		1:2950	1:9920	

Dla zaworu optycznego 1.06 ECBR (d=2 μm) potrzebna była mieszanina o dwójłomności Δn=0,132 dla λ=1,06 μm (d·Δn=0,53), pracująca w zakresie temperatur od 0 do 80°C. Dla tych celów opracowano mieszaninę 1898. Jej właściwości są podane w tabeli 27.

Tabela 27. Właściwości elektrooptyczne mieszaniny 1898 w temp. 25°C.

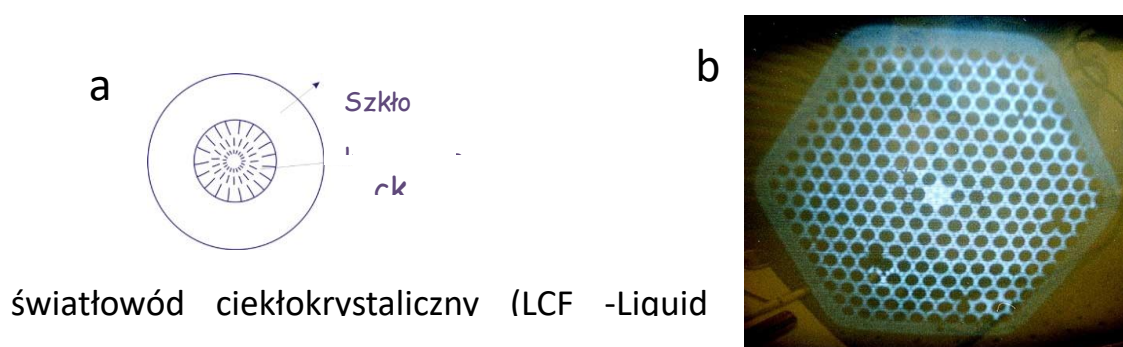
	1898
N-T [°C]-I	83,2
K-T [°C]-N	-20
n_o at $\lambda=0.589 \mu\text{m}$	1,51
Δn at $\lambda=0.589 \mu\text{m}$	0,17
n_o at $\lambda=1.064 \mu\text{m}$	1,50
Δn at $\lambda=1.064 \mu\text{m}$	0,14
$\varepsilon_{\perp}$ at $f=1.5 \text{ kHz}$	3,5
$\Delta\varepsilon$ at $f=1.5 \text{ kHz}$	8,1
K_{11} [pN]	12,0
K_{22} [pN]	7,5
K_{33} [pN]	24,1
K_{TN} [pN]	16,4
Γ [mPa s]	10
γ [mPa s]	97

Mieszanina w ilości 10 g została przekazana Zakładowi Fizyki i Technologii Ciekłych Kryształów WAT.

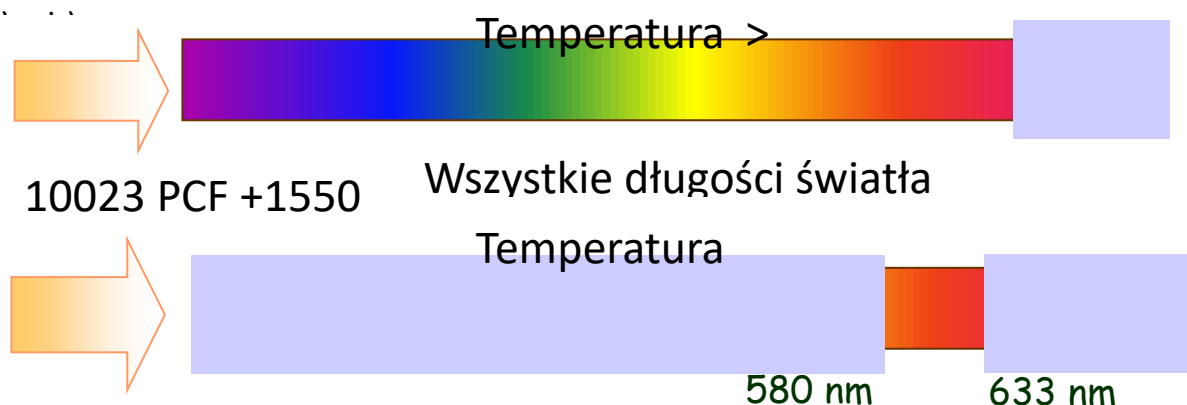
3.2. Mieszaniny nematyczne o małej wartości współczynnika załamania promienia zwyczajnego n_o ($n_o < 1,459$)

W poprzednim okresie opracowano niskodwójłomną mieszaninę 1550 [1d,2d] charakteryzującą się tym, że w zakresie temperatur 35-80°C ma współczynnik załamania światła promienia zwyczajnego mniejszy od współczynnika załamania kwarcu $n_o < 1,459$. Umożliwia to w ciekłokrystalicznym światłowodzie fotonicznym (PLCF – Photonic Liquid Crystal Fiber) propagację światła w wyższych temperaturach wg mechanizmu całkowitego wewnętrznego odbicia (TIR – Total Internal Reflection) – wszystkie długości światła białego swobodnie przechodzą przez światłowód fotoniczny. Współczynnik załamania rdzenia jest większy niż efektywny współczynnik załamania płaszczu. W temperaturach niższych propagują się tylko wybrane długości światła - różne dla różnych temperatur (PBG – Photonic Band Gap). Współczynnik załamania rdzenia jest mniejszy niż efektywny współczynnik załamania płaszczu. Na przykład światłowód 10023PCF wypełniony mieszaniną nematyczną 1550 wiązkę światła białego w temperaturze 20°C przepuszcza tylko światło czerwone w zakresie długości 580-623 nm, rys. 16 a w temperaturze 43°C tylko światło zielone [17c]. Światłowód fotoniczny PLCF charakteryzuje się tym, że wokół rdzenia posiada wiele

koncentrycznie rozmieszczonych otworów wypełnionych ciekłym kryształem, rys. b. Natomiast światłowód ciekłokrystaliczny posiada tylko jeden centralny otwór wypełniony ciekłym kryształem.



Fotoniczny światłowód ciekłokrystaliczny (PLCF – Photonic Liquid Crystal Fiber)

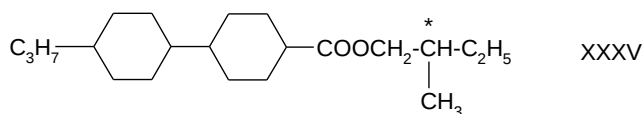


Rys. 16. Przełączanie między dwoma mechanizmami propagacji światła przy zmianie temperatury.

Modyfikację mieszaniny 1550 prowadzono w następujących kierunkach:

a) mieszaninę 1550 przekształcono w medium optycznie czynne

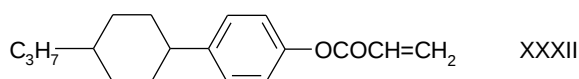
W tym celu domieszkowano ją związkiem chiralnym XXXV:



K < -20 SmB 31.6 Izo

b) mieszaninę 1550 przekształcono do postaci żelu celem przeciwdziałania wypętlaniu ze światłowodów.

W tym celu wytworzono monomer o cechach nematyka

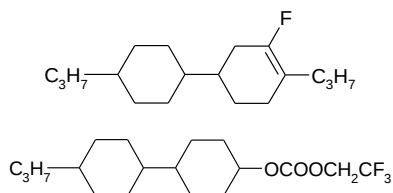


K 78,4 N 94,4 Izo

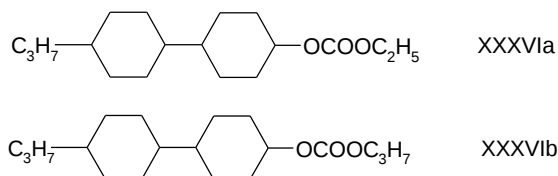
który wprowadzano do mieszaniny 1550. Następnie mieszaninę z monomerem naświetlono światłem o długości 269 nm i 342 nm bez obecności fotouczulacza. Monomer w tych warunkach bez obecności fotouczulacza, nie polimeryzował natomiast była obserwowana polimeryzacja termiczna w obecności 2,2'-azobisbutyronitrylu w temperaturze 80°C.

c) obniżenia temperatury krystalizacji i rozszerzenia zakresu temperaturowego mieszaniny, w którym n_o ma wartości $<1,459$

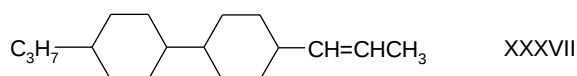
W tym celu do modyfikacji mieszaniny 1550 wykorzystano nowo wytworzone związki opisane w pkt. 1:



lub związki wytworzone uprzednio:

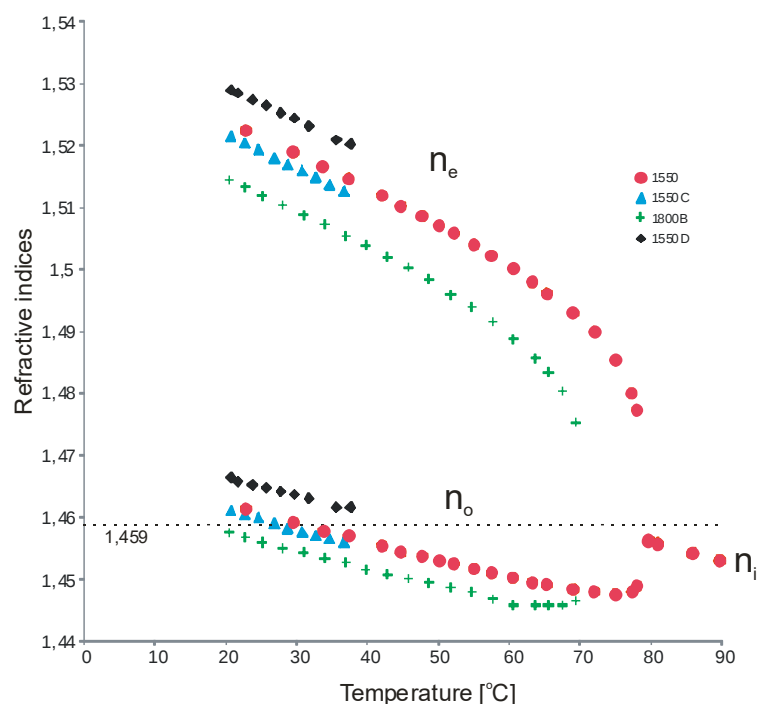


lub związek zakupiony w firmie Valiant (Chiny):



Utworzono serię mieszanin: 1550C, D, E, F i serie mieszanin 1800 i 1800B, G i F, których skład i właściwości są opisane w tabeli 28. Niektóre z nich są również dokładnie scharakteryzowane w pracy [23a].

Mieszanina 1800B w zakresie temp. 9,7-72,8°C ma wartość $n_o < 1,459$.



Rys. 17. Zależność współczynników załamania n_e i n_o od temperatury w mieszaninach serii 1550 i 1800.

Tabela 28. Mieszaniny nematyczne o wartościach $n_o < 1,459$

Lp.	Wzór	1550	1550C	1550D	1550E	1550F	1800	1800B	1800G	1800F
1	<chem>CCCC1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2C(=O)OCC</chem>	23,93	11,53	14,7	14,04	12,94	12,14	9,71	3,23	2,84
2	<chem>CCCCC1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2C(=O)OC</chem>	18,24	8,84	11,25	10,74	9,90	7,29	5,83	2,77	2,42
3	<chem>CCCCC1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2C(=O)OCC</chem>	34,55	17,87	22,34	21,33	19,66	19,34	15,47	7,10	6,31
4	<chem>CCCC1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2C(=O)OCC</chem>						28,08	22,46	10,46	9,30
5	<chem>CCCCC1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2C(=O)OCC</chem>						33,15	26,52	53,45	52,14
6	<chem>CCCC1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2C#N</chem>	23,28	12,25	15,24	14,55	13,41				
7	<chem>CCCC1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2C=CC</chem>		30,77	36,46	34,82	32,08				
8	<chem>CCCC1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2C(=O)OCC(F)(F)F</chem>		18,74					20	1,36	1,14
9	<chem>CCCC1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2C#N</chem>				4,5	12				5,71
	Temp. topnienia	15	<-20	-9,3	-10	-11	15	10,5	16,2	14,7
	Temp. klarowania	72,6	73,9	80,9	78,0	72,0	76,7	72,8	63,4	62,0
	$\Delta\epsilon$ (20°C, 1kHz)	2,15	1	0,96	-	-	-0,1	-0,24	-	-
	$\epsilon_{ }$ (20°C, 1kHz)	5,25	3,2	4,19	-	-	2,59	2,79	-	-
	$\epsilon_{\perp}$ (20°C, 1kHz)	3,1	4,2	3,23	-	-	2,69	3,03	-	-
	Δn (20°C, 589nm)	0,068	0,059	0,063	0,065	0,071	0,0591	0,0596	0,0558	0,0531
	n_o	1,4618	1,4617	1,4662	-	-	1,4624	1,4559	1,4585	1,4590
	n_e	1,5276	1,5213	1,5293	-	-	1,5212	1,5175	1,5143	1,5121
	Temperatura °C, $n_o=1,459$	34	29,33	43,3	42,1	48,5	29,3	9,7	18,0	20,0

Związek nienasycony 8 powoduje efektywne obniżenie temp. topnienia mieszaniny 1550, ale zwiększa jej wartość n_o (1550D). Najlepszy efekt uzyskano stosując jednocześnie jako dodatkowe składniki mieszaniny związki 7 i 8 (mieszanina 1550C). Ma ona właściwości optyczne zbliżone a nawet lepsze od mieszaniny 1550 i nie krystalizuje do temp. -20°C .

3.3. Mieszaniny o dużej dwójłomności i dodatniej anizotropii dielektrycznej

Projektowano i wytworzono mieszaniny o szerokim zakresie wartości dwójłomności od $\Delta n=0,25$ do wartości $\Delta n=0,5$ dążąc do uzyskania mieszanin o jak najniższej lepkości rotacyjnej. Opracowane mieszaniny o najkorzystniejszych właściwościach są zestawione w tabeli 29. Większość z nich zostało dokładnie scharakteryzowanych w publikacjach [24a,1c,4d-7d], z wyjątkiem ostatnio otrzymanej mieszaniny 2002B.

Tabela 29. Mieszaniny o dodatniej anizotropii dielektrycznej i różnych wartościach współczynnika załamania światła

	1631C	W1791A*	W1795B	W1820C*	W1825A*	W1852*	2002B	W1865*
N-T [$^{\circ}\text{C}$]-I	89,0	127,5	94,0	71,1	136,0	152,6	125,0	170,1
K-T [$^{\circ}\text{C}$]-N		-20	-5	10	-12	-10	-20	SmA 10
n_o , at $\lambda=0.589\ \mu\text{m}$		1,54	1,51	1,52	1,54	1,53		1,54
Δn , at $\lambda=0.589\ \mu\text{m}$	0,355	0,44	0,23	0,32	0,42	0,33	0,45	0,47
n_o , at $\lambda=1.064\ \mu\text{m}$		1,53	1,51	1,51	1,53	1,52	1,54	1,53
Δn , at $\lambda=1.064\ \mu\text{m}$		0,40	0,20	0,25	0,37	0,29	0,36	0,41
$\varepsilon_{\perp}$, at $f=1.5\ \text{kHz}$	5,08	4,5	6,0	5,5	4,7	4,1	5,0	5,0
$\Delta\varepsilon$, at $f=1.5\ \text{kHz}$	21,18	16,4	-2,5	19,5	17,0	15,3	23,0	18,2
K_{11} [pN]	15,40	21,2	15,9	13,5	12,5	11,2	21,5	10,5
K_{22} [pN]	9,23	8,3	7,9	8,2	7,4	7,7	9,7	7,8
K_{33} [pN]	41,20	25,2	18,2	33,0	32,1	31,0	25,3	29,4
K_{TN} [pN]		28,9		19,7	16,8	26,9	29,7	23,4
Γ [mPa s]		31	23	18	31	-	28	-
γ [mPa s]		213	150	180	284	320	250	595

* - właściwości zestawione dla 25°C .

Mieszaniny te zawierają w większości w swoim składzie, jako główne składniki związki ciekłokrystaliczne opracowane w poprzednich okresach lub w równolegle prowadzonych badaniach statutowych: alkilofluoroizotiocyanianotolany, alkilo-fenylofluoroizotiocyanianotolany i jako dodatkowe składniki ostatnio opracowane związki IV-V, VII, VIII i IX. Skład tych mieszanin jest podany w tabeli 28.

Tabela 28. Składy mieszanin o dużej dwójłomności Δn .

	1631C	W1791A*	W1795B	W1820C*	W1825A*	W1852*	2002B	W1865
C5H11cHPhNCS				0,65				
CH3Ph(PhF)NCS		7,0		14,07	7,50	4,0	9,4	
C3H7Ph(PhF)NCS				18,72				
C5H11Ph(PhF)NCS				18,68		9,0		
C7H15Ph(PhF)NCS				12,94		19,0		
CH3PhC=-C(PhF)NCS							2,24	8,46
C3H7PhC=-C(PhF)NCS	8,06	4,1			6,50	14,0	9,45	6,82
C5H11PhC=-C(PhF)NCS	23,56	12,8			14,0			

C5H11PhC=-C(FPh)NCS	14,73							
C7H15PhC=-C(PhF)NCS	29,71	9,2						
C3H7PhC=-C(PhF,F)NCS		7,7			8,0		17,23	
C2H5Ph(PhF)(PhF)NCS							8,69	
C4H9Ph(PhF)(PhF)NCS					6,5			
C3H7cHPh(PhF)NCS						9,0		
C5H11cHPh(PhF)NCS						9,0		
C5H11cHPh(PhF,F)NCS						9,0		
C3H7cHcHPh(PhF,F)NCS						9,0		
C5H11cHcHPh(PhF,F)NCS						9,0		
C2H5Ph(PhF)(PhF,F)NCS							11,1	
C3H7PhPh(PhF,F)NCS		6,0		10,77	10,0	9,0		
C5H11PhPh(PhFF)NCS				24,17		9,0		
C3H7PhCH2CH2Ph(PhF)NCS		4,2			4,0		7,23	
C3H7C=-CPhC=-C(PhFF)NCS								7,81
C2H5cHPhC=-C(PhF)NCS	5,51				4,0			
C3H7PhPhC=-C(PhF,F)NCS		2,0			3,5			
C4H9PhPhC=-C(PhFF)NCS								5,15
C5H11PhPhC=-C(PhF,F)NCS		12,0			12,0			
C3H7Ph(FPh)C=-C(PhF)NCS							1,18	
C4H9Ph(FPh)C=-C(PhF)NCS		9,0						17,81
C3H7Ph(FPh)C=-C(PhFF)NCS							3,66	
C2H5Ph(FPhF)C=-C(PhF)NCS		5,2			4,0		6,45	4,86
C5H11Ph(FPhF)C=-C(PhF)NCS								8,46
C2H5Ph(FPhF)C=-C(PhF,F)NCS		4,0			5,0			7,11
C3H7Ph(FPhF)C=-C(PhF,F)NCS		5,0						5,23
C5H11Ph(FPhF)C=-C(PhF,F)NCS		11,8			8,0			20,40
C5H11Ph(FPhF)PhC=-CPhFFNCS								5,23
C5(PHFF)C=-C(PhF)PhNCS							13,05	
C3(PHFF)C=-C(PhF)PhNCS							4,38	
C4(PHFF)C=-C(PhF)PhCN							5,94	
C2H5CH(CH3)CH2OPhPhNCS					7,0			

W początkowym okresie badań, aby uzyskać wysoką wartość Δn tworzone mieszaniny o wysokiej temperaturze klarowania np. mieszaniny 1865, ponieważ Δn jest tym większe im wyższa jest temperatura klarowania mieszaniny. Wysoka temperatura klarowania zwiększa jednocześnie smektogenność mieszaniny i utrudnia proces napełniania komórki, który prowadzi się z fazy izotropowej. W dalszych badaniach dążono do zwiększenia ilości składników o krótszych łańcuchach, ponieważ mają one większą dwójtomność (zwiększenie długości łańcucha obniża

wartość Δn) i mniejsza smektożność, ale często charakteryzująca się wysokimi temperaturami topnienia, które obniżają rozpuszczalność składników w mieszaninie.

Najwyższą jak do tej pory dwójłomność uzyskano dla mieszaniny 1865 – 0,47. Niestety tak duży wzrost dwójłomności spowodował zwiększenie lepkości mieszaniny.

Modyfikując jej skład i obniżając temperatury klarowania do zakresu ok. 100°C uzyskano mieszaninę 200B o bardzo zbliżonej dwójłomności 0,45 i małej lepkości.

Mieszanina 1820C została opracowana pod kątem wykorzystania do budowy elektronicznych soczewek zarówno, gdy mają one formę warstwy ciekłokrystalicznej jak i kompozytu polimerowego. Mieszanina ta była przedmiotem dodatkowych badań, aby lepiej dostosować ją do wymagań. Modyfikowano jej właściwości przez wprowadzenie składników zmieniających jej anizotropię optyczną, dielektryczną i stałe elastyczności oraz zwiększające zakres mezofazy. Właściwości modyfikowanych mieszanin są zestawione w tabeli 29.

Tabela 29. Właściwości serii mieszanin 1820 w temperaturze 25°C.

	1820C1	1820D	1820E	1820F1	1820G1
Temp. klar.	72.1	93.8	92	117.5	118.5
V_{th}	0.90	0.90	0.88	1.03	1.00
$\epsilon_{ }$	25.00	26.66	27.57	26.50	26.17
$\epsilon_{\perp}$	5.52	5.76	5.96	4.88	4.97
$\Delta\epsilon$	19.5	20.90	21.61	21.62	21.20
K_{11}	14.00	15.00	15.00	20.20	18.60
K_{22}	8.50	9.11	8.98	12.40	11.40
K_{33}	35.20	54.90	48.00	53.50	58.50
γ_1	176	257	383	287	280
γ/k_{11}	12.5	17.1	25.5	14.2	15.1
Δn dla $\lambda=0,589 \mu m$	0.309	0.317	0.319	0.317	0.321
γ_1/k_{11}	7.15	9.38	9.99	10.22	11.54
FoM	13.35	10.69	10.17	9.83	8.92

Mieszaniny modyfikowane charakteryzują się wyższymi temperaturami klarowania, ale jednocześnie mniej korzystnymi wartościami współczynnika dobroci FoM, ponieważ ich lepkość wyraźnie wzrosła. Podwyższenie temperatury klarowania okazało się niekorzystne dla niektórych właściwości (lepkość), ale wpłynęło stabilizująco na ich zależność temperaturową.

Mieszanina 1825 została wykorzystana do budowy urządzenia laserowego służącego do pomiaru odległości (range Finder) satelity od powierzchni Fobusa (księżyc Marsa) przez zespół fizyków we współpracy z Instytutem Optyki z Sant Petersburga [7c].

Mieszaniny 1852, 1825A, 1865 nadają się do budowy jako przesuwniki faz dla zakresu podczerwieni a także dla obszarów GHz i THz [18c,19c]. Mieszaniny 1825 i 1865 zostały wykorzystane do sterowania wiązką lasera w projekcie „KOSMOS”.

Mieszaniny 1852, 1825A i 1865 zostały wykorzystane do budowy modeli przesuwników faz przez zespół prof. Kocha z Uniwersytetu Marburg (Niemcy) i prof. Celińskiego z Uniwersytetu Kolorado (USA). Opracowanymi przez nas mieszaninami zainteresowały się firmy z USA: LCMS Copr. i BEAM Engineering for Advanced Measurements Co. i są przez nich badane.

Zaprojektowano i sporządzono ponad 70 mieszanin tego typu. W tabelach 27 i 29 zestawiono wyniki tylko wybranych mieszanin.

3.4. Mieszaniny nematyczne o dużej dwójłomności i ujemnej anizotropii dielektrycznej

Ze związków I oraz ze związków dostępnych w zespole z poprzednich okresów badań opracowano szereg mieszanin wieloskładnikowych charakteryzujących się wartością anizotropii optycznej Δn od 0,16 do 0,3 i anizotropią dielektryczną od wartości (-1,6) do (-5,4), patrz tabela 30.

Tabela 30. Mieszaniny o ujemnej anizotropii i różnych wartościach współczynników załamania światła w 20°C

	1819A	1819G	1795	1796A	1837C	1906	1894	1950B	1978	1986	1987	1989	1831	1832
Temp. top.	-14	-16	-10	-15	-15	<-10	-20	<-20	<-20	<-20	<-20	<-20	<-20	<-20
Temp. klar.	50,1	65,5	101,6	76,7	62,4	78,4	72,7	124,8	98,9	70,4	105,9	90,2	64,4	37,7
$\Delta n, \lambda=589 \text{ nm}$	0,267	0,289	0,250	0,165	0,221	0,255	0,291	0,0451	0,1060	0,1233	0,2629	0,2638	0,1956	0,2322
$n_o, \lambda=589 \text{ nm}$	0,149	1,49	1,511	1,4994	1,493	1,500	1,495	1,5172	1,4805	1,4875	1,4957	1,4952	1,4925	1,4691
$\varepsilon_{\perp} 1 \text{ kHz}$	10,88	10,84	6,43	5,06	11,2	8,6	10,81	5,48	7,10	10,03	9,68	9,57	4,46	6,82
$\Delta \varepsilon 1 \text{ kHz}$	-5,36	-5,62	-2,72	-1,6	-9,8	-3,8	-5,4	-1,74	-1,74	-3,12	-5,06	-4,63	-4,91	-1,11

Skład niektórych tych mieszanin jest opisany w publikacji [8a], a także wiele innych wariantów tych mieszanin jest scharakteryzowana w naszych dwóch patentach [5b,6b] i patencie USA [7b].

Mieszaniny te były wykorzystane następnie do opracowania mieszanin na podwójne adresowanie [16a,26a], których próbki zostały przekazane do badań naszym partnerom zagranicznym: prof. M. Koch (Niemcy), prof. J.M. Oton (Hiszpania), prof. K. Neyts (Belgia) oraz prof. Z. Celiński (USA) a także były badane w zespole fizyków WAT. Otrzymane wyniki są przedmiotem publikacji [20d,21d]

3.5. Mieszaniny zmieniające znak anizotropii dielektrycznej w zakresie niskich częstotliwości pola elektrycznego (z funkcją podwójnego adresowania)

Opracowano mieszaniny o różnej dwójłomności dla efektu podwójnego adresowania, wykorzystując zsyntezowane związki IX i XI. Są to nowe związki po raz pierwszy zsyntezowane związki w ramach pracy doktorskiej M.Celińskiego dla realizacji tego zadania.

Wynikiem wykonanych badań jest opracowanie zgłoszeń patentowych pt. „Nematyczne medium ciekłokrystaliczne dla urządzeń fotonicznych adresowanych dwoma częstotliwościami pola elektrycznego” P-391749 z 5.07.2010 [1b] i P-400137 z 25.07.2012 [3b] oraz publikacji [16a,26a]. Dla pierwszego zgłoszenia został udzielony patent w grudniu 2015 r.

Zgłoszone wynalazki opisują nowe mieszaniny ciekłokrystaliczne charakteryzuje się wysoką opornością elektryczną, co umożliwia stosowanie do ich adresowania matrycy aktywnej a tym samym wykorzystanie do budowy dużych displej.

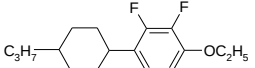
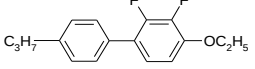
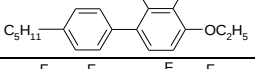
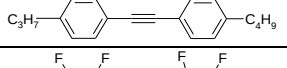
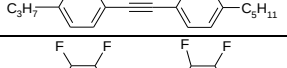
Idea wynalazku polega na tym, że jako związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej i wykazujące jednocześnie relaksację ruchu obrotowego wokół osi krótkiej cząsteczki w niskich częstotliwościach pola elektrycznego wykorzystano nowe nieestrowe związki o wzorach 5. Związki te mają budowę charakterystyczną dla powszechnie wykorzystywanych związków ciekłokrystalicznych do projektowania mieszanin nematycznych dla matryc aktywnych, ale są od nich znacznie dłuższe (są to przeważnie związki czteropierścieniowe).

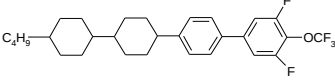
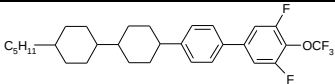
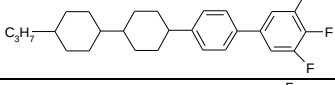
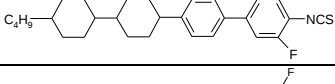
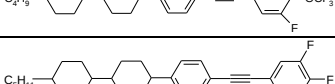
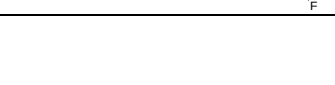
Mieszaniny wytworzone z samych tylko związków IX nie mają jeszcze cech wymaganych dla mieszanin użytkowych, ponieważ mają bardzo wysokie temperatury klarowania i zbyt wysokie temperatury topnienia, a ponadto ich wartość anizotropii dielektrycznej w wysokich częstotliwościach jest bardzo mała. Aby uzyskać użytkową mieszaninę DF ze związków IX okazało się koniecznym łączyć je z mieszaninami o ujemnej anizotropii opisanymi w pkt. 3.4.

Dla tego celu są korzystniejsze mieszaniny o dużej ujemnej anizotropii i niskich temperaturach klarowania. Połączenie mieszanin w obu typów mieszanin w odpowiednich proporcjonalnych pozwala uzyskać mieszaniny charakteryzuje się symetrycznymi wartościami $\Delta\epsilon_i > 0$ i $\Delta\epsilon_h < 0$ [26a]. Uzyskano mieszaniny, w których wartość anizotropii dielektrycznej w zakresie wartości niskich częstotliwości ($\Delta\epsilon_i$), wysokich częstotliwości ($\Delta\epsilon_h$), ma podobne absolutne wartości $|\Delta\epsilon| \sim 3$

Charakterystycznym przykładem opracowanych mieszanin jest mieszanina 1992A. Mieszanina ta ma skład pokazany w tabeli 31. Jej właściwości są porównane w stosunku do innych opracowanych mieszanin w tabeli 32.

Tabela 31. Skład mieszaniny 1992A

Lp.	Skład	% wag.
1		2,08
2		13,24
3		8,00
4		9,14
5		5,09
6		2,46
7		2,75

8		5,67
9		17,30
10		6,11
11		2,74
12		21,58
13		3,83

Związki 1-6 w tabeli 31 charakteryzują się wartościami $\Delta\epsilon < 0$ a ich wartości $\Delta\epsilon$ nie zależą od częstotliwości pola elektrycznego.

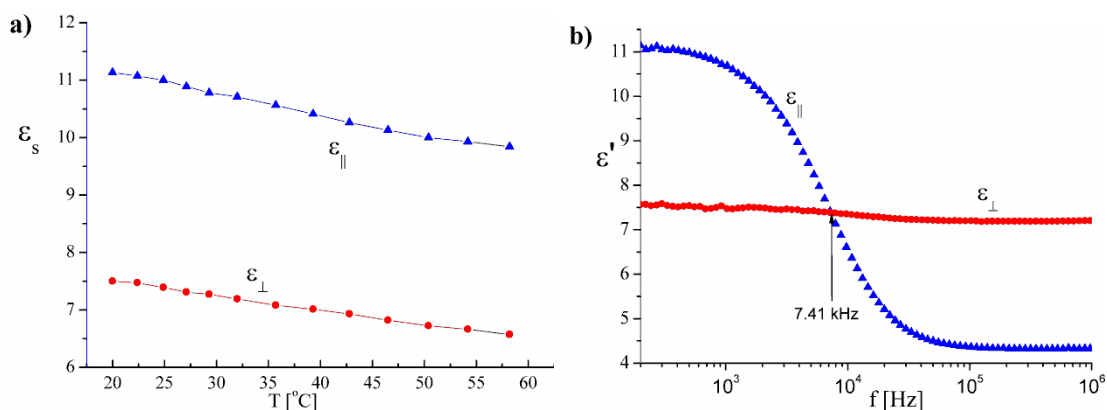
Związki 7-13 charakteryzują się wartościami $\Delta\epsilon > 0$ a ich wartości $\Delta\epsilon$ silnie zależą od częstotliwości pola elektrycznego.

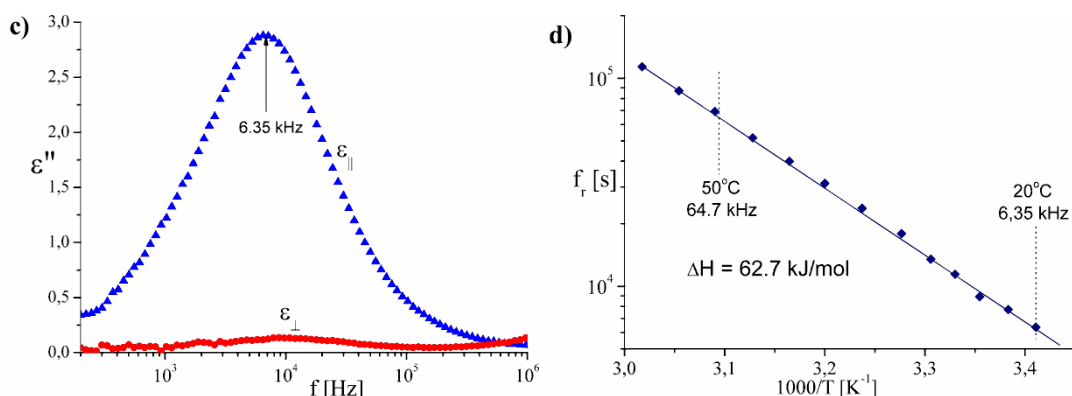
Informacja o składach innych mieszanin jest podana w publikacjach [16a,26a] i patentach [1b,3b], w których opisano więcej mieszanin niż w tabeli 32.

Mieszanina 1992A wykazuje następujące właściwości: oporność właściwa mierzona dla 1 kHz $\rho = 2 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$, $\Delta\epsilon \sim |\Delta\epsilon_h| \sim 3,5$, $f_r = 6,35 \text{ kHz}$ ($f_{co} = 7,41 \text{ kHz}$) w 20°C i $f_r = 64,7 \text{ kHz}$ ($f_{co} = 8,25 \text{ kHz}$) w 50°C .

Jest ona mieszaniną o krótkich czasach włączania i wyłączenia: w komórce $d = 2,46 \mu\text{m}$, $\tau_{on(10-90)}$ wynosi 2,45 ms (dla napięcia 6 V i 1 kHz), 0,98 ms (dla 12 V i 1 kHz), 0,35 ms (dla 18 V i 1 kHz) i $\tau_{off(90-10)}$ wynosi odpowiednio 7,7 ms (dla napięcia 6 V dla 1 kHz) dla 1,4 ms (dla 12 V, 1 MHz) i 0,56 ms (dla 18 V i 1 MHz). Oba czasy odpowiedzi τ_{on} i τ_{off} są prawie symetryczne i silnie zależą od napięcia adresowania i mogą być efektywnie skracane przez jego zwiększenie.

Na rys. 18 są dokładniej scharakteryzowane właściwości dielektryczne i relaksacyjne mieszaniny 1992A





Rys. 18. Właściwości dielektryczne mieszaniny 1992A, a) zależność stałych przenikalności elektrycznej od temperatury, b) od częstotliwości, c) straty dielektryczne w 20°C, d) zależność częstotliwości relaksacji od temperatury.

Celem wybrania najkorzystniejszych związków o wzorze V.2 przeprowadzono badania ich właściwości relaksacyjnych w matrycy estrów Demusa w sposób opisany w części doświadczalnej pkt. 2.2. Badania te pozwoliły częstotliwość relaksacji f_r powiązać z ich strukturą chemiczną i geometryczną. Wykazano, że częstotliwości relaksacji maleje wykładniczo ze wzrostem długości [26a]. Związki z wiązaniem potrójnym charakteryzują się krótszymi czasami relaksacji (wyższymi częstotliwościami relaksacji) w stosunku do cząsteczek ich niezawierających o tej samej długości.

Tabela 32. Właściwości mieszanin dla podwójnego adresowania o różnych wartościach anizotropii optycznej.

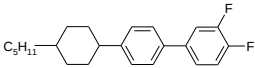
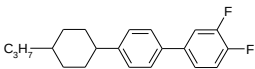
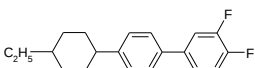
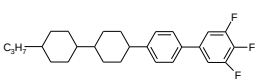
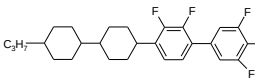
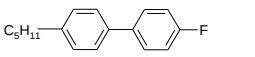
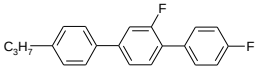
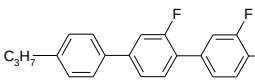
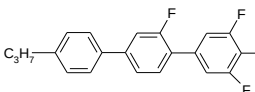
	1952E	1978C	1945C	1992D	1859A	1992A	1823C	1909B
T_{mp} (°C)					<-20	<-20		
T_{Cl} (°C)	154	152.6	105.6	97.4	108.7	141.1	102	138,9
Δn (589 nm) w 20°C	0.1080	0.1233	0.1616	0.1860	0.2287	0.2973		
n_e (589 nm) w 20°C	1.5846	1.6039	1.6647	1.6741	1.7958	1.8016		
n_o (589 nm) w 20°C	1.4768	1.4806	1.5031	1.4881	1.5071	1.5043		
$\Delta\epsilon$ (1 kHz) w 20°C	1.5	1.85	1.75	3.23	2.06	3.7	1,61	2,50
$\epsilon_{ }$ (1 kHz) w 20°C	6.61	7.94	6.25	11.50	8.15	11.2	8,07	10,16
$\epsilon_{\perp}$ (1 kHz) w 20°C	5.11	6.06	4.5	8.27	6.09	7.5	6,46	7,66
$\Delta\epsilon$ (1 MHz) w 20°C	-2.1	-2.55	-1.2	-3.6	-2.1	-2.9	-2,12	-3,2
$\epsilon_{ }$ (1 MHz) w 20°C	3.1	3.45	3.2	4.3	4.0	4.2	4,0	4,26
$\epsilon_{\perp}$ (1 MHz) w 20°C	5.2	6.00	4.4	7.60	6.10	7.1	6,12	7,66
f_{co} w 20°C	1,31	1,56	8,94	10,0	10	7,41		
f_r w 20°C	1,43	1,74	7,0	9,9	(10)	6,36		
f_{co} w 50°C	19,5	27,1	151,5	155,1	140	82,1		
f_r w 50°C	19,4	28,5	118,7	157,5		64,7		

3.6. Mieszaniny dla kompozytów polimerowych (PDLC – Polimer Dispersed Liquid Crystals)

Opracowano mieszaninę 1879C przystosowaną do sieciowania żywicą fotoutwardzalną NOA65. Mieszanina 1879C składa się tylko z fluorowanych alkilocykloheksylobifyli i terfenyli, co zapewnia jej doskonałą odporność na działanie promieniowania ultrafioletowego.

Według założeń powinna się ona charakteryzować parametrami: $\Delta\epsilon \gg 0$, $n_o = 1,52$, $n_e \approx 1,7$. Ważną cechą tej mieszaniny jest dopasowanie jej współczynnika promienia zwyczajnego n_o do wartości współczynnika załamania polimeru. Parametry mieszaniny i jej skład są zestawione poniżej.

Tabela 33. Skład i właściwości mieszaniny 1879C

Lp.	Skład	% wag.
1		19,9
2		7,3
3		6,6
4		19,8
5		2,6
6		17,6
7		7,2
8		6,2
9		12,9
Właściwości w temp. 20°C		
Temp. top.		<-20
Temp. klar.		94,2
$n_o, \lambda=589 \text{ nm}$		1,5208
$n_e, \lambda=589 \text{ nm}$		1,6896
$\Delta n, \lambda=589 \text{ nm}$		0,1678
$\varepsilon_{ } 1 \text{ kHz}$		14,59
$\varepsilon_{\perp} 1 \text{ kHz}$		4,36
$\Delta \varepsilon 1 \text{ kHz}$		10,23

4. Nowe mieszaniny chiralne

4.1. Mieszaniny cholesteryczne wykazujące fazy niebieskie w szerokim zakresie temperatury

Fazy niebieskie były znane od początku badań nad ciekłymi kryształami, ale były obserwowane w wąskim zakresie temperatury bezpośrednio przed temperaturą klarowania. Odkrycie Kikuchiego [22], że za pomocą sieci polimerowej można stabilizować fazę niebieską (BP) i zwiększyć jej zakres temperaturowy nawet o 100°C. Powodowało gwałtowny rozwój badań właściwości takich kompozytów. Wkrótce okazało się, że są one perspektywiczną grupą materiałów ciekłokrystalicznych dla kolejnej generacji wskaźników, ponieważ charakteryzują się czasami przełączania poniżej 1 ms i nie wymagają stosowania warstw orientujących, co jest ich wielką zaletą. Wadą w stosunku do nematyków jest stosunkowo wysokie napięcie wymagane do sterowania wskaźnika, ok. 10 V/μm.

Faza niebieska jest fazą izotropową i w nieobecności pola elektrycznego nie wykazuje dwójłomności optycznej. Dwójłomność jest indukowana przez przyłożenie do materiału ck pola elektrycznego. Wartość indukowanej dwójłomności zależy od stałej Kerra K, według zależności:

$$\Delta n(E) = \lambda K E^2 = \Delta n_0 (E/E_s)^2$$

Wartość Δn ulega nasyceniu przy wysokich natężeniach pola elektrycznego.

Wielkość stałej K wynika z charakteru chemicznego ck i jest tym większa im większa jest polaryzowalność cząsteczek ck. Związki polarne i aromatyczne są dla tego efektu preferowane. W momencie rozpoczęcia badań nad fazami niebieskimi w 2011 r. informacje o wykorzystywanych związkach do tworzenia kompozytów ciekłokrystalicznych z fazą niebieską były bardzo ubogie. Informacje pochodzące z literatury patentowej wskazywały na dużą zdolność cyjanozwiązków do indukcji fazy niebieskiej, ponieważ są to związki silnie polarne. Cyjanozwiązki mają stosunkowo wysokie przewodnictwo elektryczne, co wyklucza sterowanie matrycą aktywną mieszanin ck złożonych z cyjanozwiązków.

W ekranach telewizyjnych i innych dużych displejach stosuje się tylko fluorowane ciekłe kryształy, ponieważ mają one niskie przewodnictwo i dużą wartość parametru trzymania napięcia (holding ratio – HR) i można stosować sterowanie aktywne matrycą. Z tych powodów rozpoczęliśmy systematyczne badania by poznać czy jest możliwa indukcja fazy niebieskiej w mieszaninach ciekłokrystalicznych złożonych wyłącznie z fluorozwiązków.

4.1.1. Wybór mieszaniny nematycznej

Do badań wstępnych wytypowano jedną mieszaninę o dodatniej anizotropii (1855) i jedną mieszaninę o ujemnej anizotropii (1754). Poniżej w tabelach podany jest ich skład i właściwości:

Tabela 34. Skład i właściwości fizyczne mieszaniny 1855.

składniki	% wag.
-----------	--------

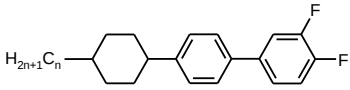
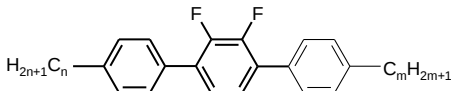
	
n=2	25
n=3	25
n=5	50
Właściwości w 20°C	
T _m	15
T _{N-Izo}	94,1
n _o dla 589 nm	1,507
n _e dla 589 nm	1,6655
Δn dla 589 nm	0,148
η [mPa·s]	24,9
ε (20°C)	11,284
ε _⊥ (20°C)	4,223
Δε (20°C)	7,06

Tabela 35. Skład i właściwości fizyczne mieszaniny 1754

składniki	% wag.
	
n=2, m=3	2,3
n=2, m=4	16,1
n=2, m=5	26,1
n=3, m=3	12,9
n=3, m=5	9,1
n=4, m=5	17,1
n=5, m=1	6,4
Właściwości w 20°C	

T_m	16,7
T_{N-Izo}	114,2
n_o dla 589 nm	1,516
n_e dla 589 nm	1,769
Δn dla 589 nm	0,253
$\varepsilon_{ }$ (20°C)	3,586
$\varepsilon_{\perp}$ (20°C)	5,407
$\Delta\varepsilon$ (20°C)	-1,821

4.1.2. Wybór związków (domieszek) optycznie czynnych

Do indukcji fazy niebieskiej były potrzebne domieszki optycznie aktywne silnie skręcające, tj. o dużej wartości HTP (helical twisting power), ponieważ skok helisy powinien być w zakresie poniżej 200 nm (0,2 μm). W tym celu syntezowano związki optycznie czynne, omówione w pkt. 1.5.2. Zostały one przebadane w różnych bazach nematycznych. Poniżej w tabeli 36 są zestawione wartości zdolności skręcającej serii wytworzonych związków optycznie czynnych oraz został opisany charakter zależności temperaturowej HTP w dwóch wymienionych wyżej mieszaninach 1855 i 1754. W rozprawie doktorskiej W.Rejmera [6c] i publikacjach [5a,6a] są podane wyniki zdolności skręcającej w mieszaninach nematycznych 1816 ($\Delta\varepsilon > 0$) i 1781 ($\Delta\varepsilon < 0$) i mieszanie smektycznej W-206C.

Tabela 36. Zdolność skręcająca (HTP) związków optycznie czynnych w mieszaninie o dodatniej anizotropii 1855 i ujemnej anizotropii 1754 i jej charakter zależności od temperatury.

Nr	Wzór	Izomer	1855		1754	
			HTP [μm^{-1}] T=20°C	Zależność temperaturowa	HTP [μm^{-1}] T=20°C	Zależność temperaturowa
1		S	68,5	stała	33,8	↑
2		S	82,6	stała	36,6	↑
3		S	78,0	stała	39,1	↑
4		R,R,R,R	44,9	↓	44,3	↓

5		S,S	26,1	↓	23,8	↓
6		S,S	30,3	↓	30,7	↓
7		S,S	25,5	↑	19,6	↑
8		R,R	33,2	↑	24,7 [#]	↑
9		S,S	23,3	↑	17,7	↑
10		S,S	17,8	↑	11,7	↑
11		S,S	33,9	stała	32,8 ^{##}	↑
12		S,S	31,1	↓	24,8	↓
13		S,S	24,7	↑	22,6	↑
14		S,S	22,6	↓	19,7	↓
15		S,S	9,6	↑	13,5	stała
16		S,S	37,4	↓	28,9	↑
17		S,S	32,2	↓	28,0	↓
18		S,S	18,7	↑	14,8	↑
19		S,S	56,4	↓	28,4	stała
20		S,S	50,9	↓	13,3	↑
21		S,S	19,6	↑	7,9	↑
22		1R, 2S,5R	44,3	↓	40,5	↓
23		S	12,8	stała	19,8	↑
24		S	10,6	↑	6,7	↑

2 5		1S, 2S, 3S, 5R	<8	Poza zakresem pomiarowy m	<8	Poza zakresem pomiarowy m
2 6		Brak informac ji	24	stała	nierozpuszczal ny	-
2 7		S,S	6,6	↓	6,7	↓
2 8						
2 9						

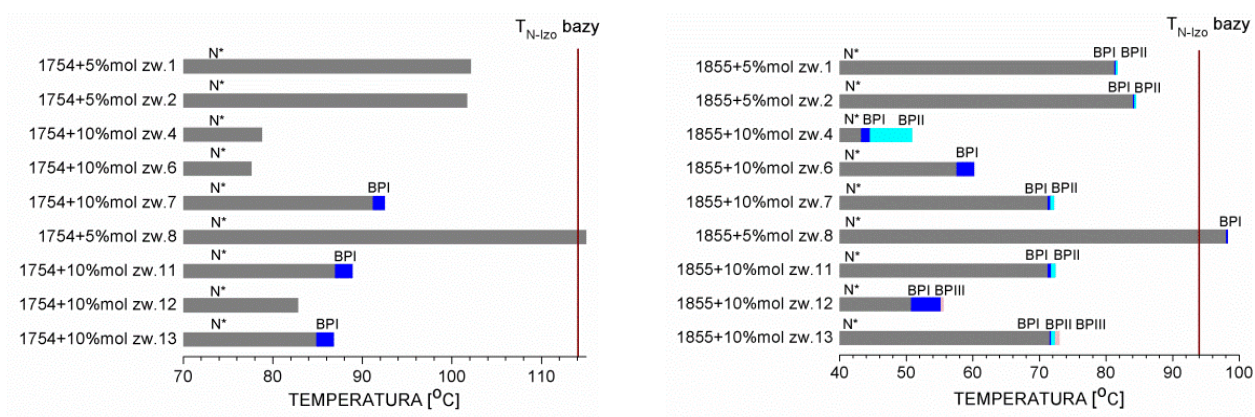
Pochodne optycznie czynnego fenylloetanolu (związki 1, 2, 3, 19 i 20) wykazują największą siłę skręcającą. Jest ona dużo większą w mieszaninach o dodatniej anizotropii niż w mieszaninach o ujemnej anizotropii. Związki optycznie czynne otrzymane z oktanolu-2 mają nieznacznie większą zdolność skręcającą w mieszaninie o dodatniej anizotropii dielektrycznej.

4.1.3. Badanie zdolności związków optycznie czynnych do indukcji fazy niebieskiej w mieszaninach 1754 i 1855

Z wymienionego zestawu związków optycznie czynnych do badań zdolności indukcji fazy niebieskiej wybrano związki 1, 2, 4, 6, 7, 8, 11, 12 i 13:

Związki 1, 2 i 8 dodano w ilości 5 % wag. do mieszanin bazowych, pozostałe związki chiralne w ilościach 10 % wag.

Na rys. 19 przedstawiono zakres indukowanej fazy niebieskiej w mieszaninie 1754.



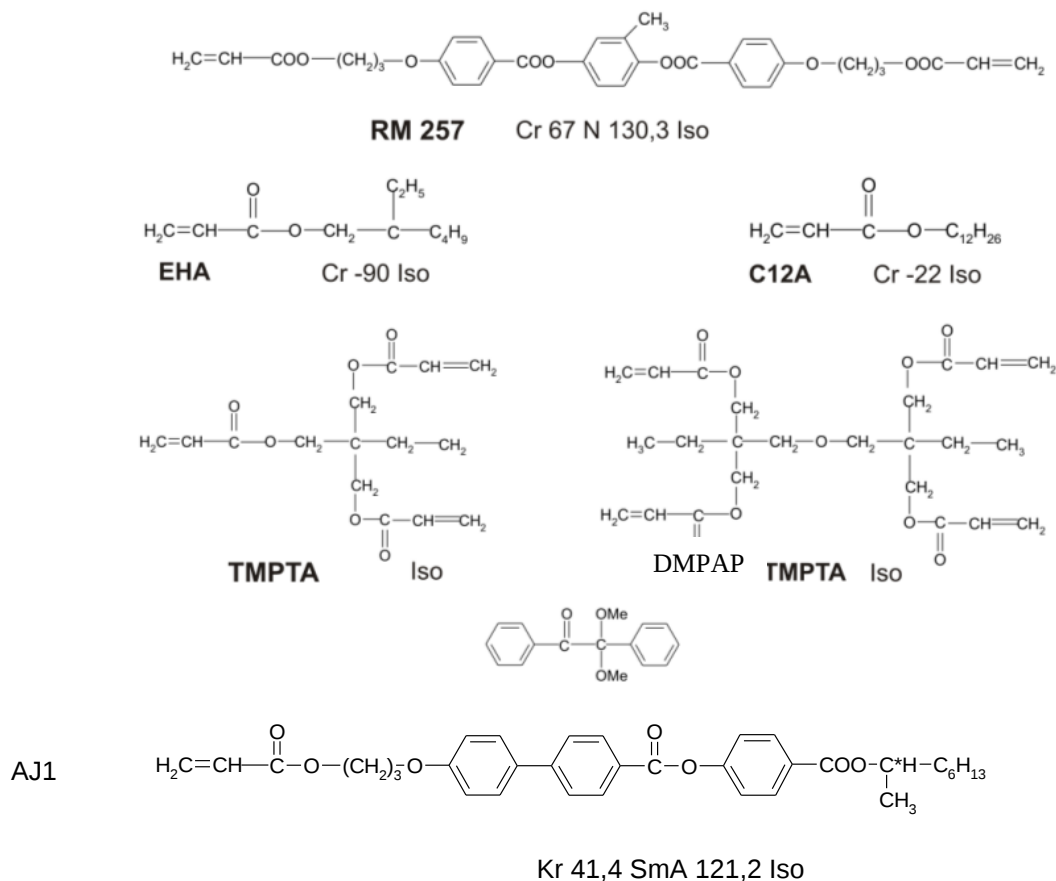
Rys. 19. Porównanie zdolności do indukcji fazy niebieskiej związków optycznie czynnych w mieszaninie 1754 i 1855.

Faza niebieska jest indukowana w mieszaninie 1855 przez wszystkie wybrane związki chiralne 1, 2, 4, 6, 7, 8, 11, 12 i 13. Natomiast w mieszaninie 1754 tylko przez związki chiralne 7, 11 i 13 tj. przez terfenylany wykazujące ujemną anizotropię dielektryczną. Są one strukturalnie najbliższe składnikom mieszaniny 1754.

4.1.4. Badanie stabilizacji fazy niebieskiej przez utworzenie sieci polimerowej i domieszkowanie cyjanozwiązkami (5CB)

Mieszanina 1855 zawierająca związek optycznie czynny 7 stabilizowano siecią polimerową utworzoną z mieszaniny akrylanów: akrylanu 2-etyloheksylu (EHA) i 1,4-bis-[4-(3-akryloiloksypropoksy)-benzoiloksy]-2-metylobenzenu (RM257). Jako inicjator zastosowano α,α -dimetoksy- α -fenylo-acetofenon (DMPAP).

Wzory wymienionych monomerów i inicjatora są podane poniżej. W zestawieniu znajdują się również wzory akrylanu dodecylu (C12A), 1,1,1-trimetylopropanu (TMPTA), tetraakrylanu (DTMPTA) i chiralnego akrylanu (AJ1) wykorzystywanych w dalszej części projektu.



Utworzono również mieszaninę zawierającą cyjanozwiązek (5CB) w ten sposób, że część mieszaniny 1855 (czwartą część) zastąpiono 5CB. Składy tych mieszanin są zestawione w tabeli 37.

Tabela 37. Porównanie zakresu fazy niebieskiej w mieszaninach utworzonych z mieszaniny 1855 przed i po polimeryzacji

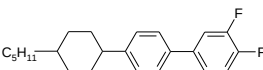
1855	5CB	7	RM257	C12A	DMPAP	Zakres fazy niebieskiej [°C]
Ułamek molowy, składników						
0,8	-	0,1	0,03	0,06	0,01	N* 66,4 BPI 67,0 BPII 67,4 Iso ^{a)}
						N* <-30 BPI ? BPII 73,4 Iso ^{b)}
0,6	0,2	0,1	0,03	0,06	0,01	N* 50,3 BPI 51,0 BPII 51,1 Iso ^{a)}
						N* <-30 BPI ? BPII 55,2 Iso ^{b)}
^a przed polimeryzacją, ^b po polimeryzacji						

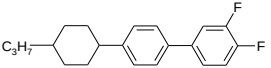
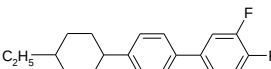
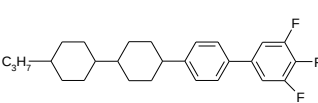
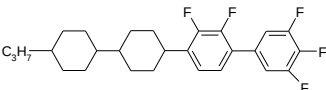
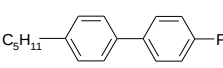
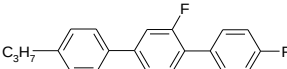
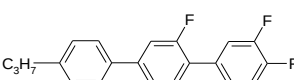
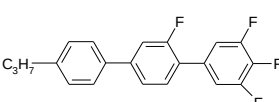
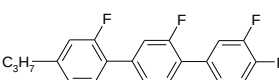
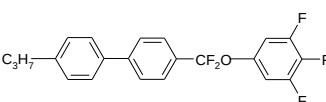
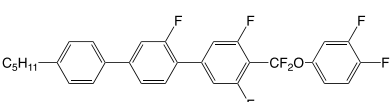
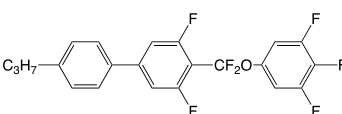
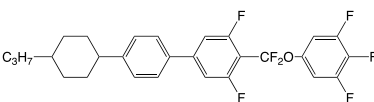
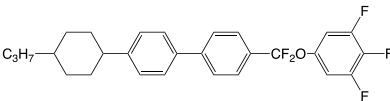
W skład kompozycji wchodzi mieszanina 1855, 5CB, związek chiralny 7, monomery RM257 i C12A i fotoinicjator. Obserwowany zakres fazy niebieskiej po polimeryzacji zwiększa się od 1-stopniowego do 100-stopniowego. Jest ona obserwowana od temperatury -30°C do temperatury klarowania. Wprowadzenie 5CB obniżyło temperaturę klarowania mieszaniny, ale nie zwiększyło zakresu temperaturowego fazy niebieskiej w mieszaninie zarówno przed jak i po polimeryzacji. Polimeryzacja monomerów w mieszaninie zawierającej 1855 związek optycznie czynny 7, prowadzono w następujący sposób: homologiczną mieszaną ciekłego kryształu, monomeru i inicjatora po dokładnym wymieszaniu w fazie izotropowej napelniono komórki o grubości 10 µm. Następnie komórkę ochłodzono do temperatury o 0,1 K niższej niż temperatura przejścia fazowego N*-BPI i naświetlano 30 minut światłem UV o gęstości mocy 2 mW/cm² mierzonej dla λ=365 nm.

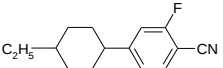
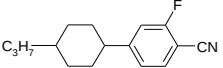
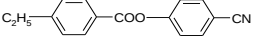
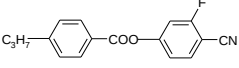
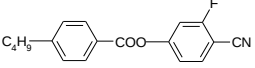
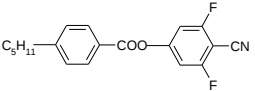
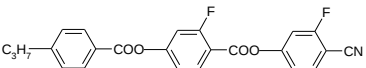
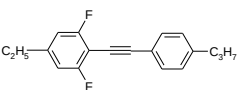
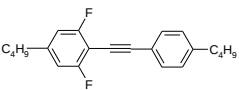
4.1.5. Mieszaniny o właściwościach aplikacyjnych

Do opracowania mieszanin z fazą niebieską o charakterze aplikacyjnym użyto mieszanin nematycznych 1911, 1912, 2082 i 2061 charakteryzujących się większą wartością anizotropii optycznej i większą wartością dodatniej anizotropii dielektrycznej Δε niż mieszanina 1855. Mieszaniny te charakteryzują się większą polaryzowalnością i tym samym powinny zapewnić większą wartość indukowanej dwójłomności. Ich skład i właściwości fizykochemiczne są zestawione poniżej w tabeli 38.

Tabela 38. Skład mieszanin z fazą nematyczną będących mieszaninami bazowymi do otrzymywania fazy niebieskiej.

Składniki	1911	1912	2082	2061
	20,9%	19,8%	-	-

	7,8%	7,2%	-	-
	7,0%	6,5%	-	-
	11,4%	10,8%	-	-
	2,7%	2,5%	-	-
	13,3%	12,5%	-	-
	7,6%	7,1%	-	-
	6,6%	6,1%	-	-
	13,7%	12,9%	-	-
	9,0%	8,4%	-	-
	-	6,3%	10,7%	-
	-	-	27,2%	-
	-	-	25,4%	-
	-	-	7,2%	-
	-	-	29,5%	-

	-	-	-	2%
	-	-	-	2%
	-	-	-	2%
	-	-	-	12%
	-	-	-	16%
	-	-	-	16%
	-	-	-	2%
	-	-	-	19%
	-	-	-	29%
Właściwości	1911	1912	2082	2061
N-Izo	81,6	78,8	89,9	79,5
n _o (20°C)	1,514	1,514	1,496	
n _e (20°C)	1,688	1,692	1,676	
Δn (20°C)	0,174	0,178	1,180	
η [mPa·s] (20°C)	30,5	30,0	-	
γ [mPa·s] (22°C)	320	305	-	
ε (20°C)	16,0	17,5	48,4	
ε _⊥ (20°C)	4,7	4,9	6,7	
Δε (20°C)	8,5	9,1	41,7	

Następnie bazowe mieszaniny nematyczne 1911, 1912, 2082 i 2061 domieszkowano związkami optycznie czynnymi o dużej sile skręcającej w ilościach podanych w tabeli 39, uzyskując chiralne mieszaniny nematyczne A, B, C i D, patrz tabela 40.

Tabela 39. Skład i temperatury przemian fazowych mieszanin z fazą niebieską.

Skład	A	B	C	D
1911	86%	-	-	-
1912	-	84%	-	-
2082	-	-	86%	-
2061	-	-	-	80%
Związek optycznie czynny 4	-	1%	-	15%
Związek optycznie czynny 5	7%	12%	7%	-
Związek optycznie czynny 6	7%	3%	7%	5%

Tabela 40. Obserwowany zakres fazy niebieskiej [°C] mieszanin opisanych w tabeli 39.

A	N* 66,9 BP 69,5 Iso	2,6°C
B	N* 23,0 BP 28,6 Iso	5,6°C
C	N* 61,7 BP 67,8 Iso	6,1°C
D	N* 42,6 BP 48,9 Iso	6,3°C

We wszystkich mieszaninach domieszkowanych związkami chiralnymi 4, 5 i 6 jest obserwowana indukcja fazy niebieskiej w przedziale od 2 do 6°C. Większe stężenia domieszek optycznych 4 i 5 prowadzi do mieszanin o niskiej temperaturze klarowania (mieszaniny B i D), dlatego można je stosować tylko w ograniczonych ilościach.

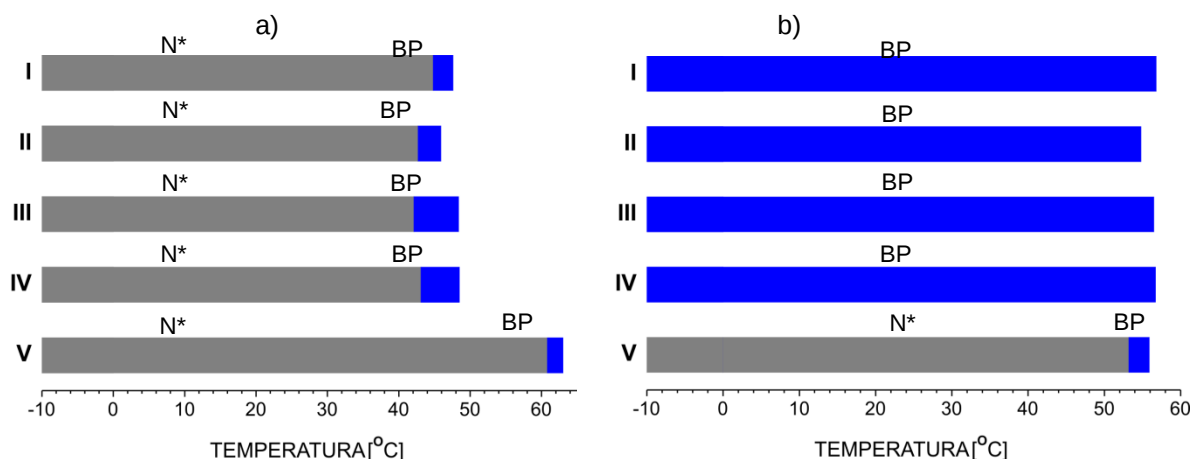
Mieszanina A charakteryzującą się najwyższą temperaturą klarowania została wybrana do badania wpływu usieciowania polimerami na zakres temperaturowy fazy niebieskiej. Do tego celu wykorzystano handlowe monoakrylany EHA i C12A, diakrylan RM257, triakrylan TMPTO i czteroakrylan DTMPTA oraz chiralny akrylan AJ1 syntezowany we własnym zakresie, ich wzory zostały zestawione w pkt. 4.1.4.

Tabela 41. Mieszanina A domieszkowana monomerami i fotoinicjatorem

Składnik	I	II	III	IV	V
A	89,6	89,6	89,6	89,6	89,6
RM257	5,5%	5,5%	6,0%	6,0%	5,5%
EHA	4,5%	-	-	-	-
C12A	-	4,5%	-	-	-
TMPTA	-	-	4,0%	-	-
DTMPTA	-	-	-	4,0%	-

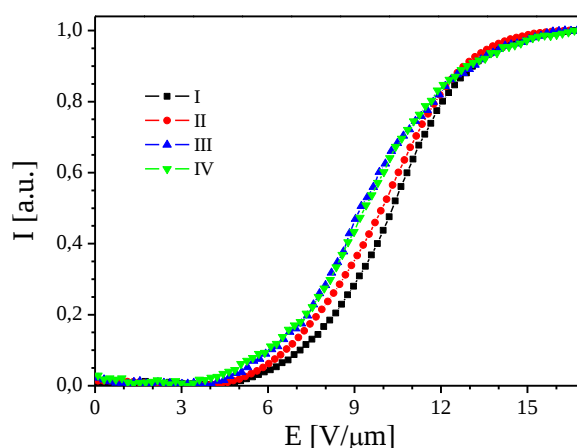
AJ1	-	-	-	-	4,5%
DMPAP	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%

Utworzono pięć mieszanin kompozytowych I – V i zbadano temperatury przemian fazowych. Wszystkie one posiadały fazę niebieską w zakresie 2-3°C. Po spolimeryzowaniu w fazie niebieskiej za pomocą światła UV o gęstości mocy $2\text{mW}/\text{cm}^2$ ($\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$). Jest on teraz obserwowany w zakresie od -20°C do 60°C. Zakres fazy niebieskiej przed i po polimeryzacji pokazano na rys. 20.



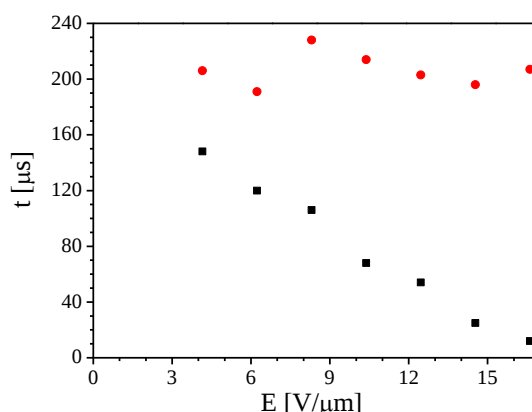
Rys. 20. Zakres fazy niebieskiej mieszanin I-IV przed polimeryzacją (a) oraz po polimeryzacji (b).

Kompozyty I-IV, Tabela 16, wykazują fazę niebieską w zakresie temperatur szerszym niż 70°C. Natomiast zakres fazy niebieskiej w kompozycie V zwiększył się nieznacznie. Zbadano ich statyczne i dynamiczne właściwości elektrooptyczne. Zaobserwowano znaczny wpływ budowy sieci polimerowej na wartość napięcia sterowania (rys. 21) oraz czasy przełączania (rys. 22). Najkrótsze czasy przełączania (poniżej 1 ms) uzyskano w kompozytach III i IV, patrz tabela 42, mają one wyższy stopień usieciowania polimerem niż mieszaniny I, II lub V. W tych kompozytach maksimum transmisji po przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego osiągany jest przy nieznacznie niższych wartościach pola niż w materiałach I i II.



Rys. 21. Zależność transmisji od przyłożonego pola elektrycznego.

Napięcie progowe wynosi ok. 5 V/ μm , napięcie nasycenia ok. 15 V/ μm .



Rys. 22. Czasy odpowiedzi mieszaniny III w funkcji przyłożonego pola elektrycznego, $f=100\text{Hz}$, ■ – t_{on} [90-10], ♦ - t_{off} [10-90].

Tabela 42. Czasy odpowiedzi mieszanin I-IV po przyłożeniu $E=12\text{V}/\mu\text{m}$, $f=100\text{Hz}$

kompozycja	τ_{ON} [10-90]	τ_{OFF} [10-90]
I	0.394	2.339
II	0.433	2.350
III	0.054	0.203
IV	0.046	0.431

Czas włączenia t_{on} silnie zależy od natężenia pola elektrycznego, natomiast czas wyłączenia jest ponad pięciokrotnie dłuższy i nie zależy od natężenia pola elektrycznego. Najlepszy kompozyt III uzyskano, gdy stosowano mieszaninę monomerów: diakrylanu RM257 i triakrylanu TMPTA. Czas włączania t_{on} wskaźnika wypełnionego tym kompozytem dla natężenia pola $E=12\text{ V}/\mu\text{m}$ wynosi 0,054 ms a czas wyłączenia $t_{\text{off}}=0,203\text{ ms}$ [23d].

4.2. Mieszanki cholesteryczne dla przejścia cholesteryk - nematyk

Utworzoną mieszaninę dla efektu skręconego nematyka 1892E i przeznaczoną dla ciekłokrystalicznego zaworu optycznego domieszkowano związkami optycznie czynnymi 1, 4 i 23 wybranymi z zestawu przedstawionego w tabeli 36.

Dla zmodyfikowanej w ten sposób mieszaniny zmierzono ich czasy przełączania – cholesterycznego (t_{on}) dla przejścia ze stanu rozpraszającego (t_{off}) do stanu przezroczystego - nematycznego w komórce uporządkowanej homeotropowo (HTP). Wyniki zestawiono w tabeli 43.

Tabela 43. Mieszanki chiralne otrzymane z mieszaniny TN 1892E

Związek optycznie czynny	1	4	23
--------------------------	---	---	----

Stężenie związku	5	5	15
Grubość komórki, μm	14,5	15,3	15,3
Napięcie, V	140	140	140
t_{on} (10-90 ms)	1,09	1,00	1,12
t_{off} (10-90 ms)	0,31	0,86	0,97
$t_{\text{on}} + t_{\text{off}}$ (10-90 ms)	1,40	1,86	2,09

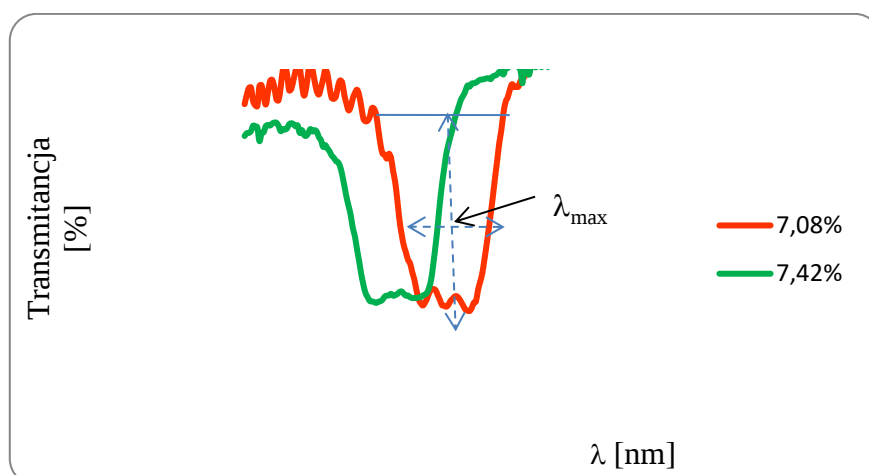
Obserwowane czasy powrotu t_{off} są krótsze niż czasy włączania t_{on} . Sumaryczny czas reakcji jest krótki ≤ 2 ms.

4.3. Mieszaniny cholesteryczne wykazujące selektywne odbicie światła – filtry na zakres widzialny

Mieszaniny ciekłokrystaliczne wykazujące selektywne odbicie światła w zakresie widzialnym uzyskaliśmy z tych samych materiałów nematycznych, które stosowaliśmy bądź do indukcji fazy niebieskiej opisanych w pkt. 4.1, bądź dla przejścia cholesteryk – tematów opisanych w pkt. 4.2.

W pierwszym przypadku należy zmniejszyć ilość związku optycznego w mieszaninie, a w drugim przypadku zwiększyć ilość związku optycznego do stężenia aż skok spirali cholesteryka będzie położony w zakresie światła widzialnego. Bazowa mieszanina nematyczna o mniejszej wartości Δn prowadzi do węższego pasma światła selektywnie odbitego a większa wartość Δn sprzyja jego poszerzeniu tj. światło jest filtrowane w węższym lub szerszym zakresie spektralnym ($\Delta\lambda = p \cdot \Delta n$).

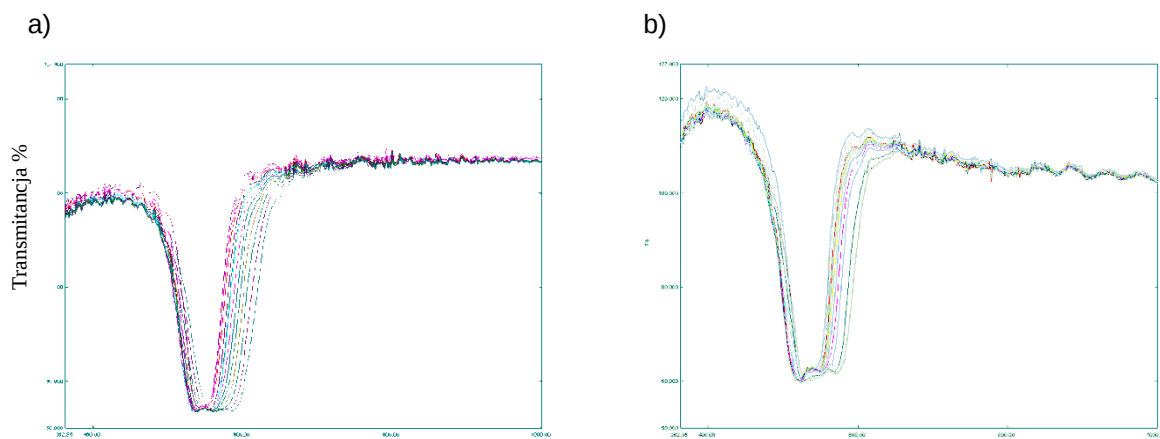
Badanie zjawiska selektywnego odbicia prowadziliśmy na przykładzie mieszaniny nematycznej o dodatniej anizotropii dielektrycznej 1879 opisanej w pkt. 3.6. Mieszanina ta była również stosowana do indukcji fazy niebieskiej, jej własności nie są opisane w tym sprawozdaniu.



Rys. 23. Zależność selektywnego odbicia od stężenia związku optycznie czynnego 1 w mieszaninie nematycznej 1879C.

Położenie pasma absorpcyjnego zależy od stężenia wprowadzonego związku optycznie czynnego i przesuwa się w krótkofalową stronę widma ze wzrostem stężenia związku optycznie czynnego, rys. 23.

Na rys. 24 pokazane jest jak widmo selektywnego odbicia mieszaniny 1879C domieszkowanej związkiem chiralnymi 2 zmienia się w zależności od temp., w przedziale temperatur 15-75°C dla tych samych stężeń 0,037 ułamka molowego enancjomeru R lub S, krzywa a lub b.



Rys. 24. Widmo transmitancji mieszaniny 1879C domieszkowanej związkiem optycznie czynnym 2 w zakresie temperatur 75-15°C, a) dla stężenie enancjomeru R domieszki $x=0,037$ ułamka molowego, b) stężenie enancjomeru S domieszki $x=0,037$ ułamka molowego.

W mieszaninie 1879C zmierzono absorpcję promieniowania w funkcji stężenia i temperatury dla związków chiralnych 2, 6, 7, i 11 z położenia pasma absorpcyjnego wyznaczono p a następnie wyliczono HTP według metodyki opisanej w pkt. 2 sprawozdania.

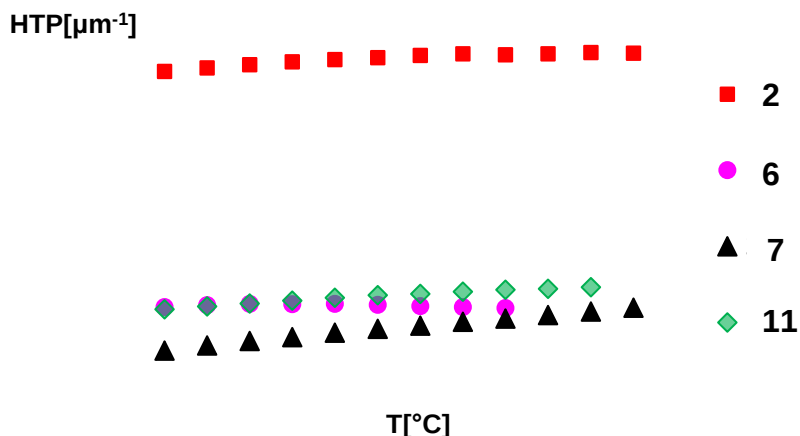
Zdolność skręcającą badanych związków w temperaturze 25°C jest zestawiona w tabeli 44.

Tabela 44. Zdolność skręcająca związków chiralnych 2, 6, 7, i 11 enancjomerów (HTP) w mieszaninie 1879C w 25°C (stężenie potrzebne dla uzyskania selektywnego odbicia w zależności $\lambda=633$ nm).

Lp.	Związek	HTP	Stężenie dla $\lambda=633$ nm
	2(S)	72,3	6,28
	2(R)	72,1	6,46
	6(S,S)	27,6	11,08
	6(R,R)	31,55	12,13
	7(S,S)	20,7	-
	7(R,R)	-	-
	11(S,S)	27,7	-

	11(R,R)	18,6	-
--	---------	------	---

Zależność zdolności skręcającej od temperatury jest pokazana na rys. 25 Wybrane enancjomery skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego w prawą stronę. Zdolność skręcająca związków 6 mało zależy od temperatury w mieszaninie 1879C, dlatego są one korzystnymi związkami optycznymi do indukcji cholesteryka z funkcją selektywnego odbicia.



Rys. 25. Zależność zdolności skręcającej związków chiralnych enancjomeru 2(S), 6(S,S), 7(S,S) i 11(S,S).

Sporządzenie dwóch mieszanin z których każda zawiera przeciwnie skręcające enancjomery pozwala budować filtr zatrzymujący 100 % padającej wiązki światła.

4.4. Ortokoniczne mieszaniny antyferroelektryczne

Celem tego zadania było opracowanie ortokonicznych mieszanin ciekłokrystalicznych charakteryzujących się zakresem fazy antyferroelektrycznej w przedziale temperatury -20°C ÷ 80°C i charakteryzujących się:

1. dużym skokiem helisy (ułatwia to rozkręcanie helisy w komórkach 2μm lub grubszych i tworzenie warstwy ciekłokrystalicznej bez defektów),
2. optymalnymi parametrami odpowiedzi elektrooptycznej (m.in. krótkimi czasami reakcji i ich symetrią $t_{on} \sim t_{off}$ (umożliwia to sterowanie dyspleja matrycą pasywną).

Aby rozwiązać problem wymieniony w punkcie 1 niezbędnym było przeprowadzenie wyprzedzających badań pozwalających poznać zależność długości skoku helisy i znaku jej skrętności od temperatury i struktury w związkach, które znajdują się w zasobach zespołu (otrzymane wcześniej), jak również otrzymanych w ramach tego projektu [29a,33a].

Badania te pozwoliły wyselekcjonować najkorzystniejsze składniki mieszanin, jak również dostarczyły wskazówek, co do kierunku syntez dalszych związków. Metodyka badań został opisana w pkt. 2.

Poniżej przedstawiony jest zakres przeprowadzonych badań.

- przebadano kilku szeregów homologicznych związków z fazą antyferroelektryczną (zarówno z sekwencją fazową $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}^*-\text{SmA}^*-\text{Izo}$ jak i z bezpośrednim przejściem $\text{SmC}_A^*-\text{Izo}$), wcześniej i ostatnio otrzymanych w zakładzie Chemii WAT, w celu ustalenia zależności ich skoku helisy od temperatury i struktury, a także ustalenia znaku skrętności ich struktur helikoidalnych,
- przebadano również mieszaniny dwuskładnikowe złożone ze związków o podobnych i przeciwnych charakterystykach skoku i skrętności helisy. Zbadano zależność skoku helisy mieszanin od temperatury i stężenia składników oraz znak skrętności helisy tych mieszanin,
- wykorzystując poznane zależności opracowano aplikacyjne mieszaniny wieloskładnikowe i zmierzono ich skok helisy, znak skrętności struktury helikoidalnej a także dla wybranych mieszanin parametry odpowiedzi elektrooptycznej.

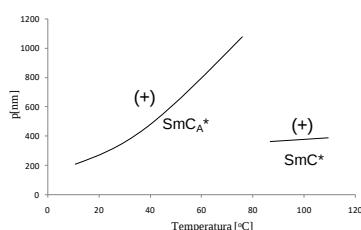
Przeprowadzone badania stanowiły element pracy doktorskiej dr inż. Michała Czerwińskiego i Katarzyny Strójuwąg (Milewska) [3c] oraz artykułów naukowych [4a, 9a, 12a, 20a, 22a, 29a, 33a].

Wyniki badań

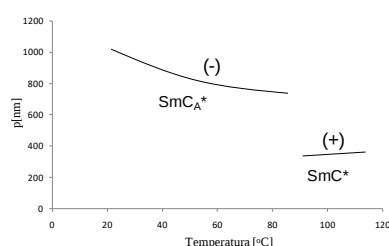
Ad. a)

Zaobserwowano trzy typy zależności skoku helisy od temperatury. Pierwszy, nazywany dalej typem I, charakteryzuje się silnym wzrostem skoku helisy wraz z temperaturą w fazie antyferroelektrycznej (SmC_A^*) i tylko niewielkim wzrostem w fazie ferroelektrycznej (SmC^*). Drugi typ zależności (typ II) charakteryzuje się silnym obniżaniem wartości skoku helisy z temperaturą w fazie antyferroelektrycznej i niewielkim wzrostem w fazie ferroelektrycznej. Natomiast trzeci typ zależności (typ III) wykazuje zarówno wzrost, jak i spadek skoku helisy z temperaturą w fazie SmC_A^* , a w fazie SmC^* , tak jak w poprzednich przypadkach, następuje niewielki wzrost skoku helisy (rys. 26). Zaobserwowano występowanie struktur helikoidalnych o różnych skrętnościach – prawo skrętnej („+” na wykresie) i lewoskrętnej („-” na wykresie). Helisa prawoskrętna jest obserwowana w fazie SmC_A^* i SmC^* dla zależności rosnącej skoku helisy od temperatury, natomiast dla zależności malejącej skoku od temperatury helisa jest lewoskrętna. Jeżeli w tym samym związku występują oba rodzaje zależności skoku helisy od temperatury to pomiędzy tymi temperaturami pojawia się inwersja skrętności helisy. Jej temperatura była określana w sposób podany w pkt. 2.3.

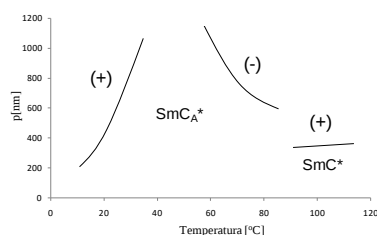
Typ I



Typ II



Typ III



Rys. 26. Trzy typy zależności skoku helisy od temperatury obserwowane w badanych szeregach homologicznych wraz z zaznaczonymi znakami skrętności struktury helikoidalnej.

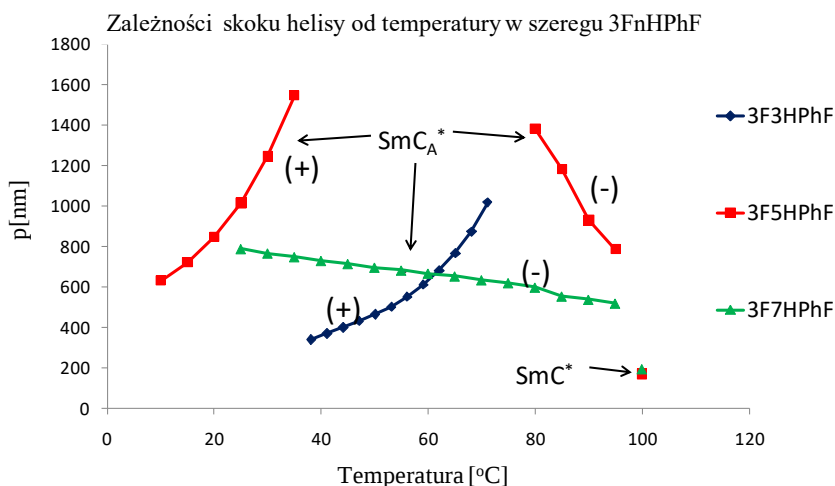
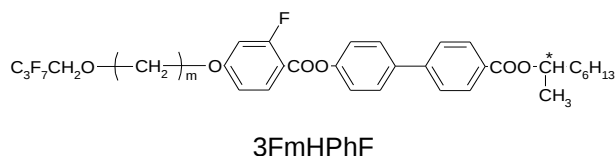
Helisę typu I mają związki – benzoesany bifenyłu o krótkiej wartości spejsera $m \leq 4$

Helisę typu II mają związki – benzoesany bifenyłu o wartości $m \geq 6$

Helisę typu III mają związki – benzoesany bifenyłu o wartości $m = 5$

Przeprowadzone badania w pkt. a i b pozwoliły planować syntezę nowych dalszych związków i komponować składniki nowych mieszanin z ortokoniczną lub wysokokątową fazą antyferroelektryczną o oczekiwanych (pożądanych) właściwościach skoku i skrętności helisy.

Na rys. 27 pokazano typowy przykład jak zmienia się skok helisy i jej skrętność w szeregu homologicznym 3FmHPhF w zależności od wartości spejsera n związku serii XVI).



Rys. 27. Zmiana skoku helisy w funkcji temperatury i skrętności struktury helikoidalnej w serii homologicznej 3FmHPhF (wzór ogólny XVI).

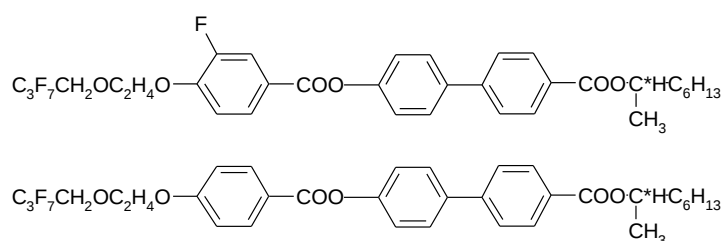
Dokładniejsze omówienie wyników badań można znaleźć w publikacjach [3a,22a,33a,24d] i patencie [2b,4b].

Ad. b)

Biorąc pod uwagę wyniki otrzymane w punkcie a) założono, że mieszaniny o długim skoku można najłatwiej uzyskać mieszając związki o zależnościach p od temperatury typu I ze związkami o zależnościach temperaturowych typu II, lub typu II i typu III, lub typu III i III.

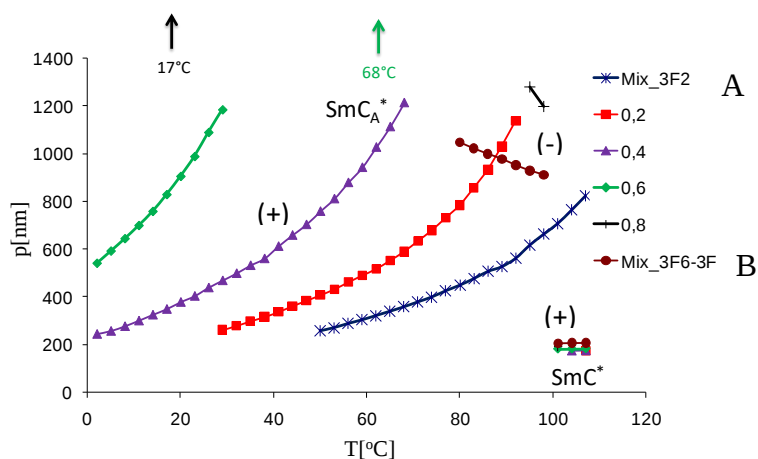
Sposób wytworzenia mieszanin antyferroelektrycznych o długim skoku sprawdzono na przykładzie mieszaniny czteroskładnikowej AB, tabela 45 początkowo wytworzono dwie mieszaniny dwuskładnikowe A i B.

Mieszanina A jest dwuskładnikową mieszaniną złożoną ze związków:



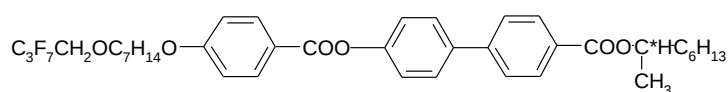
o stosunku wagowym 1:1. związki te należą do rodziny XVI opisaną w części 1 sprawozdania.

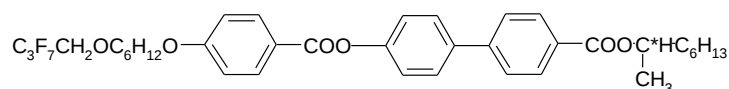
Mieszanina A charakteryzuje się krótkim, prawostronnym skokiem p , który rośnie z temperaturą, rys. 28, krzywa A.



Rys. 28. Zależność skoku helisy od temperatury z zaznaczonymi skrętnościami i temperaturami inwersji skrętności helisy w układzie czteroskładnikowych mieszanin A-B dla malejącego stężenia B od ułamka molowego B=1 do B=0.

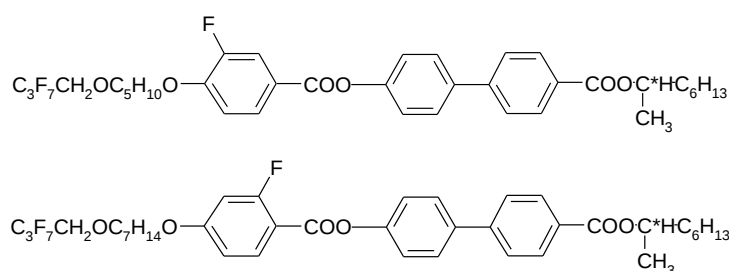
Mieszanina B jest mieszaniną złożoną ze związków:



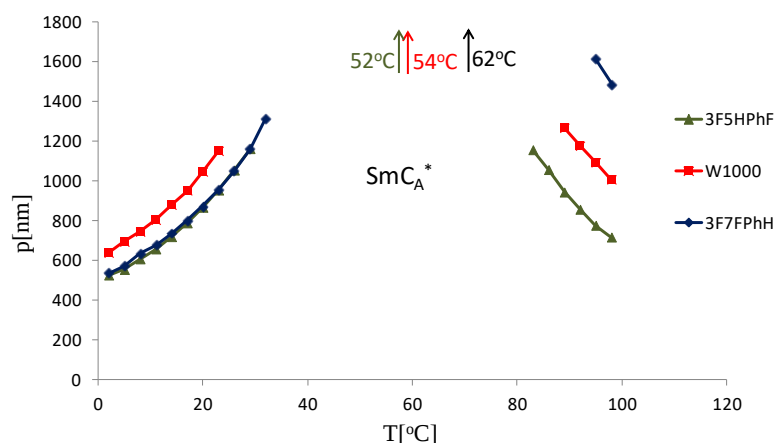


Mieszanina B charakteryzuje się stosunkowo długim skokiem i jej skok rośnie z obniżeniem temperatury rys. 29, krzywa B. Mieszanina AB dla stężenia 0,2 ułamka wagowego mieszaniny A w mieszaninach B w zakresie temperatur poniżej 90°C ma wartość skoku helisy poza zakresem pomiarowym spektrofotometru ($p \gg 1400$ nm), punkt inwersji jest położony w temperaturze 17°C. Mieszanina AB o tym składzie ma w całym zakresie temperatur bardzo długi skok a helisa powyżej 20°C jest zawsze jednorodna lewoskrętna. Dla większych stężeń A w B pojawia się rosnąca gałąź p z temperaturą o coraz krótszym skoku proporcjonalnym do malejącego stężenia składnika A w mieszaninie AB.

Dla mieszaniny utworzonej z dwóch związków typu III:



badano jak zmienia się skok p w zależności od temperatury i składu, rys. 29.



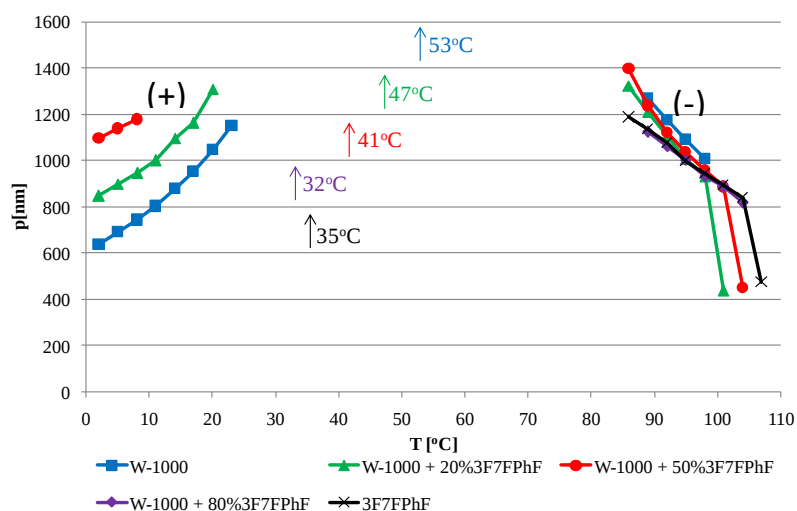
Rys. 29. Zależność skoku p od temperatury dla mieszaniny dwuskładnikowej W-1000 i jej składników.

Ich mieszanina eutektyczna oznaczona przez nas jako mieszanina W-1000 ma również charakterystykę typu III, ale jej gałąź rosnąca jest przesunięta w stronę niższych temperatur, rys. 29.

Dwuskładnikowa mieszanina W-1000 ma temperaturę topnienia poniżej 0°C, faza SmC_A^* jest obserwowana do temp. powyżej 90°C. Jest to materiał prawie ortokoniczny i był obiektem wielu szczegółowych badań [16d,24d]. Mieszanina eutektyczna W-1000 (jej skład i przejścia fazowe są podane w tabelach 45 i 46) w przedziale temperatur 25-80°C ma długą helisę $p > 1500$ nm.

Jeżeli do tej mieszaniny dodano trzeciego związku 3F7PhF również o zależności p od temp. typu III to uzyskano lepsze rozkręcenie rosnącej gałęzi helisy z obniżeniem temperatury i jej przesunięcie w stronę niższych temperatur. Temperatura inwersji przesunęła się również z temperatury 53°C do temperatury 32. Teraz ten materiał w temperaturze powyżej 32 jest jednorodnie lewoskrętny

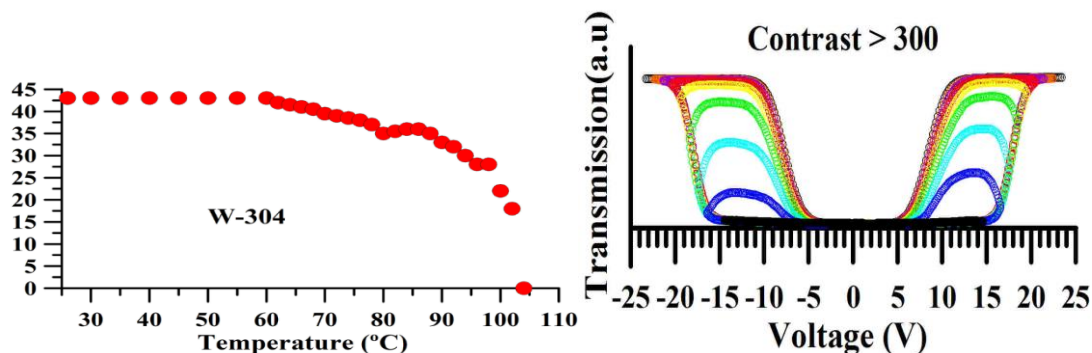
Ta mieszanina o składzie w przybliżeniu (1:1:2) oznaczona symbolem W-304 charakteryzuje się bardzo szerokim zakresem mezofazy antyferroelektrycznej od 100°C do dużo poniżej 0°C.



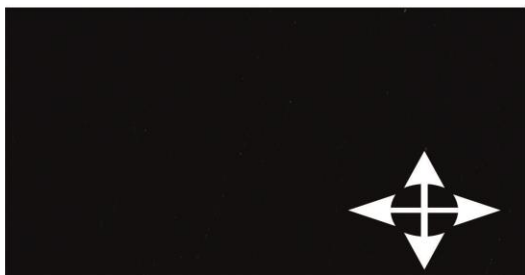
Rys. 30. Zależność skoku helisy od temperatury z zaznaczonymi skrętnościami i temperaturami inwersji skrętności helisy w układzie trójskładnikowych mieszanin W-1000+3F7PhF.

Ta trójskładnikowa mieszanina jest oznaczona symbolem W-304. Mieszanina W-304 została ona dokładnie przebadana przez dr N.Bennisa, gdy jeszcze pracował na Politechnice w Madrycie [16d].

Jest ona ortokoniczna w szerokim przedziale temperatur, charakteryzuje się doskonałym stanem czarnym w stanie spoczynkowym i wysokim kontrastem > 300 , rys. 31.



OFF State

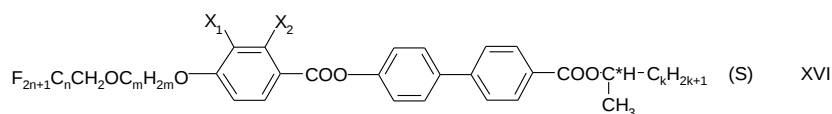


ON State



Rys. 31. Zależność kąta pochylenia w mieszaninie W-304 od temperatury – a, jej elektrooptyczna reakcja na napięcie (0,1 Hz) o różnych amplitudach – b, tekstury obserwowane pod mikroskopem polaryzacyjnym bez napięcia i pod napięciem – c.

Tabela 45. Skład (% wag.) wysokątowych i ortokonicznych mieszanin antyferroelektrycznych. Składniki – związki XVI.



Lp.	związek														
	n	m	k	X ₁	X ₂										
1	3	7	6	F	H	52,5					25	26,25	47,25		
2	3	5	6	H	F	47,5						23,75	42,75		
3	3	2	6	F	H		25								
4	3	2	6	H	H		25								
5	3	6	6	H	H			33,94	33,20						
6	3	7	6	F	F					31,71		50,0			
7	4	3	6	H	H			14,01	13,70						
8	3	5	6	H	H					26,06					
9	3	5	6	H	H										
10	3	7	6	H	H					13,41	25				
11	3	7	6	H	F		25	45,28	44,0		25		10,0		
12	3	6	6	H	F						25				
13	4	3	6	H	F										36,83
14	3	3	7	H	F										21,67
15	3	5	4	H	F										23,27
16	3	5	6	F	H		25								
17	3	5	6	F	F					28,82					
18	3	7	1	H	H										1,74
19	3	5	5	H	F										16,49
20*								6,77	6,5						
21**									3,0						

*-C₆F₁₃C₂H₄OPh-COO-Ph-COO(CH)₃C₆H₁₃ (S)

** -C₆H₁₃COOC₆H₁₂OPhPh-COO-Ph-COO(CH)₃C₆H₁₃ (S)

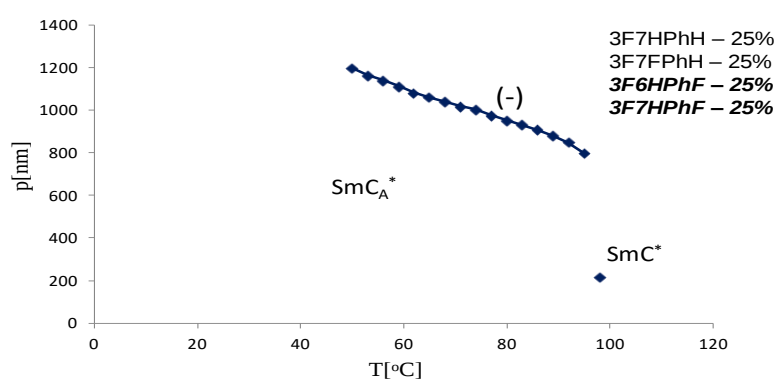
Tabela 46. Temperatury przejść fazowych wysokątowych i ortokonicznych mieszanin antyferroelektrycznych.

Mieszanina	Przejścia fazowe, °C
W-1000	K <0 SmC* _A 99,4 SmC* 101,2 SmA 103,8 Izo
AB	
W-270	K 14,1 SmC* _A 93,4 SmC* 99,1 SmA 105,4 Izo
W-271	K -15,6 SmC* _A 92,6 SmC* 98,2 SmA 105,1 Izo

W-274	K 9,2 SmC [*] _A 110,8 SmC [*] 113,8 SmA 117,0 Izo
W-283	K <0 SmC [*] _A 96,4 SmC [*] 103,2 SmA 106,3 Izo
W-304	K <0 SmC [*] _A 101,6 SmC [*] 103,0 SmA 106,0 Izo
W-310	K <0 SmC [*] _A 98,0 SmC [*] 99,9 SmA 102,4 Izo
W-357	K <0 SmC [*] _A 81,5 SmC [*] 93,7 Izo

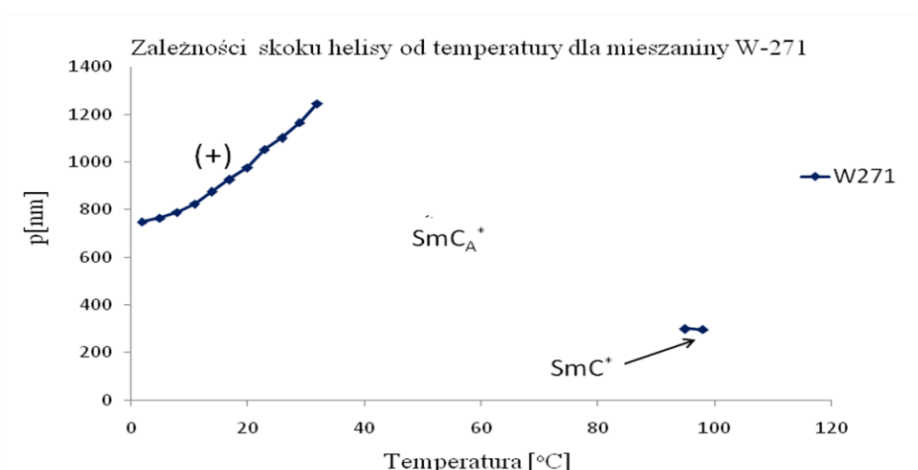
Kolejno otrzymano inne wieloskładnikowe mieszaniny:

- czteroskładnikową W-283 o malejącym skoku p z temperaturą, rys. 32. (wszystkie składniki tej mieszaniny są tylko typu II, dlatego jej skok jest umiarkowanie długi, ale w całym zakresie temperatur jest lewoskrętna).



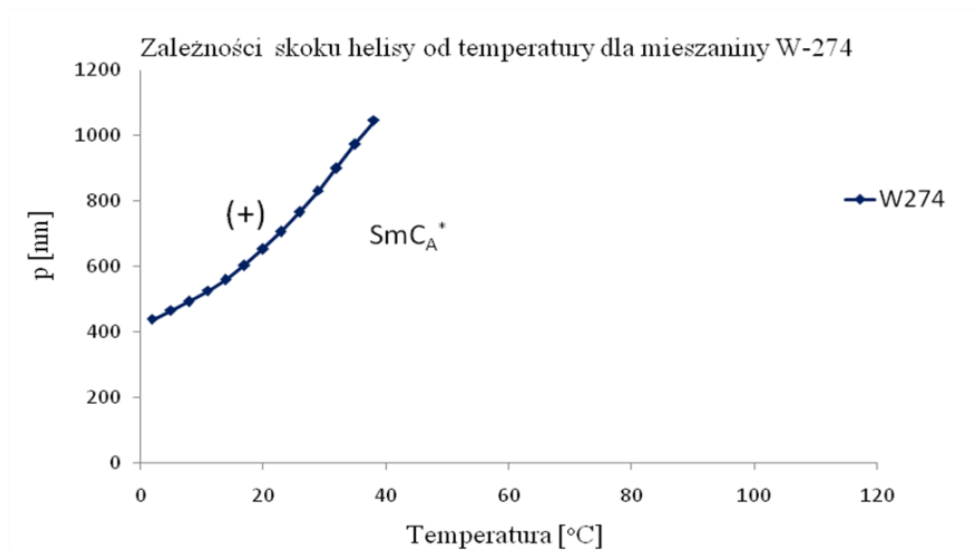
Rys. 32. Zależność skoku helisy od temperatury w mieszaninie W-283.

- czteroskładnikowa W-271 o bardzo długim skoku w wyższym zakresie temperatur powyżej 40°C i kącie ortokonicznym w temp. pokojowej, rys. 33.



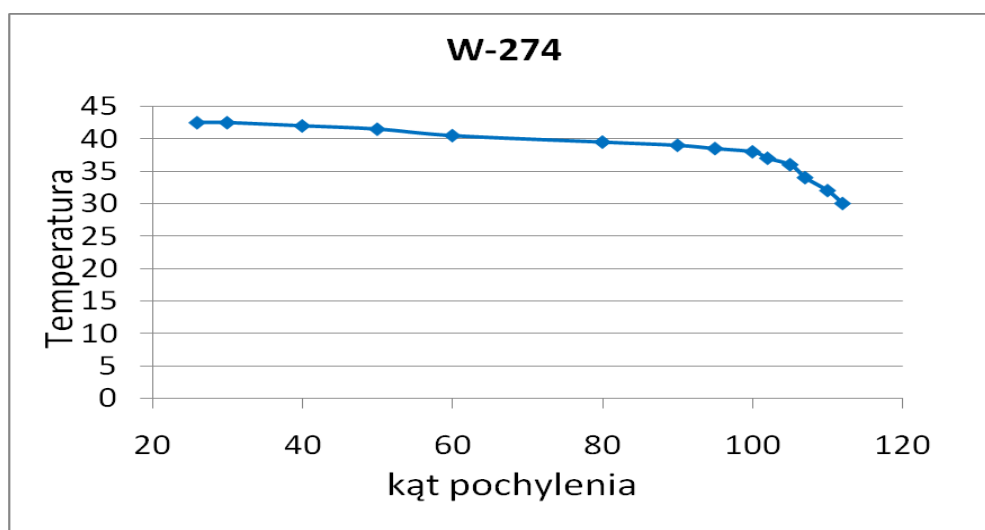
Rys. 33. Zależność skoku helisy od temperatury w mieszaninie W-271.

- pięciokładnikowa mieszanina W-274 o podobnej zależności p od temperatury jak mieszanina W-271, rys. 34.



Rys. 34. Zależność skoku helisy od temperatury w mieszaninie W-274.

Mieszanina W-274 charakteryzuje się małą zależnością kąta pochylenia od temperatury i w temp. pokojowej kat pochylenia jest bliski 45° , rys. 35.

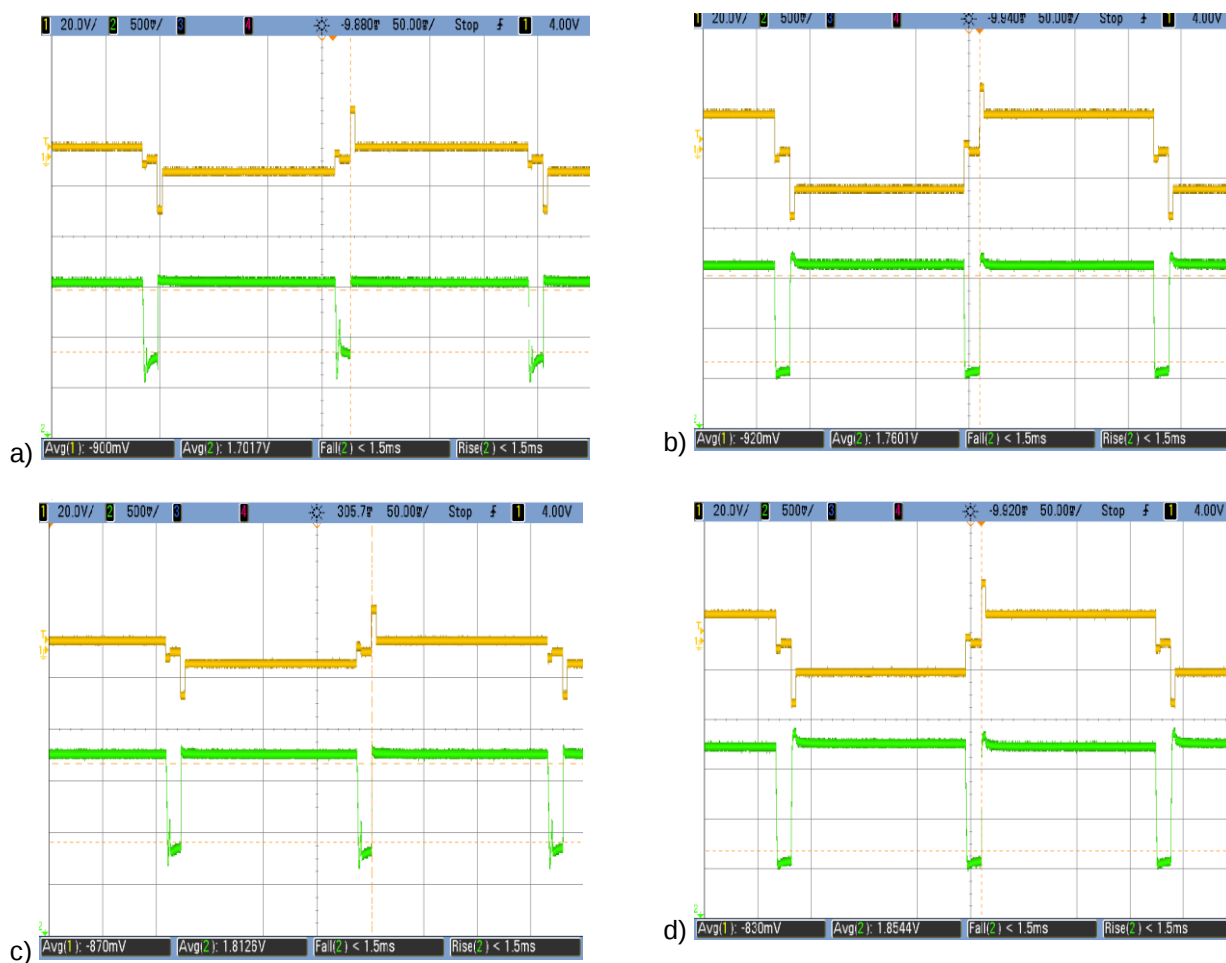


Rys. 35. Zależność kąta pochylenia od temperatury w mieszaninie W-274.

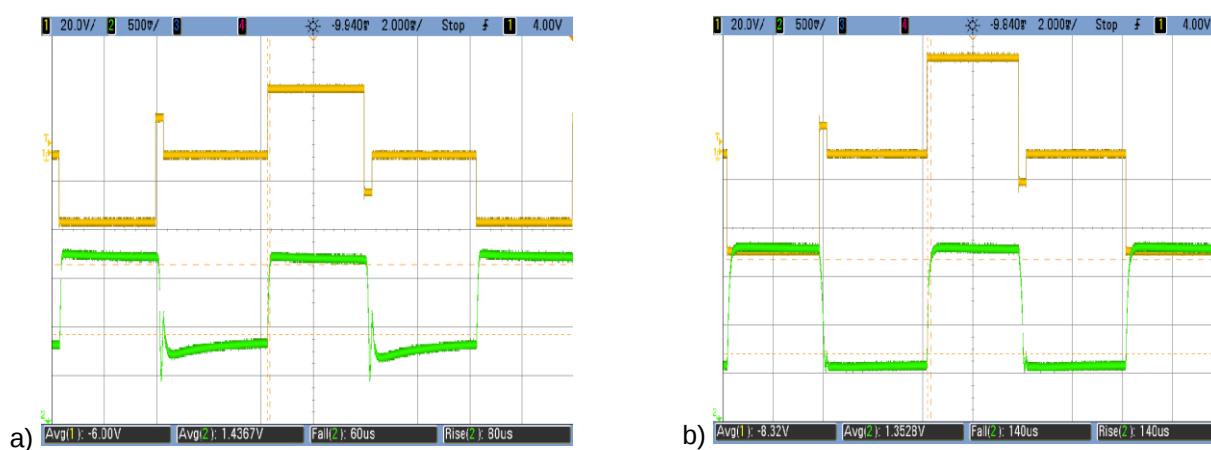
Przykładem mieszaniny wielokładnikowej z wysokokątową fazą antyferroelektryczną i bezpośrednim przejściem do fazy izotropowej jest mieszanina W-357. Opracowane mieszaniny z bezpośrednim przejściem SmC_A^* -Izo są przedmiotem naszego zgłoszenia patentowego P411723 z dn. 23.03.2015 r.

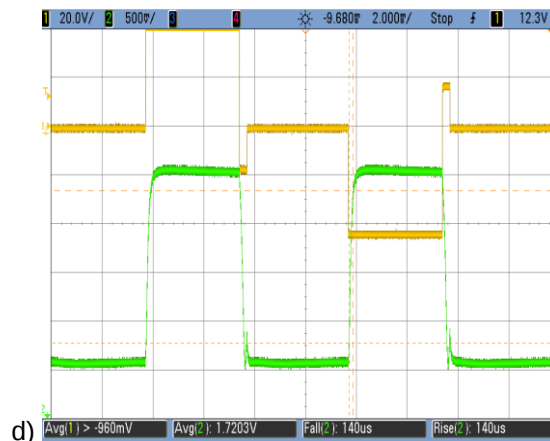
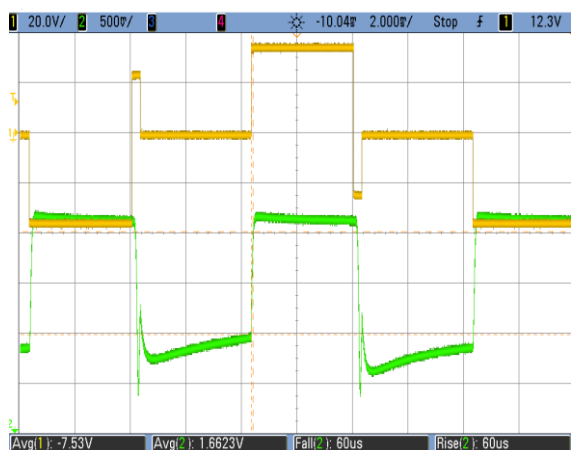
Na rys. 36 i 37 pokazano odpowiedzi elektrooptyczne dla dwóch wybranych, otrzymanych w ramach projektu, mieszanin: jednej z konwencjonalną sekwencją fazową $\text{SmC}_A\text{-SmC}^*\text{-SmA-Izo}$

(W310) i drugiej z bezpośrednim przejściem $SmCA^*$ -Izo (W-357) adresowanych dwoma schematami sterującymi (patrz opis w części doświadczalnej).



Rys. 36. Przykładowe odpowiedzi elektrooptyczne (zielone) przy sygnale sterującym I (żółte) przed (a, c) i po polimeryzacji (b, d) dla mieszaniny W310 (a, b) i W-357 (c, d).





Rys. 37. Przykładowe odpowiedzi elektrooptyczne (zielone) przy sygnale sterującym II (żółte) przed (a, c) i po polimeryzacji (b, d) dla mieszaniny W310 (a, b) i W-357 (c, d).

Usieciowane polimerem materiałów antyferroelektrycznych wpływa na polepszenie parametrów odpowiedzi elektrooptycznej, w tym zwiększenie kontrastu i symetryzację czasów odpowiedzi. Mieszaniny po polimeryzacji mają duży potencjał aplikacyjny do wyświetlaczy typu FSC (Field Sequential Color) oraz innych urządzeń optycznych czy fotonicznych wymagających submilisekundowych czasów przełączania.

4.5. Mieszaniny ferroelektryczne

Celem było opracowanie różnych rodzajów mieszanin ferroelektrycznych o sekwencji fazowej SmC*-SmA-N-Izo, krótkich czasach reakcji na pole elektryczne, charakteryzujących się zakresem pracy w szerokim przedziale temperatury i różnym kącie pochylenia cząsteczek w warstwach smektycznych

Prowadzono badania nad opracowaniem czterech głównych typów materiałów ferroelektrycznych:

1. złożonych z bifenyli i terfenyli jako podstawowych składników,
2. złożonych z pirymidyn jako podstawowych składników:

Mieszaniny złożone z wymienionych związków mogą się charakteryzować wartością kąta pochylenia cząsteczek w warstwach smektycznych w zakresie 15-30°, przy czym optymalna poszukiwana wartość kąta pochylenia to 22,5°.

3. złożonych z fluorowanych estrów o wysokim kącie pochylenia warstw smektycznych. Optymalna wartość kąta pochylenia to 45°.
4. Złożonych z fluorowanych estrów wykazujące charakterystykę typu V-shape.

Mieszaniny tego typu wymagają małych pól elektrycznych do ich adresowania, adresowanie przypomina stosowane dla nematyków.

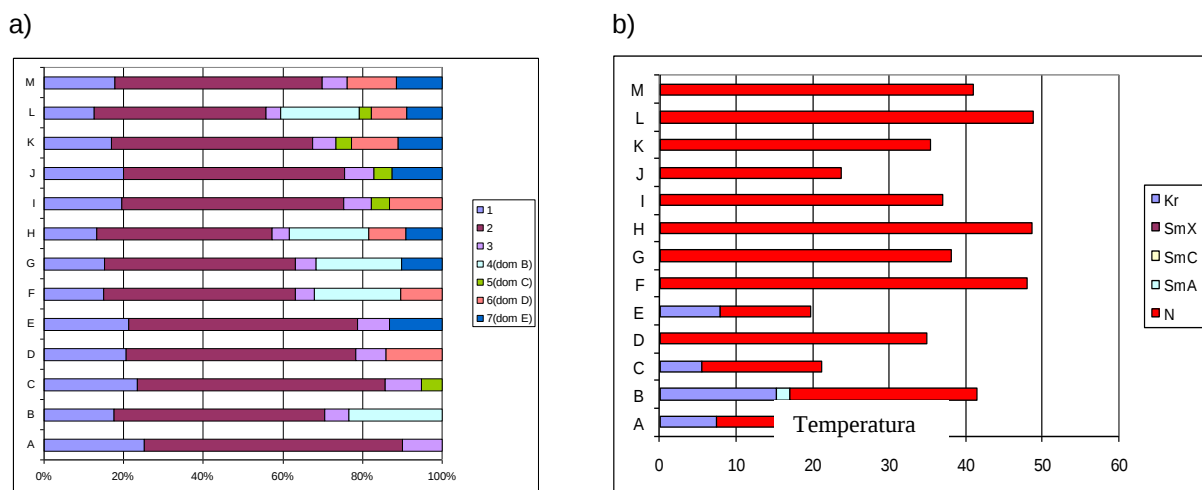
4.5.1. Omówienie wyników badań dotyczących mieszanin typu 1.

Składnikami mieszanin były pochodne bifenyle, terfenyle i acetylenów o wzorach 1-7:

1		K 33,8-34,4 (SmA 29,4 N 30,6) Izo
2		K 17,5-23,4 (N 15,3) Izo
3		K 41,9 (SmA 36,3) Izo
4		K 66 SmC 78,7 N 126 Izo
5		K 86,6 SmC 96,7 SmA 119,4 N 138,4 Izo
6		K 47,7 SmC 96,3 N 142,2 Izo
7		K 74,6 SmX 88,1 SmC 123,2 Izo

Mieszaninę A złożoną z trzech bifenyle 1-3 wykorzystano jako bazę o składzie: 1 (25,2 % wag), 2 (64,8 % wag), 3 (10 % wag). Charakteryzuje się ona niską temp. top. (8°C), rys. 38. Ta baza miała zapewnić niską temperaturę topnienia i małą lepkość mieszanin końcowych. Do mieszaniny bazowej dodawano w różnych ilościach terfenyle (związki 4-6), jak również pochodną tolanu (7). Związki te charakteryzują się obecnością fazy smektycznej C w szerokim przedziale temperatury.

Przygotowano 13 mieszanin, których skład i temperatury przemian fazowych zostały przedstawione na rys. 38. Bazowa mieszanina A, składająca się z trzech bifenyle, wykazuje tylko fazę nematyczną, K 8 N 19,5 Izo. Mieszaniny B-M, będące modyfikacjami mieszaniny A, zawierają dodatkowo od jednego do czterech związków 4-7 jak pokazano na rys. 38. Wszystkie one były tylko nematykami, chociaż o coraz wyższych temperaturach klarowania.



Rys. 38. Skład (a) i temperatury przemian fazowych (b) otrzymanych mieszanin A-M

Badania te wykazały, że na bazie mieszaniny A złożonej z trzech bifenyli nie można uzyskać mieszanin z fazą SmC.

Dla sprawdzenia tej tezy przygotowano jeszcze trzy dalsze mieszaniny, z których usunięto niektóre składniki ze zbioru 1-3. Tak powstały dalsze trzy mieszaniny N, P i R o składzie i temperaturach przemian fazowych podanych poniżej:

mieszanina N – zawierająca związki od 3 do 7 (SmC 44 SmA 84-87 N 92-95 Izo)

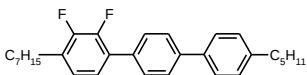
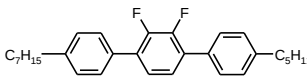
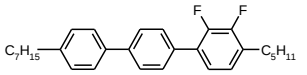
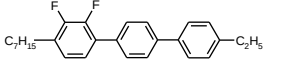
mieszanina P - zawierająca związki od 3 do 6 (SmC 49,8 N 96 Izo)

mieszanina R - zawierająca związki 1, 3, 4, 5 (SmA 40 N 69 Izo)

Okazuje się, że najmniej korzystnymi składnikami mieszanin z fazą SmC są związki 1, 2 i 7. W mieszaninach, w których były nieobecne, faza SmC była obserwowana do temperatury 50°C.

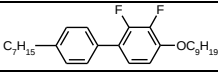
Badania te wykazały, że z posiadanych składników nie można utworzyć mieszanin z fazą SmC obserwowaną w szerszym zakresie temperatur niż do 50°C. W międzyczasie wytworzono dalsze związki z fazą smektyczną C.

Tabela 47.

	Składniki	Przejścia fazowe składników	MT-2B % wag.
8.		Kr 56 SmC 105,5 SmA 131 N 136 Izo	15,55
9.		Kr 36,5 (SmC 24) N 111,5 Izo	23,07
10		Kr 65,5 SmJ 74,5 SmC 118,5 SmA 135 N 137 Izo	43,32
11		Kr 66 SmC 78,7 N 126 Izo	18,12

Wykorzystano je do utworzenia mieszaniny bazowej oznaczonej symbolem MT-2B o składzie i temperaturach przemian fazowych: SmC 99,9 SmA 117,7 N 132,6 Izo. Mieszanina ta była modyfikowana związkiem 1, aby obniżyć niepotrzebną wysoką temperaturę klarowania i następnie związkami optycznie czynnymi w celu przekształcenia jej fazy smektycznej C do chiralnej fazy SmC* (ferroelektrycznej). Utworzono serię mieszanin MT-2B-1÷10, tabela 48.

Tabela 48. Mieszaniny uzyskane przez modyfikację MT-2B.

Nr	Mieszaniny MT-2B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Skład	98	88	95	95	95	90	95	95	80	90
1			10								

2		2	2	5		10				
3				5						
4					5					
5						5				
6							5			
7								20	10	

Temperatury topnienia wszystkich mieszanin są dużo poniżej 0°C, ale nie zostały one dokładnie wyznaczone ponieważ nie krystalizują podczas chłodzenia do temperatury -20°C. Pozostałe przejścia fazowe są zestawione poniżej:

MT-2B: SmC* 99,9 SmA 117,7 N* 132,6 Izo

MT-2B-1: SmC* 78,5 SmA 107 N* 115,6 Izo

MT-2B-2: SmC* 81,2 SmA 104,6 N* 116,1 Izo

MT-2B-3: SmC* 82,4 SmA 117,8 N* 123,9 Izo

MT-2B-4: SmC* 82,1 SmA 122,8 N* 129,7 Izo

MT-2B-5: SmC* 92,8 SmA 116,6 N* 128,3 Izo

MT-2B-6: SmC* 80,1 SmA 118,8 N* 120,5 Izo

MT-2B-7: SmC* 87,9 SmA 112,1 N* 123,8 Izo

MT-2B-8: SmC* 88,2 SmA 109,2 N* 112,3 Izo

MT-2B-9: SmC* 81,1 SmA 99,3-103,8 N* 118,9-120,6 Izo

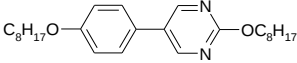
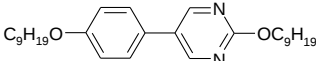
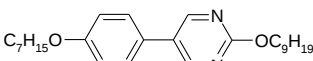
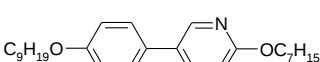
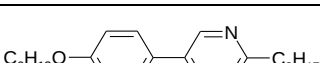
MT-2B-10: SmC* 71,6-76,4 SmA 87,9 N* 107,6-113,6 Izo

Wszystkie mieszaniny typu MT-2B charakteryzują się korzystną sekwencją fazową: SmC-SmA-N-Izo o temperaturach przejścia SmC/SmA zakresie 75-90°C. Zakładany zakres użytkowania 0-40°C, jest znacznie oddalony od temperatury przejścia SmC/SmA, co zapewnia małą zależność kąta pochylenia od temperatury. Tym samym parametry mieszaniny zależnie od wartości kąta θ nie zmieniają się.

4.5.2. Omówienie wyników mieszanin typu II

Z pirymidyn otrzymanych w poprzednim okresie badań utworzono mieszaninę bazową - W-206C. Skład mieszaniny W-206C jest podany poniżej, tabela 49.

Tabela 49. Synkliniczna mieszanina W-206C.

Składniki mieszaniny	Stężenie w % wag.
	21,68
	8,47
	13,38
	19,43
	20,01
	17,03
SmC 87,3 SmA 92,8 N 102,1 Izo	

Mieszaninę W-206C domieszkowano związkami wykazującymi dużą zdolność skręcającą w bazach nematycznych. Przebadano związki 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 11 i 10, patrz tabela 36.

Uzyskane wartości zdolności skręcających są zestawione w tabeli 50. Tymi samymi związkami chiralnymi domieszkowano również mieszaninę racemiczną złożoną z antyklinicznego związku 3F3HHB, patrz tabela 50.

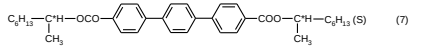
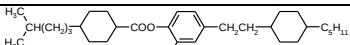
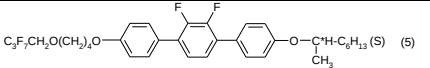
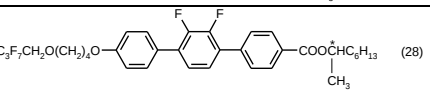
Tabela 50. Wartości zdolności skręcającej (HTP) i znaku helisy chiralnych związków w mieszaninie W-206C i racemicznym antyklinicznym związku 3F3HHB.

Nr związku	HTP 25°C [μm^{-1}]		HTP 50°C [μm^{-1}]		Znak helisy
	W-206C	(18.5) racemat	W-206C	(18.5) racemat	
1(S)	4,1	1,02	3,58	brak	-
2(S)	3,68	1,32	3,02	46,16	-
2(R)	3,68	1,32	3,02	brak	+
6(S,S)	10,39	5,1	7,78	3,01	+
7(S,S)	26,29	brak	17,46	5,28	+
8(R,R)	25,26	11,67	21,29	brak	-
9(S,S)	55,45	5,67	45,48	3,29	+
10(S,S)	44,15	9,95	35,63	3,4	+
11(S,S)	16,72	8,15	14,09	3,49	+

Otrzymane wyniki pokazują bardzo duży wpływ gospodarza na obserwowaną zdolność skręcającą związku optycznie czynnego. Związki 1-2 wykazujące dużą zdolność skręcającą w bazach nematycznych tracą ją w bazie smektycznej C zarówno synklinicznej jak i antyklinicznej. Tylko związki chiralne 8, 7, 9, 10, i 11 o strukturze molekuł bliższej strukturze składników mieszaniny synklinicznej W-206C wykazują dużą zdolność skręcającą nawet wyższą niż obserwowana w bazie nematycznej. W mieszaninie antyklinicznego racematu ich zdolność skręcająca jest dużo mniejsza.

Dalszym krokiem był wybór domieszki optycznie czynnej dla przekształcenia achiralnej mieszaniny W-206C w mieszaninę chiralną. Do tego celu wykorzystano związek chiralny 7 lub 27 lub 28 a także związek obniżający dwójłomność (3) w tabeli 51. Składy modyfikowanych mieszanin wymienionymi domieszkami są zestawione w tabeli 51.

Tabela 51. Mieszaniny chiralne uzyskane przez domieszkowanie W-206C związkami chiralnymi 5, 7 i 28.

Lp	Skład	W-206 D	W-206 E	W-206 F	W-206 G	W-206 H	W-206 J	W-206 K	W-206 L	W-206 M
1	Mieszanina W-206C	98	95	95	95	90	93	80	85	85
2	 (7)	2	5			10	2	10	15	10
3							5	10		5
4	 (5)			5						
5	 (28)				5					

Mają one następujące temperatury przejść fazowych:

W-206C: SmC 87,3 SmA 92,8 N 99,8 Izo

W-206D: SmC* 85,2 SmA 92,6 N* 99,1 Izo

W-206E: SmC* 86,6 SmA 92,5 N* 97,6 Izo

W-206F: SmC* 88,9 SmA 92,3 N* 97,8-101,6

W-206G: SmC* 87,7 SmA 95,3 Izo

W-206H: SmC* 79 SmA 89 N* 95 Izo

W-206J: SmC* 83 SmA 92,4 N* 99,5 Izo

W-206K: SmC* 75 SmA 90 N* 93,5 Izo

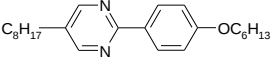
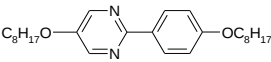
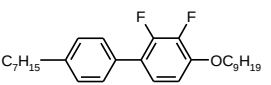
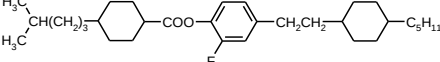
W-206L: SmC* 83,8 SmA 95,9 N* 97,7 Izo

W-206M: SmC* 79 SmA 93,5 N* 98,8 Izo

Próbki mieszanin przekazano do Instytutu Fizyk WAT celem zbadania ich charakterystyk elektrooptycznych. Mieszanina W-206K okazała się najkorzystniejsza z przygotowanej serii i została ona wykorzystana do budowy komparatora położenia.

Mieszanina W-206C została również wykorzystana do opracowania mieszaniny W-280 dla potrzeb firmy Senior Optical Engineer (USA). Charakteryzuje się ona składem przedstawionym w Tabeli 52.

Tabela 52. Skład mieszaniny W-280

W-280	Skład [% wag.]
W-206C	30
	24,5
	19,0
	16,5
	5,5
	4,5
Kr -15,0 SmC* 60,0 SmA 71,2 N 79 Izo	

Mieszanina W-280 charakteryzuje się szerokotemperaturową fazą ferroelektryczną, długim skokiem helisy i optymalnym kątem pochylenia w warstwach smektycznych 22,5°.

4.5.3. Mieszaniny złożone z fluorowanych estrów

Celem badań było utworzenie mieszaniny ferroelektrycznej o wysokim kącie pochylenia cząsteczek w warstwach smektycznych. Punktem wyjścia była mieszanina W-212-2, utworzona z czterech estrów chiralnych, do której wprowadzano dalsze składniki w celem zwiększenia temperaturowego zakresu występowania fazy SmC* (przez obniżenie temperatury topnienia).

W tabeli 53 zestawiono wzory związków stosowanych do utworzenia mieszaniny bazowej W-212-2.

Mieszanina bazowa W-212-2 jest wieloskładnikową mieszaniną eutektyczną. To powoduje, że zawiera ona aż 80 % wag. związków dwupierścieniowych. Tak duże ich stężenie powoduje, że temp. przejścia fazowego SmC/SmA i temp. klarowania są niskie. Aby przezwyciężyć tę niekorzystną cechę wprowadzono do niej kolejne związki trójpierścieniowe.

Tabela 53. Skład mieszaniny bazowej W-212-2

	Składniki mieszaniny	
1	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ (S)}$	9,11
2	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})-\text{COO}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ (S)}$	19,86
3	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ (S)}$	31,83
4	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ (S)}$	39,20
	SmC*-SmA	46-48
	T _{kl} , SmA-Izo	60-85

Składy mieszanin powstałych przez modyfikację mieszaniny W-212-2 zostały przedstawione w tabeli 54 (seria A – J).

Tabela 54. Skład i temperatury przejść fazowych modyfikowanych mieszanin serii W-212-2.

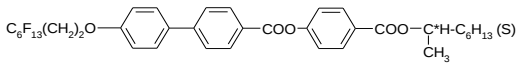
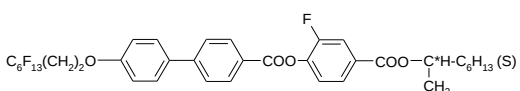
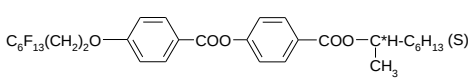
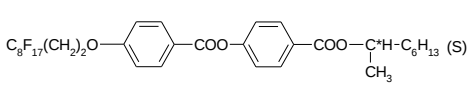
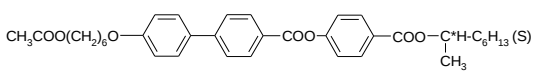
Lp.	Skład	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	W-212-2	90	90	80	80	80	80	90	80	90	90
2	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ (S)}$	10			10	20			10		
3	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ (S)}$		10		10						
4	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ (S)}$			20							
5	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ (S)}$						20				
6	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ (S)}$							10	10		
7	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{F}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ (S)}$									10	
8	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{F}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13} \text{ (S)}$										10
	SmC*-A-SmC*						41,4		50		
	SmC*-SmA	47-53	42-44	47-61,8	49-53	54-58	45 SmC* _α 57	52-55	64,2	51,5	43,2
	T _{kl} , SmA-Izo	62-87	53-79	61-80	62-82	63-81	66-85	66-95	72-97	67,6-96	60,9-82,0

Zwiększenie stężenia związków trójpierścieniowych przez dodanie jednego składnika podniosło temperaturę przejścia SmC/SmA, ale jeszcze w sposób niedostateczny.

Otrzymane mieszaniny miały wciąż stosunkowo niskie temperatury klarowania. Mieszaniny C, F, G, H zawierają w swoim składzie związki wykazujące fazę antyferroelektryczną. Utworzona z nich faza antyferroelektryczna lub ferroelektryczna jest silnie sfrustrowana i wskazuje przejście typu V-shape.

Dlatego postanowiono utworzyć nową mieszaninę bazową W-212-3 i jej dwie modyfikacje W-212-3A i W-212-3B o wyższych temperaturach przejścia SmC^*/SmA , tabela 55. Nowa baza W-212-3 różni się od poprzedniej mniejszym stężeniem dwupierścieniowego związku 4.

Tabela 55. Skład mieszaniny W-212-3 i jej modyfikacji A i B.

Lp.	Składniki mieszaniny	W-212-3	W-212-3A	W-212-3B
1		14,07	8,20	11,26
2		27,24	17,87	21,79
3		43,44	28,65	34,76
4		15,24	35,28	12,19
5			10,00	20,00
	$SmC^*_A-SmC^*$			
	SmC^*-SmA	69,9	66,4	62,3
	$T_{kl}, SmA-Izo$	111,1	96,1-107,8	89,4-101,7

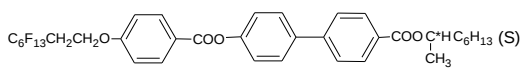
Mieszaniny W-212-3A i W-212-3B charakteryzują się temp. przejść SmC/SmA w zakresie 62-70°C, akceptowalnym dla praktycznych zastosowań.

Mieszaniny zostały przekazane do badania w Instytucie Fizyki WAT i do zespołu prof. J.Otona (Politechnika Madrycka).

4.5.4. Mieszaniny złożone z fluorowanych estrów o charakterystyce „V-shape”

Do opracowania mieszaniny wykazującej charakterystykę „V-shape” wybrano bazową mieszaninę ferroelektryczną W-212C o składzie podanym w tabeli 56.

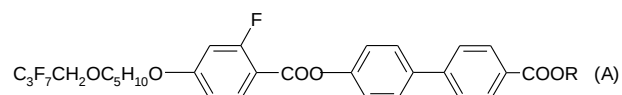
Tabela 56. Skład mieszaniny W-212C.

Lp.	Wzory składników	% wag.
1		8,31

2		8,35
3		18,54
4		29,75
5		35,05

Charakteryzuje się ona przejściami fazowymi: K <0 SmC* 61,8 SmA 97,0 Izo, patrz rys. 39.

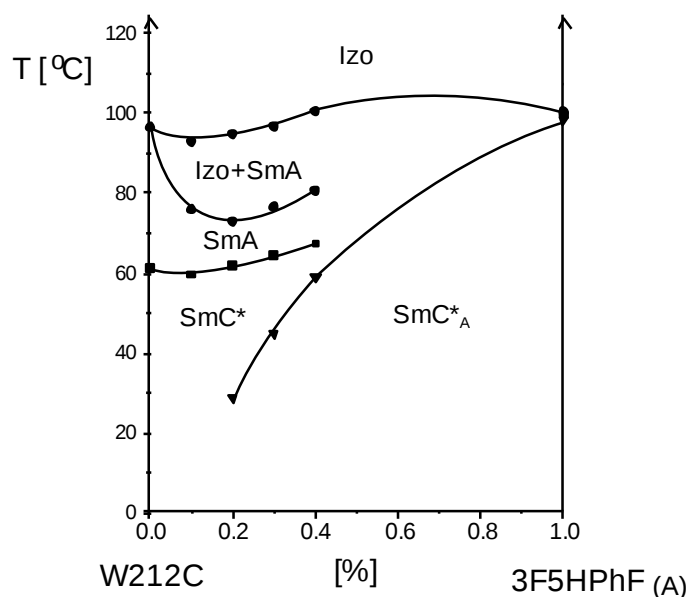
Celem zwiększenia frustracji (stopnia nieuporządkowania) warstw smektycznych domieszkowaną ją związkem A o wzorze:



w którym R oznacza (S)-2-oktyl charakteryzującego się przejściami fazowymi: K 28,1 SmC*_A 99 SmC* 100,2 SmA 101 Izo.

Związek A wprowadzono w ilościach 10, 20, 30 i 40 % wag. i uzyskano diagram fazowy przedstawiony na rys. 39.

Dla stężeń związku A poniżej 30 % wag. obserwuje się silną destabilizację fazy SmC*_A. Stężenie wag. 10-20 % związku A w mieszaninie W-212C wydaje się najbardziej odpowiednie dla uzyskania sfrustrowanej fazy SmC*. Dla tego stężenia faza SmC*_A znika całkowicie lub nie jest obserwowana powyżej 0°C.

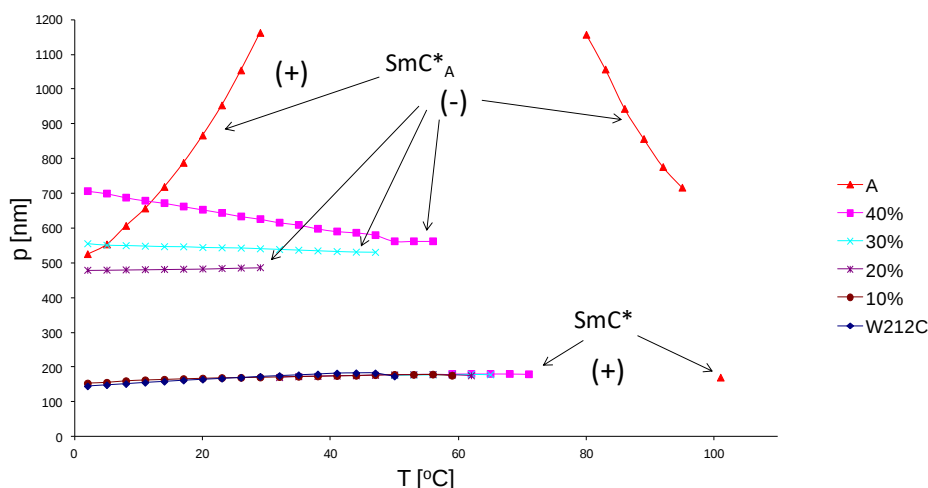


Rys. 39. Diagram fazowy układu dwuskładnikowego złożonego z mieszaniny W212C i związku A.

Dla stężenia 10 % wag związku A w mieszaninie W-212C, dlatego obserwuje się obecność tylko fazy SmC^* w całym zakresie stężeń, helisa jest prawoskrętna (jej skok jest poniżej 200 nm) i wartość skoku nie zależy od temperatury, rys. 40.

Dla stężenia 20 % wag związku A w mieszaninie W-212C faza SmC_A występuje do temperatury ok. 27°C.

Na rys. 40 pokazano jak zmienia się skok helisy domieszkowanej mieszaniny W-212C związkiem A dla różnych jego stężeń.



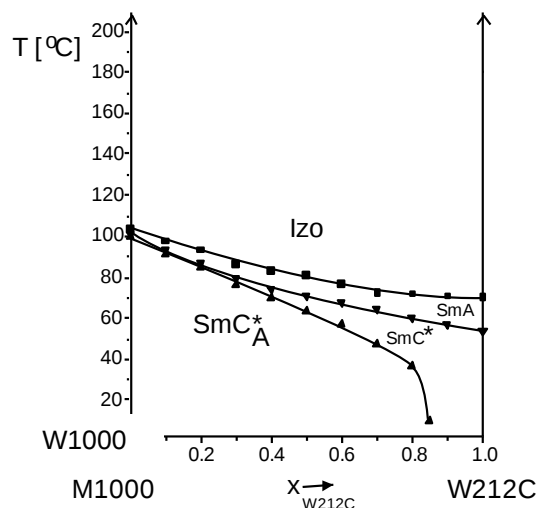
Rys. 40. Zależność skoku helisy od temperatury i składu w układzie dwuskładnikowym: mieszanina W-212C i związek A.

Celem uzyskania mieszaniny o niższej temperaturze krystalizacji mieszaninę W-212C domieszkowano mieszaniną antyferroelektryczną W-1000, która sama charakteryzuje się temperaturą topnienia poniżej 0°C.

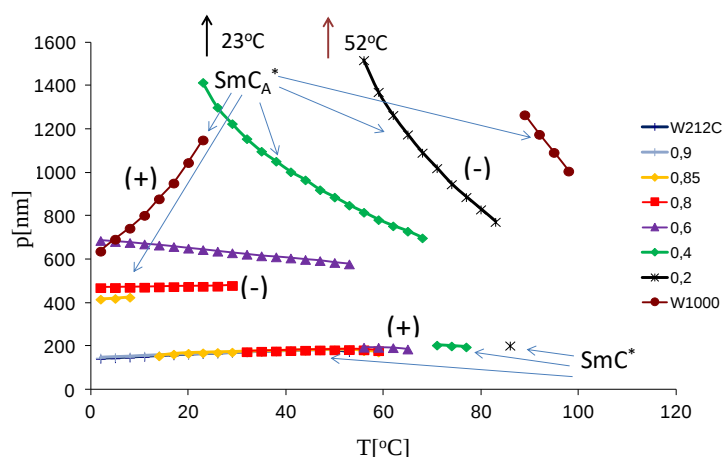
Na rys. 41 przedstawiono diagram fazowy układu wieloskładnikowego sporządzonego z mieszaniny W-1000 i mieszaniny W-212C.

W mieszaninie W-1000 zawierającej powyżej 80 % mieszaniny W-212C obserwuje się silną destabilizację fazy SmC_A^* .

Na rys. 42 jest przedstawiona zależność p od składu W-1000 – W-212C. Mieszanina o składzie 80 % W-212C i 20 % W-1000 jest silnie sfrustrowana mieszaniną antyferroelektryczną, która istnieje do temperatur powyżej 40°C. Jej skoku p jest niezależny od temperatury i jest lewoskrętny. Skok p w fazie ferroelektrycznej powyżej 40°C jest ponad dwukrotnie krótszy (<200 nm), jej wartość nie zależy od temperatury a helisa jest prawoskrętna.



Rys. 41 Diagram fazowy układu dwuskładnikowego złożonego z mieszaniny W-1000 i mieszaniny W-212C.



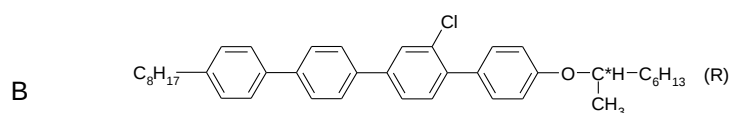
Rys. 42. Zależność skoku helisy od temperatury i składu w układzie dwuskładnikowym złożonym z mieszaniny W-1000 i mieszaniny W-212C

Według naszej oceny mieszanina ta powinna wykazywać charakterystykę V-shaped w modzie SSFLC jak również powinna być użyteczna dla modu DHF. Mieszanina o składzie 90 % W-212C i 10 % W-1000, w całym zakresie temperatur jest mieszaniną ferroelektryczną o krótkim skoku $p < 200$ nm, który nie zależy od temperatury. Jej skok jest prawoskrętny. Mieszanina ta powinna znaleźć zastosowanie w modzie DHF.

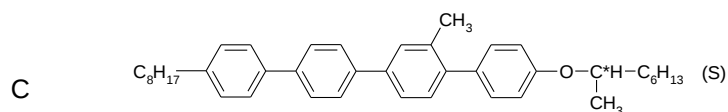
Badania te ukończono w ostatnim okresie i nie mamy jeszcze wyników badań elektrooptycznych mieszanin, są one prowadzone w ramach pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Kurp.

Interesującymi są również mieszaniny antyferroelektryczne o składzie W-1000 60 % wag. i W-212C 40 % wag. lub W-1000 40 % wag i W-212C 60 % wag. W całym zakresie temperatur od < 0 do 80°C mają one helisę lewoskrętną, której skok rośnie z obniżeniem temperatury.

Rozpoczęto przygotowania do dalszej modyfikacji mieszanin typu W-212C związkami pochodnymi quaterfenyli B i C.

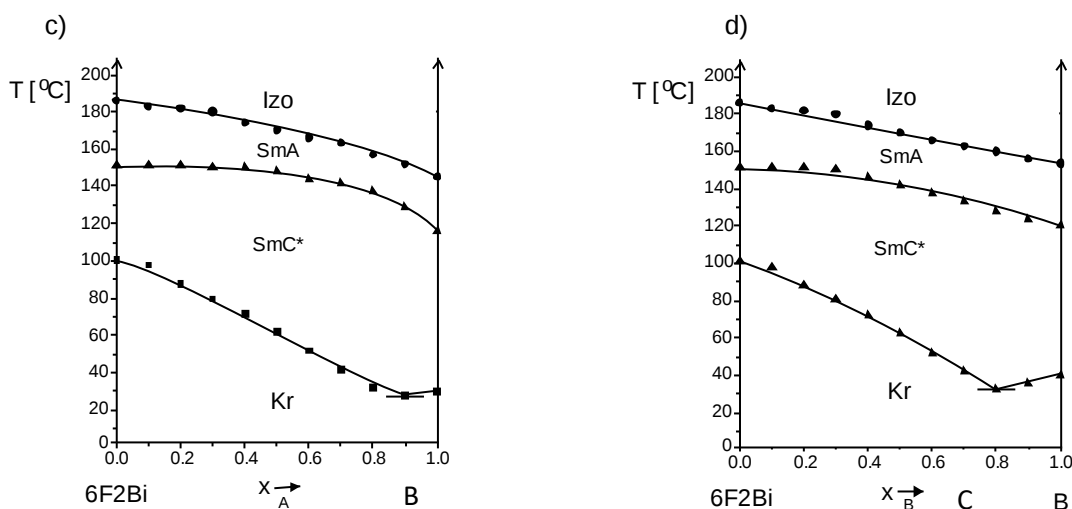


Kr 38,3 SmC* 118,0 SmA 151,6 Izo



Kr 28,3 SmC* 114,0 SmA 142,7 Izo

Stwierdzono, że faza smektyczna C tych związków w całym zakresie stężeń miesza się dobrze, ze związkiem 6F2Bi (związek 2 w tabeli 56) będącym podstawowym składnikiem mieszaniny W-212C (związek 2 w tabeli 56), patrz diagram fazowe, rys. 43c, d



Rys. 43. Diagram fazowy związku 6F2Bi (związek 2 z tabeli 56) i związku B lub związku C.

Tym samym wykazano, że związki B i C jak również związki XXII wymienione w tabeli 14 są potencjalnymi składnikami do dalszej modyfikacji mieszanin typu W-212C.

5. Inne obszary aktywności

5.1. Komunikaty konferencyjne

1. W.Rejmer, K.Czupryński, R.Dąbrowski, Structure dependence of helical twisting power of compounds with two chiral centers, XVIII Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics and Applications, 14-18.09.2009 w Augustowie.
2. A.Chołuj, P.Kula, R.Dąbrowski, S.Urban, Synthesis and properties of laterally fluorosubstituted 4''-alkyl-4-alkylcarbonyldioxy[1,1':4',1'']terphenyls and biphenyls, 18th Conference on Liquid Crystals (Chemistry, Physics & Applications), 14-18 September 2009, Augustów (A-4)
3. W.Drzewiński, The (R)-2-hydroxy-6-(1-methylheptyl)naphthalene esters, 23rd International Liquid Crystal Conference, 11-16 July 2010, Kraków
4. W.Rejmer, K.Czupryński, R.Dąbrowski, M.Żurowska, An influence of the fluorosubstitution and the spacer length on helical twisting power of chiral three ring esters with perfluorinated alkanoyloxy unit in a terminal chain, 23rd International Liquid Crystal Conference, 11-16 July 2010, Kraków

5. W.Rejmer, K.Czupryński, R.Dąbrowski, W.Drzewiński, An influence of nematic medium on helical twisting power of chiral, 23rd International Liquid Crystal Conference, 11-16 July 2010, Kraków
6. K.Garbat, O.Chojnowska, M.Tykarska, R.Dabrowski, The comparison of the ability for induction of antiferroelectric phase of cyano terminated compounds, 23rd International Liquid Crystal Conference, 11-16 July 2010, Kraków
7. M.Żurowska, R.Dąbrowski, J.Dziaduszek, K.Garbat, M.Filipowicz, M.Tykarska, W.Rejmer, K.Czupryński, N.Bennis, J.M.Otón, Influence of alkoxy spacer length and fluorosubstitution of benzene ring on mesogenic and spectral properties of high tilted antiferroelectric esters, 23rd International Liquid Crystal Conference, 11-16 July 2010, Kraków
8. P.Kula, R.Dąbrowski, J.Dziaduszek, Ł.Szczuciński, A.Spadło, S.Gauza, Shin-Tson Wu, High birefringent nematics with positive dielectric anisotropy, 23rd International Liquid Crystal Conference, 11-16 July 2010, Kraków
9. K.Garbat, A.Chołuj, P.Kula, R.Dabrowski, New liquid crystals materials with a negative dielectric anisotropy, 3rd International workshop on liquid crystals for photonics – LCP 8-10 September 2010, Elche (Hiszpania)
10. A.Drzewińska, Oznaczanie Cu i Pd w ciekłych kryształach techniką GFAAS, XIX Konwersatorium Analityczne z cyklu: *Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych ilości pierwiastków* – Poznań 8-9.04.2010 r. str. 75
11. M.Żurowska, R.Dąbrowski, A.Spadło, M.Czerwiński, W.Piecek, N.Bennis, J.M.Otón, Orthoconic compounds and mixtures with direct transition, SmC_A*-Iso, 13th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, August 29 - September 2, 2011, Niagara-Fallas, (PP-P-07)
12. K.Garbat, J.Dziaduszek, R.Dąbrowski, The properties of ferroelectric compound (S)-(+)-4-(1-methylheptyloxycarbonyl)phenyl 4'-(4-cyanoacetoxy but-1-oxy)biphenyl-4-carboxylate and it's ability of an antiferroelectric phase induction in mixtures, XIX Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics And Applications, 18-23 September 2011, Międzyzdroje, PB-04
13. R.Dąbrowski, J.Dziaduszek, K.Garbat, S.Urban, J.Parka, Liquid crystalline mixtures convenient for dual frequency addressing by an active matrix, 1 XIX Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics And Applications, 18-23 September 2011, Międzyzdroje, PB-18
14. A.Chołuj, P.Kula, R.Dąbrowski, S.Urban, Synthesis and properties of 2',3',2'' and 3''- fluorosubstituted 4''-alkyl-4-hydroxy[1,1':4',1'']terphenyl carbonates, XIX Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics And Applications, 18-23 September 2011, Międzyzdroje, PA-03
15. M.Żurowska, R.Dąbrowski, J.Dziaduszek, W.Rejmer, M.Filipowicz, M.Czerwiński, K.Czupryński, N.Bennis, J.M.Otón, Synthesis and mesomorphic properties of (S)-4'-(1-methylheptyloxycarbonyl)biphenyl-4-yl 4-[3-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyloxy)-prop-1-oxy]benzoates, XIX Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics And Applications, 18-23 September 2011, Międzyzdroje, PA-14
16. O.Chojnowska, R.Dąbrowski, Blue phase in chiral nematic liquid crystal mixtures of fluorinated compounds, XIX Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics And Applications, 18-23 September 2011, Międzyzdroje, PA-15
17. M.Celiński, J.Dziaduszek, R.Dąbrowski, K.Czupryński, Synthesis and mesogenic properties of fluoro-substituted isothiocyanato bicyclohexylbiphenyls, XIX Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics and Applications, 18-23 September 2011, Międzyzdroje, PA-02
18. W.Drzewiński, U.Perycz, The bi- and three ring derivatives of 2-substituted 3,3,3-trifluoro-1-propene, XIX Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics And Applications, 18-23 September 2011, Międzyzdroje
19. A.Spadło, M.Żurowska, W.Rejmer, M.Czerwiński, W.Piecek, R.Dabrowski, N.Bennis, J.M.Oton, New orthoconic antiferroelectric liquid crystal mixtures with long pitch and their electrooptics properties, 14th International Topical Meeting Optics of Liquid Crystals, September 25 – October 1, 2011, Yerevan, Armenia (P-1)
20. A.Drzewińska, Oznaczanie Cu i Pd w ciekłych kryształach techniką GFAAS, XIX Poznańskie Konwersatorium Analityczne z cyklu *Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych ilości pierwiastków* - Poznań 2010, str.75

21. K.Garbat, P.Garbat, L.Jaroszewicz, Liquid crystal materials and structures for image processing and 3D shape acquisition, SPIE – Electronic Imaging Science and Technology, Burlingame, California USA, 24-26 January 2012 (1B)
22. M.Celiński, J.Dziaduszek, R.Dąbrowski, K.Czupryński, Synteza i właściwości mezogenne perfluorowanych izotiocyanianiano bicykloheksylobifenyli, ChemSession'12, Warszawa, 10.05.2012 (P-16)
23. O.Chojnowska, R.Dąbrowski, P.Kula, J.Dziaduszek, Ł.Szczuciński, Shin-Tson Wu, Jin Yan, Ciekłokrystaliczna faza niebieska charakteryzująca się submilisekundowym czasem odpowiedzi elektrooptycznej, ChemSession'12, Warszawa, 10.05.2012 (P-18)
24. J.Herman, P.Kula, R.Dąbrowski, Synteza i właściwości nowych materiałów ciekłokrystalicznych opartych o rdzeń quaterfenylu oraz bistolanu, charakteryzujących się wysoką anizotropią optyczną, ChemSession'12, Warszawa, 10.05.2012 (P-47)
25. M.Czerwiński, M.Tykarska, M.Żurowska, Temperaturowa i stężeniowa zależność skoku helisy w mieszaninach trójpierścieniowych estrów z ortokoniczną fazą antyferroelektryczną, ChemSession'12, Warszawa, 10.05.2012 (P-23)
26. M.Czerwiński, A.Chełstowska, M.Tykarska, Wpływ domieszek na skok i skrętność helisy w ortokonicznej antyferroelektrycznej mieszaninie, ChemSession'12, Warszawa, 10.05.2012 (P-17)
27. R.Dąbrowski, K.Garbat, M.Reuter, N.Vieweg, J.Dziaduszek, S.Urban, M.Koch, Birefringence of selected liquid crystal families in the visible and THz frequency range, 24th International Liquid Crystal Conference, August 19-24, 2012 Mainz, Germany (PIII-135)
28. A.Chołuj, P.Kula, K.Garbat, R.Dąbrowski, S.Urban, Synthesis and properties of laterally fluorosubstituted 4'-alkylterphenyl-4-yl carbonates, 24th International Liquid Crystal Conference, August 19-24, 2012 Mainz, Germany (PI-040)
29. J.Herman, P.Kula, R.Dąbrowski, Synthesis and mesomorphic properties of new high birefringent quaterphenyl based liquid crystalline materials, 24th International Liquid Crystal Conference, August 19-24, 2012 Mainz, Germany (PI-021)
30. R.Dąbrowski, J.Dziaduszek, K.Garbat, S.Urban, J.Parka, M.Celinski, Liquid crystalline mixtures convenient for dual frequency addressing by an active matrix, 24th International Liquid Crystal Conference, August 19-24, 2012 Mainz, Germany (PI-103)
31. M.Czerwiński, M.Tykarska, R.Dąbrowski, M.Żurowska, W.Piecek, P.Morawiak, Parameters of the helix in Bi- and multicomponent orthoconic antiferroelectric mixtures composed of 4'-(S)-1-(methylheptyloxycarbonyl)biphenyl-4-yl-4-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoxy)alkoxybenzoates, 24th International Liquid Crystal Conference, August 19-24, 2012 Mainz, Germany (PI-104)
32. M.Żurowska, A.Spałto, R.Dąbrowski, M.Czerwiński, W.Piecek, P.Morawiak, Polymer-stabilization of orthoconic antiferroelectric liquid crystal mixtures, 13th International Symposium on Colloidal and Molecular Electrooptics, September 2-5, 2012, Gent (Belgium) (P32)
33. O.Chojnowska, R.Dąbrowski, Blue phase temperature range in mixtures of fluorinated compounds induced by various chiral dopants, 7th International PhD Students and Young Scientists Conference, 17-20 September 2012, Warsaw (Poland) str. 57
34. O.Chojnowska, R.Dąbrowski, S.Urban, M.Celiński, J.Dziaduszek, J.Herman, W.Piecek, Dual frequency mixtures with fast response time, SID Mid-Europe Chapter Spring Meeting 2013, April 15-16, 2013 - Ghent, Belgium (P5)
35. J.Herman, P.Kula, A.Aptacy, R.Dąbrowski, U.Chodorow, M.Reuter, New high birefringent liquid crystalline medium for terahertz applications, SID Mid-Europe Chapter Spring Meeting 2013, April 15-16, 2013 - Ghent, Belgium (P4)
36. O.Chojnowska, M.Moneta, R.Dąbrowski, Polymer-stabilized blue phase, European Young Engineers Conference, 19-20 Kwietnia 2013, Warszawa, (p. 35)
37. O.Chojnowska, J.Herman, M.Celiński, R.Dąbrowski, Liquid crystalline blue phase in mixtures with dual frequency mode, 3RD European Young Engineers Conference 2014, 29-30.04.2014, Warszawa, p.181

38. K.Milewska, J.Herman, M.Celiński, Synthesis and mesomorphic properties of orthoconic liquid crystals with different chiral centers, 3RD European Young Engineers Conference 2014, 29-30.04.2014, Warszawa, p.215
39. K.Milewska, R.Dąbrowski, P.Morawiak, Synthesis and properties of new antiferroelectric liquid crystals with chiral centers formed using different alkan-2-ols, XXI Czech-Polish Seminar, Sezimovo Usti, May 19-23, 2014 Czech Republic, p. 102
40. P.Kula, J.Dziaduszek, J.Herman and R.Dąbrowski, Highly birefringent nematic liquid crystals and mixtures, Society for Information Display 2014 International Symposium, SID 2014 DIGEST, 100-103 (2014), San Diego June 1-6, 2014 USA
41. O.Chojnowska, P.Harmata, J. Herman, P. Kula, R.Dąbrowski, A blue phase with negative dielectric anisotropy, 16th Optic of Liquid Crystal, 13-18 September 2015, Sopot PB-26
42. M. Czerwiński, K. Milewska, M. Żurowska, R. Dąbrowski, M. Molendowska, Antiferroelectric liquid crystals with direct transition SmCA*-Iso, 16th Optic of Liquid Crystal, 13-18 September 2015, Sopot PB-25
43. R.Dąbrowski, K.Garbat, S.Urban, J.Herman, O.Chojnowska, J.Dziaduszek, K.Czupryński, High birefringence dual frequency addressing materials, 16th Optic of Liquid Crystal, 13-18 September 2015, Sopot PA-03

5.2. Publikacje

- 1a. J.Czub, R.Dąbrowski, J.Dziaduszek, S.Urban, Mesomorphic and dielectric properties of fluorosubstituted isothiocyanates with different bridging groups, *Liq.Cryst.*, 36(5), 521-529 (2009)
- 2a. R.Dąbrowski, P.Kula, Z.Raszewski, W. Piecek, J.M.Otòn, A.Spadło, New orthoconic antiferroelectrics useful for applications, *Ferroelectrics*, 395, 116-132 (2010)
- 3a. M.Żurowska, R.Dąbrowski, J.Dziaduszek, K.Garbat, M.Filipowicz, M.Tykarska, W.Rejmer, K.Czupryński, A.Spadło, N.Bennis, and J.M.Oton, Influence of alkoxy chain length and fluorosubstitution on mesogenic and spectral properties of high tilted antiferroelectric esters, *J. Mater. Chem.*, 21, 2144-2153 (2011)
- 4a. M.Czerwiński, M.Tykarska, The influence of cyanoterminated compounds on the stability of antiferroelectric phase, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 540, 145-153 (2011)
- 5a. W.Rejmer, K.Czupryński, M.Żurowska, An influence of the fluorosubstitution and the spacer length on helical twisting power of chiral three ring esters with perfluorinated alkanoyloxy unit in a terminal chain, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 547, 3-9 (2011)
- 6a. W.Rejmer, K.Czupryński, W.Drzewiński, An influence of nematic medium on helical twisting power of chiral compounds, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 547, 33-38 (2011)
- 7a. M.Tykarska, K.Garbat, W.Rejmer, The influence of the concentration of fluoro- and cyanoterminated compounds on the induction of antiferroelectric phase and on helical pitch, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 547(1), 65-73 (2011)
- 8a. J.Dziaduszek, P.Kula, R.Dąbrowski, W.Drzewiński, K.Garbat, S.Urban, S.Gauza, General synthesis method of alkyl-alkoxy multifluorotolanes usefull for negative high birefringence nematic mixtures, *Liq.Cryst.*, 39 (2), 239-247 (2012)
- 9a. M.Tykarska, R.Dąbrowski, M.Czerwiński, A.Chełstowska, W.Piecek, P.Morawiak, The influence of the chiral terphenylate on the tilt angle in pyrimidine ferroelectric mixtures, *Phase Transitions*, 85 (4), 364-370 (2012).
- 10a. K.Garbat, J.Dziaduszek, Z.Kuśmierowska, D.Augustyniak, P.Morawiak, K.Czupryński, R.Dąbrowski, The properties of ferroelectric compound (S)-(+)-4-(1-methylheptyloxy-carbonyl)phenyl 4'-(4-cyanoacetoxybut-1-oxy) biphenyl-4-carboxylate and its ability of an antiferroelectric phase induction in mixtures, *Phase Transitions*, 85(4), 371-378 (2012).
- 11a. K.Garbat, P.Garbat, L.Jaroszewicz, Liquid crystal materials and structures for image processing and 3D shape acquisition, *Proceedings of SPIE* , 8290,82901B-1-82901B-6 (2012)

- 12a. M. Czerwiński, M. Tykarska, R. Dąbrowski, A. Chełstowska, M. Żurowska, R. Kowerdziej, L. Jaroszewicz, The influence of structure and concentration of cyanoterminated and terphenyl dopants on helical pitch and helical twist sense in orthoconic antiferroelectric mixtures, *Liquid Crystals*, 39 (12), 1498-1502 (2012)
- 13a. P. Kula, J. Herman, O. Chojnowska, Synthesis and properties of terphenyl- and quaterphenyl-based chiral diesters, *Liquid Crystals*, 40(1), 83-90 (2013)
- 14a. P. Kula, J. Herman, P. Perkowski, M. Mrukiewicz, L. R. Jaroszewicz, On the influence of the chiral side linking bridge type upon the synclinic vs. anticlinic balance in the case of 2',3'-difluoroterphenyl derivatives, *Liquid Crystals*, 40(2), 256-266 (2013)
- 15a. P. Kula, A. Aptacy, J. Herman, W. Wójciak, S. Urban, The synthesis and properties of fluoro-substituted analogues of 4-butyl-4'-[(4-butylphenyl)ethynyl]biphenyls, *Liquid Crystals*, 40 (4), 482-491 (2013)
- 16a. R. Dąbrowski, M. Celiński, O. Chojnowska, P. Kula, J. Dziaduszek, S. Urban, Compounds with low relaxation frequency and dual frequency mixtures useful for active matrix addressing, *Liquid Crystals* 40 (10), 1339-1353 (2013)
- 17a. U. Chodorow, J. Parka, K. Garbat, Spectral and photorefractive properties of nematic liquid crystals from the CHBT family in the terahertz range, *Liquid Crystals*, 40(8), 1089-1094 (2013)
- 18a. W. Drzewiński, Esters of (R)-2-(6-hydroxynaphthalene-2-yl)octane, *Liquid Crystals*, 40(8), 1060-1066 (2013)
- 19a. P. Perkowski, K. Ogrodnik, M. Żurowska, W. Piecek, R. Dąbrowski, Z. Raszewski, L. Jaroszewicz, Antiferroelectric SmC^*_A and ferroelectric SmC^* phases in racemic mixture, *Phase Transitions*, 86 (2-3), 138-146 (2013)
- 20a. P. Perkowski, M. Mrukiewicz, M. Żurowska, R. Dąbrowski, L. Jaroszewicz, Dielectric modes in antiferroelectric liquid crystal observed at low temperatures, *Liquid Crystals* 40, (7), 864-870 (2013)
- 21a. P. Kula, J. Herman, S. Pluczyk, P. Harmata, G. Mangelinckx, J. Beeckman, Synthesis and mesomorphic properties of laterally substituted 4,4'''-dialkyl-p-quaterphenyls, *Liquid Crystals* 41(4), 503-513 (2014).
- 22a. M. Czerwiński, M. Tykarska, Helix parameters in bi- and multicomponent mixtures composed of orthoconic antiferroelectric liquid crystals with three ring molecular core, *Liquid Crystals* 41(6), 850-860 (2014)
- 23a. A. Chołuj, P. Kula, R. Dąbrowski, M. Tykarska, L. Jaroszewicz, Synthesis and mesomorphic properties of laterally fluorinated alkyl 4''-alkylterphenyl-4-yl carbonate liquid crystals, *Journal of Material Chemistry C*, 2, 891-900 (2014)
- 24a. P. Kula, J. Dziaduszek, J. Herman and R. Dąbrowski, Highly birefringent nematic liquid crystals and mixtures, *Digest of Technical Papers - SID International Symposium* 45 (1), 100-103 (2014)
- 25a. J. Kędzierski, K. Garbat, Z. Raszewski, M. A. Kojdecki, K. Kowiorski, L. R. Jaroszewicz, E. Miszczyk, R. Dąbrowski, J. Zieliński, and W. Piecek, Optical properties of a liquid crystal with small ordinary and extraordinary refractive indices and small optical anisotropy, *Opto-Electronics Review* 22(3), 162-165 (2014)
- 26a. R. Dąbrowski, S. Urban, M. Celiński, J. Herman, K. Garbat, O. Chojnowska, J. Dziaduszek, K. Czupryński, Relaxation frequencies for flip-flop rotation of three- and four-ring compounds and dual frequency addressing mixtures with high birefringence, *Liquid Crystals*, 42(3), 344-360 (2015)
- 27a. R. Dąbrowski, From the discovery of the partially bilayer smectic A phase to blue phases in polar liquid crystals, *Liquid Crystals* 42 (5-6), 783-818 (2015)
- 28a. D. Węglowska, P. Perkowski, W. Piecek, M. Mrukiewicz, R. Dąbrowski, The effect of the octan-3-yloxy and the octan-2-yloxy chiral moiety on the mesomorphic properties in ferroelectric liquid crystals, *RSC Advances* 5, 81003 – 81012 (2015)
- 29a. K. Milewska, W. Drzewiński, M. Czerwiński, R. Dąbrowski, Design, synthesis and mesomorphic properties of chiral benzoates and fluorobenzoates with direct $SmCA^*$ -Iso phase transition, *Liquid Crystals*, 42 (11), 1601-1611 (2015)
- 30a. Ł. Szczuciński, R. Dąbrowski, S. Urban, K. Garbat, M. Filipowicz, J. Dziaduszek, M. Czerwiński, Synthesis, mesogenic and dielectric properties of fluorosubstituted isothiocyanatoterphenyls, *Liquid Crystals* 42(12), 1706-1729 (2015)
- 31a. D. Węglowska, P. Kula, J. Herman, High birefringence bistolane liquid crystals: synthesis and properties, *RSC Advances* 6, 403-408 (2016)

- 32a. R.Sahoo, O.Chojnowska, R.Dabrowski, S.Dhara, Experimental studies on the rheology of cubic blue phases, *Soft Matter* w druku (2016)
- 33a. K.Milewska, W.Drzewiński, M.Czerwiński, R.Dąbrowski, W.Piecek, High tilted liquid crystalline antiferroelectric compounds with the direct SmCA*-Iso phase transition, *Materials Chemistry and Physics* w druku (2016)

5.3. Patenty i zgłoszeni patentowe

- 1b. R.S.Dąbrowski, J.Dziaduszek, K.Garbat, S.Urban, J.Parka, L.R.Jaroszewicz, Nematyczne medium ciekłokrystaliczne dla urządzeń fotonicznych adresowanych dwoma częstotliwościami pola elektrycznego, Zgłoszenie Patentowe P-391749 z dnia 5.07.2010.
- 2b. R.Dąbrowski, K.L.Czupryński, P.Kula, M.Żurowska, W.Rejmer, W.Piecek, Z.Raszewski, Antiferroelectric orthoconic liquid crystalline material with long pitch and the method of its preparation, Patent US 8,101,095 z dnia 9.01.2012
- 3b. R.S.Dąbrowski, J.Dziaduszek, K.Garbat, S.Urban, J.Parka, L.R.Jaroszewicz, M.Celiński, Nematyczne medium ciekłokrystaliczne dla urządzeń fotonicznych adresowanych dwiema częstotliwościami pola elektrycznego, Zgłoszenie Patentowe P-400137 z 25.07.2012.
- 4b. R.Dąbrowski, K.L.Czupryński, P.Kula, M.Żurowska, W.Rejmer, W.Piecek, Z.Raszewski, Antyferroelektryczna ortokoniczna mieszanina o podwyższonej stabilności chemicznej i dużej wartości helisy oraz związki chiralne, chiralne i racemiczne do jej wytworzenia, Patent PL 214647 B1 z dnia 30.08.2013
- 5b. R.S.Dąbrowski, P.Kula, J.Dziaduszek, A.Chołuj, K.Skrzypek, J.Kędzierski, Nematyczne i chiralne medium ciekłokrystaliczne o ujemnej anizotropii dielektrycznej, Patent PL 214559 B1 z dnia 30.08.2013
- 6b. R.S.Dąbrowski, P.Kula, A.Chołuj, J.Dziaduszek, K.Garbat, Nematyczne związki i nematyczne media je zawierające o dodatniej lub ujemnej anizotropii dielektrycznej, Patent Nr 217692 z dnia 28.09.2014
- 7b. R.S.Dąbrowski, P.Kula, A.Chołuj, J.Dziaduszek, K.Garbat, Liquid crystal carbonate and liquid crystal medium containing the same with positive or negative dielectric anisotropy, Patent US 8,652,353 z dn. 18.02.2014
- 8b. R.Dąbrowski, K.Milewska, W.Drzewiński, M.Żurowska, M.Czerwiński, W.Piecek, L.Jaroszewicz, Wysokokątowa antyferroelektryczna mieszanina wykazująca bezpośrednie przejście z fazy antyferroelektrycznej do fazy izotropowej, Zgł. Pat. P411723 z dn. 23.03.2015 r.

5.4. podnoszenie kwalifikacji (doktoraty i habilitacja)

Doktoraty ukończone:

lp	Tytuł pracy	Obrona
1c dr inż. Jakub HERMAN	Synteza nowych nematogennych pochodnych oligofenyli i tolanów o dużej dwójłomności	WTC WAT 05.05.2015
2c dr inż. Olga CHOJNOWSKA	Ciekłokrystaliczne mieszaniny z fazą niebieską. Optymalizacja składów i właściwości	WTC WAT 08.07.2015
3c dr inż. Michał CZERWIŃSKI	Antyferroelektryczne mieszaniny ciekłokrystaliczne o długim skoku helisy	WTC WAT 21.01.2014
4c dr inż. Artur CHOŁUJ	Synteza oraz badanie właściwości węglanów	WTC WAT

		4"-alkilo-4-hydroksyterfenyli podstawionych atomami fluoru	03.07.2013
5c	dr inż. Maciej CELIŃSKI	Nematyczne ciekłe kryształy dla techniki podwójnego adresowania – synteza i badanie właściwości	WTC WAT 29.10.2014
6c	dr inż. Wojciech REJMER	Badanie zdolności skręcającej nowych związków chiralnych w różnych fazach ciekłokrystalicznych	WTC WAT 16.02.2012
Habilitacja:			
7c	ppłk dr hab. inż. Przemysław KULA	Ciekłokrystaliczne pochodne oligofenyli oraz tolanów – metody syntezy i właściwości	Wydz. Chem. PW 21.10.2014
Doktoraty nieukończone			
8c	mgr Katarzyna STRÓJWAŚ (Milewska)	Synteza i badanie właściwości wysokątowych antyferroelektryków o bezpośrednim przejściu z fazy antyferroelektrycznej do fazy izotropowej (SmC_A^* -Izo)	Przewód doktorski otwarty w roku 2015
9c	mgr inż. Katarzyna Kurp	Ferroelektryczne mieszaniny ciekłokrystaliczne o krótkim i długim skoku helisy	Przewód doktorski otwarty w roku 2015

5.6. Inne publikacje własne i cytowane

- 1d. R.Dąbrowski, J.W.Dziaduszek, J.Kędzierski, Z.Stolarz, Nowe nematyczne związki i mieszaniny ciekłokrystaliczne o małym współczynniku załamania promienia zwyczajnego, Patent Nr 197552 z dn. 30.04.2008
- 2d. R.Dąbrowski, J.Dziaduszek, Z.Stolarz, J.Kędzierski, Liquid crystalline materials with low ordinary index, J. Opt. Technol. 72, 662-667 (2005)
- 3d. R.Dąbrowski, P.Kula, J.Herman, High birefringence liquid crystals, Crystals 3, 443-482 (2013)
- 4d. E.Nowinowski-Kruszelnicki, J.Kędzierski, Z.Raszewski, L.Jaroszewicz, R.Dąbrowski, M.Kojdecki, W.Piecek, P.Perkowski, K.Garbat, M.Oliferczuk, M.Sutkowski, K.Ogrodnik, P.Morawiak, E.Miszczuk, High birefringence liquid crystal mixtures for electro-optical devices, Optica Applicata, Vol. XLII, No. 1, 167-180 (2012)
- 5d. L.R.Jaroszewicz, Z.Raszewski, W.Piecek, P.Perkowski, E.Nowinowski-Kruszelnicki, Liquid Crystal Light Modulators, Military University of Technology, Wyd. BEL Studio Sp. z o o, Warszawa (2015)
- 6d. M.Reuter, N.Vieweg, B.M.Fischer, M.Mikulicz, M.Koch, K.Garbat, R.Dąbrowski, Highly birefringent, low-loss liquid crystals for terahertz applications, APL Materials, 1, 012107-1-8 (2013)
- 7d. E.Nowinowski-Kruszelnicki, L.Jaroszewicz, Z.Raszewski, L.Soms, W.Piecek, P.Perkowski, J.Kędzierski, R.Dąbrowski, M.Oliferczuk, K.Garbat, E.Miszczuk, High birefringence liquid crystal mixtures for electro-optical devices, Liquid

crystal cell for space-borne laser rangefinder to space mission applications, *Opto-Electronic Review* 20(4), 31-38 (2012)

- 8d. M.Reuter, K.Garbat, N.Vieweg, B. M.Fischer, R.Dąbrowski, M.Koch, J.Dziaduszek, S. Urban, Terahertz and optical properties of nematic mixtures composed of liquid crystal isothiocyanates, fluorides and cyanides, *Journal of Material Chemistry C*, 1, 4457-4463 (2013)
- 9d. G.Andersson, R.Dąbrowski, W.Drzewiński, J.P.F.Lagerwall, M.Matuszczyk, T.Matuszczyk, P.Perkowski, Z.Raszewski, Electrooptical and dielectric properties of new antiferroelectric liquid crystal mixtures, *Ferroelectrics*, 244, 137-146 (2000)
- 10d.S.Lagerwall, A.Dahlgren, P.Jagemal, P.Redquist, K.D'have, H.Pauwels, R.Dąbrowski, W.Drzewiński, Unique electro-optical properties of liquid crystals designed for molecular optics, *Adv.Funct.Mater.*, 11 (2) 87-94 (2001)
- 11d.K.D'have, P.Rudquist, M.Matuszczyk, S.T.Lagerwall, H.Pauwels, R.Dąbrowski, Antiferroelectric liquid crystals with 45° tilt: new electro-optic effects in liquid crystals, *SPIE* 3955, 33-44 (2000)
- 12d.R.Dąbrowski, J. Drzewinski, H.Pauwels, A.Dahlgren, S.T. Lagerwall, P.Rudquist, K.D'havé, M.Matuszczyk, W P.Jägelmalm, Liquid crystal device and a liquid crystal material, Patent US 6,919,950 (2005)
- 13d.R.Dąbrowski, P.Kula, Z.Raszewski, W.Piecek, J.M.Otón, A.Spadło, New orthoconic antiferroelectrics useful for applications, *Ferroelectric*, 395(1), 116-132 (2010)
- 14d.P.Kula, A.Spadło, J.Dziaduszek, M.Filipowicz, R.Dąbrowski, J.Czub and S.Urban, Mesomorphic, dielectric, and optical properties of fluorosubstituted biphenyls, terphenyls, and quaterphenyls, *Opto-Electronics Review* 16(4), 379-385 (2008).
- 15d.R.Dąbrowski, K.L.Czupryński, P.Kula, M.Żurowska, W.Rejmer, W.Piecek, Z.Raszewski, Antiferroelectric orthoconic liquid crystalline material with long pitch and the method of its preparation, Patent US 8,101,095 z dnia 9.01.2012
- 16d.A.Chełstowska, M.Czerwiński, M.Tykarska, N.Bennis, The influence of antiferroelectric compounds on helical pitch of orthoconic W-1000 mixture, *Liquid Crystals* 41(6), 812-820 (2014)
- 17d.T.R.Wolinski, et al, *Measurement Science and Technology* 17, 985–991 (2006)
- 18d.Yu.Garbovskiy, V.Zagorodnii, P.Krivosik, J.Lovejoy, R.E.Camley, Z.Celinski, A.Glushchenko, J.Dziaduszek, R.Dąbrowski, Liquid crystal cholesteric shifters AT millimeter wave frequencies, *Journal of Applied Physics*, 111, 054504-1-4 (2012)
- 19d.K.Altmann, M.Reuter, K.Garbat, M.Koch, R.Dabrowski and I.Dierking, Polymer stabilized liquid crystal phase shifter for terahertz waves, *Optics Express*, 21(10), 12395–12400 (2013)
- 20d.B.Scherger, M.Reuter, M.Scheller, K.Altmann, N.Vieweg, R.Dabrowski, J.A.Deibel and M.Koch, Discrete Terahertz Beam Steering with an Electrically Controlled Liquid Crystal Device, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 33(11), 1117-1122 (2012)
- 21d.G.Mangelinckx, J.Beeckman, O.Chojnowska, J.Shin, J.D.K.Kim, R.Dabrowski, K.Neyts, Fast polarization-insensitive optical shutter supported by backflow in dichroic dye-doped dual-frequency liquid crystal, *Liquid Crystals*, 41(11), 1553–1558 (2014)
- 22d.H.Kikuchi, M.Yopkota, Y.Hisakado, H.Yang, T.Kaja, Polymer-stabilized liquid crystal blue phases, *Nat. Mater.*, 1, 64-68 (2002).
- 23d.O.Chojnowska, R.Dabrowski, P.Kula, Ł.Sczuciński, S.T.Wu, J.Yan, Liquid crystalline blue phase in mixtures of fluorinated compounds with positive and negative dielectric anisotropy and its electro-optic performance, *Liquid Crystals* 41(1), 15-24 (2014)
- 24d.W.Piecek, P.Perkowski, Z.Raszewski, P.Morowiak, M.Żurowska, R.Dąbrowski, K.Czupryński, Long pitch orthoconic antiferroelectric mixture for display applications, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 525, 140-152 (2010)
- 25d.W.Drzewiński, R.Dąbrowski, K.Czupryński „Orthoconic Antiferroelectrics. Synthesis and mesomorphic properties of optically active (S)-(+)-4-(1-methylheptyloxycarbonyl)phenyl 4'-(fluoroalkanoxy-alkoxy)biphenyl-4-carboxylates and 4'-(alkanoxyalkoxy)biphenyl-4-carboxylates”, *Polish J.Chem.*, 76, 273-284 (2002).