

K13

Zbigniew GALEWSKI i Jakub ZAMAREK*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

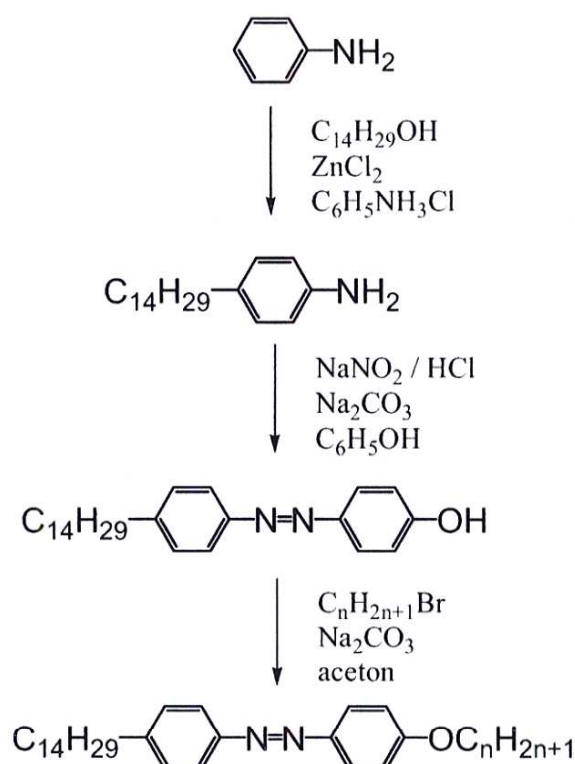
Ciekłokrystaliczny polimorfizm 4-tetradecylo-4'-alkiloksyazobenzenów

Wstęp

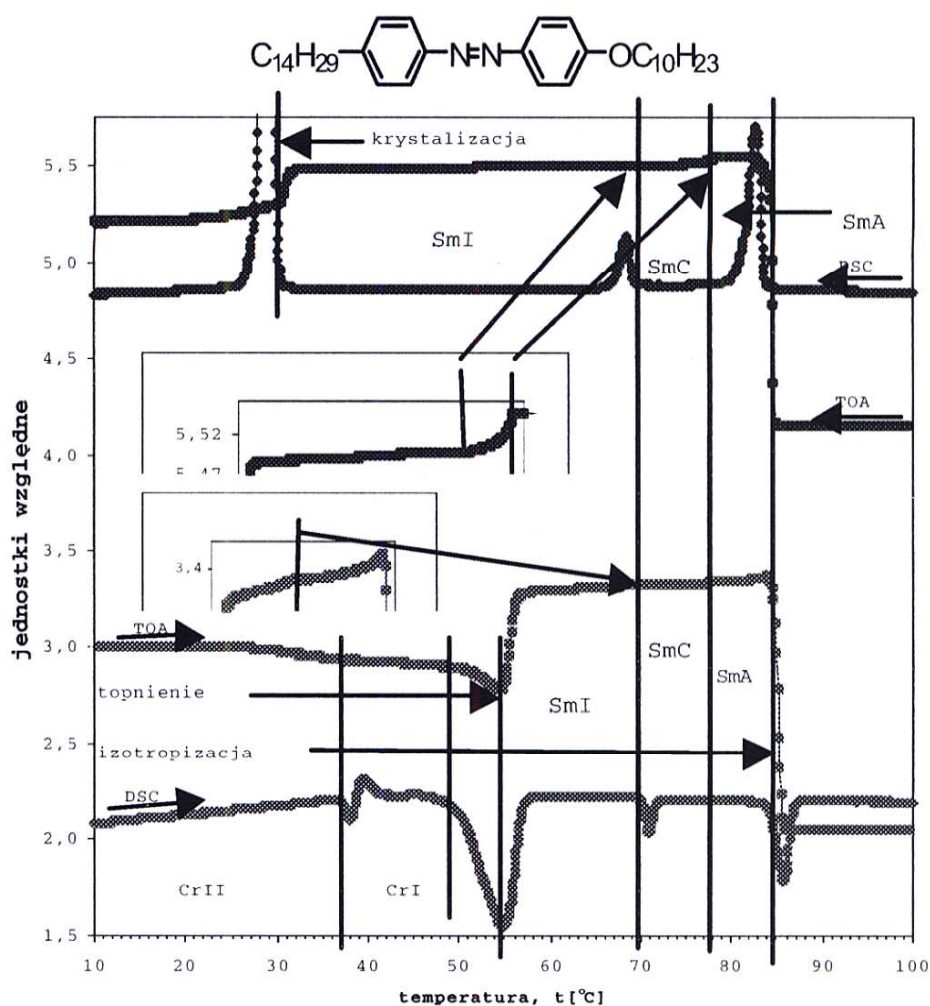
Azobenzeny należą do ważnej grupy związków w fotochemii i fotofizyce, ale również tworzą niezwykle interesujące pochodne o właściwościach ciekłokrystalicznych, które można uznać za substancje modelowe w badaniach mezofaz [1]. Poza tym to wspólne połączenie obu tych cech daje nowe możliwości zastosowań mezofaz w optyce i opto-elektronice [2, 3]. Szczególnie interesującymi grupami substancji ciekłokrystalicznych są alkilo-alkiloksy-azometyny, wśród których znaleziono bardzo bogaty polimorfizm faz ciekłokrystalicznych [4]. Również w ich analogach typu 4-alkilo-4'-alkiloksyazobenzenach, w szeregu prac [5, 6, 7], zaobserwowaliśmy interesujący polimorfizm faz smektycznych, który bardzo mocno zależy od długości obu łańcuchów alkilowych. Celem niniejszej pracy jest zbadanie ciekłokrystalicznego polimorfizmu następnej grupy związków, z łańcuchem tetradecylowym oraz drugim łańcuchem typu alkiloksylogowego od metylowego do oktadecylowego.

Eksperyment

Zsyntezowano 14 pochodnych szeregu homologicznego 4-tetradecylo-4'-alkiloksyazobenzenów wg schematu 1. Wszystkie produkty, jak również większość półproduktów, były oczyszczane metodą chromatografii kolumnowej, a czystość końcowych produktów potwierdzono metodą analizy elementarnej. Pomiar kalorymetryczny wykonano na przyrządzie Perkin Elmer DSC7, a pomiary termo-optyczne (TOA) zostały szczegółowo opisane w [8]. Ilościowe badania sytuacji fazowej przeprowadzono dwoma metodami, DSC oraz TOA, a wyniki te zostały przykładowo podane dla pochodnej decylowej (rysunek 1). Wyraźnie widać na nim zbieżność w określeniu temperatury przemian fazowych, jak również wzajemne dopełnianie się obu metod. Zarówno topnienie, izotropizacja jak również przemiana fazowa SmI-SmC są widoczne obydwoma



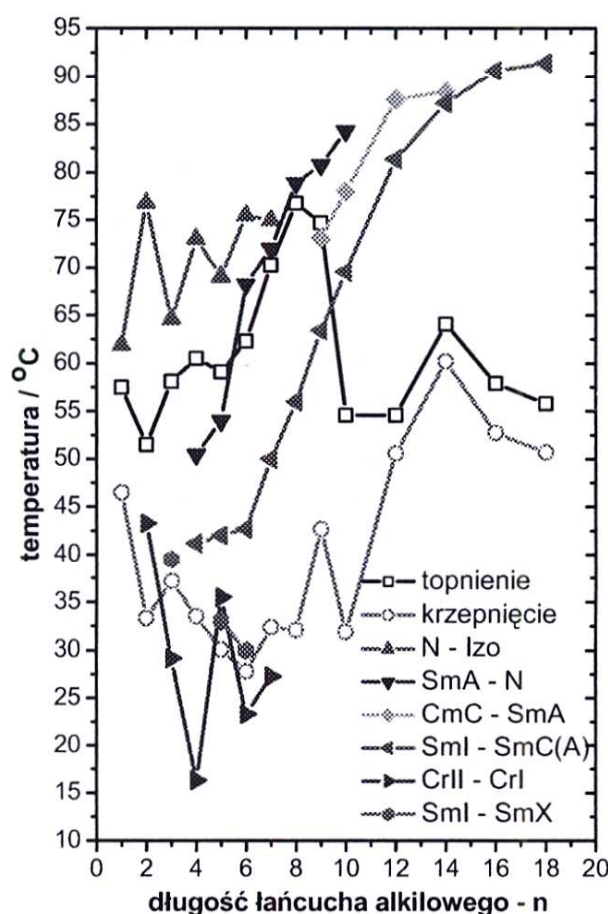
Schemat 1



Rys. 1. Widma DSC oraz TOA pochodnej decylowej

metodami. Natomiast przemianę fazową II rodzaju (SmC-SmA) obserwujemy jedynie metodą TOA. Krzywa grzania DSC zawiera również niezwykle interesujące przemiany fazowe w fazie stałej. W temperaturze około 37 °C pojawia

się najpierw znaczny pik endotermiczny zwiastujący przemianę fazową typu CrI-CrII i natychmiast pojawia się pik egzotermiczny oznaczający spontaniczną przemianę do innej formy krystalicznej, o wyższej wartości entropii. Te przemiany również widoczne są na widmie TOA. Ze względu na to, iż zachodzą one w nieprzeźroczystych fazach stałych, ich obecność jest bardzo słabo widoczna, jedynie w postaci obniżenia poziomu intensywności przechodzącego światła. Obecność przemian fazowych w fazie stałej jest typowa w tego typu związkach, związkach z długimi łańcuchami alkilowymi. Charakterystyczny jest fakt, że występują one w tych pochodnych, w których nie ma faz smektycznych, a występuje jedynie faza nematyczna. W badanym szeregu polimorfizm fazy stałej został zaznaczony na rysunku 2.

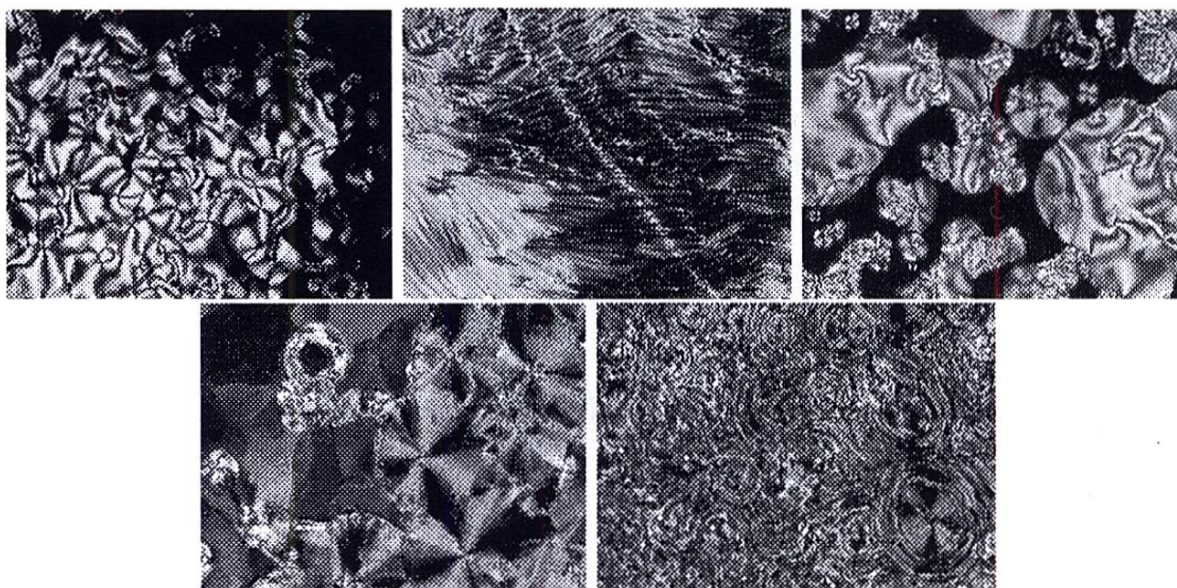


Rys. 2. Sytuacja fazowa 4-tetradecylo-4'-alkiloksyzobenzonów

Polimorfizm faz ciekłokrystalicznych

Sytuację fazową w całym szeregu badanych związków przedstawia rysunek 2. We wszystkich pochodnych występują enancjotropowe fazy ciekłokrystaliczne. Faza nematyczna występuje w pochodnych od metylowej do heksylowej. Temperatura tej przemiany fazowej wykazuje typowy efekt parzysty-nieparzysty. Drugą mezofazą jest faza smektyczna A. Występuje w pochodnych od propylowej do decylowej. Faza smektyczna C, która jest charakterystyczna dla tych grup związków, występuje jedynie dla pochodnych od oktylowej do tetradecylowej. Oznacza to, że

wydłużanie łańcucha alkiloksylogowego destabilizuje fazę smektyczną A i stabilizuje smektyczną C. Faza smektyczna C występuje jedynie dla 4 pochodnych. Najbardziej charakterystyczna w tym szeregu związków jest faza smektyczna I. Fazę tę posiadają pochodne od propylowej aż do oktadecylowej. Wynika stąd, że jest to najbardziej stabilna mezofaza smektyczna przy najdłuższych łańcuchach alkiloksylogowych. Podobna sytuacja została znaleziona w pochodnych 4-alkiloksy-4'-alkiloksyzobenzenach o najdłuższych łańcuchach alkilowych [9]. Dyskutowane rodzaje mezofaz zostały zidentyfikowane w oparciu o charakterystyczne tekstury, których typowe zdjęcia przedstawione są na rysunku 3, a interpretacja jest zgodna z atlasami ciekłokrystalicznych tekstur [10, 11, 12].

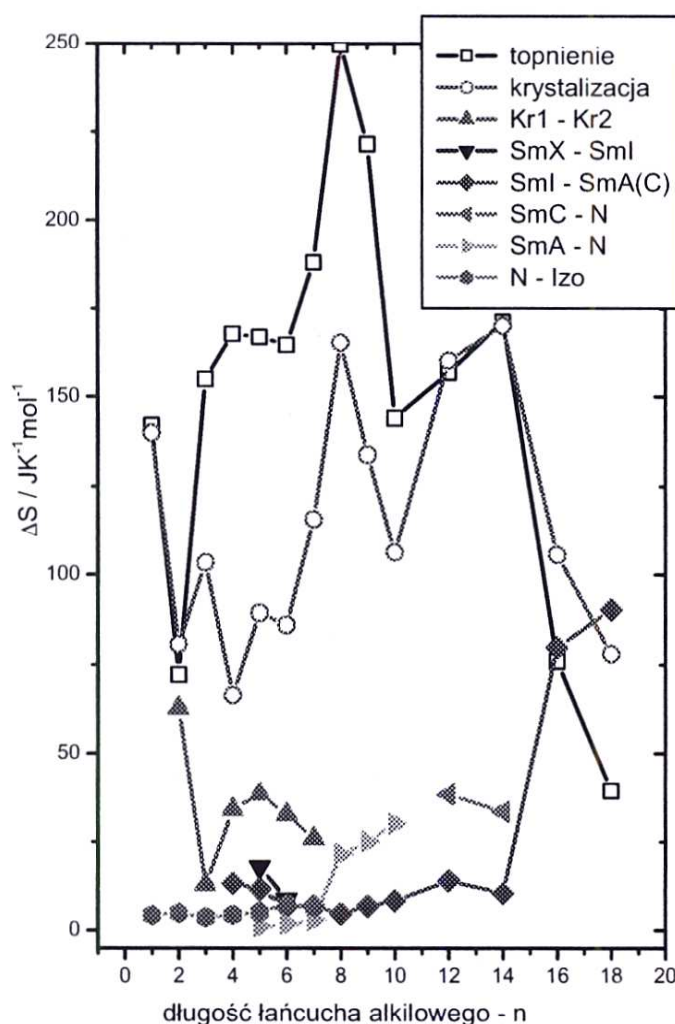


Rys. 3. Charakterystyczne tekstury występujących faz: a) tekstura smugowa fazy nematycznej pochodnej metylowej, b) tekstura konfokalna fazy smektycznej A pochodnej heptylowej, c) tekstura smugowa fazy smektycznej C (pochodna dodecylowa), d) tekstura poligonowa fazy smektycznej I (pochodna dodecylowa), e) krystalizacja fazy smektycznej I (pochodna dodecylowa)

Interesująco zachowuje się również temperatura topnienia. Wyraźnie widać podwyższone wartości dla łańcucha oktyloksylogowego, nonyloksylogowego oraz decyloksylogowego. Nie są to molekuły quasi-symetryczne. Widocznie w tym przypadku istotna jest różnica w polarności obu łańcuchów, alkilowym oraz alkiloksylogowym. Wyraźnie również niższe od oczekiwanych są temperatury topnienia pochodnej decylowej oraz dodecylowej. Typowo natomiast zachowują się temperatury topnienia dla pochodnych od metylowej po heksylową. W badanej grupie związków po raz pierwszy występuje również dodatkowa faza smektyczna, którą oznaczyliśmy jako faza SmX. Jej obecność możemy jednoznacznie potwierdzić na podstawie pomiarów kalorymetrycznych DSC. Faza ta występuje jedynie w pochodnej heksylowej i pentyłowej. Fazę tę jest bardzo trudno rozróżnić metodą optyczną (POM oraz TOA) ze względu na bardzo silną monotropowość. Faza ta jest bardziej stabilna w dwóch następujących szeregach, heksadecylowym oraz oktadecylowym [13].

Efekty entropowe

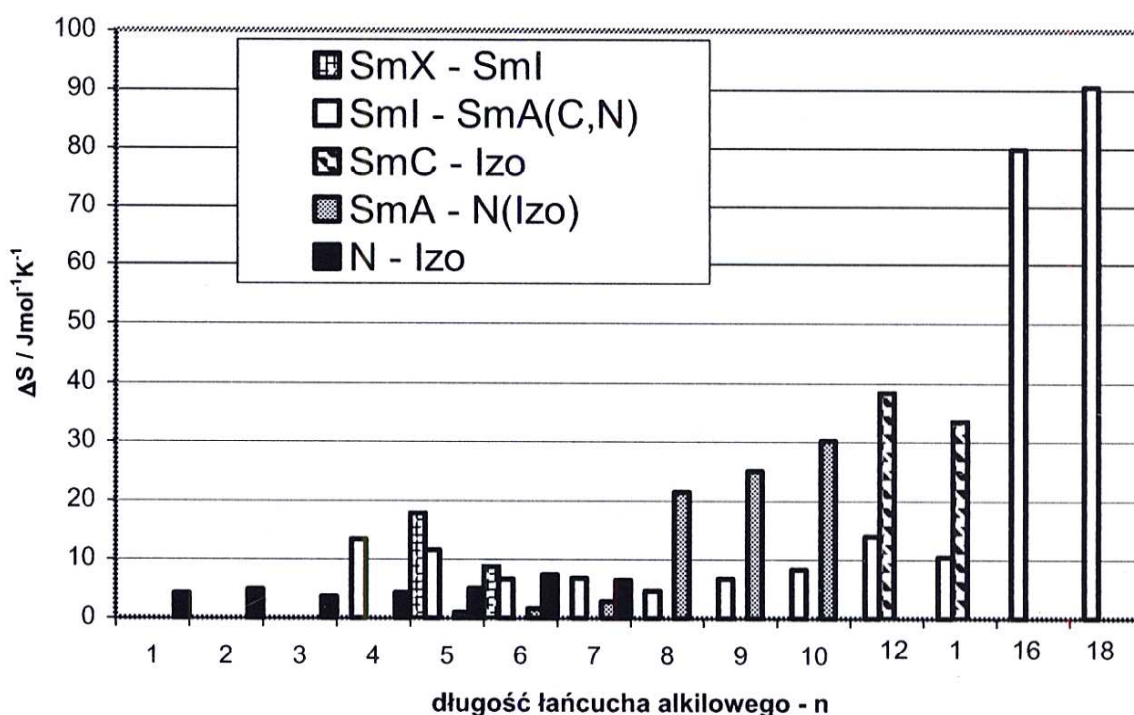
Najwyższe wartości entropii wśród przemian fazowych posiadają procesy topnienia oraz krystalizacji (rysunek 4). Ich zależność od długości łańcucha alkiloksylogowego jest wyraźnie nieregularna i zmienia się w zakresie $70\text{--}250\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Tak duże nieregularności oraz niezgodności z entropią krystalizacji są związane z występowaniem polimorfizmu fazy stałej oraz częstego występowania przemiany fazowej Kr1-Kr2 jedynie przy grzaniu lub chłodzeniu (w warunkach pomiarów skaningowych). Wyraźnie to widać na rysunku 4, gdzie największe różnice pojawiają się w pochodnych od propylowej do heptylowej, dla których występują przemiany w fazie stałej o znaczącej wartości entropii, rzędu $30\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.



Rys. 4. Zależność entropii przemian fazowych od długości łańcucha alkiloksylogowego w szeregu 4-tetradecylo-4'-alkiloksyzobenzenowego

Entropie przemian ciekłokrystalicznych zachowują się bardziej regularnie. Zależności te przedstawia rysunek 5. Wartości entropii przemiany fazowej N-Izo są słabo zależne od długości łańcucha alkilowego i ich średnia wartość jest bliska typowej wartości, $2.7\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [1].

Nietypowy jest brak wielokrotnego zwiększenia tej wartości dla pochodnych o najdłuższym łańcuchu, ale to może mieć związek z brakiem tej mezofazy (N)



Rys. 5. Zależność entropii ciekłokrystalicznych przemian fazowych od długości łańcucha alkiloksylogowego w szeregu 4-tetradecylo-4'-alkiloksyazobenzenów

już od pochodnej oktylowej. Entropia przemiany fazowej SmA-N zachowuje się typowo. Obserwujemy małe jej wartości, poniżej entropii dla przemiany N-Izo, w przypadku obecności fazy nematycznej i gwałtowny wzrost w przypadku zaniku fazy nematycznej. Występuje tu wyraźny efekt nieaddytywności efektu entropowego, tzn. zanik fazy nematycznej nie powoduje, iż wartość entropii przemiany fazowej SmA-Izo jest równa sumie wartości entropii przemian N-Izo i SmA-N, obserwowanych dla innych pochodnych. W przemianie fazowej SmC-Izo entropia zachowuje się przewidywalnie. Dla pochodnych dodecyłowej oraz tetradecyłowej wartość ta jest podobna do wartości entropii przemiany SmA-Izo. Natomiast w przypadku obecności fazy smektycznej A, przemiana fazowa z fazy smektycznej C do A jest II rodzaju. Zależność entropii przemiany fazowej z fazy smektycznej I do fazy temperaturowo wyższej (SmA, SmC, N) jest nieregularna, ale zawiera się w przedziale $5\text{--}13 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Jedynie w przypadku pochodnych heksadecyłowej oraz oktadecyłowej, gdy nie ma innych mezofaz, ta wartość wyraźnie wzrasta do wartości powyżej $80 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Tu również obserwujemy wyraźny efekt nieaddytywności wartości entropii przemiany fazowej.

Literatura

1. Galewski Z., *Ciekłokrystaliczny polimorfizm zasad Schiffa i azobenzenów*, Rozprawa habilitacyjna, Uniwersytet Wrocławski, 1999.
2. Ichimura K., *Chem. Rev.*, **100** (5), 1847 (2000).

3. Ikeda T., *J. Mat. Chem.*, **13**, 2037 (2003).
4. Vill V., *Liq. Cryst 4.4*, Fujitsu, 2004.
5. Zienkiewicz J., Galewski Z., *Liq. Cryst.* 23, 9 (1997).
6. Zienkiewicz J., Galewski Z., *Pol. J. Chem.* 76 (2002), 359 – 366.
7. Zienkiewicz J., Galewski Z., *SPIE Vol.* 3319, 45 – 54 (1998).
8. Galewski Z., H.J. Coles, *J. Mol. Liq.* 79 (1999), 77.
9. Galewski Z., Godzwon J., Hofmańska A., Zamarek J., Zielińska K. and Zienkiewicz J., *20-th ILCC 2004*, Ljubljana, SYN-P070.
10. Demus D., Richter L., *Textures of Liquid Crystals*, VEB, Leipzig, 1978.
11. Gray G.W., Goodby J.W., *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, 1984.
12. Dierking I., *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, 2004.
13. Zamarek J., Praca magisterska, Uniwersytet Wrocławski, 2004.