



## Wpływ struktury molekularnej na strukturę helikoidalną i na charakter widm NMR chiralnych estrów ciekłokrystalicznych

ANNA DRZEWICZ, MARZENA TYKARSKA, MATEUSZ SZALA,  
MAGDALENA ŻUROWSKA

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,  
00-908 Warszawa, ul. gen. S. Kaliskiego 2, anna.drzewicz@wat.edu.pl

**Streszczenie.** Przedmiotem badań były trójpierścieniowe chiralne związki ciekłokrystaliczne tworzące fazę antyferroelektryczną, różniące się budową łańcucha alkilowego oraz podstawieniem pierścienia benzenowego atomami fluoru. Wykonano pomiary skoku helisy metodą opartą na zjawisku selektywnego odbicia światła oraz zarejestrowano widma  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Zaobserwowano wpływ budowy molekularnej na przesunięcie chemiczne sygnałów pochodzących od centrum chiralnego.

**Słowa kluczowe:** ciekłe kryształy, struktura helikoidalna, jądrowy rezonans magnetyczny, faza antyferroelektryczna

DOI: 10.5604/01.3001.0010.1887

### 1. Wstęp

Obecność asymetrycznego atomu węgla w cząsteczkach tworzących fazy ciekłokrystaliczne skutkuje powstawaniem makroskopowej struktury helikoidalnej. Jest ona charakteryzowana przez skok oraz skrętność helisy. Skok helisy jest jej okresem powtarzalności, czyli odległością, na której dyrektor (średni kierunek ułożenia cząsteczek w warstwach smektycznych) wykonuje obrót o  $360^\circ$ . Skok helisy zależy od temperatury. W fazie ferroelektrycznej zazwyczaj nie są to duże zmiany [1]. W fazie antyferroelektrycznej wartość tego skoku może rosnąć lub maleć ze wzrostem temperatury, albo też rosnąć dla niższych temperatur i maleć dla wyższych [2, 3]. Ta ostatnia zależność jest związana ze zmianą skrętności helisy [4, 5]. Teoria Graya

i McDonnell [6], uzależniająca kierunek skrętności helisy od konfiguracji absolutnej centrum chiralnego oraz od jego odległości od sztywnego rdzenia cząsteczki, nie wyjaśnia zjawiska inwersji skrętności helisy w obrębie jednej fazy ciekłokrystalicznej. Efekt ten jest tłumaczony występowaniem różnych konformerów danego związku, które tworzą helisę o różnej skrętności, a zmiana ich stężenia wraz z temperaturą powoduje zmianę skrętności helisy [7, 8].

Metody pomiaru skoku helisy dzieli się na bezpośrednie i pośrednie. W zależności od postaci użytego do pomiaru ciekłego kryształu wyróżnia się metody wykorzystujące swobodny film [9], półswobodną błonkę [10] lub dwie powierzchnie ograniczające materiał ciekłokrystaliczny [11].

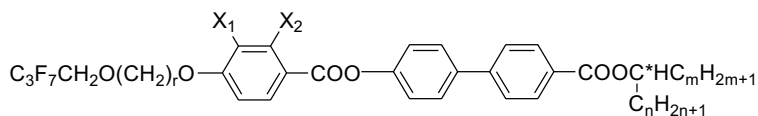
W pracy zastosowano metodę opartą na zjawisku selektywnego odbicia światła [12] od warstwy ciekłokrystalicznej umieszczonej na jednym szkiełku. Zaletą tej techniki jest homeotropowe uporządkowanie ciekłego kryształu, co pozwala na zmniejszenie wpływu sił powierzchniowych na strukturę helikoidalną, w odróżnieniu od planarnego uporządkowania w komórkach [13].

Jądrowy rezonans magnetyczny jest ważnym narzędziem dostarczającym informacji o strukturze chemicznej związków organicznych. W przypadku częściowo uporządkowanych materiałów, jakimi są ciekłe kryształy, technika NMR pozwala na określenie orientacyjnego uporządkowania fragmentów danej molekuly, a także dostarcza informacji na temat konformerów [14-16].

W niniejszym artykule wykonano analizę widm  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR wybranych chiralnych estrów ciekłokrystalicznych, które tworzą fazy smektyczne: ferroelektryczną  $\text{SmC}^*$  oraz antyferroelektryczną  $\text{SmC}_A^*$  [17]. Synteza tych związków została opisana we wcześniejszych pracach [18, 19]. Celem pracy było przypisanie poszczególnych sygnałów na widmach do odpowiednich atomów oraz przeanalizowanie, które fragmenty strukturalne najbardziej zmieniają położenie sygnałów, co pozwoli na zbadanie możliwości występowania różnych struktur konformacyjnych w związkach różniących się typem struktury helikoidalnej w fazie antyferroelektrycznej.

## 2. Część doświadczalna

Przedmiotem badań było szesnaście związków ciekłokrystalicznych  $3\text{FrX}_1\text{X}_2\text{mn}$  tworzących fazy ferroelektryczną i antyferroelektryczną (gdzie  $3\text{F}$  oznacza grupę  $\text{C}_3\text{F}_7$ ,  $r$  to liczba grup metylenowych w achiralnym łańcuchu terminalnym,  $\text{X}_1$  oraz  $\text{X}_2$  to atom wodoru lub fluoru podstawiony do pierścienia benzenowego,  $m$  oraz  $n$  to długość alkilowych łańcuchów przy chiralnym atomie węgla) o strukturze przedstawionej na rysunku 1. Związki te różniły się liczbą grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym ( $r$ ), długością łańcucha chiralnego ( $m$ ,  $n$ ) oraz sposobem podstawienia pierścienia benzenowego przez atomy fluoru: brak podstawienia (HH), podstawienie w pozycji 3 (HF), w pozycji 2 (FH) lub w obu tych pozycjach (FF).



Rys. 1. Wzór ogólny chiralnego estru ciekłokrystalicznego, gdzie  $r = 5$  lub  $6$ ;  $X_1 = H$  lub  $F$ ;  $X_2 = H$  lub  $F$ ;  $m = 5$  lub  $6$ ;  $n = 1$  lub  $2$

Temperatury przemian fazowych tych związków wyznaczono za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego OptaTech MPM-349 wyposażonego w kamerę wysokiej rozdzielczości, stolik grzewczy (Linkam THMS-600) oraz kontroler temperatury Linkam T95-STD. Pomiar polegał na obserwacji zmian tekstur materiału ciekłokrystalicznego w cyklu grzania i chłodzenia, z prędkością  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  w pobliżu temperatury przemiany fazowej. Do pomiaru temperatur przejść fazowych wykorzystano również metodę kalorymetryczną. Pomiar prowadzono za pomocą różnicowego mikrokalorymetru skaningowego DSC 141 Setaram w cyklu grzania i chłodzenia z prędkością  $2$  lub  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Wyniki pomiarów w cyklu grzania zostały przedstawione w tabeli 1.

TABELA 1

Temperatury przemian fazowych analizowanych związków

Związek	Kr	$T_{\text{mik}} [^\circ\text{C}]$ $T_{\text{DSC}} [^\circ\text{C}]$	$\text{SmC}_A^*$	$T_{\text{mik}} [^\circ\text{C}]$ $T_{\text{DSC}} [^\circ\text{C}]$	$\text{SmC}^*$	$T_{\text{mik}} [^\circ\text{C}]$ $T_{\text{DSC}} [^\circ\text{C}]$	$\text{SmA}$	$T_{\text{mik}} [^\circ\text{C}]$ $T_{\text{DSC}} [^\circ\text{C}]$	Izo
3Fr6HHm5n2	*	– 42,2	*	56,3 55,1	*	91,8 90,1	*	97,0 96,5	*
3Fr6HHm6n1	*	62,0 60,5	*	95,7 94,7	*	126,7 124,8	*	128,2 126,3	*
3Fr5HHm5n2	*	– 61,9	*	91,9 90,9	–		*	92,4 91,3	*
3Fr5HHm6n1	*	67,3 66,8	*	123,1 121,0	–		*	125,9 123,3	*
3Fr6HFm5n2	*	– 46,6	–		*	73,6 72,4	*	75,5 74,5	*
3Fr6HFm6n1	*	44,2 42,2	*	74,9 73,9	*	105,4 103,7	*	105,8 108,5	*
3Fr5HFm5n2	*	– 39,0	*	66,7 65,7	–		–		*
3Fr5HFm6n1	*	– 28,1	*	99,0 97,0	*	100,2 –	*	101,0 99,0	*
3Fr6FHm5n2	*	– < 0	–		*	73,4 72,0	*	83,1 81,7	*
3Fr6FHm6n1	*	57,5 57,3	*	81,7 80,1	*	110,4 108,5	*	114,4 112,7	*

cd. tabeli 1

3Fr5FHM5n2	*	– 66,4	*	73,9 72,4	–		*	77,7 76,4	*
3Fr5FHM6n1	*	63,6 68,7	*	108,8 –	*	108,9 106,8	*	111,4 109,6	*
3Fr6FFm5n2	*	61,3 –	–		*	80,6 80,1	*	87,1 86,7	*
3Fr6FFm6n1	*	64,5 62,6	*	85,0 84,8	*	112,1 110,5	*	114,0 112,8	*
3Fr5FFm5n2	*	47,7 –	*	77,3 77,1	–		*	80,1 80,0	*
3Fr5FFm6n1	*	– 53,5	*	109,7 106,7	*	110,2 107,7	*	111,5 109,2	*

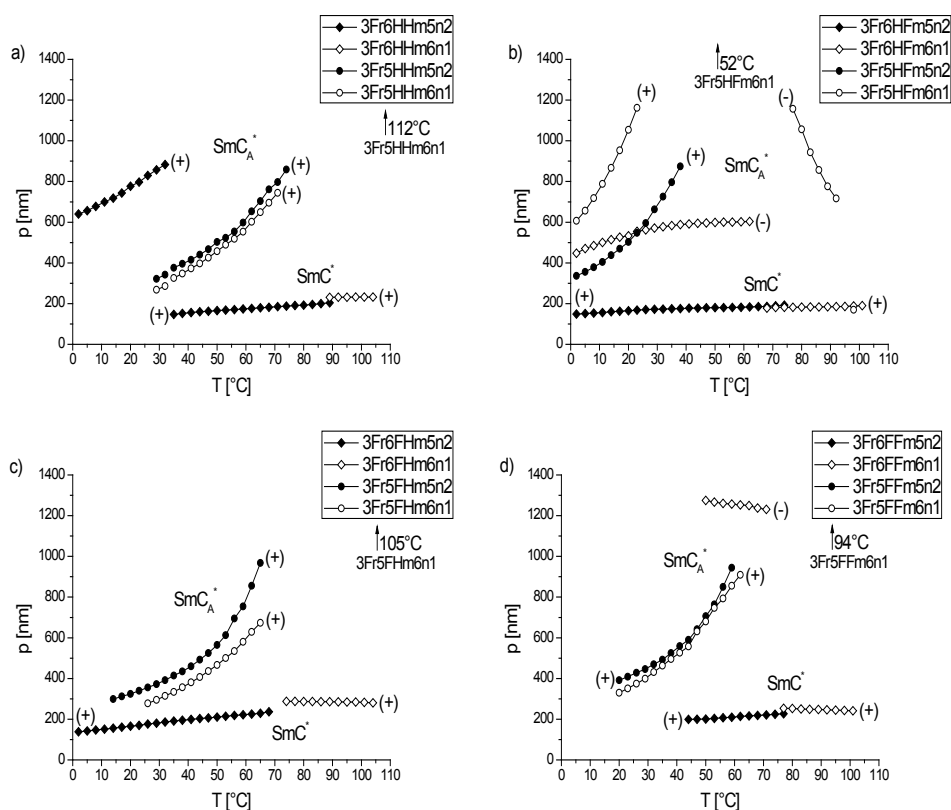
Do wyznaczenia wartości skoku helisy wykorzystano zjawisko selektywnego odbicia światła. Homeotropowo uporządkowany materiał umieszczono na szkiełku bez przykrywania kolejnym. Odczytując długość fali, dla której występuje minimum transmitancji i dzieląc tę wartość przez średni współczynnik załamania światła dla fazy antyferroelektrycznej oraz podwojony średni współczynnik załamania światła dla fazy ferroelektrycznej, otrzymuje się wielkość skoku helisy w danej temperaturze. Pomiary wykonano na spektrometrze Shimadzu UV-Vis-NIR w zakresie 360-3000 nm, wyposażonym w kontroler temperatury AMLWU7 i element Peltiera umożliwiający zmianę temperatury w zakresie 2-110°C. Pomiary były wykonywane w cyklu chłodzenia.

Skretność helisy określono metodą polarymetryczną. Pomiedzy dwoma skrzyżowanymi polaryzatorami umieszcza się homeotropowo uporządkowaną próbkę ciekłego kryształu. Gdy obrót analizatora w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara spowoduje zaciemnienie obrazu, wówczas struktura helikoidalna jest lewoskrętna i na odwrót.

Pomiary widm NMR wykonano na aparacie Bruker Avance III 500 MHz. Urządzenie to posiada magnes nadprzewodzący, który generuje pole magnetyczne o indukcji 11,75 T, a na próbkę oddziałuje promieniowanie o częstotliwości 500 MHz dla protonów i 125 MHz dla jąder węgla. Jako rozpuszczalnika używano deuterowanego chloroformu ( $\text{CDCl}_3$ ). Widma wszystkich związków zarejestrowano w temperaturze 25°C metodą impulsową. Każde widmo rezonansu protonowego oraz węglowego składało się z odpowiednio 64 i 1024 widm zsumowanych cyfrowo. Widma  $^{13}\text{C}$  NMR odsprzęgano od protonów sekwencją *waltz-16*.

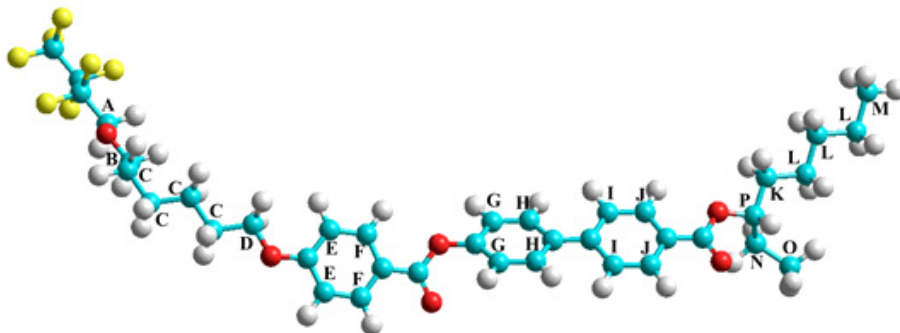
### 3. Wyniki pomiarów

Na rysunku 2 przedstawiono zależności skoku helisy od temperatury dla badanych szesnastu związków ciekłokrystalicznych. W fazie ferroelektrycznej  $SmC^*$  wartość skoku helisy nie zmienia się wraz z temperaturą, a struktura helikoidalna jest prawoskrętna. Natomiast w fazie antyferroelektrycznej  $SmC_A^*$  zaobserwowano wszystkie trzy typy zależności skoku helisy od temperatury: strukturę prawoskrętną dla związków  $3Fr5\_m5n2$  o wszystkich rodzajach podstawienia rdzenia oraz jednego związku z niepodstawionym rdzeniem  $3Fr6HHm5n2$ , a strukturę lewoskrętną dla związków  $3Fr6\_m6n1$  o wszystkich typach podstawienia. Zależność rosnącą i malejącą skoku helisy od temperatury, której towarzyszy inwersja skrętności helisy, zaobserwowano dla związków  $3Fr5\_m6n1$ . Temperatury inwersji są następujące:  $T_{HH} = 112^\circ C$ ,  $T_{HF} = 52^\circ C$  [20],  $T_{FH} = 105^\circ C$ ,  $T_{FF} = 94^\circ C$ . Pozostałe związki z grupy  $3Fr6\_m5n2$  (z wyjątkiem związku z niepodstawionym rdzeniem) nie tworzą fazy  $SmC_A^*$ .



Rys. 2. Zależność skoku helisy od temperatury dla układów: a) HH; b) HF; c) FH; d) FF

Analizę widm NMR przeprowadzono dla wszystkich badanych związków. Wyniki tej analizy pokazano na przykładzie związku z sześcioma grupami metylenowymi w achiralnym łańcuchu terminalnym, z grupą etylową i pentyłową przy chiralnym atomie węgla oraz z niepodstawionym pierścieniem benzenowym (o akronimie 3Fr6HHm5n2). Ogólna struktura tego związku, wraz z zaznaczonymi poszczególnymi atomami wodoru i węgla, została przedstawiona na rysunku 3.



Rys. 3. Wzór ogólny estru o akronimie 3Fr6HHm5n2; dużymi literami oznaczono poszczególne atomy węgla oraz związane z nimi wodory

W omawianym związku można wyróżnić trzy grupy protonów: w łańcuchu alifatycznym (protony C, K, L, M, N oraz O), związane z węglem bezpośrednio połączonym z atomem tlenu (protony A, B, D oraz P), a także w pierścieniach benzenowych (protony E, F, G, H, I oraz J). Pierwsza grupa protonów daje sygnały w zakresie do 2 ppm, druga w zakresie od 3,5 do 5,5 ppm, a trzecia od 6,5 do 8,5 ppm. Można także wyodrębnić trzy grupy atomów węgla o charakterze i nazewnictwie identycznym jak w przypadku grup protonowych. Atomy węgla w łańcuchu alkiłowym dają sygnał w zakresie do 40 ppm, te w pierścieniach aromatycznych w zakresie od 110 do 170 ppm, natomiast atomy węgla bezpośrednio połączone z tlenem w zakresie od 60 do 80 ppm. Pełna analiza widm  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR została przedstawiona w tabeli 2.

Z analizy wszystkich widm NMR wynika, że największą zmianę przesunięcia sygnału uzyskano dla chiralnego atomu węgla na widmach rezonansu węglowego oraz dla atomu wodoru bezpośrednio przyłączanego do asymetrycznego atomu węgla na widmach rezonansu protonowego. Atomy te są oznaczone symbolem P. W tabeli 3 przedstawiono analizę wartości przesunięcia chemicznego dla atomów węgla i wodoru znajdujących się w centrum chiralnym (atomy P), dla wszystkich badanych związków.

TABELA 2

Interpretacja widm NMR dla związku 3Fr6HHm5n2

Atomy wodoru	$\delta$ [ppm]	Atomy wodoru	$\delta$ [ppm]	Atomy wodoru	$\delta$ [ppm]	Atomy wodoru	$\delta$ [ppm]
A	3,946 (t, 2H)	E	7,015 (d, 2H)	I	7,684 (d, 2H)	M	0,909 (t, 3H)
B	4,082 (t, 2H)	F	8,162 (d, 2H)	J	8,199 (d, 2H)	N	1,842-1,887 (m, 2H)
C	1,456-1,686 (m, 8H)	G	7,344 (d, 2H)	K	1,702-1,781 (m, 2H)	O	0,997 (t, 3H)
D	3,647 (t, 2H)	H	7,701 (d, 2H)	L	1,332-1,445 (m, 6H)	P	5,131 (m, 1H)

Atomy węgla	$\delta$ [ppm]	Atomy węgla	$\delta$ [ppm]	Atomy węgla	$\delta$ [ppm]	Atomy węgla	$\delta$ [ppm]
A	76,27	E	163,58; 121,50	I	137,73; 128,35	M	14,00
B	73,07	F	122,31; 114,34	J	166,25; 164,89	N	31,77
C	25,73-29,39	G	151,18; 144,67	K	33,70	O	9,65
D	67,61	H	129,73; 126,98	L	22,54-25,59	P	68,14

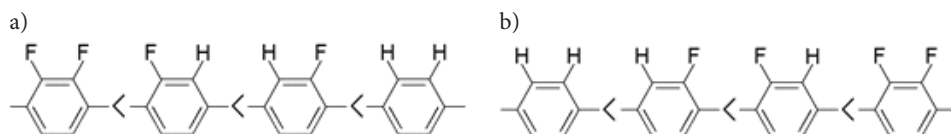
TABELA 3

Wartości przesunięć chemicznych dla centrum chiralnego (atomy oznaczone symbolem P) związków na widmach  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR

$^1\text{H}$ NMR [ppm]	HPhH	HPhF	FPhH	FPhF
3Fr6_m5n2	5,131	5,128	5,123	5,116
3Fr6_m6n1	5,223	5,216	5,202	5,201
3Fr5_m5n2	5,146	5,135	5,132	5,129
3Fr5_m6n1	5,218	5,205	5,198	5,187
$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]	HPhH	HPhF	FPhH	FPhF
3Fr6_m5n2	68,14	68,65	69,25	69,79
3Fr6_m6n1	68,15	68,64	69,27	69,78
3Fr5_m5n2	68,04	68,54	69,19	69,72
3Fr5_m6n1	68,05	68,53	69,20	69,70

Na widmach  $^1\text{H}$  NMR związków posiadających takie same terminalne łańcuchy węglowe, a różniących się podstawieniem pierścienia benzenowego atomami fluoru największą wartość przesunięcia chemicznego dla protonu znajdującego się przy węglu chiralnym zarejestrowano dla związków z niepodstawionym pierścieniem benzenowym (HH), później dla związków z atomem fluoru w pozycji 3 (HF), w następnej kolejności dla związków z atomem fluoru w pozycji 2 (FH), a najmniejszą dla związków z atomami fluoru w obu pozycjach (FF) (rys. 4a). Na widmach  $^{13}\text{C}$  NMR tych samych związków wartości przesunięcia chemicznego węgla tworzącego centrum chiralne są w odwrotnej zależności. Mianowicie najmniejsze przesunięcia wykazują związki z niepodstawionym pierścieniem benzenowym (HH), następnie z podstawionym atomem fluoru w pozycji 3 (HF), w dalszej kolejności związki z podstawionym pierścieniem benzenowym w pozycji 2 (FH), a największe związki z podstawionym pierścieniem benzenowym w pozycjach 2 i 3 (FF) (rys. 4b). Im mniejsza wartość przesunięcia chemicznego dla atomu węgla, tym większa gęstość elektronowa w sąsiedztwie tego atomu, a co jest z tym związane — większa wartość przesunięcia chemicznego dla protonu do niego przyłączonego. Zaobserwowana zależność jest więc zgodna z teorią. Podstawienie atomami fluoru następuje we fragmencie znacznie oddalonym od centrum chiralnego, jednak otrzymane wyniki wskazują, że w centrum chiralnym jest to odczuwane. Grupa karbonylowa znajdująca się w sąsiedztwie asymetrycznie podstawionego węgla P może wyciągać elektrony w mniejszym lub większym stopniu. Grupa ta jest częścią rozległego układu sprzężonego obejmującego cały rdzeń cząsteczki. Bardzo możliwe, że jeszcze większy efekt zmiany wartości przesunięcia chemicznego byłby widoczny dla innych węgli przyłączonych do grup estrowych, jednak sygnały od tych węgli mają zbyt małą intensywność ze względu na to, że są to węgle czwartorzędowe. Brak możliwości interpretacji położenia tych sygnałów utrudnia pełną analizę.

Porównanie widm związków o takim samym podstawieniu pierścienia benzenowego atomami fluoru, a różniących się budową terminalnych łańcuchów węglowych powinno być przeprowadzone dla tych samych centrów chiralnych. Zmiana centrum chiralnego z m5n2 na m6n1 powoduje na widmach  $^1\text{H}$  NMR zwiększenie wartości przesunięcia chemicznego dla protonu przyłączonego do centrum chiralnego, niezależnie od sposobu podstawienia pierścienia benzenowego. Zmiany te są najbardziej widoczne. Natomiast na widmach  $^{13}\text{C}$  NMR różnice w wartościach



Rys. 4. Wpływ podstawienia atomami fluoru pierścienia benzenowego na zmianę wartości przesunięcia chemicznego dla centrum chiralnego związków z identycznym łańcuchem węglowym na widmach: a)  $^1\text{H}$  NMR; b)  $^{13}\text{C}$  NMR



przesunięć są nieznaczne, o rząd wielkości mniejsze niż dla przesunięć na widmach  $^1\text{H}$  NMR. Zależność jest inna dla różnych podstawień. Dla układów HH i FH związki 3Fr5\_m5n2 mają najmniejsze przesunięcie chemiczne, następnie związki 3Fr5\_m6n1, a największe mają związki 3Fr6\_m6n1, natomiast dla układów HF i FF najmniejsze przesunięcie chemiczne występuje dla związków 3Fr5\_m6n1, następnie dla związków z taką samą liczbą grup  $-\text{CH}_2-$ , ale różniących się łańcuchem chiralnym 3Fr5\_m5n2, a największe dla związków 3Fr6\_m5n2.

Dla tego samego centrum chiralnego zmiana długości łańcucha niechiralnego z 6 na 5 atomów węgla nie wpływa znacznie na położenie sygnałów od protonu i węgla w centrum chiralnym na obu rodzajach widm.

Zarówno w przypadku widm rezonansu protonowego, jak i węglowego największe wartości przesunięcia chemicznego dla atomów w centrum chiralnym otrzymano dla tych związków, które tworzą lewoskrętną strukturę helikoidalną w fazie antyferroelektrycznej  $\text{SmC}_A^*$  (3Fr6\_m6n1). Również związki, które tworzą lewoskrętną strukturę helikoidalną w wyższych temperaturach (3Fr5\_m6n1), mają większe wartości przesunięć chemicznych protonu przy centrum chiralnym. Może być to skutek występującego w tych związkach centrum chiralnego — grupy (S)-1-metyloheptyloksykarbonylowej. Należy tutaj podkreślić, że pomiary były przeprowadzane w roztworze w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Takie warunki pomiaru odbiegają od sytuacji, jaka występuje w fazie ciekłokrystalicznej, w której oddziaływania międzycząsteczkowe odgrywają ważną rolę.

#### 4. Podsumowanie

Na podstawie analizy widm  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR dla szesnastu trójpierścieniowych estrów ciekłokrystalicznych ustalono, że najbardziej zmieniają swoje położenie sygnały pochodzące od centrum chiralnego (atomy oznaczone literą P). Wpływ na zmiany wartości przesunięcia chemicznego mają:

- sposób podstawienia pierścienia benzenowego atomami fluoru — na widmach  $^1\text{H}$  NMR dla związków HH lub HF zarejestrowano większą wartość przesunięcia chemicznego, natomiast na widmach  $^{13}\text{C}$  NMR dla związków FF lub FH;
- rodzaj centrum chiralnego — przesunięcie chemiczne protonu przy węglu chiralnym dla grupy 1-metyloheptyloksykarbonylowej (m6n1) jest większe niż dla grupy 1-etyloheksyloksykarbonylowej (m5n2);
- rodzaj struktury helikoidalnej związku — związki o lewoskrętnej helisie w fazie antyferroelektrycznej charakteryzowały się największą wartością przesunięcia chemicznego zarówno na widmach rezonansu protonowego, jak i węglowego.

Analiza otrzymanych widm NMR, a szczególnie różne wartości przesunięć chemicznych atomów centrum chiralnego dla różnych związków wskazują, że powstają różne konformery. Niezbędna jest kontynuacja badań i potwierdzenie zależności charakteru widm NMR od struktury helikoidalnej dla większej liczby związków.

Źródło finansowania badań: PBS-651.

Artykuł wpłynął do redakcji 19.04.2017 r. Zweryfikowaną wersję po recenzjach otrzymano 23.06.2017 r.

#### LITERATURA

- [1] GLOGAROVA M., NOVOTNÁ V., KAŠPAR M., HAMPLOVÁ V., *Unusual behaviour of binary mixtures of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystal with three chiral centres*, Opto-Electronics Review, 10, 1, 2002, 47-52.
- [2] LI J., TAKEZOE H., FUKUDA A., *Novel Temperature Dependences of Helical Pitch in Ferroelectric and Antiferroelectric Chiral Smectic Liquid Crystals*, Japanese Journal of Applied Physics, 30, 3, 1991, 532-536.
- [3] TYKARSKA M., CZERWIŃSKI M., *The inversion phenomenon of the helical twist sense in antiferroelectric liquid crystal phase from electronic and vibrational circular dichroism*, Liquid Crystals, 43, 4, 2016, 462-472.
- [4] KAŠPAR M., GÓRĘCKA E., SVERENYÁK H., HAMPLOVÁ V., GLOGAROVÁ M., PAKHOMOV S.A., *Helix twist inversion in ferroelectric liquid crystals with one chiral centre*, Liquid Crystals, 19, 5, 1995, 589-594.
- [5] TYKARSKA M., CZERWIŃSKI M., ŻUROWSKA M., *The temperature and concentration dependence of helical pitch in the mixtures of antiferroelectric compounds with the opposite helical twist sense*, Liquid Crystals, 38, 5, 2011, 561-566.
- [6] GRAY G.W., McDONNELL D.G., *The Relationship Between Helical Twist Sense, Absolute Configuration and Molecular Structure for Non-Sterol Cholesteric Liquid Crystals*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 34, 9, 1976, 211-217.
- [7] WATSON M.J., HORSBURGH M.K., GOODBY J.W., TAKATO H., SLANEY A.J., PATEL J.S., STYRING P., *A phenomenological approach to the inversion of the helical twist sense in the chiral nematic phase*, Journal of Materials Chemistry, 8, 9, 1998, 1963-1969.
- [8] CIEPLAK B., KOCOT A., MERKEL K., WRZALIK R., PRANIUK R., *Dielectric and Optical Studies of FLC Sample with Helix Inversion*, Ferroelectrics, 311, 2004, 83-95.
- [9] DAHLGREN A., BUIVYDAS M., GOUDA F., KOMITOV L., MATUSZCZYK M., LAGERWALL S.T., *Investigation of the helix unwinding process in thick freely suspended smectic films*, Liquid Crystals, 25, 5, 1998, 553-560.
- [10] TYKARSKA M., STOLARZ Z., DZIADUSZEK J., *Studies of Helical Pitch in Antiferroelectric Compounds and Mixtures*, Ferroelectrics, 311, 1, 2004, 51-57.
- [11] SINGH U., GLEESON H.F., GOODBY J.W., HIRD M., *Optical Bragg Reflections from a Series of Antiferroelectric Heterocyclic Esters*, Ferroelectrics, 277, 1, 2002, 153-167.
- [12] TAKEZOE H., KONDO K., FUKUDA A., KUZE E., *Determination of Helical Pitch in Homeotropic Cell of Chiral Smectic C Liquid Crystal Using — Center Laser*, Japanese Journal of Applied Physics, 21, 10, 1982, L627-L629.
- [13] KUCZYŃSKI W., *Behavior of the helix in some chiral smectic-C\* liquid crystals*, Review E, 81, 2010, 021708.

- [14] TALLAVAARA P., JOKISAARI J., *An alternative NMR method to determine nuclear shielding anisotropies for molecules in liquid crystalline solutions with  $^{13}\text{C}$  shielding anisotropy of methyl iodide as an example*, Physical Chemistry Chemical Physics, 10, 2008, 1681-1687.
- [15] MARINI A., DOMENICI V.,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR and Ab Initio Calculations Applied to the  $\text{SmC}^*$  Phase: Methodology and Case Studies, Ferroelectrics, 395, 2010, 46-59.
- [16] KANTOLA A., LANTTO P., VAARA J., JOKISAARI J., *Carbon and proton shielding tensors in methyl halides*, Physical Chemistry Chemical Physics, 12, 2010, 2679-2692.
- [17] BIAŁY M., *Badania fizykochemiczne i strukturalne wybranych związków antyferroelektrycznych*, praca dyplomowa, WAT, Warszawa, 2015.
- [18] ŻUROWSKA M., DĄBROWSKI R., DZIADUSZEK J., CZUPRYŃSKI K., SKRZYPEK K., FILIPOWICZ M., *Synthesis and Mesomorphic Properties of Chiral Esters Comprising Partially Fluorinated Alkoxyalkoxy Terminal Chains and a 1-methylheptyl Chiral Moiety*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 495, 2008, 145/[497]-157/[509].
- [19] OFIARA K., *Synteza i badanie właściwości pochodnych (1-etyloheksylo-karbonylo)bifenylu*, praca dyplomowa, WAT, 2015.
- [20] CZERWIŃSKI M., TYKARSKA M., *Helix parameters in bi- and multicomponent mixtures composed of orthoconic antiferroelectric liquid crystals with three ring molecular core*, Liquid Crystals, 41, 6, 2014, 850-860.

A. DRZEWICZ, M. TYKARSKA, M. SZALA, M. ŻUROWSKA

### **Influence of molecular structure on helicoidal structure and NMR spectra of chiral liquid crystalline esters**

**Abstract.** Three-ring chiral liquid crystalline compounds, forming antiferroelectric phase, differing in the structure of alkyl chain and in the substitution of benzene ring by fluorine atoms were studied. The measurements of helical pitch, based on the selective light reflection phenomenon, were performed as well as  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra at room temperature were registered. The influence of molecular structure as well as the type of helicoidal structure on the chemical shift of signals coming from chiral center was observed.

**Keywords:** liquid crystals, helicoidal structure, nuclear magnetic resonance, antiferroelectric phase

**DOI:** 10.5604/01.3001.0010.1887

