



## Badania mieszalności węglanu 2"-3"-difluoro-4"-pentyloterfenyl-4-ylo propylowego ze związkami ferroelektrycznymi

KATARZYNA KURP, MICHAŁ CZERWIŃSKI, MARZENA TYKARSKA

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

**Streszczenie.** Trzy trójpierścieniowe związki chiralne tworzące fazę ferroelektryczną były domieszkowane niechiralnym difluoropodstawionym węglanem o rdzeniu terfenylowym. Zbadano wpływ struktury i ilości węglanu na stabilność i skok helisy fazy ferroelektrycznej w mieszaninach dwuskładnikowych. Stwierdzono, że stabilność termiczna fazy SmC\* związków chiralnych ulega zwiększeniu. Dodawanie węglanu z rdzeniem terfenylowym w dwóch przypadkach nieznacznie zwiększa skok helisy, a w jednym nieznacznie go zmniejsza.

**Słowa kluczowe:** chemia, ciekłe kryształy, faza ferroelektryczna, badania mieszalności, mikroskopia optyczna, skok helisy

**DOI:** 10.5604/12345865.1168697

### 1. Wstęp

Związki ciekłokrystaliczne znajdują szerokie zastosowanie w technologiach komunikacyjnych i obrazowaniu informacji. Wytwarzane są z nich wyświetlacze, czujniki, ekrany telewizorów i komputerów. Ze względu na duże zapotrzebowanie na substancje ciekłokrystaliczne o pożądanych właściwościach nastąpił intensywny rozwój syntezy i badań tej grupy materiałów. Związki te tworzą wiele faz ciekłokrystalicznych różniących się stopniem uporządkowania cząsteczek w warstwach.

Ciekłokrystaliczne materiały ortokoniczne, czyli takie, w których kąt pochylenia cząsteczek w warstwach wynosi  $45^\circ$ , są interesujące ze względu na unikatowe właściwości optyczne [1]. Materiały takie pozwalają na otrzymanie wyświetlaczy

charakteryzujących się dużym kontrastem i dużą skalą szarości obrazu. Ferroelektryczną fazę ortokoniczną tworzy niewiele związków, dlatego tworzenie mieszanin wieloskładnikowych, które mogą być zastosowane w wyświetlaczach, wymaga przygotowania wielu układów dwuskładnikowych i znalezienia odpowiednich składników [2].

Związki należące do chiralnych estrów z benzoesanem bifenyłu w sztywnym rdzeniu [3, 4] wykazują bardzo obiecujące właściwości podczas przygotowania mieszanin ferroelektrycznych. Związki o takiej strukturze, będące przedmiotem prezentowanych badań, stosowane do przygotowania materiałów ferroelektrycznych, charakteryzują się szybkim przełączaniem, dużym kątem nachylenia i krótkim skokiem helisy [5, 6].

Konstruowanie wykresów równowagi fazowej związków ciekłokrystalicznych jest jedną z metod charakteryzacji tych materiałów. Pozwala na określenie mieszalności faz ciekłokrystalicznych i umożliwia ich identyfikację. W pracy tej zostanie przedstawione, w jaki sposób struktura węglanu o rdzeniu terfenylowym (ozn. A) oraz jego ilość wpływają na stabilność fazy smektycznej C\* w mieszaninach dwuskładnikowych. Badania te pomogą w przewidywaniu składu mieszanin używanych do zastosowań w wyświetlaczach o krótkich czasach przełączania.

## 2. Część eksperymentalna

Do badań wykorzystano związki o strukturach i temperaturach przemian fazowych przedstawionych w tabeli 1. Związek A mieszano ze związkami: 6F2OB, 6F2OBi i 6F2OBi(2F).

Temperatury przemian fazowych czystych związków oraz mieszanin zostały zmierzone za pomocą układu złożonego z: optycznego mikroskopu polaryzacyjnego OPTA-TECH oraz stolika grzewczego Linkam 660 kontrolowanego przez jednostkę sterującą Linkam 93 MS. Wszystkie pomiary zostały wykonane w trakcie grzania i chłodzenia z szybkością grzania 1°C/min. Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresach równowagi fazowej, na których wykreślono temperatury przemian fazowych, otrzymane w grzaniu, w funkcji stężenia.

W pomiarach skoku helisy wykorzystano zjawisko selektywnego odbicia światła od skręconej struktury ciekłego kryształu, używając do wyliczania skoku równania

$$p = \lambda_s / 2n_{sr} \text{ dla fazy SmC}^*,$$

gdzie:  $\lambda_s$  — długość fali selektywnie odbitej;  
 $n_{sr}$  — średni współczynnik załamania światła.

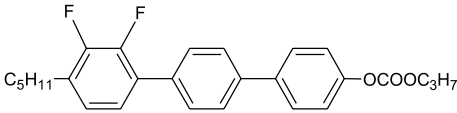
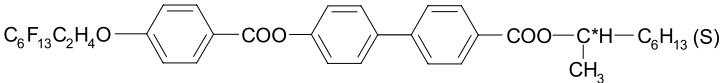
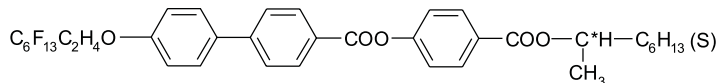
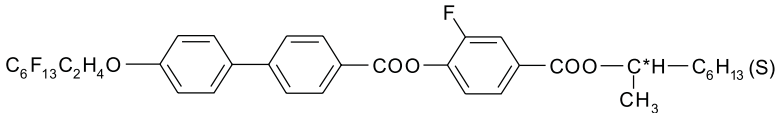
Pomiary zostały przeprowadzone za pomocą spektrofotometru Shimadzu UV-Vis-NIR w zakresie 360-3000 nm. Badane związki umieszczono na płycie

szklanej pokrytej bromkiem N-cetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym w celu homeotropowego uporządkowania ciekłego kryształu. Skrętność struktury helikoidalnej była badana metodą polarymetryczną. Metody badań parametrów skoku zostały opisane w pracach [7, 8].

Pomiary kąta pochylenia cząsteczek były niemożliwe do wykonania, ponieważ temperatura przejścia do fazy izotropowej była zbyt wysoka i komórki wykorzystane do badań ulegały zniszczeniu.

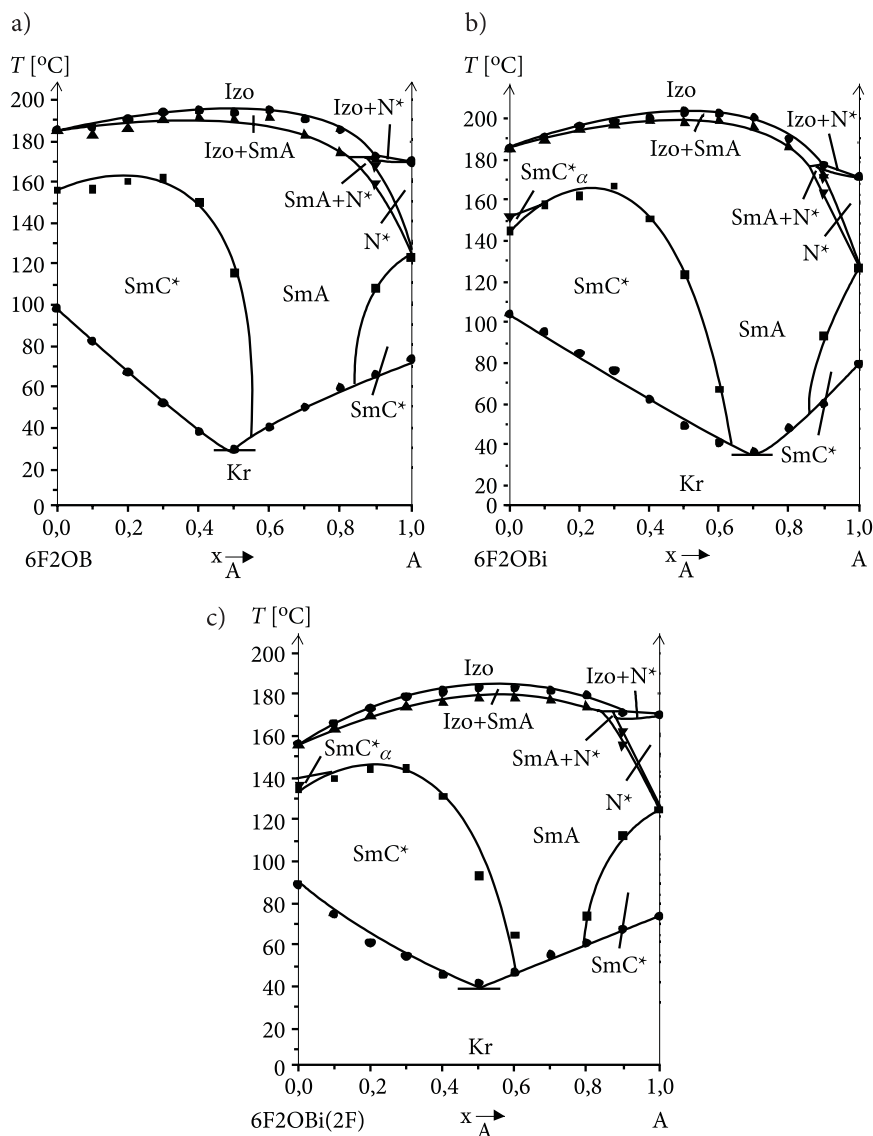
TABELA 1

Wzory strukturalne związków użytych do badań oraz ich temperatury [°C] przejść fazowych

| Akronim    | Wzór strukturalny oraz temperatury [°C] przejść fazowych                                                                                                                               |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A          |  <p>Kr 73,3 SmC 122,9 N 169,4 Izo [9]</p>                                                             |
| 6F2OB      |  <p>Kr<sub>II</sub> 94,3 Kr<sub>I</sub> 97,9 SmC* 155,6 SmA 184,6 Izo [4]</p>                        |
| 6F2OBi     |  <p>Kr<sub>II</sub> 80,7 Kr<sub>I</sub> 98,9 SmC* 141,4 SmC*<sub>α</sub> 149,0 SmA 184,0 Izo [3]</p> |
| 6F2OBi(2F) |  <p>Kr 89,7 SmC* 133,6 SmC*<sub>α</sub> 134,8 SmA 154,7 Izo [3]</p>                                |

### 3. Wyniki i ich dyskusja

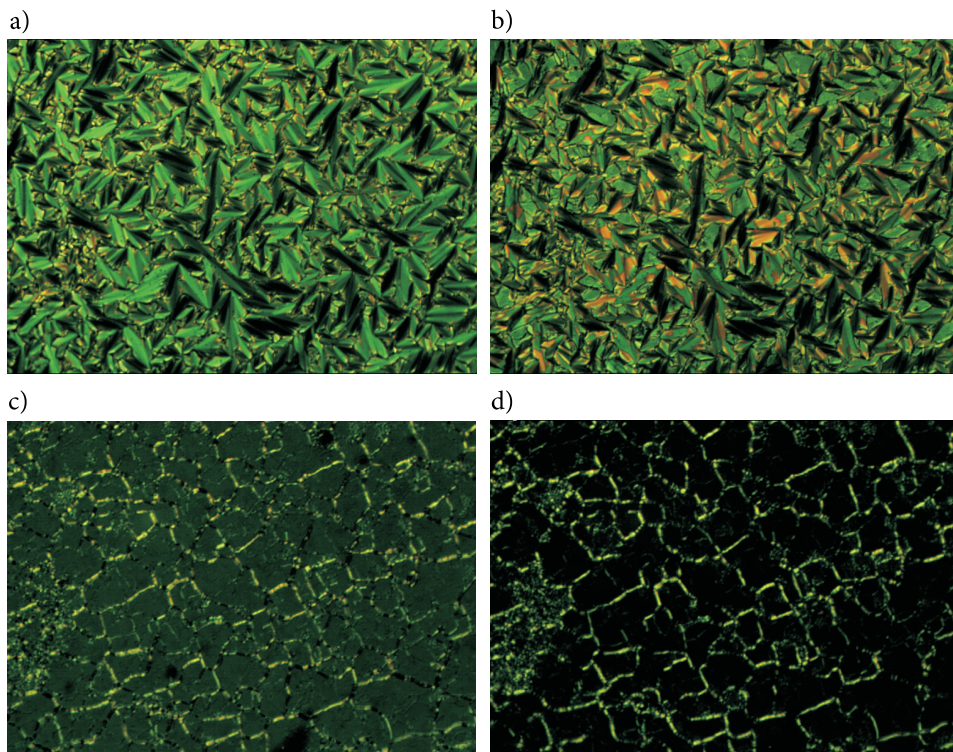
Na wykresach równowagi fazowej (rys. 1) zostały przedstawione wyniki badań mieszalności w układach dwuskładnikowych złożonych ze związku A oraz ze związków 6F2OB, 6F2OBi i 6F2OBi(2F). Związek A tworzy niechiralną fazę SmC, natomiast związki 6F2OB, 6F2OBi i 6F2OBi(2F) tworzą chiralną fazę SmC\*. Fazy te nie mieszają się ze sobą. Następuje destabilizacja faz, a przerwa między nimi na wykresach równowagi fazowej jest wypełniona fazą niżej uporządkowaną SmA. Co ciekawe, dla małej zawartości związku A w mieszaninach (do 0,3 ułamka mowego związku A) następuje wzrost termicznej stabilności fazy SmC\* we wszystkich układach. Termiczna stabilność fazy SmA również ulega zwiększeniu, maksymalnie



Rys. 1. Wykresy równowagi fazowej dla mieszanin związków: a) 6F2OB; b) 6F2OBi; c) 6F2OBi(2F) ze związkiem A

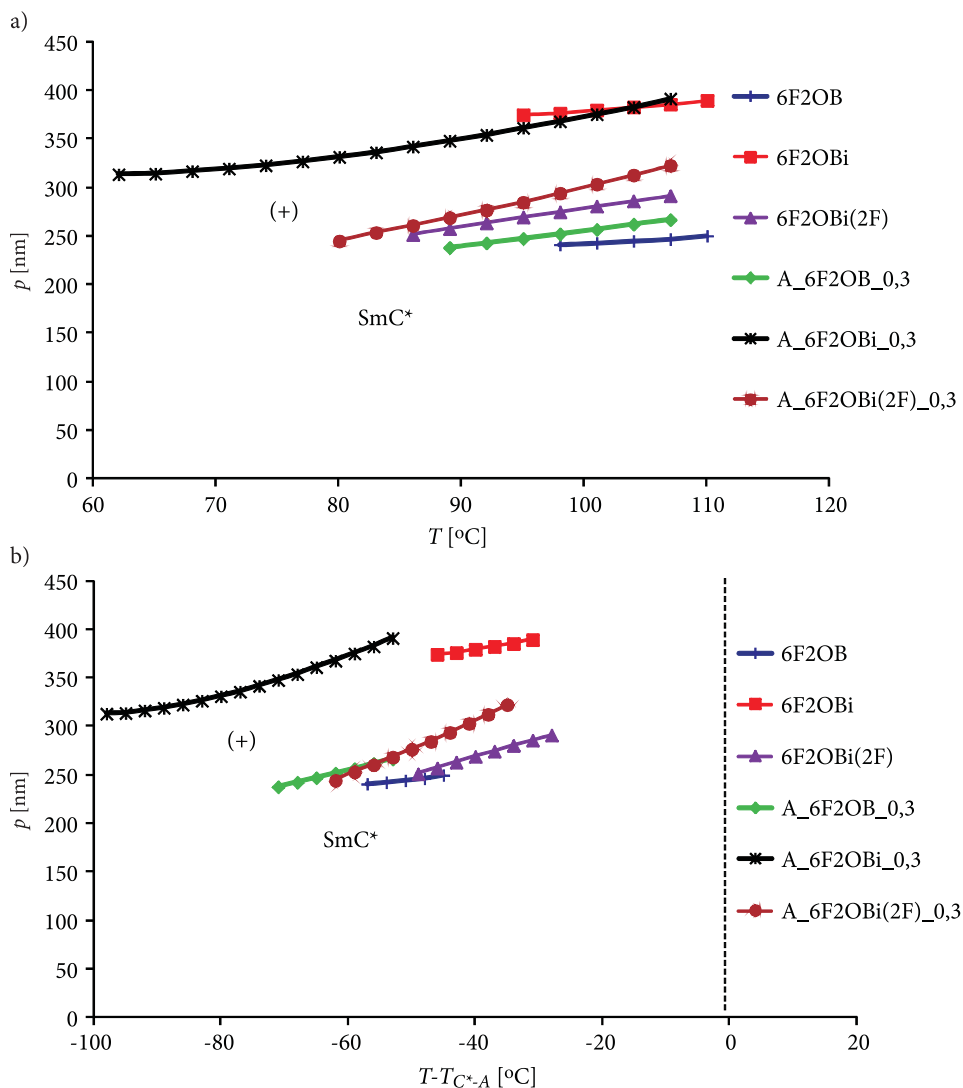
dla stężenia 0,5 ułamka molowego związku A. Takie zachowanie wskazuje na występowanie zjawisk nieaddytywnych, które są skutkiem występowania w mieszaninach oddziaływań międzycząsteczkowych innych niż w czystych związkach. Faza SmC\* $_{\alpha}$  występująca w dwóch związkach 6F2OBi i 6F2OBi(2F) zanika w mieszaninie i nie jest już obserwowana dla stężenia 0,1 ułamka molowego związku A. Faza nematiczna

tworzona przez czysty związek A w mieszaninach zanika przy zawartości 0,8 ułamka molowego tego związku. Równowaga tej fazy z pozostałymi fazami występującymi w tym układzie jest określona przemianą perytektyczną. Zdjęcia tekstur wykonane dla mieszaniny o zawartości 0,9 ułamka molowego związku A w związku 6F2OBi(2F) przedstawione na rysunku 2 potwierdzają występującą w tym zakresie temperatur sytuację fazową.



Rys. 2. Obrazy tekstur ciekłokrystalicznych widzianych za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego dla 0,9 ułamka molowego związku A w związku 6F2OBi(2F) w temperaturach: a) 150°C — SmA; b) 161°C — SmA — N\*; c) 166,5°C — N\*; d) 168°C — Izo + N\*

Dla badanych czystych związków oraz ich mieszanin o zawartości 0,3 ułamka molowego związku A wykonano pomiary skoku helisy. Mieszaniny o takim stężeniu zostały wybrane ze względu na najwyższą temperaturę przemiany SmC\*-SmA w układach. Wyniki przedstawiono na rysunku 3, przy czym na rysunku 3a w funkcji temperatury, a na rysunku 3b w funkcji temperatury odniesionej do przemiany fazowej SmC\*-SmA. Zaprezentowanie wyników w tej drugiej postaci pozwala przeanalizować je pod względem trwałości fazy SmC\*. Przeanalizowanie wyników przedstawionych na rysunku 3a pozwala zauważyć, że skok helisy nieznacznie wzrasta po dodaniu



Rys. 3. Wykres zależności skoku helisy od: a) temperatury oraz b) temperatury odniesionej do przemiany fazowej  $SmC^* - SmA$  dla czystych związków: 6F2OB, 6F2OBi i 6F2OBi(2F) oraz ich mieszanin o zawartości 0,3 ułamka molowego związku A (znak „+” oznacza strukturę prawoskrętną)

związku A. W miarę dodawania związku A temperatura topnienia w układach się zmniejsza. Jednak dla czystych związków 6F2OB i 6F2OBi jest ona na tyle wysoka, że wyników skoku helisy jest niewiele. Ze względu na krystalizację trudno porównać wyniki dla związku 6F2OBi i jego mieszaniny w całym zakresie temperatur, pomimo że mieszanina ta uległa znacznemu przechłodzeniu. W wyższych temperaturach wyniki otrzymane dla tego związku oraz jego mieszaniny są porównywalne.

Natomiast wykres przedstawiony na rysunku 3b pokazuje, że zmiany skoku helisy następujące w układach wraz ze wzrostem stężenia tak naprawdę są nieznaczne, ponieważ wyniki dla mieszanin pokrywają się z tymi dla czystych związków, gdy rozważa się je w tej samej odległości od przemiany fazowej  $\text{SmC}^*-\text{SmA}$ .

#### 4. Wnioski

Chiralna faza  $\text{SmC}^*$  związków: 6F2OB, 6F2OBi i 6F2OBi(2F) nie miesza się z fazą  $\text{SmC}$  związku A. W każdym przypadku występuje przerwa wypełniona fazą  $\text{SmA}$ . Termiczna stabilność fazy  $\text{SmC}^*$  od strony związku chiralnego ulega zwiększeniu. W każdym z trzech układów obserwowana jest przemiana perytektyczna. Dodawanie związku A nieznacznie wydłuża skok helisy (z wyjątkiem układu 6F2OBi + A). Otrzymane wyniki wskazują, że badany związek A (2",3"-difluoro-4-propyloksykarbonyloksy 4"-pentylo-[1,1':4",1"]terfenyl) może być składnikiem mieszanin ferroelektrycznych, ponieważ rozszerza zakres temperaturowy fazy  $\text{SmC}^*$  i nieznacznie wpływa na strukturę helikoidalną o krótkim skoku.

Badania zostały sfinansowane przez Wojskową Akademię Techniczną w ramach projektu RMN/08-964/2014/WAT nt. *Mieszaniny z ortokoniczną fazą ferroelektryczną*.

Artykuł wpłynął do redakcji 20.01.2014 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano 23.04.2015 r.

#### LITERATURA

- [1] RUDQUIST P., *Orthoconic antiferroelectric liquid crystals*, Liquid Crystals, 40, 2013, 1678-1697.
- [2] INUKAI T., SAITOH S., INOUE H., MIYAZAWA K., TERASHIMA K., FURUKAWA K., *Physical properties of some chiral smectic liquid crystals having 1-methyl-alkoxy-phenyl group*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 141, 1986, 251-266.
- [3] GĄSOWSKA J., DĄBROWSKI R., DRZEWIŃSKI W., TYKARSKA M., KENIG K., PRZEDMOJSKI J., *Synthesis and mesomorphic properties of achiral and chiral esters with high tilted synclinic and anticlinic phases*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 411, 2004, 231-241.
- [4] DRZEWIŃSKI W., CZUPRYŃSKI K., DĄBROWSKI R., NEUBERT M., *New antiferroelectric compounds containing partially fluorinated terminal chains. Synthesis and mesomorphic properties*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 328, 1999, 401-410.
- [5] WĘGŁOWSKA D., DĄBROWSKI R., *Highly tilted ferroelectric liquid crystals with biphenyl benzoate rigid core*, Liquid Crystals, 41, 2014, 1116-1129.
- [6] TYKARSKA M., DĄBROWSKI R., PRZEDMOJSKI J., PIECEK W., SKRZYPEK K., DONNIO B., GUILLON D., *Physical properties of two systems with induced antiferroelectric phase*, Liquid Crystals, 35, 2008, 1053-1059.
- [7] TYKARSKA M., CZERWIŃSKI M., MISZKURKA J., *Influence of temperature and terminal chain length on helical pitch in homologue series nH6Bi*, Liquid Crystals, 37, 2010, 487-495.
- [8] 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, 2014, 850-860.

- [9] CHOŁUJ A., KULA P., DĄBROWSKI R., TYKARSKA M., JAROSZEWICZ L., *Synthesis and mesomorphic properties of laterally fluorinated alkyl 4''-alkylterphenyl-4-yl carbonate liquid crystals*, Journal of Materials Chemistry C, 2, 2014, 891-900.

K. KURP, M. CZERWIŃSKI, M. TYKARSKA

**Miscibility studies of 2''-3''-difluoro-4''-pentylterphenyl-4-yl carbonate with ferroelectric compounds**

**Abstract.** Three chiral compounds, containing three aromatic rings in a rigid core, forming ferroelectric phase were doped with non chiral difluorosubstituted terphenyl carbonate compound. The influence of the structure and the amount of terphenyl carbonate compound on the stability and helical pitch of the ferroelectric phase in binary mixtures was examined. It was found that thermal stability of the SmC\* phase of chiral compounds has increased. Addition of terphenyl carbonate compound slightly increases the helical pitch (except for one of the binary mixture).

**Keywords:** chemistry, liquid crystals, ferroelectric phase, miscibility studies, optical microscopy, helical pitch

**DOI:** 10.5604/12345865.1168697