

TEKO[^]EKRISTALNO VEDENJE 4- ω -[BIS(2-HIDROKSJETIL)AMINO]- ALKOKSI}-4'-CIANOAZOBENZENOV

LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIOUR OF 4- ω -[BIS(2-HYDROXYETHYL)-AMINO]- ALKOXY}-4'-CIANOAZOBENZENES

MARKO BRECL, T. MALAVA^{[I^}, M. @IGON

Kemijski in{stitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Teko-ekristalni materiali imajo pomembno vlogo v elektroopti-nih tehnologijah. Polimeri z azobenzeno mezogeno enoto se na primer uporabljajo v napravah za opti-no shranjevanje podatkov. Da bi raziskali vpliv dol' ine alkilne verige na teko-ekristalno vedenje, smo sintetizirali serijo 4- ω -[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi}-4'-cianoazobenzenov z razli-nimi dol' inami alkilnih verig (n = 2-6, n-{tevilno metilenskih skupin v alkilni verigi). Sintetizirane spojine so funkcionalni monomeri, primerni za sintezo stranskoverti' nih teko-ekristalini-nih poliuretanov in poliestrov. Mezofaze smo opredelili z opti-no polarizacijsko mikroskopijo, temperature faznih prehodov in njihove entalpije pa z diferen-no dinami-no kalorimetrijo.

Klju-ne besede: teko-i kristali, fazni prehodi, azobenzena mezogena enota, diol

Liquid crystalline materials have important role in electrooptic technologies. Polymers with azobenzene mesogenic unit are used in optical information storage devices. In order to investigate the influence of the length of alkyl chain on liquid crystalline behaviour, a series of 4- ω -[bis(2-hydroxyethyl)amino]-alkoxy}-4'-cianoazobenzenes has been synthesised with different lengths of alkyl spacers (n = 2-6, n-number of the methylene units in alkyl chain). The synthesized compounds are functional monomers suitable for the synthesis of the side chain liquid crystalline polyurethanes and polyesters. Mesophase characterization was carried out by polarizing microscopy. Phase transition temperatures and their enthalpies were measured by means of differential scanning calorimetry.

Key words: liquid crystals, phase transitions, azobenzene mesogenic unit, diol

1 UVOD

Ve-ina snovi v naravi se lahko nahaja v ve- kot enem stanju. Stanje, v katerem se snov nahaja, je odvisno od vrste snovi in od zunanjih razmer (temperatura, tlak). Najbolj obi-ajna stanja snovi so: trdno, teko-e in plinasto. Manj pogosti stanji snovi sta teko-ekristalno in plazma (obstaja v zvezdah in okrog njih).

Stanja snovi se med seboj razlikujejo po stopnji urejenosti. V trdnem stanju so molekule togo razvr{-ene, vsaka molekula zavzame dolo-en polo'aj v kristalni mre'i (polo'ajni red), molekule pa so tudi zna-ilno orientirane, ena glede na drugo (orientacijski red). Molekule lahko nihajo, vendar v povpre-ju ostanejo na svojem mestu zaradi mo-nih privla-nih sil. Razvrstitev molekul omogo-a mo-ne intermolekularne privla-ne sile, zato je za deformacijo potrebna mo-na zunanja sila. Opisano trdno stanje snovi velja za kristalne snovi. V naravi pa je mnogo snovi v amornem trdnem stanju, ki je neurejeno z razli-nim polo'ajem molekul.

Precej druga-no je teko-e stanje snovi, molekule nimajo dolo-ene polo'aja, niti niso orientirane. Molekule se naklju-no gibljejo, trkajo druga v drugo in s tem spreminjajo smer gibanja. Stopnja urejenosti v teko-em stanju je bistveno manj{a kot v trdnem. Privla-ne sile so pre{ibke, da bi posamezne molekule dr'ale skupaj, vendar dovolj mo-ne, da so v povpre-ju

precej blizu ena drugi, zaradi -esar je snov v teko-em stanju slabo stisljiva in ima precej konstantno gostoto, te-e ter se na zunanje sile odziva s spremembo oblike.

V plinastem stanju so privla-ne sile med molekulami {e manj{e kot pri teko-em stanju, nered pa je ve-ji. Zaradi majhnih intermolekularnih sil plini zavzamejo ves razpolo'ljiv prostor, sicer pa je plinasto stanje zelo podobno teko-emu. Pri obeh se molekule naklju-no gibljejo, bistvena razlika pa je, da molekule v teko-em stanju vzdr'ujejo zna-ilno povpre-no razdaljo med seboj, medtem ko je povpre-na razdalja v plinastem stanju odvisna od {tevila molekul in prostornine posode, v kateri se plin nahaja.

Na zemlji je manj pogosto stanje snovi plazma, vendar pa je zelo raz{irjena v vesolju. Pri zelo visokih temperaturah postane gibanje atomov tako intenzivno in trki med atomi tako siloviti, da izbijejo elektrone iz zunanjih orbital. Plazmo sestavljajo prosti kationi in elektroni. Je verjetno najbolj raz{irjeno stanje snovi v vesolju.

Da bi razumeli, zakaj se razli-ne snovi nahajajo v dolo-enem stanju, pogosto se za stanje snovi uporablja ime faza, moramo upo{tevat vpliv temperature. Temperatura je merilo za naklju-no gibanje molekul. Pri 0 K imamo stanje popolnega mirovanja. Vi{ja je temperatura, bolj se molekule gibljejo in nihajo. Privla-ne sile med molekulami neke snovi se znotraj faze z rasto-o tem-

peraturo ne spreminjajo, -eprav se naklju-no gibanje pove-uje. Sposobnost intermolekularnih privla-nih sil, da bi obdr'ale molekule urejene, se zato z rasto-o temperaturo zmanj{uje. Pri dolo-eni temperaturi postane faza nestabilna, zgodi se fazni prehod. Fazni prehod spremlja sprememba stopnje urejenosti med molekulami. Da se lahko stopnja urejenosti zmanj{a, je potrebno sistemu dovesti energijo (latentno toploto), zato fazne prehode navadno spremljajo toplotne spremembe. Vsaka faza je stabilna v dolo-enem temperaturnem obmo-ju. V ve-ini primerov so fazni prehodi reverzibilni.

Teko-ekristalno stanje la'e razumemo, -e poznamo druga stanja snovi. Za trdno stanje snovi je zna-ilen polo'ajni in orientacijski red. Pri prehodu iz trdne faze v teko-o molekule povsem izgubijo orientacijski in polo'ajni red, medtem ko se pri prehodu iz trdne faze v teko-ekristalno vsaj delno ohrani orientacijski red. Posledica orientacijskega reda je anizotropija. Teko-ine in plini so izotropni. Vse smeri v prostoru so ekvivalentne, katera koli lastnost, merjena vzdol' ene smeri v prostoru, ima enako vrednost tudi v drugih smereh, kar pa ne velja za teko-e kristale. Posledica anizotropije so posebne elektroopti-ne lastnosti teko-ekristalnega stanja, zato se uporabljajo v elektroopti-nih tehnologijah.

Trdne snovi, izotropne teko-ine in plini se na elektri-no in magnetno polje slabo odzivajo. Pri teko-ih kristalih je odziv velik 'e pri {ibkem elektri-nem in magnetnem polju in se ka'e v znatnih strukturnih spremembah.

Mnoge uporabne lastnosti teko-ih kristalov izvirajo iz njihove interakcije s svetlobo. Zna-ilna lastnost snovi je lomni indeks. Pri prehodu svetlobnega 'arka, sestavljenega iz linearno polarizirane svetlobe v smereh x in y, skozi izotropne snovi (voda, steklo, kristali natrijevega klorida) je lomni indeks linearno polarizirane svetlobe v smeri x enak tistemu v smeri y. Pri prehodu enake svetlobe skozi teko-ekristalni medij pa dobimo dva 'arka. Lomni indeks polarizirane svetlobe v smeri x se razlikuje od tistega v smeri y. Pojav dvojnega loma je pomemben v optiki.

Zna-ilno za teko-e kristale je, da so motni, medtem ko so izotropne teko-ine bistre. Pri prehodu iz teko-ekristalne faze v izotropno se substanca zbistri. Motnost oziroma sipanje svetlobe je posledica sprememb povpre-ne smeri molekul zaradi njihovega naklju-nega gibanja. Izotropne teko-ine niso orientirane in zato tudi ne sipajo svetlobe.

Najpomembnej{e podro-je uporabe teko-ih kristalov so teko-ekristalni prikazovalniki. Opisane lastnosti teko-ih kristalov namre- omogo-ajo, da lahko kontroliramo, kateri del prikazovalnika bo svetel oziroma temen in s tem posredujemo informacijo uporabniku. Razvoj pa gre v smeri kontroliranja barv, razviti so 'e manj{i plo{-ati televizijski ekrani.

^eprav je bilo v preteklosti sintetiziranih veliko {tevilno teko-ih kristalov, je za konkretno uporabo {e vedno te'ko najti primerno substanco, ki bi ustrezala vsem zahtevam, kot so: pravilno temperaturno obmo-je mezofaze, pravilen odziv na elektri-no polje, zahtevana

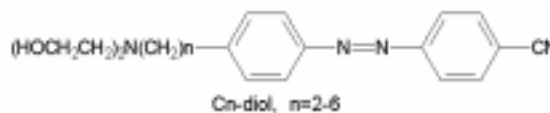
stabilnost, pravilna viskoznost in druge. Z me{anjem me{ljivih teko-ih kristalov je mo'no prilagoditi omenjene lastnosti. V teko-ekristalnih prikazovalnikih se najpogosteje uporabljajo evtekti-ne zmesi 4 do 10 teko-ekristalnih substanc. Komericalno dostopne me{anice tvorijo nemati-no fazo v temperaturnem obmo-ju med -20 in 80°C¹.

Holesteri-ni teko-i kristali se lahko uporabljajo kot temperaturni senzorji in merilniki tlaka. Zaradi kiralnega centra v strukturi molekule se urejajo v obliki vija-nice. Holesteri-ni teko-i kristali odbijajo svetlobo, katere valovna dol'ina je enaka dol'ini enega zavoja vija-nice. Le-ta pa je odvisna od temperature in tlaka. Tako je pri konstantnem tlaku barva odvisna od temperature, pri konstantni temperaturi pa od tlaka. Z me{anjem primernih holesteri-nih substanc je mo'no dose-i, da odbijajo svetlobo 'elene valovne dol'ine v 'elenem temperaturnem obmo-ju.

Kromatografske metode so zelo pomembne analitske metode v kemiji. Pri lo-evanju zmesi spojin z zelo majhnimi strukturnimi spremembami pa pogosto lo-itev ne uspe. Ugotovili so, da je hitrost potovanja substance lahko popolnoma druga-na, -e se uporabi za mobilno fazo anizotropni medij (teko-ekristalna snov). Lo-ijo se lahko snovi, ki se v izotropnem mediju ne lo-ijo. Podobno velja za nekatere kemijske reakcije, ki potekajo razli-no v izotropnem oziroma anizotropnem mediju, kar omogo-a kontrolo kemijskih reakcij na nov in {e precej neraziskan na-in.

V zadnjih desetletjih so veliko pozornost pritegnili teko-ekristalini-ni polimeri, ki zdru-jujejo lastnosti polimerov in nizkomolekularnih teko-ih kristalov. Pri nekaterih polimerih je tvorba mezofaze pomembna pri njihovi predelavi (Kevlar). Stranskoveri'ni teko-ekristalini-ni materiali pa imajo mo'nost uporabe v napravah za opti-no shranjevanje podatkov in v nelinearni optiki^{2,3}.

Teko-ekristalno vedenje snovi je odvisno od njene strukture. V tem -lanku bo predstavljen vpliv dol'ine alkilne verige (n) na teko-ekristalno vedenje 4-{omega-[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi}-4'-cianoazobenzenov (Cn-diol), njihova struktura je prikazana na shemi 1.



2 EKSPERIMENTALNE METODE

2.1 Diferen-na dinami-na kalorimetrija (DSC)

Temperature faznih prehodov in njihove entalpije smo izmerili s kalorimetrom Perkin Elmer DSC 7, umerjenim z naftalenom in indijem. Vse meritve smo opravili pri hitrosti segrevanja in ohlajanja 10 K/min.

V tabelah navedene vrednosti temperatur faznih prehodov in njihovih entalpij so povprečne vrednosti dveh paralelnih vzorcev. Vsi vzorci so bili merjeni na enak način. Vzorec smo vstavili v segrevno celico pri 50°C, ga ohladili na -50°C, po treh minutah pri -50°C smo ga segrevali do 150°C, po treh minutah pri 150°C je sledilo ohlajanje do -50°C. Opisani cikel je bil ponovljen dvakrat.

2.2 Polarizacijska optična mikroskopija (POM)

Mikroskopske slike tankih plasti 4- ω -[bis(2-hidroksietil)amino]alkoksi-4'-cianoazobenzenov smo dobili s polarizacijskim mikroskopom Carl Zeiss Stemi SV6, opremljenim s fotoaparatom MC 80 in ogrevalno mizico Mettler Toledo FP82.

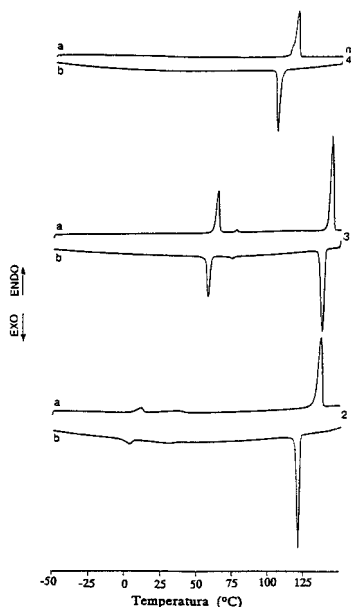
Vzorec smo stisnili med krovno in nosilno steklo ter ga opazovali v teko-ekristalnem temperaturnem območju pri 125-kratni povečavi. Uporabljali smo povprečno neobdelana nosilna in krovna stekla.

Temperature faznih prehodov, ugotovljene s polarizacijskim mikroskopom, so v okviru eksperimentalnih napak primerljive s temperaturami faznih prehodov, izmerjenih z DSC.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Termične lastnosti 4- ω -[bis(2-hidroksietil)amino]alkoksi-4'-cianoazobenzenov (Cn-diol)

Z diferencialno dinamično kalorimetrijo smo izmerili temperature in entalpije faznih prehodov Cn-diolov. DSC-krivulje diolov z 2, 3 in 4 metilenski skupinami



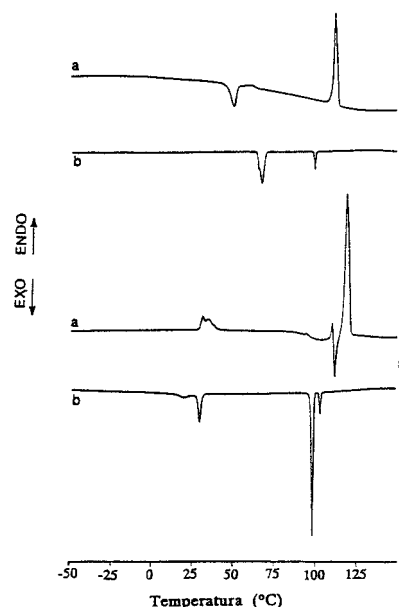
Slika 1: DSC-krivulje C2-, C3- in C4-diolov. (a) drugo segrevanje, (b) drugo ohlajanje, (n) {tevílo metilenskih skupin v oligometilenski verigi
Figure 1: DSC traces of the C2-, C3- and C4-diols. (a) the second heating, (b) the second cooling, (n) the number of methylene units in alkyl chain

(n) v alkilni verigi so zbrane na **sliki 1**, diolov s 5 in 6 metilenski skupinami pa na **sliki 2**. Pri vseh diolih, razen pri C4-diolu, vidimo na DSC-krivuljah vsaj dva fazna prehoda. Ni-jetemperaturni fazni prehod je med kristalno in teko-ekristalno fazo (T_{lc-4c}), prehod pri višji temperaturi pa ustreza izotropizaciji (T_I).

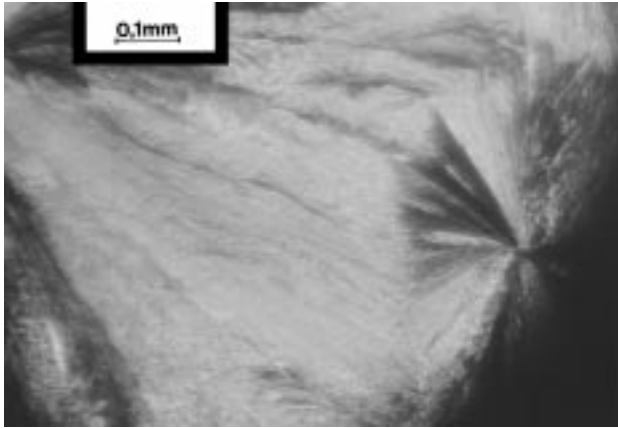
Na DSC-krivulji, dobljeni pri ohlajanju C2-diola, vidimo tri eksotermne prehode. Pri 122°C preide izotropna faza v teko-ekristalno. Pri nadaljnjem ohlajanju opazimo pri 26°C {ibek eksotermni prehod, ki bi lahko bil posledica prehoda med teko-ekristalnima fazama. S polarizacijskim mikroskopom nismo opazili sprememb pri 26°C. Pri nadaljnjem ohlajanju preide pri 4°C vzorec v kristalno stanje. Zelo podobno kot C2-diol se vede C3-diol. Pri ohlajanju preide izotropna faza v teko-ekristalno pri 128°C, sledi {ibek eksotermni prehod pri 70°C ter izrazit prehod v kristalno fazo pri 53°C.

Pri C4-diolu smo z diferencialno dinamično kalorimetrijo zaznali le en fazni prehod tako pri segrevanju kot pri ohlajanju, s polarizacijskim mikroskopom pa smo poleg izotropizacije pri 102°C opazili tudi kristalizacijo pri 45°C. Entalpija faznega prehoda med teko-ekristalno in kristalno fazo je verjetno tako majhna, da je pri DSC meritvah nismo zaznali.

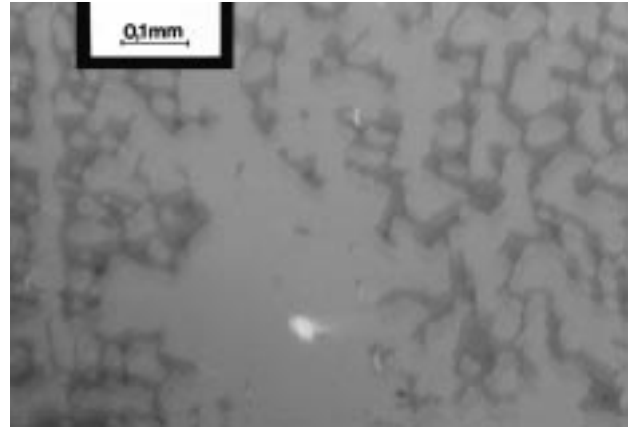
DSC-krivulje segrevanja C5- in C6-diola se razlikujejo od tistih, dobljenih pri ohlajanju. Pri drugem segrevanju C5-diola je pri 30°C fazni prehod iz kristalne v teko-ekristalno fazo. Kot je razvidno s **slike 2**, ima vrh, ki ustreza omenjenemu prehodu, hrbet. Pri nadaljnjem segrevanju smo opazili dva {ibka endotermna prehoda pri 92 in 108°C, tema prehodoma sledi eksotermni pri 109°C in izotropizacija pri 111°C. Entalpija izotropi-



Slika 2: DSC-krivulje C5- in C6-diolov. (a) drugo segrevanje, (b) drugo ohlajanje, (n) {tevílo metilenskih skupin v oligometilenski verigi
Figure 2: DSC traces of the C5- and C6-diols. (a) the second heating, (b) the second cooling, (n) the number of methylene units in alkyl chain



Slika 3: Pahlja-asta slika C3-diola, ki nastane pri ohlajanju izotropne faze v teko-ekristalno, $T = 114^{\circ}\text{C}$, pove-ava 125-kratna
Figure 3: Fan shaped texture of the C3-diol obtained on cooling the isotropic phase into the liquid crystalline phase, $T = 114^{\circ}\text{C}$, magnification 125 x



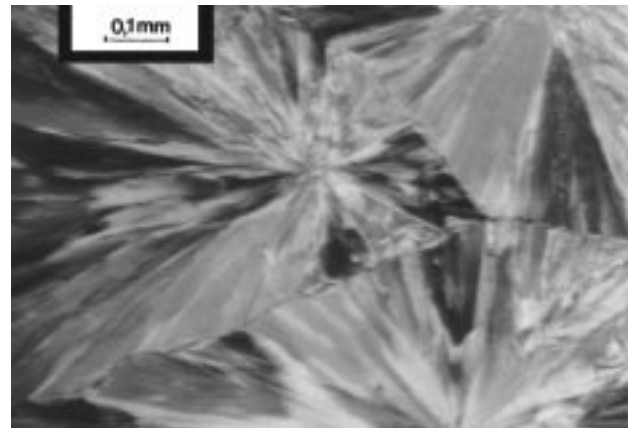
Slika 4: Domene homogene naravne faze C5-diola, ki se tvorijo iz izotropne faze (temnej(a polja), $T = 102^{\circ}\text{C}$, pove-ava 125-kratna
Figure 4: Homogenous natural texture of the C5-diol separating from the isotropic phase (dark parts), $T = 102^{\circ}\text{C}$, magnification 125 x

zacije je $126,3 \text{ J/g}$ in je mnogo ve-ja od entalpije, dolo-ene pri ohlajanju za isti prehod, ki je le $-7,9 \text{ J/g}$ (**Tabela 1**). Opisana razlika v entalpijah je posledica tega, da je vi{jetemperaturna faza, ki jo opazimo pri ohlajanju v temperaturnem obmo-ju med 99 in 104°C , monotropna.

DSC-krivulja segrevanja C6-diola ka'e izrazit eksotermni vrh pri 48°C , sledi mu neizrazit endotermni vrh pri 59°C ter izotropizacija pri 110°C . Krivulja, dobljena pri ohlajanju, ima le dva endotermna vrha. Tisti pri 97°C ustreza prehodu iz izotropne v teko-ekristalno fazo. Podobno kot pri C5-diolu je tudi mezofaza, ki je nastala pri ohlajanju izotropne faze C6-diola, monotropna. Iz vrednosti entalpij prehodov iz izotropne v teko-ekristalno fazo pri C5- in C6-diolu, ki so $-7,9 \text{ J/g}$, lahko sklepamo, da obe fazi sodita v isti strukturni tip, kar smo potrdili z opti-no polarizacijsko mikroskopijo.

3.2 Opredelitev mezofaz 4- ω -[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi-4'-cianoazobenzenov (Cn-diol) z opti-no polarizacijsko mikroskopijo

Z opti-nim polarizacijskim mikroskopom smo opazovali mezofaze Cn-diolov in prehode med fazami. Pri



Slika 5: Pahlja-asta slika C6-diola, ki nastane pri ohlajanju homogene naravne faze, $T = 67^{\circ}\text{C}$, pove-ava 125-kratna
Figure 5: Fan shaped texture of the C6-diol obtained on cooling the homogenous natural texture, $T = 67^{\circ}\text{C}$, magnification 125 x

ohlajanju izotropnih faz C2-, C3- in C4-diolov se pri prehodu iz izotropne faze v teko-ekristalno fazo tvori pahlja-asta struktura, kot prikazuje **slika 3**. Omenjeni dioli tvorijo smekti-no fazo istega strukturnega tipa, kar je v skladu s termi-nimi lastnostmi teh diolov. Njihove ental-

Tabela 1: Temperature in entalpije faznih prehodov Cn-diolov pri drugem ohlajanju vzorcev. Osen-ene vrednosti se nana(ajo na drugo segrevanje. n je {tevilo metilenskih skupin v oligometilenski verigi

Table 1: Temperatures and enthalpies of phase transitions for the Cn-diols obtained on the second cooling. The shaded values were obtained on the second heating. n is the number of methylene units in alkyl chain

n	T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_1 (J/g)	T_{lc4c} (J/g)	ΔH_{lc4c} (J/g)	T_2 ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_2 (J/g)	T_3 ($^{\circ}\text{C}$)	T_4 ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_4 (J/g)	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_i (J/g)
2			4	-9,8	26	-5,2				122	-81,4
3			53	-44,1	70	-3,0				128	-93,7
4										102	-70,8
5			20	-5,7	32	-22,0		99	-67,6	104	-7,9
5			30	30,9	92	1,6	108 ^{end}	109 ^{eks}		111	126,3
6			65	-43,4						97	-7,9
6	48	-35,4	59	13,0						110	99,8

pije izotropizacije (ΔH_i) so istega velikostnega razreda, kot je razvidno iz **tabele 1**.

Pri ohlajanju izotropne faze C5-diola v teko-ekristalno fazo (**slika 4**) se tvori homogena faza (svetlejša polje na **sliki 4**). Faza je stabilna v ozkem temperaturnem območju med 99 in 104°C in nastaja le pri ohlajanju izotropne faze. Homogena naravna faza se tvori tudi pri ohlajanju izotropne faze C6-diola, pri nadaljnjem ohlajanju homogene faze se pri 67°C tvori pahlja-asta struktura (**slika 5**), ki je stabilna v ozkem temperaturnem območju in pri 60°C preide v kristalno stanje. Podobno kot pri C5-diolu je tudi homogena naravna faza C6-diola monotropna. Na podlagi opažanj z optičnim polarizacijskim mikroskopom in meritev DSC lahko sklenemo, da sta homogeni fazi C5- in C6-diola istega strukturnega tipa.

4 SKLEP

4- ω -[bis(2-hidroksietil)amino]-alkoksi-4'-cianoazobenzen (C_n-dioli) so termotropni tekoči kristali. Z izjemo C4-diola smo z DSC pri vseh zaznali vsaj dva fazna prehoda. Vsi C_n-dioli tvorijo smektične mezofaze.

Višjetemperaturna mezofaza C2-, C3- in C4-diola sodi v isti strukturni tip. Z optičnim polarizacijskim mikroskopom smo pri njih opazili pahlja-asto strukturo, značilno za plastovite tekoče kristale⁴. Temperature prehodov med izotropno in teko-ekristalno fazo so pri omenjenih diolih med 102 in 128°C, ustrezne entalpije pa v območju med -70,8 in -93,7 J/g.

Višjetemperaturna faza C5- in C6-diola je monotropna. Z optičnim polarizacijskim mikroskopom smo pri obeh fazah opazili homogeno strukturo, fazi sta istega strukturnega tipa. Entalpija izotropizacije, dobljena pri C5-diolu, je 126,3 J/g, pri C6-diolu pa 99,8 J/g. Entalpiji prehoda iz izotropnega stanja v teko-ekristalno sta pri obeh diolih -7,9 J/g.

5 LITERATURA

¹P. J. Collings, *Liquid Crystals*, Adam Hilger, Bristol 1990, 129

²A. A. Craig, C. T. Imrie, *Macromolecules*, 28 (1995) 3617

³B. A. Reinhardt, *TRIP*, 1 (1993) 4

⁴G. W. Gray, J. W. G. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, Glasgow 1984