

# Utjecaj kiralnosti molekula s 3-aril-3-hidroksipropanoatnom skupinom na mezogena svojstva tekućih kristala

---

Ožegović, Antonija

Doctoral thesis / Doktorski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:696910>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Antonija Ožegović

**UTJECAJ KIRALNOSTI MOLEKULA S  
3-ARIL-3-HIDROKSIPROPANOATNOM SKUPINOM  
NA MEZOGENA SVOJSTVA TEKUĆIH KRISTALA**

DOKTORSKI RAD

Mentorica: dr. sc. Andreja Lesac

Zagreb, 2024.





University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Antonija Ožegović

**THE INFLUENCE OF CHIRALITY OF  
3-ARYL-3-HYDROXYPROPANOATE-BASED  
MOLECULES ON MESOGENIC PROPERTIES OF  
LIQUID CRYSTALS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Dr. Andreja Lesac

Zagreb, 2024.



*Ova doktorska disertacija izrađena je u Laboratoriju za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu  
Zavoda za organsku kemiju i biokemiju Instituta Ruđer Bošković,  
pod vodstvom dr. sc. Andreje Lesac, zn. savjetnice Instituta Ruđer Bošković,  
u sklopu poslijediplomskog sveučilišnog studija Kemija  
pri Kemijskom odsjeku Prirodoslovno –matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.*

*Doktorska disertacija izrađena je u sklopu projekta „Strukturna kiralnost vs molekulska  
kiralnost“ (IP-2019-04-7978 i DOK-2020-01). Projekt financira Hrvatska zakada za znanost.*



## Zahvale

*Velika hvala mentorici, dr. sc. Andreji Lesac, na svom prenesenom znanju i vještinama. Hvala na strpljenju, razumijevanju i poticanju da uvijek radim bolje i napredujem. Također, hvala na brojnim idejama i promišljanjima koja su omogućila da ovaj doktorat postigne širinu, da svi dobiveni rezultati budu pravilno interpretirani, a ja steknem samostalnost u promišljanju i radu. Srdačno Vam se zahvaljujem na ukazanom povjerenju.*

*Velika hvala dragoj kolegici, dr. sc. Anamariji Knežević, koja se uvijek trudila odgovoriti na sva moja pametna i ona malo manje pametna pitanja. Hvala na brojnim savjetima i raspravama kojima si poticala daljnji rad i ohrabivala kada je entuzijazam opadao.*

*Naravno, hvala svim ostalim kolegama iz Laboratorija za stereoselektivnu sintezu i katalizu: dr. sc. Ireni Dokli na sintetskim savjetima i objašnjenjima zašto „nešto ne ide“ ili „ide“, Petri, Emimi i Aleksandri na smijehu, zabavnim ručkovima i neprekidnoj podršci. Hvala Robertu i Karlu na ugodnim i veselim raspravama te svima ostalima koji su protekle godine učinili zanimljivim, sretnim i poučnim. Posebna hvala i dragoj kolegici Anđeli na velikoj pomoći pri početnom radu u laboratoriju i stalnom poticanju.*

*Zahvaljujem Dr. Patricku Davidsonu sa sveučilišta Paris-Saclay na XRD analizi sintetiziranih spojeva.*

*Velika hvala mojim dragim prijateljima koji su bili potpora i veselje u svim fazama izrade ovog doktorata, posebice Arijeti na „mozganju“ kako bi nešto još mogli okarakterizirati i Deborah na konstantom ohrabivanju.*

*Na kraju, iskreno zahvaljujem svojoj obitelji, mami i tati na velikoj podršci, te bratu i sestri što su vjerovali u mene i uvijek bili tu uz mene.*

*Posebna i velika hvala Tomislavu na neizmjernom strpljenju, ljubavi, potpori i razumijevanju.*

*Bez svih vas ovo bi bilo puno teže stoga, najljepša hvala svima!*





# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Kiralnost u tekućim kristalima .....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Ciljevi i svrha rada .....	2
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Mezogeni dimeri s fleksibilnom razmaknicom i utjecaj molekulske kiralnosti na njihova svojstva.....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Uvod u tekuće kristale.....	4
2.1.1.1. Termotropne mezofaze.....	5
2.1.2. Mezogeni dimeri.....	10
2.1.2.1. Odnos strukture i svojstava – ovisnost o duljini i paritetu razmaknice.....	12
2.1.2.2. LC dimeri i smektičke mezofaze.....	15
2.1.2.2.1. Nesimetrični dimeri i interkalacijske mezofaze .....	17
2.1.2.3. Ovisnost mezogenih svojstava dimera o kemijskoj prirodi razmaknice .....	20
2.1.3. Kiralni LC dimeri.....	22
2.1.3.1. Kiralna nematička mezofaza .....	24
2.1.3.2. Frustrirane mezofaze .....	28
2.1.4. „Twist-bend“ nematička faza ( $N_{TB}$ ).....	31
<b>2.2. Karakterizacija mezogenih svojstava.....</b>	<b>34</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>38</b>
<b>3.1. Materijali i metode.....</b>	<b>38</b>
<b>3.2. Priprava 6-benziloksi-2-naftaldehida (1).....</b>	<b>40</b>
<b>3.3. Priprava etil-3-(n-benziloksiaril)-3-hidroksipropanoata (<i>rac</i>-2, <i>rac</i>-3).....</b>	<b>41</b>
3.3.1. Etil-3-(4-benziloksifenil)-3-hidroksipropanoat ( <i>rac</i> -2).....	41
3.3.2. Etil-3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-hidroksipropanoat ( <i>rac</i> -3).....	42
<b>3.4. Priprava etil-3-(n-benziloksiaril)-3-oksopropanoata (4, 5) .....</b>	<b>42</b>
3.4.1. Etil-3-(4-benziloksifenil)-3-oksopropanoat (4).....	42
3.4.2. Etil-3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-oksopropanoat (5).....	43
<b>3.5. Priprava (S)-etil-3-(n-benziloksiaril)-3-hidroksipropanoata ((S)-2, (S)-3) .....</b>	<b>43</b>
3.5.1. (S)-etil-3-(4-benziloksifenil)-3-hidroksipropanoat ((S)-2) .....	44
3.5.2. (S)-etil-3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-hidroksipropanoat ((S)-3) .....	44
<b>3.6. Priprava etil-(S)-3-(n-benziloksiaril)-3-(<i>tert</i>-butildimetilsililoksi)propaonata ((S)-6, 7) .....</b>	<b>44</b>

3.6.1. Etil-(S)-3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propaonat ((S)-6).....	44
3.6.2. Etil-(S)-3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propaonat ((S)-7).....	45
<b>3.7. Priprava (S)-3-(n-benziloksiaril)-3-(tert-butildimetilsililoksi) propanske kiseline ((S)-8, 9) .....</b>	<b>45</b>
3.7.1. (S)-3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanska kiselina ((S)-8) .....	46
3.7.2. (S)-3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanska kiselina ((S)-9) .....	46
<b>3.8. Priprava alkohola 11.....</b>	<b>47</b>
3.8.1. Metil-3-(4-benziloksifenil)propanoat (10).....	47
3.8.2. 3-(4-benziloksifenil)propan-1-ol (11) .....	47
<b>3.9. Priprava alkohola 14.....</b>	<b>48</b>
3.9.1. Metil-5-(4-hidroksifenil)pentanoat (12).....	48
3.9.2. Metil-5-(4-benziloksifenil)pentanoat (13).....	48
3.9.3. 5-(4-benziloksifenil)pentan-1-ol (14).....	49
<b>3.10. Priprava alkohola 18.....</b>	<b>49</b>
3.10.1. Etil-8-(4-metoksifenil)-8-oksooktanoat (15) .....	49
3.10.2. Etil-8-(4-hidroksifenil)oktanoat (16) .....	50
3.10.3. Etil-8-(4-benziloksifenil)oktanoat (17) .....	50
3.10.4. 8-(4-benziloksifenil)oktan-1-ol (18).....	51
<b>3.11. Priprava alkohola 21a, 21b i 21c.....</b>	<b>51</b>
3.11.1. m-(4-hidroksifenil)alk-n-in-1-ol, m = 6, 7, 9; n = m-1 (19a-c).....	51
3.11.2. m-(4-hidroksifenil)alkan-1-ol, m = 6, 7, 9 (20a-c) .....	53
3.11.3. m-(4-benziloksifenil)alkan-1-ol, m = 6,7,9 (21a-c) .....	53
<b>3.12. Priprava alkohola 21d .....</b>	<b>55</b>
<b>3.13. Priprava konačnih spojeva.....</b>	<b>56</b>
3.13.1. Priprava spojeva 22a-i u racemičnom i enantiomerno čistom obliku .....	56
3.13.2. Priprava spojeva 23a-i u racemičnom i enantiomerno čistom obliku .....	61
3.13.3. Priprava spojeva 24a-i u racemičnom i enantiomerno čistom obliku .....	65
3.13.4. Sinteza BAr-n-ArB i (S)-BAr-n-ArB spojeva, n = Ph, Naph; m = 3, 5, 6, 7, 8, 9.....	71
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>77</b>
<b>4.1. Sinteza LC dimera .....</b>	<b>77</b>
4.1.1. Sinteza polaznih racemičnih i enantiomerno čistih kiselina 8,9. ....	78
4.1.2. Sinteza alkoholnih supstrata .....	80
4.1.3. Sinteza konačnih molekula.....	82
<b>4.2. Mezogena svojstva pripremljenih spojeva.....</b>	<b>83</b>
4.2.1. Utjecaj duljine i pariteta razmaknice na mezogena svojstva.....	83
4.2.2. Utjecaj naftilne skupine na mezogena svojstva.....	91

---

4.3. Morfologija racemičnog i kiralnog oblika N <sub>TB</sub> faze .....	99
4.4. Prijenos kiralnosti enantiomerno čistih dimera na akiralni medij u smjesama.....	100
§ 5. ZAKLJUČAK .....	106
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ, SIMBOLÂ I FORMULA KEMIJSKIH SPOJEVA.....	108
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	111
§ 8. DODATAK .....	XVII
8.1. NMR spektri .....	XVII
8.2. Kromatogrami.....	XXVI
§ 9. ŽIVOTOPIS .....	XXXV





Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### UTJECAJ KIRALNOSTI MOLEKULA S 3-ARIL-3-HIDROKSIPROPANOATNOM SKUPINOM NA MEZOGENA SVOJSTVA TEKUĆIH KRISTALA

Antonija Ožegović

Institut Ruđer Bošković, Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Laboratorij za stereoselektivnu sintezu i biokatalizu, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Zbog svojih optičkih i mehaničkih svojstava kiralni tekući kristali (LC) predstavljaju interesantne materijale za znanost i tehnologiju. U okviru ove doktorske disertacije sintetizirana je serija dimernih LC molekula s kiralnim centrom unutar fleksibilne razmaknice, uvedenim pomoću 3-aril-3-hidroksipropanoatne skupine. Molekule su sintetizirane u racemičnom i enantiomerno čistom obliku uz variranje duljine razmaknice i mezogene jedinice. Time je istražen utjecaj kiralnog centra u sprezi s paritetom razmaknice i različito polarizabilnim mezogenim jedinicama na mezogena svojstva dimera i njihovu sposobnost prijenosa kiralnosti na akiralni medij. Pokazano je da neparni dimeri posjeduju bogatiji mezomorfizam od parnih te je opažen efekt pariteta u prijenosu kiralnosti. Polarizabilnija mezogena skupina uz kiralni centar stabilizira mezogena svojstva te inducira temperaturnu inverziju zavojnice. Razlika u morfologiji površine između racemične i kiralne „twist-bend“ nematičke faze ( $N^*_{TB}$ ) sugerira da kiralnost u razmaknici promiče kiralnu hijerarhiju. Ovi rezultati ističu važnost položaja i fleksibilnosti kiralne skupine unutar dimerne molekule za mezomorfna svojstva i prijenos kiralnosti.

(116 stranica, 45 slika, 8 shema, 4 tablice, 161 literaturni navod, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: dimeri / efekt pariteta / kiralna indukcija / kiralna  $N^*_{TB}$  faza / kiralna razmaknica / tekući kristali

Mentorica: dr. sc. Andreja Lesac, znanstvena savjetnica (Institut Ruđer Bošković)

Rad prihvaćen:

Ocjenitelji

1. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković
2. prof. dr. sc. Željka Soldin
3. dr. sc. Marija Alešković, v. zn. sur.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### THE INFLUENCE OF CHIRALITY OF 3-ARYL-3-HYDROXYPROPANOATE-BASED MOLECULES ON MESOGENIC PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALS

Antonija Ožegović

Ruder Bošković Institute, Division of Organic Chemistry and Biochemistry, Laboratory for stereoselective synthesis and biocatalysis, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Croatia

Chiral liquid crystals (LCs) are promising materials for science and technology due to their optical and mechanical properties. Within this dissertation, a series of dimeric LC molecules with a chiral center within a flexible spacer, introduced via a 3-aryl-3-hydroxypropanoate group, were synthesized. The molecules were synthesized in racemic and enantiomerically pure forms with variations in the spacer length and mesogenic unit. The influence of the chiral center in conjunction with the spacer parity and differently polarizable mesogenic units on their mesogenic properties was investigated, as well as their ability to transfer chirality to an achiral medium. It was demonstrated that odd dimers exhibit a richer mesomorphism than even ones, and that chirality transfer was affected by the spacer parity. A more polarizable mesogenic group alongside the chiral center stabilizes mesogenic properties and induces a temperature inversion of the helix. The difference in surface morphology between the racemic and chiral  $N^*_{TB}$  phases suggests that chirality in the spacer promotes chiral hierarchy. These results highlight the importance of the position and flexibility of the chiral group within the dimeric molecule for mesomorphic properties and chirality transfer.

(116 pages, 45 figures, 8 scheme, 4 tables, 161 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: dimers/ chiral induction/ chiral  $N^*_{TB}$  phase/ chiral spacer/ liquid crystals/ parity effect

Supervisor: Dr. Andreja Lesac, Senior Scientist (Ruđer Bošković Institute)

Thesis accepted:

Reviewers:

Dr. Vesna Petrović Peroković, Professor

Dr. Željka Soldin, Professor

Dr. Marija Alešković, Senior Research Associate





## § 1. UVOD

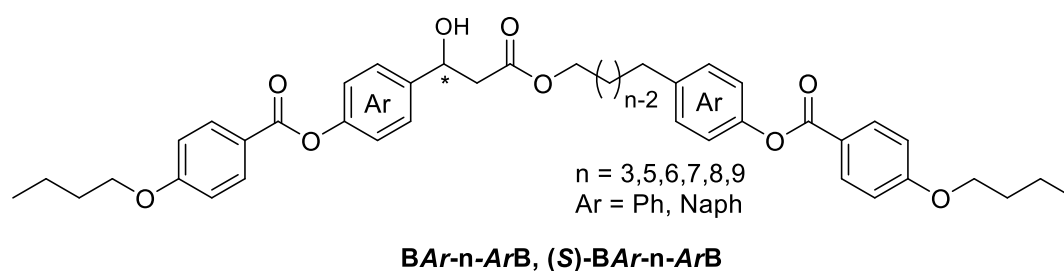
### 1.1. Kiralnost u tekućim kristalima

Tekući kristali (engl. *liquid crystals*, LCs) su dinamički, funkcionalni meki materijali koji dijele anizotropna svojstva kristalnog stanja i fluidnost tekućina. Oblik molekula, mikrosegregacija nekompatibilnih dijelova i specifične međumolekulske interakcije pokretačka su snaga samoudruživanja i samoorganizacije pri formiranju raznih LC faza.<sup>1,2</sup> Uvođenje kiralnosti u LC značajno utječe na njihovu samoorganizaciju i fizikalna svojstva. Kiralnost u tekućim kristalima rezultira nastajanjem helikalnih struktura i različitih kiralnih mezofaza kao što su kiralna nematička ( $N^*$ ), kiralne smektičke ili frustrirane mezofaze poput „twist grain boundary“ (TGB) ili plave mezofaze (engl. *blue phases*, BP),<sup>3</sup> svake s jedinstvenim svojstvima.<sup>4,5</sup> Nove tehnologije temeljene na kiralnim LC-ima (primjerice pametni prozori, biosenzori, 3D laseri) ističu potrebu za dizajnom novih kiralnih molekula s poželjnim karakteristikama za proizvodnju novih materijala.<sup>6,7</sup> Unatoč raznolikosti poznatih kiralnih LC struktura, kiralnost se uglavnom uvodi ili dodavanjem kiralnih mezogenih ili nemezogenih dopanta u LC domaćina ili ugradnjom lako dostupne kolesterolne jedinice ili kiralnih prekursora s metilnom skupinom vezanom na kiralni centar.<sup>8-11</sup> Takvi sustavi imaju brojne nedostatke, poput nemogućnosti strukturnih modifikacija ili destabilizacije LC svojstava zbog poremećenih lateralnih interakcija uzorkovanih prisutnošću metilne skupine.<sup>12,13</sup>

U području tekućih kristala, posebnu skupinu čine dimerne molekule koje se sastoje od dvije mezogene jedinice povezane fleksibilnom razmaknicom i nazivaju se *tekuće-kristalni dimeri* (LC dimeri). LC dimeri su privukli značajnu pozornost zbog bogatog i neobičnog mezomorfizma različitog od onog kojeg posjeduju odgovarajući tekuće-kristalni monomeri.<sup>14,15</sup> Jedna od najistaknutijih značajki LC dimera jest da njihova mezogena svojstva ovise o paritetu razmaknice koji utječe na međusobnu orijentaciju mezogenih jedinica dimera.<sup>15</sup> Nedavno su LC dimeri svijenog oblika izazvali posebno zanimanje zbog formiranja „twist-bend“ nematičke faze ( $N_{TB}$ ) koja predstavlja jedinstveni primjer spontane kiralnosti u kojoj nastaju domene lijevo- i desnozakrećuće helikalne organizacije iako se ukupna faza sastoji od akiralnih molekula.<sup>16-18</sup> S obzirom na ovakvo organiziranje akiralnih molekula postavilo se pitanje kako bi intrinzična kiralnost utjecala na svojstva  $N_{TB}$  faze.

### 1.1.1. Ciljevi i svrha rada

Predmet ovog istraživačkog rada jest sinteza i istraživanje mezogenih svojstava dimernih molekula s 3-aril-3-hidroksipropanoatnom skupinom (slika 1). Nedavno je pokazano da se 3-aril-3-hidroksipropanoatni građevni blok može uspješno koristiti u dizajnu i sintezi kiralnih molekula raznih oblika poput štapićastih LC molekula, dimera svijena oblika ili polikatenarnog svijenog dimera, potvrđujući njegovu svestranost u dizajnu novih LC materijala visoke enantiomerne čistoće.<sup>19</sup> Takav građevni blok ima nekoliko prednosti koje tipični kiralni LC dimeri s metilnom skupinom ili kolesterolnom podjedinicom u svojoj strukturi ne posjeduju. Prva prednost je manja veličina hidroksilne skupine u usporedbi s metilnom skupinom, što omogućava bolje interakcije između aromatskih mezogenih jedinica. Druga prednost je položaj stereogenog centra uz rigidni aromatski prsten, što smanjuje konformacijsku slobodu, skraćuje duljinu hoda zavojnice nematičke mezofaze i poboljšava prijenos kiralnosti.<sup>20,21</sup> Značajna prednost 3-aril-3-hidroksipropanoatnog građevnog bloka je mogućnost sinteze molekula u racemičnom i enantiomerno čistom obliku te direktna usporedba njihovih mezogenih svojstava. Ciljevi ovog doktorskog rada temelje se na hipotezi da 3-aril-3-hidroksipropanoatni građevni blok neće eliminirati mezogena svojstva sintetiziranih molekula te da će ovakav strukturni motiv omogućiti proučavanje racemične i enantiomerno čiste forme LC faza.



**Slika 1.** Općenita strukturna formula ciljnih molekula doktorskog rada.

Svrha rada je proučavanje utjecaja kiralnog centra u sprezi s paritetom razmaknice i različito polarizabilnim mezogenim jedinicama na mezogena svojstva dimera. Mogućnost pripreme dimera s različitom duljinom razmaknice omogućava modificiranje prosječnog kuta svijanja dimera i time pripremu materijala s  $N_{TB}$  fazom. Sintezom enantiomerno čistih i racemičnih dimera omogućena je direktna usporedba obje forme mezofaza, a posebice

usporedba kiralne i racemične  $N_{TB}$  faze. Time je omogućeno istraživanje učinka intrinzične kiralnosti na spontano kiralni sustav što se može manifestirati kroz prisutnost samo jedne kiralne domene ili kompleksnije hijerarhijske organizacije, a o čemu se još uvijek ne zna puno. Nadalje, mijenjanjem aromatske jedinice iz fenilne u polarizabilniju naftilnu, očekuje se dodatna stabilizacija mezogenih svojstava, a posebice  $N_{TB}$  faze što bi omogućilo daljnja istraživanja njezinih svojstava.

Osim ispitivanja mezomorfno ponašanja sintetiziranih dimera, svrha rada je i istraživanje sposobnosti kiralnih dimera da induciraju helikalnu organizaciju u nematičkoj fazi akiralnog domaćina. Time bi se razjasnio utjecaj pariteta kiralne razmaknice i polarizabilnosti skupine na prijenos kiralnosti.

Metodologija rada obuhvaća optimizaciju sintetskog puta pripreve građevnih blokova ciljnih molekula, racemične i enantiomerno čiste 3-aril-3-hidroksipropanske kiseline i 2-[4-(benziloksi)fenil]alkan-1-ola te sintezu konačnih molekula. Također, uključuje ispitivanje mezogenih svojstava polarizacijskim optičkim mikroskopom i određivanje temperatura i entalpija faznih prijelaza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). U metodologiju je uključena i analiza morfologije kiralne i racemične  $N_{TB}$  faze mikroskopijom atomskih sila (AFM) kao i potvrđivanje mezofaza temperaturno kontroliranom difrakcijom rendgenskog zračenja (XRD) na molekulama usmjerenim u magnetskom polju. Uz to, obuhvaća istraživanje kiralnih svojstava, poput duljine hoda zavojnice kiralnih nematičkih mezofaza Cano-Wedge metodom i istraživanje utjecaja strukture na prijenos kiralnosti u akiralnom mediju.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Mezogeni dimeri s fleksibilnom razmaknicom i utjecaj molekulske kiralnosti na njihova svojstva

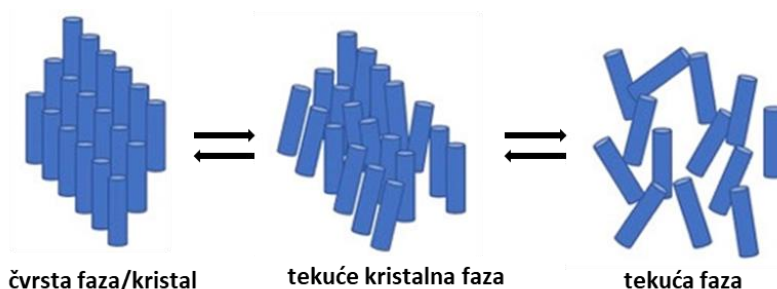
*Tekuće-kristalni dimeri* (LC dimeri) posebna su skupina spojeva koju čine molekule sastavljene od dvije mezogene jedinice povezane fleksibilnom, najčešće alifatskom, razmaknicom (poveznicom) i koje se samoudružuju u tekuće-kristalno stanje. Ovi spojevi mogu se podijeliti u dvije glavne skupine: simetrični dimeri, u kojima su dvije mezogene jedinice identične, i nesimetrični dimeri, u kojima su mezogene jedinice različite. Početno zanimanje za LC dimere proizašlo je iz njihove mogućnosti da služe kao modelni spojevi za tehnološki važne polimere tekućih kristala,<sup>22</sup> no ubrzo je postalo jasno da LC dimeri sami po sebi posjeduju specifična, zanimljiva svojstva koja se razlikuju od svojstava monomera. Jedna od ključnih karakteristika ove klase spojeva je da njihova svojstva ovise o duljini i paritetu razmaknice, što utječe na međusobnu orijentaciju mezogenih jedinica dimera.<sup>15</sup> U posljednjih nekoliko godina posebna pažnja usmjerena je prema dimerima svijene geometrije zbog otkrića „twist-bend“ nematičke faze (N<sub>TB</sub>), u kojoj dolazi do spontanog formiranja helikalne organizacije, iako se sastoji od akiralnih molekula.<sup>16</sup>

U ovom literaturnom pregledu dan je osnovni pregled podjele tekućih kristala s naglaskom na LC dimere i njihova svojstva. Dodatno, dan je pregled kiralnih LC dimera i mezofaza koje takvi dimeri mogu stvarati. Objašnjena je specifična „twist-bend“ nematička faza, te je pružen uvid u dosadašnja saznanja o utjecaju molekulske kiralnosti na takav spontano kiralni sustav.

#### 2.1.1. Uvod u tekuće kristale

Tekuće-kristalno (engl. *liquid crystal*, LC) stanje predstavlja posebno stanje materije u kojem se molekule nalaze između krute i tekuće faze i posjeduju svojstva obiju faza. Takve faze nazivaju se *mezofazama* (slika 2),<sup>23,24</sup> a molekule koje posjeduju takvo svojstvo tekućim kristalima. U tim fazama molekule zadržavaju određena svojstva tekućina, kao što su fluidnost i nepodnošenje smicanja. Također, molekule u mezofazama zadržavaju i neka svojstva kristala kao što je periodički raspored molekula u jednom ili više prostornih smjerova, a sličnost s

kristalima se očituje i u anizotropiji optičkih, električkih i magnetskih svojstava.<sup>25,26</sup> Tekući kristali koji nastaju procesima grijanja/hlađenja pripadaju skupini *termotropnih* tekućih kristala, dok oni koji nastaju otapanjem materijala u nekom otapalu i ovise o koncentraciji pripadaju skupini *liotropna*.<sup>24,27</sup>

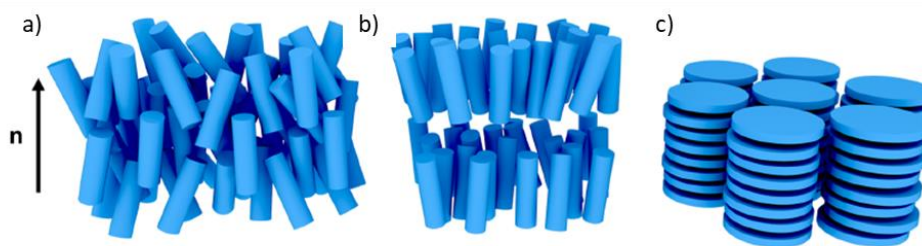


**Slika 2.** Shematski prikaz molekula u čvrstoj, tekuće-kristalnoj i tekućoj fazi.<sup>28</sup>

Predmet ovog istraživanja su termotropni tekući kristali kod kojih do promjene faze dolazi grijanjem ili hlađenjem uzorka. Grijanjem se uzorak tali u mezofazu, a daljnjim zagrijavanjem prelazi u bistru izotropnu tekućinu. Ako uzorak posjeduje nekoliko mezofaza kaže se da pokazuje *polimorfizam*. Mezofaze koje nastaju u procesu grijanja i hlađenja su termodinamički stabilne i nazivaju se *enantiotropnim* mezofazama dok je faza koja nastaje isključivo hlađenjem uzorka termodinamički nestabilna i naziva se *monotropnom* mezofazom.<sup>29</sup> Monotropne mezofaze su kinetički stabilne i moguće ih je dobiti višestrukim zagrijavanjem pa hlađenjem uzorka. Također, hlađenjem izotropne tekućine može se pojaviti fenomen superhlađenja tj. pojave u kojoj mezofaze nastaju samo hlađenjem na temperaturama ispod točke taljenja.<sup>26</sup>

#### 2.1.1.1. Termotropne mezofaze

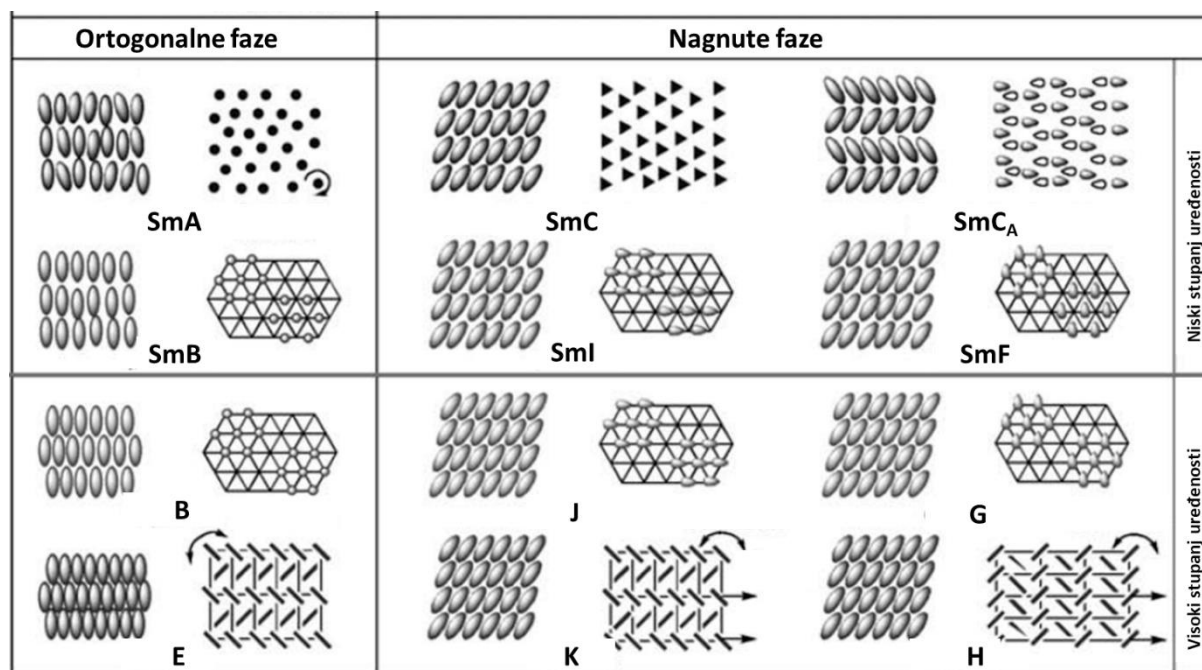
S obzirom na organizaciju molekula u mezofazama i njihovu simetriju razlikujemo nekoliko skupina mezofaza termotropnih tekućih kristala kao što su *nematičke*, *smektičke* ili *kolonske* mezofaze (slika 3).



**Slika 3.** Organizacija molekula unutar pojedinih termotropnih mezofaza: a) nematička; b) smektička; c) kolonska mezofaza.<sup>30</sup>

Nematička mezofaza (N) predstavlja mezofazu najnižeg stupnja uređenosti. U nematičkoj mezofazi molekule posjeduju orijentacijski red dugog dometa pri čemu su molekulske osi orijentirane paralelno jedna u odnosu na drugu, ali uređenost centara mase izostaje tj. molekule ne posjeduju pozicijsku uređenost (slika 3a). Duga os molekule, kao i os duž koje su molekule orijentirane naziva se *direktorom* i označava jediničnim vektorom  $\bar{n}$ . S obzirom na to da se u nematičkoj fazi molekule mogu rotirati oko svojih dugih osi predznak direktora nema nikakav značaj te se nematik optički ponaša kao jednoosni materijal s centrom simetrije. Faza je anizotropna i u odnosu na dielektričnu konstantu i indeks loma što se lako vidi polarizacijskim optičkim mikroskopom. Kemijski gledano, molekule koje tvore nematičke mezofaze imaju anizotropan oblik s rigidnom molekulskom okosnicom koja definira os molekule. Ovu LC fazu obično postižu molekule koje imaju ravne segmente u svojoj strukturi, kao što su benzenski prstenovi. Također, većina molekula tekućih kristala posjeduje snažan dipolni moment i polarizabilne skupine.<sup>23,25,31</sup>

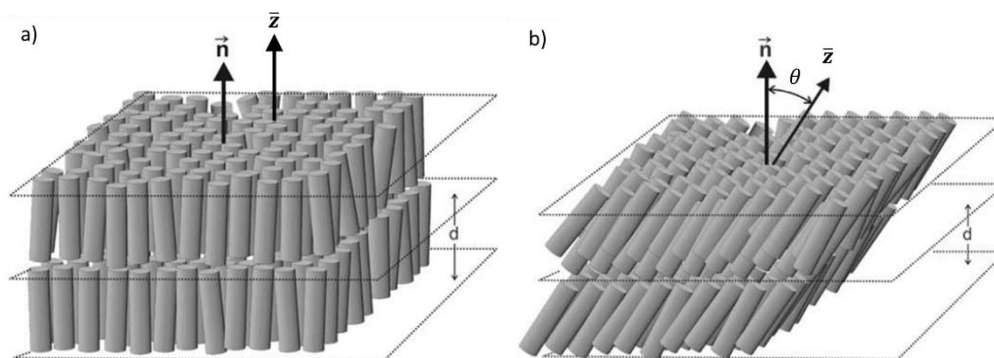
Daljnijim hlađenjem nematičke faze moguće je postići uređeniju mezofazu u kojoj molekule uz orijentacijsku postižu i pozicijsku uređenost te su organizirane u slojeve (slika 3b). U usporedbi s lateralnim silama privlačenja između molekula, privlačenja među slojevima su bitno slabija te slojevi mogu lako kliziti jedan preko drugoga.<sup>25</sup> Takve slojevite mezofaze nazivaju se smektičke faze, a s obzirom na uređenje i orijentaciju molekula unutar slojeva postoji nekoliko tipova smektičkih faza (slika 4).



Slika 4. Pregled struktura smektičkih mezofaza.<sup>32</sup>

Najjednostavnija smektička faza je smektik A (SmA) u kojoj je direktor paralelan u odnosu na normalu sloja  $\bar{z}$ , a molekule unutar sloja nemaju pozicijsko uređenje (slika 5a). Uređenija smektička faza je smektička C (SmC) faza u kojoj su molekule nagnute u odnosu na normalu sloja (slika 5b).<sup>33</sup> Kut između normale sloja i direktora je *kut nagiba*  $\theta$  (engl. *tilt angle*) i temperaturno je ovisan. Molekule unutar slojeva nemaju konstantan položaj te se gibaju kao u izotropnoj dvodimenzijskoj tekućini, a gibanje među slojevima je ograničeno. Postoje i smektičke faze složenije strukture s dodatnim stupnjem uređenosti molekula unutar slojeva. Takve faze su primjerice SmB, SmI i SmF gdje molekule unutar sloja poprimaju dvodimenzijsko heksagonalno uređenje (slika 4).





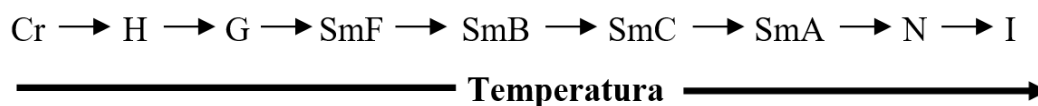
**Slika 5.** Prikaz orijentacije molekula u: a) SmA i b) SmC mezofazi.<sup>34</sup>

Stupnjevi uređenosti mezofaza opisani su parametrima uređenosti uprosječenim u vremenu i prostoru. Da bi se kvantificirao stupanj uređenja koji postoji u materijalu definiran je parametar uređenosti  $S$  (engl. *order parameter*) dan izrazom<sup>23</sup>:

$$S = (1/2) \langle 3 \cos^2\theta - 1 \rangle$$

gdje zagrada označava prosjek položaja molekula u uzorku. U izotropnoj tekućini parametar uređenosti je jednak nuli. U savršenom kristalu parametar uređenosti je jedan. Uobičajene vrijednosti parametra uređenosti tekućih kristala nalaze se u intervalu između 0,3 i 0,9, a točna vrijednost ovisi o temperaturi kao rezultat kinetičkog gibanja molekula.<sup>23,31</sup>

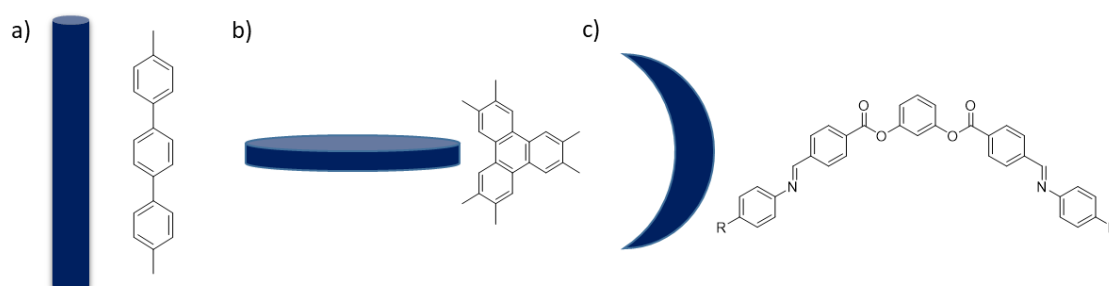
Još uvijek je teško u potpunosti predvidjeti koje mezofaze će generirati određena molekula no postoji tzv. „sekvencijsko pravilo“ koje glasi: s porastom temperature uvijek je termodinamički stabilnija mezofaza veće entropije tj. nižeg stupnja uređenosti.<sup>35</sup> Empirijska sekvenca prikazana je shemom 1.



**Shema 1.** „Sekvencijsko pravilo“ mezofaza<sup>34</sup>

Postoji nekoliko važnih faktora koji utječu na stvaranje mezofaza. Jedan od glavnih je minimizacija slobodnog volumena prilikom slaganja molekula.<sup>32</sup> Također, bitnu ulogu imaju i međumolekulske interakcije te polarnost samih molekula. Molekule termotropnih tekućih kristala povezane su slabim dipol-dipol interakcijama i disperznim silama.<sup>31</sup> Jačina tih sila je

kritična za stabilizaciju – ako su one preslabe ili prejake mezomorfizam se gubi. Također, bitan faktor u formiranju tekuće-kristalnih faza je i oblik molekula.<sup>36–38</sup> Dva osnovna oblika su molekule štapičastog oblika, nazvane još i kalamiti (lat. *calamus*, olovka) i diskolike molekule (slika 6). Molekule štapičastog oblika imaju aksijalnu komponentu veću od radijalne i u svojoj strukturi sadrže dva ili više rigidna prstena povezana direktno ili veznim skupinama uz dodatak ugljikovodičnih lanaca na svakom kraju. Prstenasti sustavi omogućavaju krutost koja je nužna za osiguravanje anizotropnih svojstava dok terminalni lanci omogućavaju fleksibilnost nužnu za relativno niske temperature taljenja i slaganje molekula unutar mezofaze.<sup>23,39,40</sup> Ovakva arhitektura omogućava zadržavanje izduženog oblika i promoviranje interakcija koji omogućavaju usmjeravanje i slaganje molekula u razne LC faze.

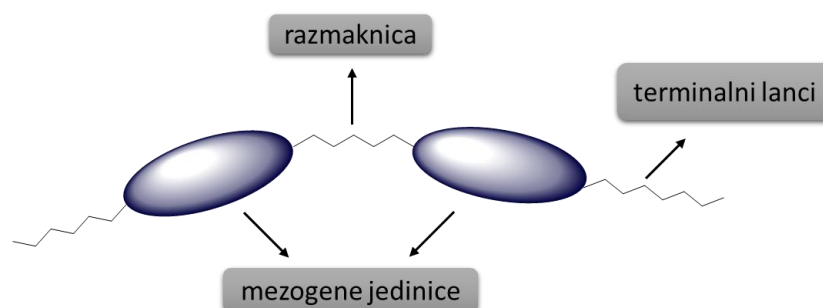


**Slika 6.** Oblici termotropnih tekućih kristala: a) štapičasti oblik, b) diskoliki oblik, c) „banana“ oblik.

Diskolike molekule imaju jednu molekulsku os puno kraću u odnosu na druge dvije. Kod njih je također bitna rigidnost centralnog dijela molekule. Diskoliku centralnu jezgru najčešće čine benzenska ili poliaromatska struktura poput trifenilena ili ftalocijanina uz koju je vezano nekoliko perifernih lanaca (slika 6b).<sup>23,41</sup> Danas je, uz dva osnovna oblika, poznat još niz novih oblika molekula koje čine nove, zanimljive LC faze, a razlikuju se od konvencionalnih štapića ili diskova pa tako postoje molekule svinute geometrije kao što su „banana“ molekule (slika 6c). Nove geometrije molekula, kojih je danas sve više, rezultiraju dizajnom i karakterizacijom različitih mezofazama sa zanimljivim svojstvima.<sup>16,42,43</sup>

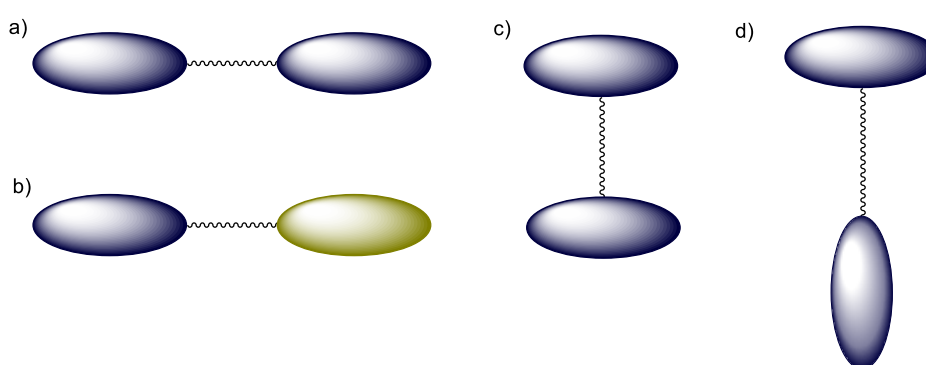
### 2.1.2. Mezogeni dimeri

LC dimeri su molekule koje se sastoje od dvije mezogene jedinice povezane fleksibilnom razmaknicom, uglavnom alkilnim lancem (slika 7).<sup>15</sup> Iako ih je davne 1927. godine otkrio njemački kemičar Daniel Vorländer, nisu privukli značajnu pažnju. Razlog tome bilo je odstupanje od do tada prihvaćenog odnosa strukture i mezogenih svojstava LC molekula male molarne mase. Nove molekule su zapravo predstavljale inverziju konvencionalnog dizajna sadržavajući vrlo fleksibilnu jezgru, a ne polukrutu jedinicu kakvu imaju mezogeni male molarne mase. Tek 1980-ih vraća se interes za ovu klasu spojeva kada su Griffin i Britt pokazali da serija diestera, čije molekule sadrže dvije mezogene jedinice povezane fleksibilnim alkilnim lancem, posjeduje LC svojstva.<sup>44</sup> Inicijalno interes za ovu klasu spojeva proizlazi iz Griffinovog i Brittovog prijedloga da se LC dimeri primjene kao modelni spojevi za tehnološki važne semi-fleksibilne LC polimere glavnog lanca (engl. *main chain liquid crystal polymers*) koji se također sastoje od mezogenih jedinica odjeljenjih fleksibilnim razmaknicama.<sup>22</sup> Ti polimeri nisu od interesa samo zbog svoje široke primjene nego i zbog svojih vrlo zanimljivih mezogenih svojstava. To uključuje zapažanje da mezogena svojstva LC polimera glavnog lanca izrazito ovise o duljini i paritetu fleksibilne razmaknice.<sup>45</sup> Kasnije je uočeno kako mezogena svojstva dimera također ovise o duljini i paritetu razmaknice što je doprinjelo njihovoj upotrebi kao modelnih spojeva za polimerne sustave.<sup>22</sup> Iako je inicijalni interes za LC dimere proizašao iz sličnosti njihovog ponašanja sa semi-fleksibilnim LC polimerima glavnog lanca ubrzo je postalo jasno da su dimeri od značajnog fundamentalnog interesa sami za sebe i pokazuju različito ponašanje u odnosu na konvencionalne tekuće kristale male molekulske mase sa samo jednom mezogenom skupinom.<sup>15</sup> Daljnja istraživanja i rad na LC dimerima dovela su do otkrića novih faza te se rad na istima i dalje nastavlja u potrazi za još neotkrivenim, teorijski predviđenim fazama, poput biaksijalnog ili „splay-bend“ nematika.<sup>46,47</sup>



**Slika 7.** Grafički prikaz LC dimera.

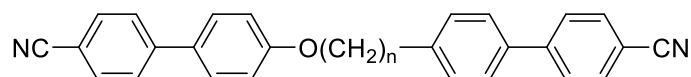
LC dimeri se mogu podijeliti u dvije osnovne skupine: simetrični i nesimetrični dimeri.<sup>48</sup> Mezogene jedinice simetričnih dimera su identične dok nesimetrični dimeri sadrže različite mezogene jedinice. Te dvije skupine se dalje mogu podijeliti s obzirom na geometriju mezogenih jedinica pa tako simetrični kalamitski dimer ima dvije identične mezogene jedinice štapićastog oblika. Postoje razne mogućnosti povezivanja mezogenih jedinica LC dimera (slika 8). Kod nekih dimera mezogene jedinice mogu biti povezane na terminalnim položajima, dok kod drugih mezogene jedinice mogu biti povezane preko bočnih položaja. Također, postoje i kiralni LC dimeri u kojima je kiralni centar smješten u terminalnom lancu ili razmaknici<sup>15</sup> no o njima će kasnije biti nešto više govora.



**Slika 8.** Prikaz mogućih arhitektura LC dimera: a) simetrični kalamitski dimer, b) nesimetrični kalamitski dimer, c) dimer oblika slova H, d) dimer oblika slova T. Elipse predstavljaju štapićaste mezogene jedinice, a valovite linije označavaju fleksibilne razmaknice.

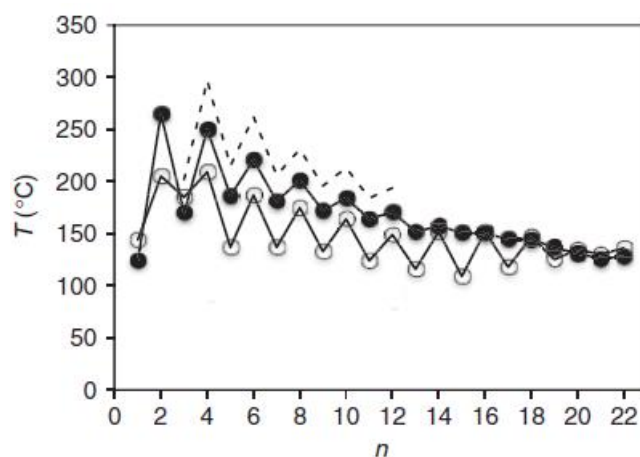
## 2.1.2.1. Odnos strukture i svojstava – ovisnost o duljini i paritetu razmaknice

Jedna od najviše proučavanih skupina LC dimera jesu  $\alpha,\omega$ -bis(4'-cijanobifenil-4-il)oksialkani (slika 9), čija je kratica  $CBO_nOCB$ , gdje  $n$  predstavlja broj metilenskih skupina u razmaknici.<sup>49,50</sup>



**Slika 9.** Struktura  $\alpha,\omega$ -bis(4'-cijanobifenil-4-il)oksialkana.

Poseban interes za ove spojeve proizlazi iz činjenice da se mogu promatrati kao dimerni analozi 4-alkoksi-4'-cijanobifenila ( $nOCB$ ), koji predstavljaju najproučavaniju skupinu konvencionalnih LC molekula male molekulske mase. Emsley i sur.<sup>49</sup> sintetizirali su niz homologa kojima se duljina razmaknice proteže od jedne do 22 metilenske jedinice te svi članovi skupine  $CBO_nOCB$  pokazuju nematičko ponašanje. Na slici 10 prikazana je ovisnosti temperatura faznih prijelaza o broju metilenskih skupina u alkilnoj razmaknici za niz spojeva  $CBO_nOCB$ .

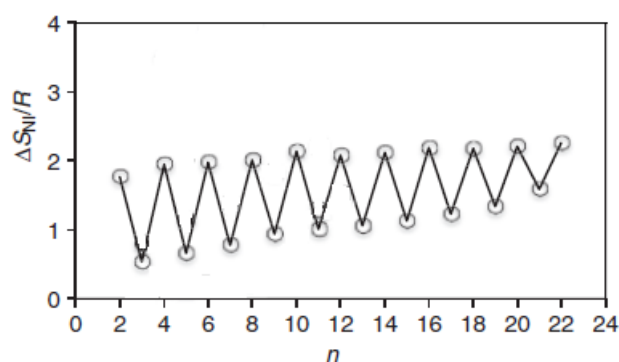


**Slika 10.** Grafički prikaz ovisnosti temperatura taljenja (○) i temperatura prijelaza nematik-izotropna tekućina (●) o broju metilenskih skupina u razmaknici za seriju spojeva  $CBO_nOCB$ .<sup>48</sup>

Iz grafičkog prikaza jasno je vidljivo da dimeri s parnim brojem atoma ugljika u razmaknici (parni dimeri) pokazuju znatno više temperature faznih prijelaza od dimera s neparnim brojem

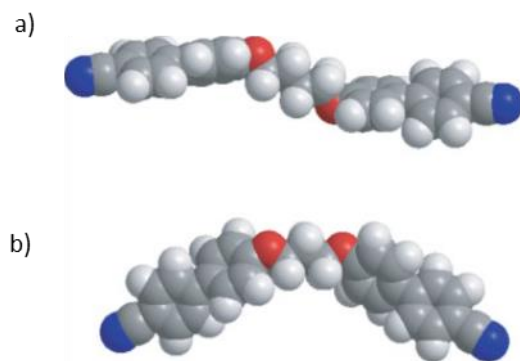
(neparni dimeri). Takav trend je poznat kao efekt pariteta razmaknice (engl. *odd-even effect*) i jače je izražen kod spojeva s manjim  $n$  te se smanjuje s porastom duljine razmaknice.

Izražena alternacija s promjenom duljine i pariteta razmaknice vidljiva je i u promjeni entropije povezanoj s prijelazom iz nematičke u izotropnu tekućinu,  $\Delta S_{NI}/R$ , no u ovom slučaju efekt se ne stišava s produljenjem razmaknice (slika 11).<sup>50</sup> Opet, parni dimeri pokazuju značajno više vrijednosti promjene entropije u odnosu na neparne dimere.



**Slika 11.** Grafički prikaz ovisnosti promjene entropije prilikom prijelaza nematik-izotropna tekućina (○) o broju metilenskih skupina u razmaknici za seriju spojeva  $CBO_nOCB$ .<sup>48</sup>

Ovakva alternacija temperatura izotropizacije  $T_{NI}$  i pripadajuće promjene entropije  $\Delta S_{NI}/R$ , koja je vidljiva prilikom promjene duljine i pariteta razmaknice u seriji  $CBO_nOCB$  spojeva, predstavlja karakteristično ponašanje mezogenih dimera. Istaknuti efekt pariteta razmaknice povezan je s ovisnošću molekuskog oblika o broju atoma koji povezuju dvije mezogene jedinice, uzimajući u obzir *all-trans* konformaciju razmaknice. U dimerima s parnom razmaknicom mezogene jedinice su antiparalelne, što rezultira geometrijom koja je više linearna, dok su u dimerima s neparnom razmaknicom mezogene jedinice nagnute, stvarajući svinuti oblik molekule (slika 12).

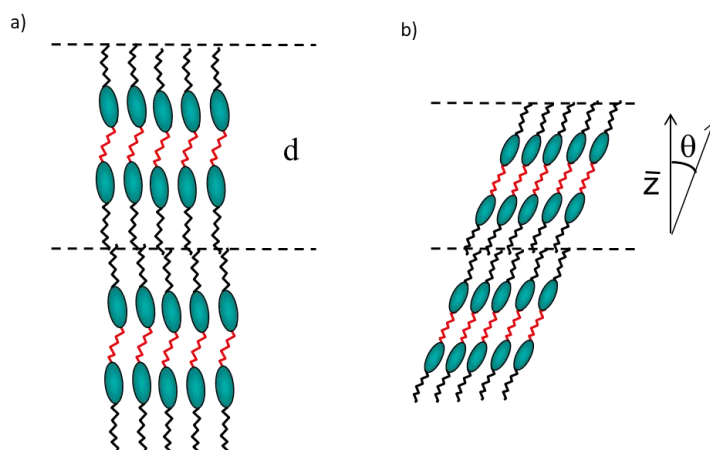


**Slika 12.** Molekulski oblik a) parnog i b) neparnog mezogenog dimera u *all-trans* konformaciji razmaknice.<sup>48</sup>

Na temelju dobivenih rezultata zaključeno je da je struktura parnih dimera kompatibilnija s molekulskom organizacijom u nematičkoj fazi, što rezultira većim vrijednostima entropije pri prijelazu iz nematika u izotropnu tekućinu. Međutim, ovo objašnjenje je pomalo pojednostavljeno i ne uzima u obzir fleksibilnost razmaknice. Za precizniju interpretaciju, trebalo bi uzeti u obzir niz konformacija, a ne samo *all-trans* konformacije.<sup>48</sup> Konformacijska raspodjela se mijenja prilikom prijelaza iz izotropne u nematičku fazu u korist anizotropnih konformera i može se reći da postoji sinergija između konformacijskog i orijentacijskog uređenja. Prilikom prijelaza u nematičku fazu, svijeni konformeri parnih dimera prelaze u linearne, što poboljšava orijentacijsko uređenje nematičke faze i rezultira većom entropijom prijelaza nematik-izotropna tekućina. S druge strane, kod neparnih dimera razlika u slobodnoj energiji između svijenih i linearnih konformera je prevelika te ne dolazi do prevođenja svijenih konformera u linearne. Time se ne povećava orijentacijsko uređenje nematičke faze, te su vrijednosti promjene entropije manje.<sup>15</sup> Kako bi se opisala sinergija između konformacijskog i orijentacijskog uređenja, razvijeni su modeli na temelju teorije polja sila (engl. *molecular field theory*). Smanjenje alternacija u temperaturama faznih prijelaza povećanjem duljine razmaknice može se objasniti smanjenjem rotacijske barijere oko minimuma energije, što za rezultat ima gubitak međusobne orijentacije molekula.<sup>50</sup> Također, valja napomenuti da magnituda alternacija u temperaturama faznih prijelaza nematik-izotropna tekućina, te pripadajuće promjene entropije, ovise i o veznoj skupini koja povezuje mezogene jedinice i razmaknicu.<sup>51–53</sup> To ukazuje da promjene u strukturi mogu rezultirati značajnim promjenama u geometriji dimera i posljedično njihovim svojstvima.

## 2.1.2.2. LC dimeri i smektičke mezofaze

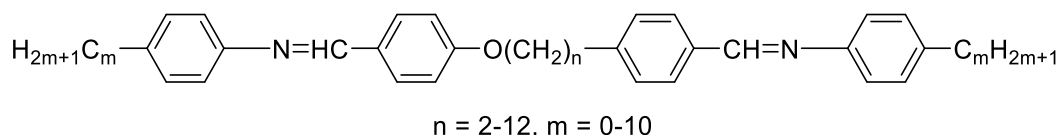
Nakon ponovnog otkrića LC dimera 1980-ih godina uslijedila su mnoga izvješća o novim dimerima. Zanimljivo je primijetiti da je velika većina spojeva pokazivala samo nematičko ponašanje, što je potaknulo promišljanja o tome kako je dimerna arhitektura suzbila formiranje smektičkih faza.<sup>44</sup> To je bilo prilično iznenađujuće s obzirom na to da je za formiranje smektičkih faza uglavnom zaslužna molekularna nehomogenost, a dimeri se sastoje od kemijski različitih dijelova, što rezultira različitom jačinom međumolekulskih interakcija i posljedično mikrofaznom segregacijom te formiranjem smektičke organizacije. Uobičajeno, smektičke faze nastaju kao rezultat mikrofazne segregacije, pri čemu mezogene jedinice formiraju jednu domenu, dok alkilni lanci čine drugu. Postoje dvije moguće pokretačke sile ovog ponašanja: energetska i entropijska.<sup>48</sup> Ako su interakcije mezogena jedinica-mezogena jedinica i alkilni lanac-alkilni lanac energetski povoljnije nego interakcije mezogena jedinica-alkilni lanac doći će do mikrofazne separacije. Također, interakcije mezogena jedinica-alkilni lanac povećavaju uređenost lanca što je entropijski nepovoljnije. Dvije najčešće smektičke faze koju čine LC dimeri su SmA i SmC mezofaza. U SmA mezofazi direktor je paralelan u odnosu na normalu sloja, a u SmC fazi molekule posjeduju određeni nagib u odnosu na normalu sloja (slika 13).<sup>23</sup>



**Slika 13.** Prikaz organizacije dimernih LC molekula u: a) SmA i b) SmC mezofazi, gdje  $d$  predstavlja debljinu sloja, a  $\bar{z}$  normalu sloja.

Nedostatak smektogenog ponašanja kod dimera pripisan je njihovoj povećanoj fleksibilnosti što je dodatno potvrđeno karakterizacijom 11 homolognih dimera koji pripadaju općoj skupini spojeva  $\alpha,\omega$ -bis[4-(4'-alkilfeniliminometil)fenil]oksialkana (slika 14).<sup>54</sup>

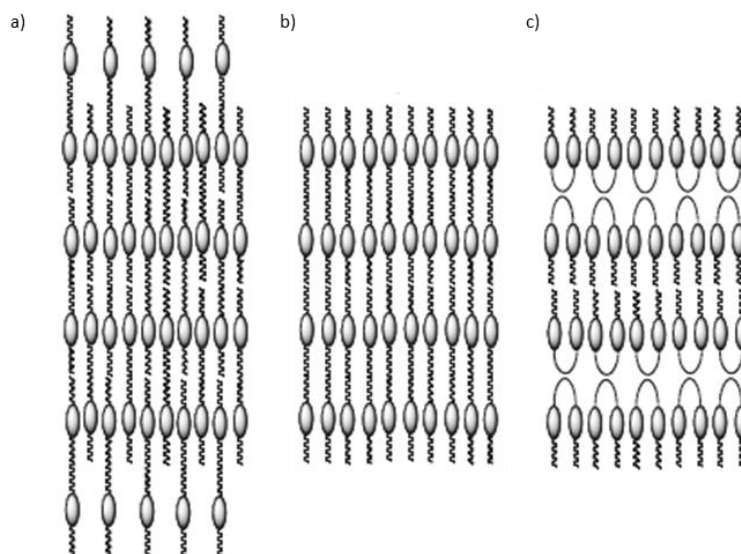




**Slika 14.** Struktura  $\alpha,\omega$ -bis[4-(4'-alkilfeniliminometil)fenil]oksialkana.

Kraći članovi ove skupine spojeva ( $n = 2, 3, 4$ ) pokazuju isključivo smektičko ponašanje, dok članovi s razmaknicom srednje duljine ( $n = 5, 6$ ) pokazuju smektičko i nematičko ponašanje. Kod spojeva čija je duljina razmaknice veća ili jednaka 7 C atoma, prisutna je samo nematička faza. Nadalje, promjenom duljine terminalnog lanca uz konstantnu duljinu razmaknice, opažene su različite smektičke mezofaze poput SmA, SmC ili rijetko opažene SmF mezofaze. Na temelju ovog istraživanja proizašlo je jednostavno empirijsko pravilo koje kaže da je preduvjet za smektičko ponašanje dimera to da duljina terminalnog lanca bude veća od polovice duljine razmaknice.<sup>54</sup>

Postoje tri načina organizacije simetričnih dimernih molekula u slojevitu smektičku mezofazu (slika 15). U interkalacijskoj smektičkoj fazi, razmaknice i terminalni lanci su nasumično raspoređeni oko mezogenih jedinica tako da se dijelovi molekula preklapaju. Drugi slučaj čini konvencionalni jednoslojni smektik s odvojenim razmaknicama i terminalnim lancima čineći tako tri regije: terminalni lanci, mezogene jedinice i fleksibilne alkilne razmaknice. Smatra se da do ovakve mikrofazne separacije dovodi nekompatibilnost između terminalnih lanaca i razmaknica. Konačno, treći slučaj uključuje konformaciju potkove koja je energetski najmanje povoljna. S entropijskog stajališta, interkalacijsko uređenje u kojem su terminalni lanci i razmaknice nasumično raspoređeni je najpovoljnije.

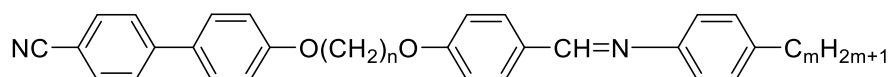


**Slika 15.** Shematski prikaz mogućih molekularnih organizacija simetričnih dimera u smektičkoj mezofazi: a) interkalacijski, b) jednoslojno i c) oblik potkove.<sup>48</sup>

XRD analizom otkriveno je da simetrični dimeri uglavnom formiraju jednoslojne smektičke faze, pri čemu debljina sloja odgovara duljini jedne molekule.<sup>54</sup> S druge strane, nesimetrični i mali broj simetričnih dimera tvore interkalacijske strukture s debljinom sloja koja odgovara polovici duljine jedne molekule.<sup>15</sup> Ova opažanja sugeriraju da interakcije između terminalnih lanaca i razmaknica igraju ključnu ulogu u organizaciji molekula unutar smektičkih mezofaza.

#### 2.1.2.2.1. Nesimetrični dimeri i interkalacijske mezofaze

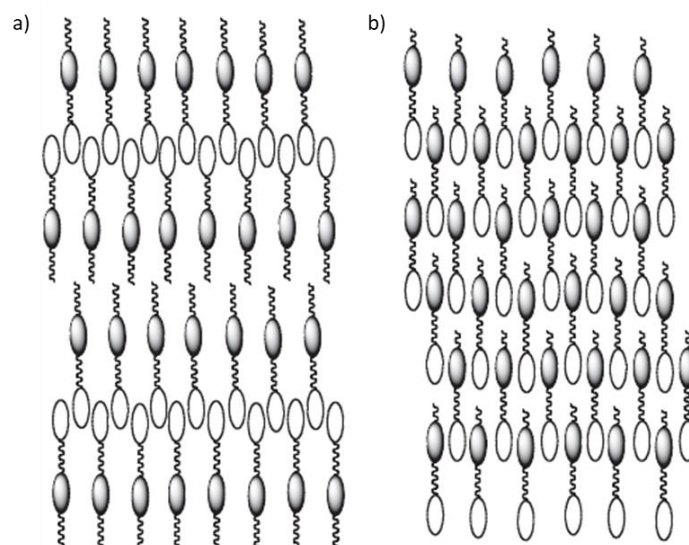
Nesimetrični dimeri detaljno su proučavani u seriji spojeva  $\alpha$ -(4'-cijanobifenil-4-iloksi)- $\omega$ -(4-*n*-alkilanilinbenziliden-4'-oksi)alkana, označenih kao CB.OnO.*m* (slika 16).<sup>55,56</sup> Ovdje, „*n*“ označava broj ugljikovih atoma u razmaknici, a „*m*“ njihov broj u terminalnom lancu. Odluka o strukturi dimera proizašla je iz saznanja da binarne smjese konvencionalnih nematogenih spojeva koji sadrže ove mezogene jedinice pokazuju smektičko ponašanje. Također, okarakterizirani su simetrični dimerni spojevi s istim mezogenim jedinicama što je omogućilo usporedbu s nesimetričnim dimerima.<sup>49,54</sup> Primijećeno je da nesimetrični dimerni spojevi imaju više temperature bistrenja u usporedbi sa simetričnim dimerima, što je slično promatranjima binarnih smjesa odgovarajućih monomera. Ovo ponašanje može se objasniti povoljnijim specifičnim interakcijama između različitih mezogenih jedinica.



**Slika 16.** Struktura  $\alpha$ -(4'-cijanobifenil-4-iloksi)- $\omega$ -(4-*n*-alkilanilinbenziliden-4'-oksi)alkana.

Zanimljivo je da, suprotno očekivanom ponašanju za simetrične dimere gdje se smektičke mezofaze pojavljuju ako je duljina terminalnog lanca veća od polovice duljine razmaknice, nesimetrični dimerni spojevi pokazuju smektičko ponašanje u slučajevima kratkih i dugih duljina razmaknica, dok ono izostaje za srednje duljine. Takvo ponašanje je karakteristično za nesimetrične dimere i u suprotnosti je s općenitim pravilom da produljenje terminalnog lanca promovira nastajanje smektičkih mezofaza.

Kako bi se objasnilo ovo zapažanje proučavan je molekulski raspored unutar smektičke A mezofaze CB.OnO.m serije spojeva (slika 17). Interdigitalni raspored molekula javlja se u slučaju homologa s dugim terminalnim lancima i rezultat je molekulske nehomogenosti koja je posljedica dugih terminalnih alkilnih lanaca, a stabiliziran je elektrostatskim interakcijama između polarnih i polarizabilnih cijanobifenilnih skupina. S druge strane, homolozi s kratkim terminalnim lancima postižu interkalacijsko uređenje stabilizirano specifičnim interakcijama između dvije različite mezogene jedinice.<sup>56</sup> Za organiziranje molekula u interkalacijske mezofaze zaslužne su elektrostatske kvadrupolne interakcije između mezogenih jedinica koje posjeduju kvadrupolne momente suprotnih predznaka.<sup>57</sup> Također, homogeno miješanje različitih mezogenih skupina kao i miješanje terminalnih lanaca i razmaknica doprinosi porastu entropije, a time i stabilizaciji interkalacijske strukture.<sup>57,58</sup>

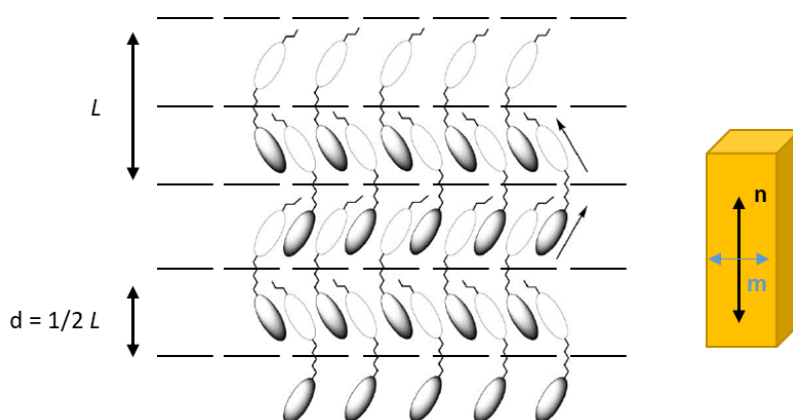


**Slika 17.** Shematski prikaz organizacije molekula u a) interdigitalnoj i b) interkalacijskoj mezofazi.<sup>48</sup>

Za nesimetrične dimere opaženo je da se terminalni lanci mogu ili ne mogu smjestiti između interkaliranih slojeva mezogenih skupina, što ovisi o duljini razmaknica. Općenito, kako bi se vidjela interkalacijska mezofaza, duljina terminalnih lanaca mora biti jednaka ili manja od duljine razmaknice. Ako su terminalni lanci značajno dulji od razmaknice, javlja se interdigitalna mezofaza, dok u slučaju srednje dugih terminalnih lanaca smektičko ponašanje izostaje. Ove promatrane značajke nisu ograničene samo na seriju spojeva *CB.OnO.m*, već su primijećene i kod drugih nesimetričnih dimera koji posjeduju mezogene jedinice s različitim elektronskom gustoćom.<sup>15</sup>

Prva identificirana interkalirana mezofaza bila je smektička A (*SmA*) mezofaza,<sup>55</sup> a s vremenom su otkriveni i primjeri ostalih interkaliranih smektičkih mezofaza poput *SmC* i *I* faze.<sup>56</sup> Posebno je zanimljiva interkalirana *SmC* faza u kojoj su mezogene jedinice u antiklinalnom položaju, a njihov smjer nagiba se izmjenjuje između slojeva dok debljina sloja odgovara polovici duljine molekula. Ukoliko se faza promatra kao ortogonalna smektička faza dimera svijenog oblika, utoliko se označava kao *SmA<sub>b</sub>*, a ako se promatra kao orijentacijski poredak monomera u sloju označava se kao *SmC<sub>A</sub>* (slika 18).<sup>42,56</sup> U biaksijalnoj smektičkoj (*SmA<sub>b</sub>*) fazi molekule imaju ograničenu rotaciju oko svoje najduže osi koja je paralelna s primarnim direktorom *n* i predstavlja normalu na sloj. Osim primarnog direktora molekule posjeduju i sekundarni direktor *m* koji je paralelan sa slojem i oko kojeg je omogućena

rotacija.<sup>59</sup> U dimerima svijene geometrije zamijećena je  $SmA_b$  mezofaza koja podliježe značajno bržem elektro-optičkom odazivu u odnosu na nematicku fazu i time predstavlja veliki potencijal za primjenu u elektro-optičkim uređajima.<sup>42</sup>



**Slika 18.** Shematski prikaz organizacije molekula u interkalacijskoj smektičkoj C mezofazi.<sup>15</sup>

Promatranjem polarizacijskim optičkim mikroskopom, interkaliranu smektičku C fazu karakterizira istovremena pojava lepezaste i *schlieren* teksture s dvije ili četiri pruge.<sup>60</sup>

Blatch i Luckhurst istraživali su interkalirane smektičke faze na seriji nesimetričnih dimera kojima se nedostatak simetrije očituje u različitim duljinama terminalnih lanaca.<sup>61</sup> Svojim istraživanjem su potvrdili da su za stabilizaciju interkalacijskog rasporeda molekula nužne specifične interakcije između dvije mezogene jedinice.

Interkalacijske mezofaze nisu prisutne samo u nesimetričnim dimerima već i u nekim simetričnim dimerima<sup>60,62–65</sup> Nije potpuno jasno zašto simetrični dimeri formiraju interkalirane mezofaze, ali pretpostavlja se da je stabilizacija rezultat specifičnih dipolarnih interakcija između različitih skupina prisutnih u molekulama.

### 2.1.2.3. Ovisnost mezogenih svojstava dimera o kemijskoj prirodi razmaknice

Većina dimera opisanih u literaturi sastoji se od dva štapićasta mezogena dijela povezana fleksibilnom razmaknicom, obično s 3 do 12 metilenskih skupina. Postoje izuzetci, kao što su dimeri čije su mezogene jedinice povezane oligoeten-oksidskim ili siloksanskim lancima.<sup>66–68</sup> Kod siloksanskih dimera, primijećena je izražena tendencija prema smektičkom ponašanju u odnosu na nematicko ponašanje, što se pripisuje mikrofaznoj segregaciji siloksanskih

skupina.<sup>69</sup> Dimeri koji sadrže oligoetilen-oksidne razmaknice iznenađujuće pokazuju tekuće kristalna svojstva, čak i u slučaju jako duge razmaknice.<sup>70</sup> Ovi spojevi su stoga privukli pažnju kao potencijalni anizotropni ionski vodiči ili se mogu smatrati analogima ionskih vodiča tekuće kristalnih polimera bočnih lanaca, male molekulske mase.<sup>68,71</sup>

Osim kemijske prirode razmaknice, tip veze između razmaknice i mezogenih skupina također snažno utječe na mezogena svojstva. Šepelj i sur. istražili su odnos strukture i svojstava dimernih molekula u kojima je salicilaldiminska mezogena skupina povezana imino-skupinom na alkilnu razmaknicu.<sup>62</sup> Njihovi rezultati su pokazali da geometrija, koja proizlazi iz pariteta razmaknice i iminske veze, ima važnu ulogu u određivanju mezogenih svojstava LC dimera. Jin i suradnici su pokazali da zamjena eterske poveznice esterskom promovira smektičko ponašanje.<sup>72</sup> To je također primijećeno kod LC-a male molekulske mase promjenom veze između terminalnog lanca i mezogene jedinice.<sup>23</sup> Promoviranje smektičkog ponašanja kod esterski povezanih materijala pripisano je pojačanim lateralnim interakcijama koje proizlaze iz doprinosa dipola na karbonilnoj skupini.

Također, uočena je izražena ovisnost veličine efekata pariteta, koji se odnose na temperature i entropije prijelaza iz nematika u izotropnu tekućinu, o prirodi te veze. To je najbolje prikazano usporedbom tri serije dimera s cijanobifenilnim mezogenim jedinicama povezanim eterskim, karbonatnim ili metilenskim skupinama s razmaknicom.<sup>22,50,51</sup> Istraživanjima je pokazano kako su temperature prijelaza nematik-izotropna tekućina više za eterske u odnosu na metilenske cijanobifenile te je ta razlika izraženija kod neparnih dimera ovih dvaju nizova. S druge strane, promjena entropije je naglašenija u metilenskom nizu homologa, a parni dimeri pokazuju veće vrijednosti promjene entropije od eterskih dok je kod neparnih dimera trend obrnut.

Značajna razlika je primijećena usporedbom dimera povezanih eterskom i karbonatnom skupinom. Temperature prijelaza iz nematičke u izotropnu fazu kod karbonata opadaju bez alternacije s produljenjem razmaknice. Također, ovisnost promjene entropije o dužini razmaknice znatno je slabija kod dimera povezanih karbonatnom skupinom nego kod serije povezane eterskom skupinom.<sup>22,73</sup> Ipak, vrijednosti  $\Delta S_{NI}/R$  su još uvijek nekoliko puta veće od onih koje se obično opažaju kod konvencionalnih mezogenih spojeva male molekulske mase. Slično tome, primijećeni su slabi efekti pariteta razmaknice u prijelaznim svojstvima kod drugih serija dimera i semifleksibilnih LC polimera glavnog lanca koji sadrže karbonatne skupine.<sup>74</sup>

Ove prilično iznenađujuće razlike u prijelaznom ponašanju objašnjene su kroz razlike u molekulskoj geometriji, posebno razlici u veznom kutu između *para* osi mezogene jedinice i prve veze u razmaknici. Kod eterskih dimera taj kut iznosi 126,4 ° dok za metilenske dimere taj kut iznosi 113,5 °. Ova razlika znači da je *all-trans* konformacija dimera povezanog eterskom skupinom linearnija u odnosu na odgovarajući dimer povezan metilenskom jedinicom te će takva veća anizotropija oblika doprinostiti višim temperaturama prijelaza.<sup>75-77</sup>

Predviđanja temeljena na teoriji polja sila, u kojoj je jedina razlika između proračuna za serije povezane metilenskom i eterskom skupinom kut, pokazuju dobru usklađenost s eksperimentalnim podacima. Isti pristup također je pokazao da je moguće objasniti razlike u promjenama entropije između dimera povezanih eterskom i metilenskom skupinom samo geometrijskim čimbenicima. Neobično ponašanje dimera povezanih karbonatnom skupinom također se tumači u smislu geometrije veznih skupina te kako ona utječe na relativne orijentacije mezogenih skupina i u konačnici na konformacijsku distribuciju kuta između osi mezogenih jedinica kakva je u nematičkoj fazi.<sup>73</sup>

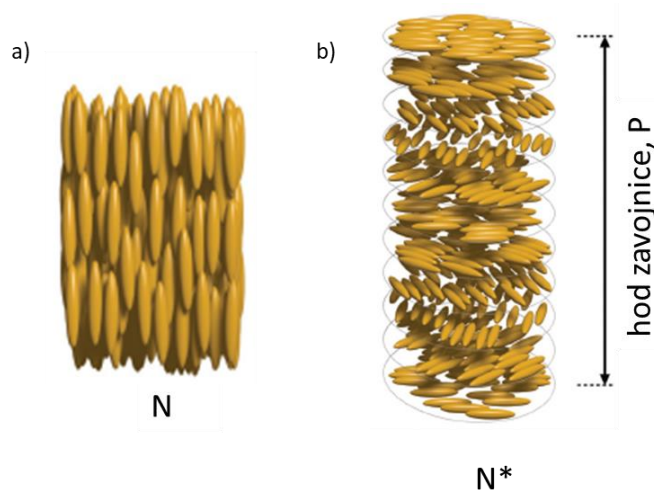
U sustavu tekućih kristala dosad je ispitan širok spektar mezogenih jedinica. Ovisnost svojstava mezogena o strukturi mezogene jedinice usporediv je s onim primijećenim kod mezogena male molekulske mase.<sup>23</sup> Primjerice, povećanje duljine jezgre dodavanjem kratkih nezasićenih veza između fenilnih prstena rezultira povećanjem temperatura izotropizacije, dok lateralno supstituirana jezgra uzrokuje pad temperatura izotropizacije.<sup>78,79</sup>

### 2.1.3. Kiralni LC dimeri

Kiralnost u tekućim kristalima predstavlja važno područje istraživanja koje privlači veliku pažnju iz tehnoloških i fundamentalnih razloga.<sup>80,81</sup> U literaturi se opisuju raznovrsni simetrični i nesimetrični kiralni LC dimeri koji mogu sadržavati kiralni centar u razmaknici ili terminalnom lancu, ili imati kolesterolnu mezogenu jedinicu.

Prisutnost kiralnosti u tekućim kristalima rezultira raznovrsnim i zanimljivim svojstvima. Primjerice, uniformna orijentacija direktora u nematičkoj fazi transformira se u helikalnu strukturu, gdje je direktor usmjeren okomito na os zavojnice, dok se azimutalni kut neprestano mijenja (slika 19).<sup>8</sup> Ova faza se naziva i kolesterična mezofaza, budući da je prvi put opažena u derivatima kolesterola, i mješljiva je s akiralnom nematičkom fazom u odgovarajućoj racemičnoj smjesi.<sup>82</sup> Uvođenje kiralnosti, osim nastankom helikalnih struktura, rezultira i pojavom raznih defektnih struktura i frustriranih mezofaza poput plavih faza (BP) i

„Twist Grain Boundary“ faza (TGB).<sup>4,5</sup> Pojava određenih polarnih svojstava, poput feroelektričnosti, antiferoelektričnosti ili elektrokliničkog efekta, moguća je jedino u kiralnim LC sustavima, što naglašava važnost kiralnih tekućih kristala u različitim primjenama.



**Slika 19.** Prikaz molekula u a) jednoosnoj nematičkoj fazi i b) kiralnoj nematičkoj fazi.<sup>83</sup>

Helikalna organizacija molekula karakterizirana je veličinom i smjerom perioda zavojnice (engl. *pitch*,  $P$ ). Osim uvođenja kiralnog centra u samu strukturu LC molekula, helikalnost se može postići dodavanjem kiralnog mezogenog ili nemezogenog dopanta.<sup>3,84</sup> Fenomen Braggove refleksije javlja se kada je period helikalne strukture sličan valnoj duljini vidljive svjetlosti, što rezultira selektivnom refleksijom cirkularno polarizirane svjetlosti. Ova pojava omogućuje razne primjene kiralnih tekućih kristala u, primjerice, termometrima, polariziranim staklima i elektro-optičkim uređajima.<sup>6,85</sup> Manipulacija periodom zavojnice vanjskim utjecajima, poput električnih ili magnetskih polja, doprinosi fleksibilnosti u dizajnu i upotrebi kiralnih tekućih kristala. Učinkovitost u generiranju helikalne organizacije u akiralnom mediju kvantificirana je helikalnom zakretnom moći (engl. *helical twisting power*, HTP), koja je definirana kao  $\beta = 1/Pcr$ , gdje je  $P$  ( $\mu\text{m}$ ) hod zavojnice kiralne nematičke faze,  $c$  je molarni udio dopanta, a  $r$  njegova optička čistoća.<sup>84</sup> Ovaj matematički izraz uglavnom je primjenjiv za sustave koji sadrže niske koncentracije kiralnog dopanta, uglavnom do 10 mol %. Također, treba uzeti u obzir činjenicu da HTP ovisi i o strukturnom odnosu između kiralnog dopanta i molekula domaćina te se veliki HTP postiže uglavnom kada kiralni dopant i nematogena molekule domaćina imaju sličnu strukturu.<sup>86,87</sup> Znak HTP-a može biti pozitivan ili negativan što ukazuje na lijevo ili desno zakrećuće zavojnice. Jednostavan način određivanja duljine hoda



zavojnice je korištenjem Grandjean-Cano metode koja uključuje promatranje linija disklinacije u kosim Cano-Wedge ćelijama dok ostali načini uključuju spektroskopske metode pa se tako *pitch* može odrediti i selektivnom refleksijom.<sup>88</sup> Poznato je da optičke karakteristike, kao što su smjer zakretanja helikalne strukture i smjer zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti, ovise o apsolutnoj konfiguraciji kiralnog centra, paritetu razmaknice između kiralnog centra i mezogene jedinice, elektronskoj prirodi supstituenta na kiralnom ugljikovom atomu te ukupnoj enantiomernoj čistoći. Nabrojani parametri čine temelj pravila *Gray i McDonnell* (engl. *Gray and McDonnell rules*)<sup>89</sup> koja su posebno korisna za predviđanje svojstava kiralne nematičke faze određene molekule i glase: za *S* apsolutnu konfiguraciju zavojnice su desnozakrećuće ako je kiralni centar za paran broj atoma udaljen od mezogene jedinice, a lijevozakrećuće kada je kiralni centar za neparan broj atoma udaljen od mezogene jedinice. Uzimajući u obzir empirijska pravila moguće je osmisлити molekulu koja potencijalno ima određene karakteristike što bi dovelo do materijala željenih svojstava.

#### 2.1.3.1. Kiralna nematička mezofaza

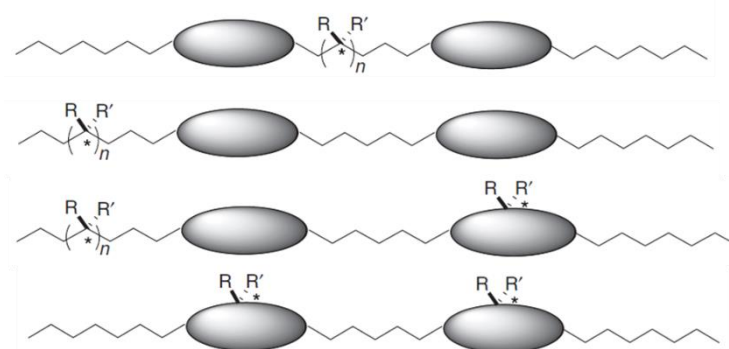
Uvođenje kiralnog centra ili dodatak kiralnog nemezogenog dopanta u nematičku fazu rezultira induciranjem makroskopski helikalne organizacije uzorka. Stoga se kiralna nematička faza može opisati kao faza koja posjeduje helikalni orijentacijski red ili kao faza koja posjeduje strukturu jednog uvijanja.<sup>84</sup> Interes za jedinstvena optička svojstva kiralne nematičke faze proizlazi iz dvostruke optičke aktivnosti.<sup>90,91</sup> Prva se temelji na optičkoj aktivnosti kiralnih molekula koje čine mezofazu, a druga na makromolekulskoj optičkoj aktivnosti koja proizlazi iz makroskopski helikalne strukture inducirane kiralnim molekulama.<sup>8</sup> Kao što je i očekivano za optički aktivne molekule, kiralna nematička faza zakreće ravninu polarizirane svjetlosti. Međutim, za razliku od drugih optički aktivnih molekula, poput šećera, kiralni nematogeni pokazuju vrlo velike vrijednosti rotacije, obično oko  $10^3$  stupnja po milimetru.<sup>8</sup> Ovi visoki rezultati mogu se objasniti faznim odstupanjima lijevo- i desno-zakrećućih komponenti polarizirane svjetlosti dok prolaze kroz regije s varirajućim indeksima loma, što je posljedica makroskopskog helikalnog uvijanja karakterističnog za tu fazu. Drugo optičko svojstvo koje kiralne nematičke faze posjeduju je cirkularni dikroizam pri čemu kiralna nematička faza transmitira jednu komponentu cirkularno polarizirane svjetlosti dok drugu reflektira.<sup>92</sup> Koja komponenta se reflektira, a koja transmitira ovisi o smjeru zakretanja makroskopske zavojnice faze, pa tako desnozakrećuća zavojnica transmitira desnozakrećuću komponentu, dok

lijevozakrećuću komponentu reflektira. Međutim, kao što je već spomenuto, najistaknutija značajka kiralne nematičke faze je njezina sposobnost selektivne refleksije upadne bijele svjetlosti, pod uvjetom da upadno svjetlo ima valnu duljinu približno istog reda kao što je duljina hoda zavojnice faze. Valna duljina ili valna širina reflektirane svjetlosti povezana je s duljinom hoda zavojnice jednadžbom:

$$\Delta\lambda = \Delta n \times P$$

gdje  $\Delta n$  predstavlja index loma, a  $P$  predstavlja duljinu hoda zavojnice.<sup>93</sup>

Kiralne nematogene molekule mogu se podijeliti u tri skupine ovisno o odnosu kiralnog dijela i tekuće kristalne jezgre.<sup>94</sup> U slučaju dimernih LC molekula kiralni centar ili centri mogu biti dio fleksibilne razmaknice, terminalnih lanaca, mogu biti dio terminalnog lanca i mezogene jedinice ili dio obje mezogene jedinice (slika 20).



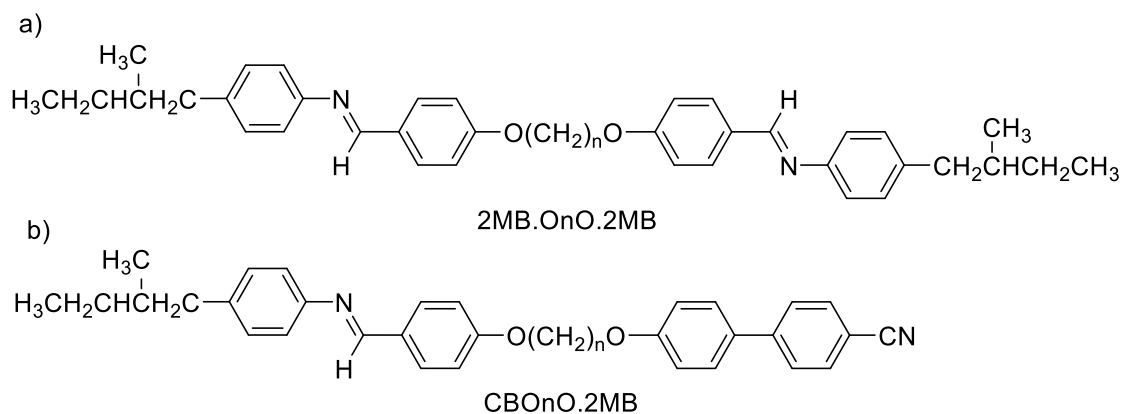
**Slika 20.** Prikaz kiralnih mezogenih dimera s obzirom na položaj kiralnog dijela u strukturi dimera.<sup>8</sup>

Kod ovog tipa moguće je modulirati svojstva molekule variranjem duljine fleksibilne razmaknice koja sadrži kiralni centar, vjeruje se da se to odvija putem procesa koji ograničava slobodu rotacije veza u razmaknici oko središnje osi.<sup>8</sup>

Većina dimera s kiralnim centrom u razmaknici sadrži metilnu skupinu vezanu za kiralni ugljikov atom dobiven iz kiralnih alkohola ili mliječne kiseline.<sup>8</sup> Metilna skupina uzrokuje grananje koje ometa lateralne interakcije i dovodi do destabilizacije LC svojstava, što je posebno izraženo kod dimera svijenog oblika.<sup>12</sup> Također, takvi dimeri su relativno neuobičajeni, djelom zbog problematične sinteze, dijelom zbog toga što ne pokazuju LC svojstva ili imaju nematičku mezofazu u jako kratkom temperaturnom intervalu. S druge strane,

dimeri s kiralnim centrom u terminalnom lancu su česti, a poznat je niz primjera takvih dimera.<sup>8</sup> Sintetski postupci za dobivanje kiralnog terminalnog lanca su dobro poznati i optimizirani, što je jedan od razloga njihove brojnosti. Neki od ovih sustava pokazuju karakteristični utjecaj pariteta razmaknice na svojstva kiralne nematičke mezofaze, što je od velikog interesa u istraživanju tekućih kristala. U usporedbi s dimerima kojima je kiralni centar u terminalnom lancu koji se slobodno rotira, kiralni centar u razmaknici je zakočen. Stoga se predviđa različit utjecaj kiralne razmaknice na prijenos kiralnosti. Dimeri kod kojih je kiralnost sadržana u mezogenoj jedinici uglavnom sadrže kolesterolnu skupinu kao jednu mezogenu jedinicu. Takvi dimeri mogu generirati brojne neuobičajene mezofaze poput plavih faza ili TGB mezofaza.<sup>8</sup> Ovi materijali također pokazuju sličnosti s izvornim akiralnim sustavima jer paritet fleksibilne razmaknice ima važnu ulogu u optičkim svojstvima kiralne nematičke faze i temperaturama faznih prijelaza kao i formiranju smektičkih mezofaza.<sup>9</sup> Sustavi koji uz kolesterolnu mezogenu podjedinicu sadrže jedan ili dva akiralna prstena pokazuju niz enantiotropnih i monotropnih kiralnih nematičkih mezofaza.<sup>95</sup> Analizom je utvrđeno da hod zavojnice, P, takvih sustava uvelike ovisi o paritetu i duljini razmaknice. Dimeri s neparnom razmaknicom pokazuju više vrijednosti hoda zavojnice od parnih što je rezultat ukupne geometrije molekula koja je u ovom slučaju kod neparnih dimera više linearna dok je kod parnih svijena. Nadalje, vrijednost hoda zavojnice neparnih dimera opada s povišenjem temperature, dok je kod parnih dimera relativno neosjetljiva na promjenu temperature i povećava se s produljenjem razmaknice. To je u skladu s promjenom geometrije molekula i povećanjem rotacijske slobode molekula uslijed produljenja razmaknice.

Kako bi istražili utjecaj strukturne kiralnosti smještene u terminalnom lancu, u sprezi s paritetom razmaknice na mezogeno ponašanje, Luckhurst i sur. su proučavali prijelazna svojstva dva seta dimera, simetričnih i nesimetričnih (slika 21).<sup>96</sup>



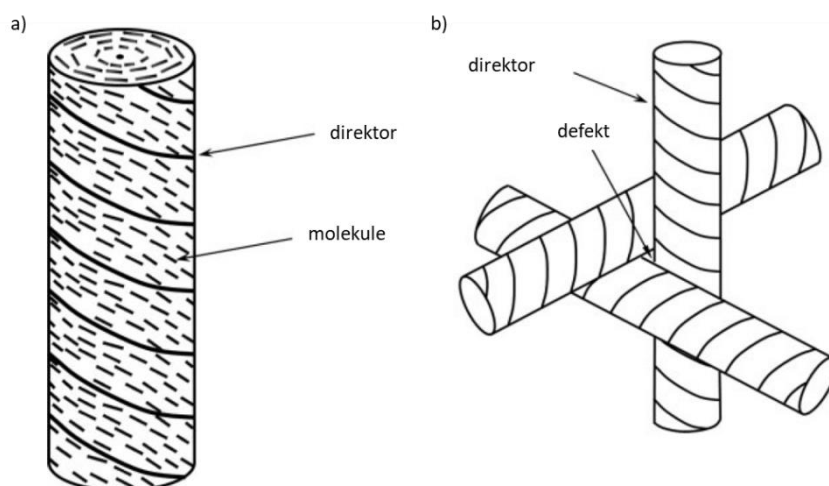
**Slika 21.** Strukture serije a) simetričnih i b) nesimetričnih dimera s kiralnim terminalnim lancem.<sup>96</sup>

Grananje u terminalnom lancu simetričnog dimera 2MB.OnO.2MB rezultiralo je utjecajem na mezogena svojstva sniženjem temperatura izotropizacije i reduciranjem smektičkog polimorfizma u odnosu na dimer kod kojeg nema grananja. S duge strane, u nesimetričnom dimeru CBO.nO.2MB utjecaj grananja terminalnog lanca nije bi toliko izražen u odnosu na nesimetrični dimer kod kojeg nema grananja u terminalnom lancu. Pretpostavka je da je razlog tome prisutnost samo jednog razgranog terminalnog lanca. Sintetizirana su i okarakterizirana 4 homologa nesimetričnih kiralnih dimera s duljinom razmaknice u rasponu od 6 do 9 ugljikovih atoma. U tom nizu uočena je zanimljiva ovisnost kiralnih svojstava o paritetu razmaknice. Kod neparnih homologa primijećena je prisutnost plave faze, dok je kod parnih ona izostala. To je u skladu s relativno malom duljinom hoda zavojnice izmjerene kod neparnih dimera, dok je za parne dimere izmjeren hod zavojnice imao veće vrijednosti. Manji hod zavojnice kod neparnih dimera može se povezati s manjom elastičnom konstantom uvijanja što je povezano s manjim orijentacijskim redom u odnosu na parne dimere.<sup>9,97</sup> Budući da ovo nije jedini primjer u kojem se kod neparnih dimera pojavljuje plava faza, a kod parnih ne, može se zaključiti da makroskopska kiralnost zaista ovisi o paritetu razmaknice. Nadalje, u njihovom istraživanju pokazalo se da vrijednost HTP-a ne ovisi o paritetu razmaknice te su dobili slične vrijednosti u slučaju parnih i neparnih dimera. Na temelju toga zaključeno je da moć zakretanja tj. prijenos kiralnosti ovisi isključivo o prirodi kiralnog centra, a ne o okolnoj molekularnoj strukturi.

## 2.1.3.2. Frustrirane mezofaze

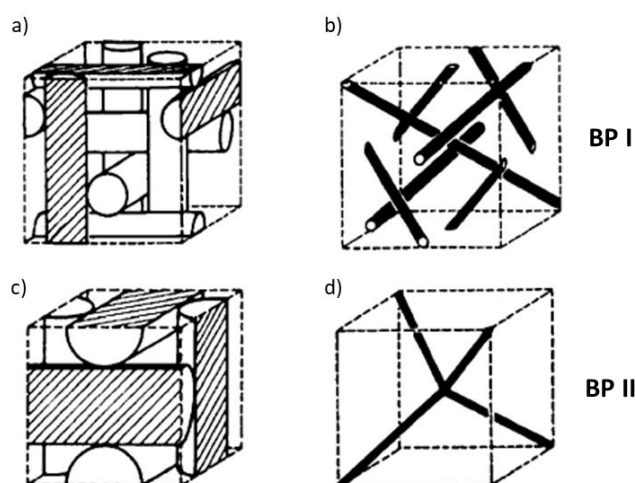
Uz uobičajene kiralne mezofaze koje stvaraju helikalne strukture postoje i frustrirane mezofaze u kojima lokalna struktura nije kompatibilna s globalnom strukturom mezofaze. Toj skupini pripadaju plave faze (engl. *blue phase*, BP) i „twist grain boundary“ (TGB) faze. Karakteristika tih faza je prisutnost defekata kako bi se omogućilo inkorporiranje lokalnih strukturnih segmenata u globalne.<sup>98</sup>

Plave faze mogu se pojaviti u visoko kiralnim sustavima te su uglavnom stabilne u kratkom temperaturnom intervalu između izotropne tekućine i kiralne nematičke mezofaze.<sup>99</sup> Poznate su tri plave faze: BPI i BPII koje imaju kubičnu simetriju te BPIII koja ima simetriju izotropne tekućine. Strukturna karakteristika plavih faza su cilindri s dvostrukim uvijanjem, čiji se raspored pakiranja razlikuje od faze do faze. Slaganje dvostrukih cilindara u trodimenzijsku strukturu tako da se postigne uniformna orijentacija direktora nije moguće. Stoga se lokalno optimalno trodimenzijsko pakiranje tih cilindara odvija na način da su tri dvostruko uvijena cilindra okomito raspoređena jedan u odnosu na drugi (slika 22).<sup>98,99</sup> Takva struktura zahtijeva formiranje defekata u području gdje se tri cilindra sijeku te se plave faze mogu opisati kao periodične rešetke defektnih linija koje se mogu opaziti kada formiranje lokalnog rasporeda dvostrukih cilindara nadvlada trošak energije za stvaranje defekata.



**Slika 22.** Prikaz strukture cilindra s a) dvostrukim uvijanjem i b) lokalni raspored dvostrukih cilindara.<sup>98</sup>

BPI i BPII imaju kubičnu simetriju (slika 23) dok se točna struktura BPIII faze, nazvane i plava magličasta faza (engl. *blue fog phase*), tek treba u potpunosti razjasniti.<sup>99,100</sup> Zna se da BPIII postiže simetriju izotropne faze te se vjeruje da se sastoji od amorfne mreže dvostrukih cilindara. Plave faze su nazvane plavima upravo zbog plave boje koja je opažena kada su ih prvi put promatrali Coates i Gray polarizacijskim optičkim mikroskopom.<sup>101</sup> Ta plava boja nastaje zbog selektivne refleksije svjetlosti periodične strukture defekata. Stoga, da bi plava faza izgledala plavo, period rešetke defekata mora biti valne duljine od otprilike 500 nm koliko iznosi valna duljina plavog svjetla. Budući da je razmak defekata povezan s veličinom hoda zavojnice onda i ona mora imati sličnu vrijednost. Veće vrijednosti hoda zavojnice rezultiraju drugačijom selektivnom refleksijom te se mogu pojaviti plave faze koje reflektiraju crveno ili zeleno svjetlo.<sup>98</sup>



**Slika 23.** Prikaz struktura plavih faza I i II. Lokalno slaganje dvostrukih cilindara prikazano je pod a) i c) dok je pod b) i d) dan prikaz disklinacijskih linija.<sup>99</sup>

Najranija istraživanja potvrdila su da je kiralnost ključna za stabilizaciju plavih faza, dok energetski trošak formiranja defekata uključuje Frankove elastične konstante širenja (engl. *splay*)  $k_{11}$ , uvijanja (engl. *twist*)  $k_{22}$  i savijanja (engl. *bend*)  $k_{33}$ .<sup>102,103</sup> Potvrđeno je da raspon plavih faza raste s porastom  $k_{22}$  konstante, dok se smanjuje s porastom  $k_{33}$  konstante. Postoji sve više eksperimentalnih izvještaja u kojima je plava faza stabilnija u slučaju male  $k_{33}$  konstante postignute molekulama kompleksne geometrijske strukture. Primjerice, nematogeni svijenog oblika razmatrani su kao domaćini za smjese plavih faza.<sup>104</sup> Tanaka i Yoshizawa

primijetili su da plave faze nastale u smjesama oligomera U-oblika, koji imaju malu konstantu savijanja,  $k_{33}$  također imaju širi temperaturni interval, a potvrđuju da je tome doprinijela i velika molekulska biaksijalnost.<sup>105</sup> Dokazano je da dimeri svijenog oblika mogu imati neobično male konstante svijanja i time predstavljaju zanimljive kandidate koji bi mogli doprinijeti povećanju temperaturnog intervala plavih faza.<sup>106-108</sup> Proširenje temperaturnog intervala BP faze također se može postići polimerima i koloidnim česticama koje se nakupljaju na defektima. To je vrlo uspješna metoda, a temelji se na stabilizaciji defekata strukture.<sup>102</sup>

Zahvaljujući njihovoj uređenoj morfologiji i svojstvima tekućih kristala, BP I i BP II su iznimno prilagodljivi vanjskim podražajima poput svjetlosti, temperature i električnog polja, što rezultira podesivim performansama optičkih uređaja temeljenih na BP-u. Njihova selektivna refleksija, orijentacija rešetke, kristalna struktura i dvolom mogu se lako modulirati. Te karakteristike čine ih idealnima za tehnologije koje uključuju fotonske materijale, elektrooptičke uređaje i optičke senzore.<sup>109</sup>

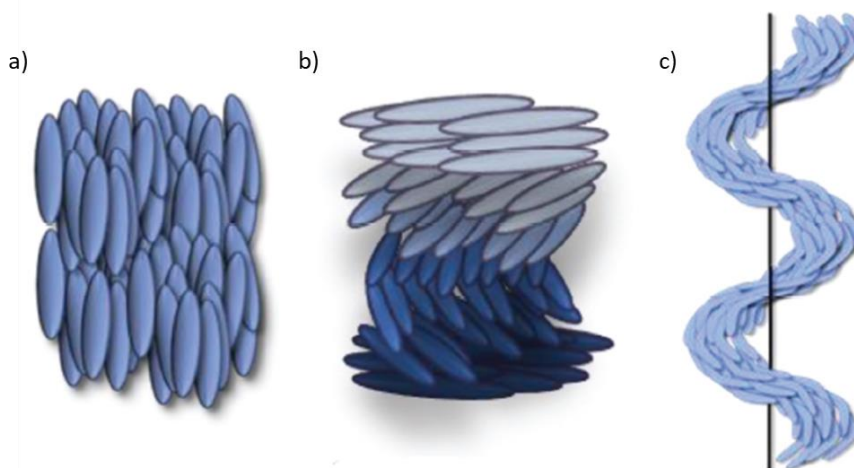
Nedostaci poput kratkog temperaturnog intervala trajanja BP faze nadomještaju se smjesama s polimerima ili nanočesticama te dizajnom molekula s malom konstantom uvijanja. Drugi nedostatak BP faze je taj što su BP uzorci uglavnom polikristalni i sastoje se od više manjih domena. Svaka od tih domena reflektira svjetlost ovisno o svojoj orijentaciji, a nasumična orijentacija rešetke povećava gubitak raspršenja i rezultira slabim optičkim svojstvima BP faza. Treći nedostatak BP materijala je njihova slaba osjetljivost i stabilnost te nepotpuna reverzibilnost, što ih sprječava u upotrebi u svakodnevnom životu. Danas se sve više razvijaju metode koje pomažu u nadomještanju tih nedostataka, te je tako moguće proizvesti monodomene plavih faza ili plave faze koje čine monokristali, koristeći primijenjeno električno polje, dizajnirajući slojeve i kontrolirajući proces samoudruživanja.<sup>109,110</sup>

Plave faze predstavljaju velik potencijal u primjeni, ali su istovremeno i zanimljivo područje za fundamentalna istraživanja zbog njihovog odziva na vanjske podražaje poput svjetlosti, elektriciteta, topline ili magnetskog polja. Od posebnog značaja može biti BPIII faza zbog brzog odziva u električnom polju i amorfne simetrije koja izostavlja problem orijentacije molekula. BP faze je moguće modulirati kako bi se postigla željena svojstva, te se očekuje da će kombinacija jedinstvenih svojstava materijala plavih faza s drugim raznovrsnim područjima otvoriti nove mogućnosti za unaprjeđenje temeljne znanosti i novih aplikacija poput dinamičke fotonike, nanotehnologije i energetski učinkovite optoelektronike.

#### 2.1.4. „Twist-bend“ nematička faza ( $N_{TB}$ )

U svijetu tekućih kristala posljednjih nekoliko godina dimeri svijene geometrije privlače posebnu pozornost. Jedan od razloga za to je otkriće zanimljive „twist-bend“ nematičke faze ( $N_{TB}$ ). Prvotno su je, neovisno jedan o drugome, predvidjeli Meyer i Dozov, nekoliko godina nakon je eksperimentalno promatrana na derivatima imina<sup>111</sup> i derivatima cijanobifenila<sup>112</sup> uz klasificiranje kao nepoznata nematička faza s karakteristikama koje impliciraju na  $N_{TB}$  strukturu. Ova specifična faza 2011. godine je i eksperimentalno potvrđena proučavanjem mezogenih svojstava 1,7-bis-4-(4-cijanobifenil)heptana, (CB7CB).<sup>111,112</sup> Karakteristika te faze je formiranje helikalne organizacije, lokalno kiralne, iako su molekule koje ju čine akiralne.

Za razliku od jednoosne nematičke faze u kojoj je direktor paralelan s molekulskim osima, u  $N_{TB}$  fazi direktor je nagnut pod konstantnim kutem  $\theta$  i tvori helikalnu superstrukturu. Unutar takve strukture centri masa molekula zadržavaju slučajnu raspodjelu, periodičnost je na nano skali.<sup>113</sup>  $N_{TB}$  faza ima određenih sličnosti s kiralnom nematičkom mezofazom. Obje mezofaze imaju pseudo-slojevit i helikalnu strukturu: kiralna nematička faza zbog molekulske kiralnosti, a  $N_{TB}$  zbog slaganja molekula u makroskopski kiralnu, helikalnu strukturu. Stoga se  $N_{TB}$  faza može opisati kao strukturalna poveznica između jednoosne nematičke faze i kiralne nematičke mezofaze (slika 24).<sup>18</sup>



**Slika 24.** Shematski prikaz molekula u a) nematičkoj, b) kiralnoj nematičkoj i c)  $N_{TB}$  fazi.<sup>114</sup>

$N_{TB}$  faza predstavlja prvi primjer spontanog narušavanja simetrije u fluidnom sustavu bez prostornog uređenja koje rezultira nastajanjem kiralnih domena. S obzirom na to da je



formiranje helikalne organizacije spontano, jednaka je vjerojatnost nastajanja lijevo- i desnozakrećućih zavojnica što ukupnu strukturu čini racemičnom. Duljina hoda zavojnice određena je korištenjem nekoliko metoda koje uključuju elektro-optička mjerenja, transmisijsku elektronsku mikroskopiju, a najviše je doprinijela metoda raspršenja rendgenskih zraka.<sup>18,113,115-117</sup> Točan hod zavojnice  $N_{TB}$  faze ovisi o samim molekulama koje ju čine, no prosječna vrijednost iznosi oko 10 nm. To odgovara duljini od svega nekoliko molekula i značajno je manje od hoda zavojnice uobičajene kiralne nematičke faze koja iznosi nekoliko stotina nanometara.<sup>18,84</sup>

Kao i kod ostalih mezofaza, formiranje  $N_{TB}$  faze ovisi o molekulskoj strukturi te je velik trud uložen u dizajn i razvijanje molekulskih struktura koje postižu  $N_{TB}$  fazu.<sup>16</sup> Prisutnost  $N_{TB}$  mezofaze pripisana je svijenoj geometriji molekula koja proizlazi iz neparne duljine razmaknice tj. anomalno male konstante elastičnosti svijanjanja,  $k_{33}$  koja teži prema negativnim vrijednostima i time pokreće formiranje  $N_{TB}$  faze.<sup>118</sup> Daljnja istraživanja potvrdila su kako za formiranje  $N_{TB}$  faze optimalan kut između dvije mezogene jedinice iznosi  $125^\circ$ .<sup>119</sup> Nadalje, na stabilnost  $N_{TB}$  faze utječe i konformacijska distribucija, fluktuacija kuta svijanjanja, efekt slobodnog volumena i intramolekulska torzija.<sup>120,121</sup> Ti efekti uz molekulsku zakrivljenost imaju važnu ulogu u formiranju i stabilizaciji  $N_{TB}$  faze te ih treba uzeti u obzir pri dizajniranju „twist-bend“ nematogena.

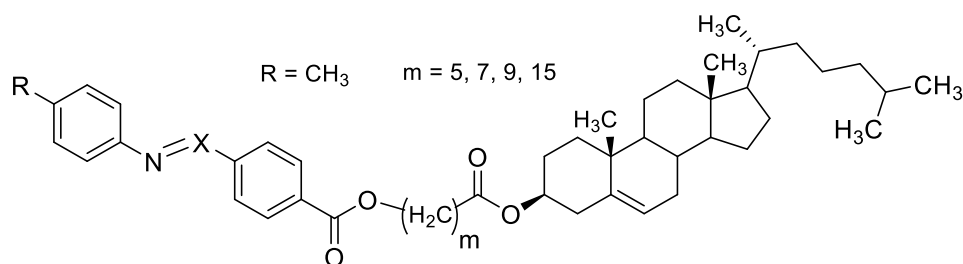
Iako su većina spojeva koji posjeduju  $N_{TB}$  fazu dimeri svijene geometrije, postoje i primjeri trimera i tetramera koji također tvore  $N_{TB}$  fazu kao i primjeri molekula svijenog oblika tzv. molekule banana oblika.<sup>115,122</sup> S obzirom na to da postoji još neotkrivenih značajki ove faze, ona predstavlja zanimljivo područje kako za fundamentalna tako i za primijenjena istraživanja.

Budući da je  $N_{TB}$  mezofaza spontano kiralna mezofaza koja nastaje iz akiralnih molekula, nametnulo se pitanje kako bi molekulska kiralnost utjecala na makroskopski spontano kiralnu strukturu. Ovo pitanje su teorijski obradili Meyer i sur. koji su proširili model elastične nestabilnosti  $N_{TB}$  faze uzevši u obzir efekt kiralnog polja uvedenog kiralnim dopiranjem.<sup>123</sup> te Longa i sur. koji su taj problem proučavali koristeći Landau - de Gennesovu teoriju  $N_{TB}$ -a dopunjenu segmentom koji predstavlja intrinzičnu molekulsku kiralnost.<sup>124</sup> Na temelju modela elastične nestabilnosti, uvođenje molekulske kiralnosti u sustav, dovodi do uklanjanja dvostruke degeneracije kiralnih domena te nastajanja domena sa smjerom zakretanja koje diktira kiralni dopant. Povećanjem udjela kiralnog dopanta, kut nagiba u preferentnoj

helikalnoj strukturi se povećava dok se kod suprotne zavojnice on smanjuje te u konačnici prevlada zavojnica s jednim smjerom zakretanja. Model predviđa da će vrijednost hoda zavojnice biti kraća, a sveukupna mezofaza stabilnija. S druge strane model koji uključuje Landau - de Gennesovu teoriju predviđa da vrijednost hoda zavojnice može biti manja ili veća od one opažene u  $N_{TB}$  fazi akiralnih molekula, a sama mezofaza također stabilnija.

Trenutno je poznato svega nekoliko eksperimentalnih primjera koji pokazuju prijelaz iz kiralne nematičke u kiralnu  $N_{TB}$  mezofazu. Od toga većina uključuje smjese twist-bent nematogena s kiralnim dopantima, a svega nekoliko obuhvaća intrinzični kiralne sustave.

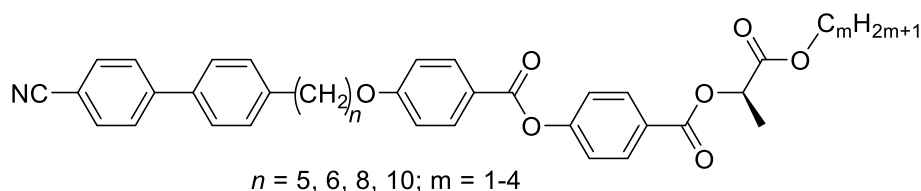
Gorecka i suradnici prvi su okarakterizirali kiralnu  $N_{TB}$  fazu dobivenu proučavanjem niza asimetričnih kiralnih dimera koji sadrže kolesterolnu podjedinicu (slika 25).<sup>125</sup> Duljina i paritet razmaknice u tim dimerima određuje hoće li prevladati  $N_{TB}$  mezofaza (neparni dimeri) ili smektička A mezofaza (parni dimeri). Uz smektičke i  $N_{TB}$  mezofaze dimeri su također pokazivali i kolesterolnu nematičku mezofazu kao i BP mezofaze. U svom istraživanju potvrdili su da su akiralna i kiralna forma  $N_{TB}$  mezofaze termodinamički identične kao što su N i N\* mezofaza. Periodičnost određena AFM analizom odgovarala je vrijednosti od 50 nm što odgovara duljini 10-15 molekula i dosta je veća u odnosu na periodičnost izmjerenu kod uobičajenog twist-bend nematogena CB7CB. Nadalje, određivanje hoda zavojnice raspršenjem rendgenskih zraka određena je vrijednost od otprilike 11 nm što odgovara svega nekoliko duljina molekule i uobičajeno je za  $N_{TB}$  fazu.<sup>17</sup> Oprečni rezultati dobiveni AFM metodom i metodom raspršenja rendgenskih zraka potaknuli su pitanje postojanja određene hijerarhijske organizacije u  $N_{TB}$  mezofazi koja nastaje uslijed intrinzične kiralnosti i bez utjecaja površine koja ju destabilizira, kao u slučaju tankih ćelija korištenih za rendgensku analizu.



**Slika 25.** Prikaz molekulske strukture dimera s kolesterolnom podjedinicom.<sup>125</sup>

Walker i suradnici opisali su asimetrične dimere, svijene geometrije koji u terminalnom lancu imaju laktatnu podjedinicu (slika 26).<sup>126</sup> Usporedbom kiralnog i odgovarajućeg racemičnog

dimera i njihovih mezofaza zaključeno je kako je  $N_{TB-N}$  prijelazna temperatura viša kod kiralnih analoga u odnosu na racemične što je u skladu s teorijskim modelom Meyer i sur.<sup>123</sup> Nadalje, AFM analizom nisu utvrdili postojanje hijerarhijske strukture te izmjerena duljina hoda zavojnice kiralne  $N_{TB}$  mezofaze odgovara vrijednostima dobivenim analizom racemične  $N_{TB}$  mezofaze.



**Slika 26.** Prikaz molekulske strukture dimera s laktatnom podjedinicom.<sup>126</sup>

Rezultati Walker i sur. su kontradiktorni u odnosu na rezultate dobivene eksperimentima kiralnog dopiranja.<sup>127</sup> U tim eksperimentima, dodatkom kiralnog štapičastog dopanta, vrijednost duljine hoda zavojnice se povećava, a sama  $N^*_{TB}$  mezofaza se destabilizira. Stoga su Walker i sur. zaključili kako je za povećanje stabilnosti kiralne  $N_{TB}$  mezofaze u odnosu na racemičnu zaslužna upravo prisutnost intrinzične kiralnosti.

Daljnja istraživanja na temu utjecaja intrinzične kiralnosti na ovu mezofazu su u tijeku te je s molekularne perspektive još uvijek nejasno što točno utječe na različite vrijednosti hoda zavojnice promatranih materijala. Potencijal za uključivanje skupina koji reagiraju na vanjske podražaje kao i fizikalna svojstva ove faze, sugeriraju da će se interes za ovo područje nastaviti još neko vrijeme.

## 2.2. Karakterizacija mezogenih svojstava

Karakterizacija mezogenih svojstava podrazumijeva identifikaciju mezofaza kao i određivanje temperatura i entalpija faznih prijelaza. Ona zahtijeva kombinaciju nekoliko tehnika, a u tu svrhu najčešće se koriste: polarizacijska optička mikroskopija (POM), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), eksperimenti mješljivosti i difrakcija rendgenskog zračenja (XRD).

**Polarizacijska optička mikroskopija** (engl. *polarising optical microscopy*, POM) pripada skupini termooptičkih tehnika. Istraživanja uzoraka se provode upotrebom polarizacijskog optičkog mikroskopa opremljenog grijaćom klupom za kontrolirano

zagrijavanje i hlađenje. To je najčešće primjenjivana metoda budući da omogućava potvrđivanje mezogenog stanja, mjerenje temperatura faznih prijelaza s visokom točnošću te dobivanje prvih naznaka o vrsti mezofaze. S obzirom na to da mezogeni spojevi posjeduju svojstvo dvoloma polarizirane svjetlosti, informacije o mezofazi dobivaju se na temelju karakteristične optičke teksture koja nastaje kao fenomen dvoloma polarizirane svjetlosti pri prolasku kroz uzorak.<sup>23</sup> Dvolom se prepoznaje pojavom obojenih interferirajućih fenomena. Bitno je napomenuti da asignacija mezofaza na temelju tekstura nije uvijek jednoznačna jer različite mezofaze mogu pokazivati identične optičke teksture. No, teksture mogu biti vrijedno sredstvo za identifikaciju mezofaza jer se na temelju njih neke mezofaze mogu isključiti. Ipak, POM predstavlja prvi korak u karakterizaciji mezofaza, te služi za preliminarnu asignaciju faza i koristi se u kombinaciji s drugim tehnikama.

**Diferencijalna pretražna kalorimetrija** (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) je termička tehnika koja se u istraživanju tekućih kristala koristi za određivanje temperatura i entalpija faznih prijelaza.<sup>23,34</sup> Prednosti ove tehnike su visoka osjetljivost u detektiranju malih promjena entalpija, mala količina uzorka potrebna za analizu te brzo i jednostavno rukovanje. Princip tehnike je simultano zagrijavanje ili hlađenje uzorka i referentnog spoja, koji ne pokazuje fazni prijelaz u temperaturnom području od interesa. Zagrijavanje i hlađenje se odvija u dva dobro izolirana odjeljka pri konstantnoj brzini te se uspoređuju temperature uzoraka. Prilikom pojave faznog prijelaza u uzorku, njegova temperatura odstupa od temperature faznog prijelaza uslijed oslobađanja ili povećanja entalpije prijelaza. Ta se temperaturna razlika nadoknađuje zagrijavanjem hladnijeg uzorka, a za to potrebna električna energija je mjera promjene entalpije s temperaturom,  $dH/dT$ . Primarni rezultat DSC pretraživanja je prikaz  $dH/dT$  u odnosu na temperaturu uzorka  $T$ , pri čemu se za prijelaze prvog reda vide karakteristični signali (engl. *peak*), a površina ispod signala daje entalpiju prijelaza.

**Eksperimenti mješljivosti** se primjenjuju onda kada se želi potvrditi tip nepoznate mezofaze spoja s pomoću mezogenog spoja poznatih mezofaza. Temelji se na Arnold-Sackmannovom pravilu prema kojem tekuće-kristalne faze povezane kontinuiranim područjem mješljivosti u binarnom faznom dijagramu mogu biti označene zajedničkim strukturnim simbolom.<sup>128</sup> Princip metode je priprava binarnih smjesa (uzorka i standarda) u širokom rasponu masenih udjela. Ukoliko se postigne potpuno miješanje faza u svim omjerima između uzorka i standarda, utoliko se može donijeti zaključak o tipu nepoznate mezofaze. S druge

strane, ako dva mezogena nisu mješljiva, ne možemo zaključiti ništa o tipu faze budući da se dva spoja prirodno mogu biti nemješljiva i u slučaju kada posjeduju faze identičnog tipa.

Istraživanje individualnih smjesa zahtijeva dosta vremena te se za željenu kvalitativnu informaciju mješljivo/nemješljivo često koriste kontaktne preparacije. **Kontaktna preparacija**<sup>129</sup> podrazumijeva dovođenje dva spoja u kontakt pod polarizacijskim optičkim mikroskopom, zagrijavanjem iznad temperature taljenja, nakon čega slijedi interdifuzija. U generiranoj kontaktnoj zoni, svi mogući koncentracijski omjeri su prostorno raspoređeni i pri konstantnoj temperaturi dobiva se izotermalni poprečni presjek binarnog faznog dijagrama. Prilikom grijanja i hlađenja vide se svi termalni prijelazi faznog dijagrama i moguće je odrediti pripadajuće temperature prijelaza. Ovom metodom nemoguće je dovesti u vezu temperature prijelaza sa sastavom smjese, ali se može riješiti pitanje mješljivosti spojeva tj. faza.

**Difrakcija rendgenskih zraka** (engl. *X-ray diffraction*, XRD) je analitička metoda koja se koristi za strukturnu karakterizaciju mezofaza te predstavlja krajnju potvrdu strukture tekuće-kristalnih faza.<sup>34,130</sup> Temelj difrakcije rendgenskih zraka je Braggov zakon koji kaže da rendgenske zrake reflektirane od susjednih ravnina atoma u kristalu, konstruktivno interferiraju kada je udaljenost između njihovih putanja višekratnik valne duljine  $\lambda$  i dan je izrazom:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

gdje  $n$  predstavlja red refleksije,  $\lambda$  valnu duljinu upadnih zraka,  $d$  je međuravninska udaljenost, a  $\theta$  predstavlja upadni kut rendgenskih zraka. Uslijed prolaska kroz kristal, rendgenske zrake se raspršuju na elektronskim oblacima atoma. Pod utjecajem oscilirajućeg elektromagnetskog polja, elektroni se počinju gibati ubrzano te emitiraju zračenje. Emitirano zračenje naziva se raspršeno zračenje na elektronu. Raspršena zraka ima jednaku valnu duljinu kao i upadna zraka, ali postoji razlika u fazi između te dvije zrake. Do refleksije rendgenskih zraka dolazi samo kada su ravnine orijentirane pod odgovarajućim kutem da bi se zadovoljio Braggov uvjet. Jedan od ciljeva ovog eksperimenta je odrediti Braggov(e) kut(eve) koji se mogu dovesti u vezu s udaljenostima između mrežnih ravnina ili konstantom rešetke. Eksperiment difrakcije rendgenskih zraka daje informacije o udaljenosti između mrežnih ravnina, ali i informacije o relativnoj orijentaciji i prostornoj orijentacijskoj distribuciji različitih setova ravnina.

U pravilu sve metode difrakcije rendgenskih zraka mogu se prenijeti na mezofaze, ali eksperimentalne postavke moraju omogućavati kontrolu temperature uzorka s točnošću od barem  $\pm 0,5$  °C. Metode na monokristalu primjenjive su u istraživanjima orijentiranih tekuće-

kristalnih monodomena. Mezogeni spojevi mogu se orijentirati s pomoću električnog ili magnetskog spoja, no i mehaničkim silama pritiska, a mjerenja neuniformno orijentiranih uzoraka su usporediva s difrakcijskim eksperimentima praškastih uzoraka.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali i metode

Sve reakcije su provedene u atmosferi argona osim ako nije drugačije navedeno. Benzen i dietil-eter (Et<sub>2</sub>O) su osušeni prema standardnim postupcima. Korišteni su reagensi i otapala komercijalne kvalitete bez dodatnog pročišćavanja. (1*S*,2*S*)-(+)-*N*-*p*-tosil-1,2-difeniletildiamin i [RuCl<sub>2</sub>(mesitilen)]<sub>2</sub> dobiveni su iz komercijalnih izvora.

Tankoslojna kromatografija (TLC) napravljena je na komercijalno dostupnim aluminijskim pločicama silikagela (60 F254, Merck). Spojevi su detektirani pomoću UV lampe (254 nm) ili bojanjem fosfomolibdatnim reagensom. Sintetizirani spojevi su pročišćeni kromatografijom na stupcu silikagela (silica-gel 60, promjer čestica 0,063-0,200 nm, Merck) uz eluiranje odgovarajućim otapalom.

<sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektri su snimljeni na Bruker AV 300 i 600 spektrometrima pri 75 ili 151 MHz (<sup>13</sup>C) tj. 300 ili 600 MHz (<sup>1</sup>H) u deuteriranom kloroformu (CDCl<sub>3</sub>) ili deuteriranom dimetilsulfoksidu (*d*<sub>6</sub>-DMSO). Kemijski pomaci ( $\delta$ ) izraženi su u ppm, u odnosu na tetrametilsilan (TMS) kao unutrašnjem standardu. Konstante su izražene u Hz. Signali su označeni kao: s – singlet; d – dublet; t – triplet; q – kvartet; p – pentet; m – multiplet; dd – dublet dubleta; dt – dublet tripleta; td – triplet dubleta.

Kemijska čistoća i tijek reakcije praćeni su tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) na Agilent 1260 Infinity instrumentu s DAD detektorom, koristeći kolonu InfinityLab Poroshell 120 EC-C18 (4.6 × 100 mm, 2.7  $\mu$ m) i protok 0.5 mL/min. Optička čistoća sintetiziranih spojeva određena je HPLC analizom na Agilent 1260 Infinity instrumentu, koristeći kolone Daicel Chiralcel OD-3 (4.6 × 250 mm, 3  $\mu$ m) i Chiralpak IA (4.6 × 250 mm, 5  $\mu$ m) uz protok 1 mL/min i PDA detektor. Optička zakretanje izmjereno je korištenjem automatskog polarimetra Optical Activity AA-10.

Spektrometrija masa visoke razlučivosti (HRMS) napravljena je na instrumentu 6546 LC/Q-TOF povezanom s 1290 Infinity II HPLC (+ESI). Optičke tekstore određene su s pomoću polarizacijskog optičkog mikroskopa Olympus BX51 opremljenog Linkam TH600 grijaćim stolićem, PR600 kontrolerom temperature i Olympus kamerom EP50. Hod zavojnice određen je korištenjem kosih ćelija, EHC ćelije KCRS-5,  $\tan\theta = 0,0192$ . Temperature faznih prijelaza i

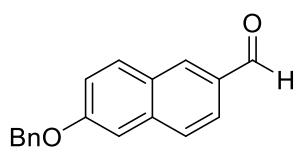
odgovarajuće entalpije određene su iz termograma snimljenih na Perkin-Elmer Diamond diferencijalno pretražnom kalorimetru (DSC), s brzinom snimanja od  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , u atmosferi dušika. Uzorci (2 – 3 mg) izvagani su u aluminijske posudice (PerkinElmer,  $50\text{ }\mu\text{m}$ ,  $0,1 \times 2,1$ ) te su poklopljeni s aluminijskim poklopcima (PerkinElmer, 0,15 ). Dobivene entalpije  $H$  (J/g) preračunate su u  $H$  (kJ/mol). Temperaturni interval snimanja spojeva određen je na temelju temperatura izotropizacije i kristalizacije zabilježenih POM-om. Rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction*, XRD) napravljena je prema literaturno opisanim postavkama.<sup>131</sup> Snop rendgenskih zraka generiran je pomoću fiksne bakrene rendgenske cijevi Siemens KFF Cu 4K koju je napajao visokonaponski generator Enraf-Nonius FR590 na 40 kV i 30 mA. Zraka je monokromatizirana ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,541\text{ }\text{\AA}$ ) i točkasto fokusirana dvostruko zakrivljenim pirolitičkim grafitnim monokromatorom (Union Carbide) i kolimatorom promjera 0,5 mm. Uzorak u obliku praha punjen je u cilindričnu Lindemann staklenu kapilaru promjera 1,2 mm (WJM-Glas Müller GmbH, Njemačka), koja je zatvorena plamenom. Kapilara je postavljena u peć kućne izrade, temperaturne stabilnosti  $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , koja je postavljena između dva pola elektromagneta (Drusch) koji stvara jednoliko magnetsko polje od 1,7 T. Peć i polovi elektromagneta zatvoreni su u vakuumskoj komori. Raspršene rendgenske zrake skupljaju se na foliji za snimanje, na 60 mm od uzorka, što se očitava skenerom za foliju sa slikom (Molecular Dynamics). Uzorci raspršenja analizirani su korištenjem nekomecijalnog softvera "Image", posebno za izdvajanje profila raspršenog intenziteta u odnosu na azimutalni kut širokokutnog difuznog prstena.

Uzorci za mikroskopiju atomskih sila (engl. *Atomic force microscopy*, AFM) pripremljeni su brzim smrzavanjem spoja u planarnoj ćeliji (Instec LC3-5.0) u  $N_{\text{TB}}$  fazi stavljanjem između metalnih ohlađenih pločica. Ćelija je zatim podijeljena na pola, a strana s uzorkom analizirana je na  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . AFM snimanje provedeno je u modu mekog tapkanja koristeći MultiMode Scanning Probe Microscope s Nanoscope IIIa kontrolerom (Bruker, Billerica, SAD) sa SJV-JVLR-130V ("J" skener) s vertikalnim skenerom od  $125\text{ }\mu\text{m}$  (Bruker Instruments, Inc.). Disk s uzorkom je stavljen na 11243 JVLR skener. Laserska točka bila je postavljena na kraj konzole. Svi su uzorci snimljeni u Tapping Mode<sup>®</sup> pod ambijentalnim uvjetima u zraku pomoću R-TESPA 300 sonde Bruker, Billerica, SAD, Nom. Frekv. 300 kHz, nom. konstanta opruge od 40 N/m. Sila udarca, izračunata kao omjer uključenih i slobodnih amplituda oscilacija konzole ( $A/A_0$ ), održavana je na niskim vrijednostima (0,8-0,9), što je prikladno za proučavanje mekih i deformabilnih uzoraka. Brzina linearnog skeniranja optimizirana je između 1,0 i 1,48 Hz pri kutu skeniranja od  $90\text{ }^{\circ}$ . Snimanje i prikupljanje podataka provedeno



je korištenjem 512×512 piksela. Podaci su prikupljeni kao visina, amplituda i tip faze. Analiza slike provedena je pomoću offline softvera AFM NanoScope™ (Digital Instruments, Santa Barbara, CA, verzija V614r1). Sve slike prikazane su kao neobrađeni podaci osim dvodimenzionalnog izravnavanja prvog reda. Topografije uzoraka određene su analizom poprečnog presjeka u snimljenom području (2×2 μm) pomoću opcije Particle Analysis unutar softvera AFM NanoScope Control, verzija V614r1. Izrađeni su "top view" i "3D topografska slika" topografije nanočestica.

### 3.2. Priprava 6-benziloksi-2-naftaldehida (**1**)



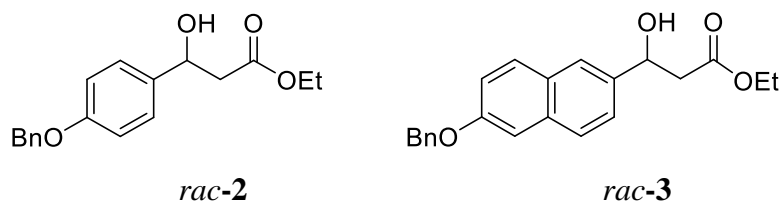
**1**

U otopinu 6-hidroksi-2-naftaldehida (2 g, 11,6 mmol) u acetonitrilu (50 mL) dodani su K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5 g, 36 mmol) i benzil-bromid (1,4 mL, 12 mmol) te je reakcijska smjesa refluksirana preko noći. Po završetku reakcije, smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu, a otapalo je upareno pri sniženom tlaku na rotacijskom uparivaču. Uparenom ostatku dodana je voda (30 mL) i diklormetan (DCM) (20 mL). Slojevi su odvojeni, a vodeni sloj je ekstrahiran s DCM-om (3 × 20 mL). Skupljeni organski ekstrakti isprani su vodenom otopinom NaOH množinske koncentracije 2 mol dm<sup>-3</sup> (2 × 50 mL) i osušeni iznad bezvodnog Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sredstvo za sušenje je odfiltrirano, a otapalo je upareno pod sniženim tlakom. Sirovi produkt je pročišćen kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM kao eluens. Dobiveno je 2,5 g (82 %) čistog spoja **1** u obliku bijele krutine. Dobiveni NMR spektar je u skladu s literaturnim podacima.<sup>132</sup>

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 5,22 (s, 2H), 7,27 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H), 7,32 (dd, *J* = 8,9, 2,5 Hz, 1H), 7,34 – 7,40 (m, 1H), 7,42 – 7,44 (m, 2H), 7,47 – 7,52 (m, 2H), 7,80 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 7,89 – 7,95 (m, 2H), 8,26 (d, *J* = 1,6 Hz, 1H), 10,10 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 70,2; 107,5; 120,3; 123,7; 127,6; 127,8; 128,1; 128,3; 128,7; 131,2; 132,5; 134,2; 136,3; 138,2; 159,4; 192,0.

### 3.3. Priprava etil-3-(n-benziloksiaril)-3-hidroksipropanoata (*rac-2*, *rac-3*)



Žareni cink u prahu (0,8 g, 12,2 mmol) stavljen je u suhu troglu tikvicu s odgovarajućim hladilom i lijevkom za dokapavanje. Otopina etil-bromacetata (0,55 mL, 5 mmol), 4-benziloksibenzaldehida ili 6-benziloksi-2-naftaldehida (**1**) (6 mmol) te trimetilsilil-klorid (TMSCl) (30  $\mu$ L) u benzenu (8 mL) i dietil-eteru (1 mL) dodana je u lijevak za dokapavanje. 1 mL te otopine dokapan je na cink te je smjesa refluksirana do početka nastajanja produkta reakcije što je praćeno HPLC-om. Ostatak otopine je dokapan u reakcijsku smjesu te je smjesa refluksirana idućih 30 minuta. U ohlađenu reakcijsku smjesu dodan je metil-*tert*-butil-eter (MTBE) (20 mL) i 10 %-tna vodena otopina H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (10 mL). Slojevi su odijeljeni, a vodeni sloj je ekstrahiran MTBE-om (2  $\times$  30 mL). Skupljeni organski ekstrakti su isprani zasićenom vodenom otopinom NaCl (30 mL), osušeni iznad bezvodnog Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, profiltrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi ester pročišćen je kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM : EtOAc = 9 : 1 kao eluens. Dobiveni NMR spektri su u skladu s literaturnim podacima.<sup>133</sup>

#### 3.3.1. Etil-3-(4-benziloksifenil)-3-hidroksipropanoat (*rac-2*)

Počevši od 1,29 g (6,1 mmol) polaznog 4-benziloksibenzaldehida dobiveno je 1,40 g (93 %) produkta *rac-2* u obliku bijele krutine.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ /ppm:** 1,26 (t,  $J$  = 7,1 Hz, 3H), 2,67 (dd,  $J$  = 16,3; 3,6 Hz, 1H), 2,75 (dd,  $J$  = 16,3; 9,3 Hz, 1H), 3,16 (d,  $J$  = 3,4 Hz, 1H), 4,18 (q,  $J$  = 7,2 Hz, 2H), 5,06 (s, 2H), 5,06 – 5,09 (m, 1H), 6,96 (d,  $J$  = 8,7 Hz, 2H), 7,30 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 2H), 7,31 – 7,34 (m, 1H), 7,35 – 7,40 (m, 2H), 7,40 – 7,45 (m, 2H),

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ /ppm:** 14,2; 43,3; 60,8; 69,9; 70,0; 114,9; 127,0; 127,4; 128,0; 128,6; 135,0; 136,9; 158,4; 172,5,

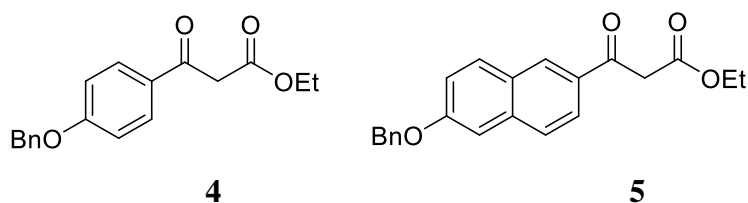
### 3.3.2. Etil-3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-hidroksipropanoat (*rac*-3)

Prema općem postupku 3.3., iz 4,67 g (18 mmol) polaznog spoja **1** dobiveno je 5,25 g (94 %) produkta *rac*-**3** u obliku bijele krutine.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 1,26 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H), 2,77 (dd,  $J = 16,3, 3,8$  Hz, 1H), 2,83 (dd,  $J = 16,3, 9,1$  Hz, 1H), 3,34 (d,  $J = 3,4$  Hz, 1H), 4,18 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H), 5,17 (s, 2H), 5,26 (dt,  $J = 9,0, 3,6$  Hz, 1H), 7,18 – 7,28 (m, 2H), 7,30 – 7,36 (m, 1H), 7,36 – 7,42 (m, 2H), 7,44 (dd,  $J = 8,5, 1,8$  Hz, 1H), 7,46 – 7,53 (m, 2H), 7,71 (d,  $J = 8,5$  Hz, 1H), 7,73 (d,  $J = 8,9$  Hz, 1H), 7,75 – 7,78 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 14,2; 43,3; 60,9; 70,1; 70,4; 107,1; 119,4; 124,3; 124,4; 127,3; 127,6; 128,0; 128,6; 128,8; 129,6; 134,1; 136,8; 137,8; 156,9; 172,5.

### 3.4. Priprava etil-3-(*n*-benziloksiaril)-3-oksopropanoata (**4**, **5**)



U otopinu hidroksiestera *rac*-**2** ili *rac*-**3** (9 mmol) u acetonu (50 mL), ohlađenu na 0 °C, dokapavan je Jonesovov reagens do potpunog zadržavanja crveno smeđe boje otopine. Smjesa je potom miješana još 30 minuta. Otapalo je upareno pod sniženim tlakom, dodana je voda (50 mL) te je smjesa ekstrahirana s DCM-om (3 × 30 mL). Skupljeni organski ekstrakti isprani su zasićenom vodenom otopinom NaCl, osušeni iznad bezvodnog  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , profiltrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi ketoester je pročišćen kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM kao eluens. Dobiveni NMR spektri su u skladu s literaturnim podatcima.<sup>134</sup>

#### 3.4.1. Etil-3-(4-benziloksifenil)-3-oksopropanoat (**4**)

Počevši od 2,65 g (8,82 mmol) polaznog spoja *rac*-**2**, dobiveno je 2,63 g (98 %) konačnog produkta **4** u obliku bijele krutine.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 1,17 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H), 3,82 – 4,45 (m, 4H), 5,22 (s, 2H), 7,14 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H), 7,32 – 7,37 (m, 1H), 7,38 – 7,43 (m, 2H), 7,44 – 7,50 (m, 2H), 7,93 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 14,0; 45,3; 60,5; 69,5; 114,8; 127,8; 128,0; 128,5; 128,9; 130,8; 136,7; 162,6; 167,8; 191,7.

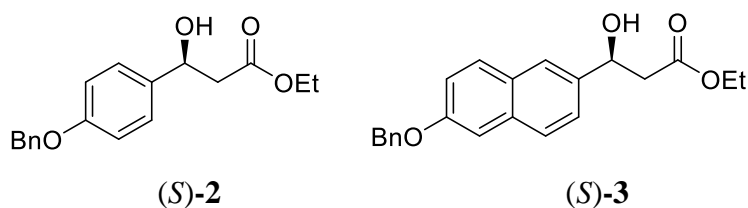
#### 3.4.2. Etil-3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-oksopropanoat (5)

Prema općem postupku 3.4., iz 1,70 g (4,85 mmol) polaznog spoja *rac*-3, dobiveno je 1,34 g (80 %) konačnog produkta **5** u obliku bijele krutine.

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 1,26 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H), 4,08 (s, 2H), 4,23 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H), 5,20 (s, 2H), 7,22 – 7,25 (m,  $J = 2,5$  Hz, 1H), 7,29 (dd,  $J = 8,9, 2,5$  Hz, 1H), 7,32 – 7,39 (m, 1H), 7,39 – 7,45 (m, 2H), 7,45 – 7,52 (m, 2H), 7,76 (d,  $J = 8,6$  Hz, 1H), 7,87 (d,  $J = 8,9$  Hz, 1H), 7,98 (dd,  $J = 8,6, 1,8$  Hz, 1H), 8,37 (s, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 14,1; 46,0; 61,5; 70,2; 107,1; 120,2; 124,6; 127,4; 127,6; 127,9; 128,2; 128,7; 130,5; 131,4; 131,6; 136,3; 137,5; 159,2; 167,7; 192,1.

### 3.5. Priprava (*S*)-etil-3-(*n*-benziloksiaril)-3-hidroksipropanoata ((*S*)-2, (*S*)-3)



Smjesa katalizatora  $[\text{RuCl}_2(\text{mesitilen})]_2$  (5 mol % za (*S*)-2, 2 mol % za (*S*)-3) i kiralnog liganda 1*S*,2*S*-(+)-*N*-Ts-1,2-DPEN (6 mol % za (*S*)-2, 3 mol % za (*S*)-3) zagrijavana je u dimetilformamidu (DMF) (4 mL) pri 80 °C 30 min. Reakcijska smjesa je ohlađena na sobnu temperature te su dokapane otopine  $\text{HCO}_2\text{H} : \text{Et}_3\text{N} = 5 : 2$  molarnih omjera (4 mL) i otopina spoja **4** ili **5** (5 mmol) u DMF-u (7,5 mL). Reakcijska smjesa miješana je pri sobnoj temperaturi 24 h. Po završetku reakcije u smjesu je dodana voda (20 mL) i MTBE (30 mL). Slojevi su odijeljeni, a organski sloj je ispran vodom (10 mL), zasićenom vodenom otopinom NaCl (10 mL), osušen iznad bezvodnog  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , profiltriran i koncentriran pod sniženim tlakom. Sirovi produkt pročišćen je kromatografijom na stupcu silikagela uz  $\text{DCM} : \text{EtOAc} = 9 : 1$  kao eluens.<sup>19</sup> NMR spektar čistog produkta odgovara NMR spektru racemičnog produkata *rac*-2, *rac*-3.

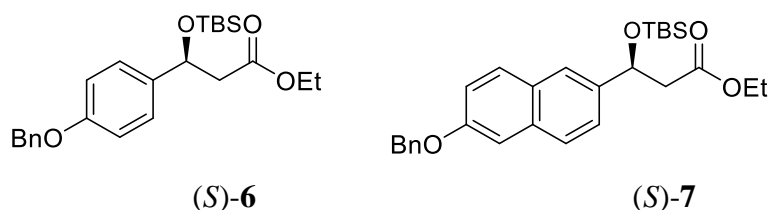
### 3.5.1. (S)-etil-3-(4-benziloksifenil)-3-hidroksipropanoat ((S)-2)

Počevši od 1,5 g (5,03 mmol) polaznog spoja **4**, dobiveno je 1,14 g (77 %) produkta (S)-**2** u obliku bijele krutine enantiomerne čistoće 98,5 % (Chiralpak IA, heksan : etanol = 95:5).  $[\alpha]_D^{25} = -26,3$  (*c* 0,57, DCM).

### 3.5.2. (S)-etil-3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-hidroksipropanoat ((S)-3)

Prema općem postupku 3.5., iz 170 mg (0,5 mmol ) polaznog spoja **5** dobiveno je 150 mg (88 %) konačnog produkta (S)-**3** u obliku bijele krutine enantiomerne čistoće 97,2 % (Chiralcel OD-3, heksan : propanol = 9:1).  $[\alpha]_D^{25} = -26,0$  (*c* 1,0, CHCl<sub>3</sub>).

## 3.6. Priprava etil-(S)-3-(n-benziloksiaril)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoata ((S)-6, 7)



Otopini spoja (S)-**2** ili (S)-**3** (4 mmol) u DMF-u (11 mL) dodan je *tert*-butildimetilsililklorid (TBDMSCl) (4 mmol) i imidazol (5 mmol) te je reakcijska smjesa miješana pri sobnoj temperaturi 24 h. Po završetku reakcije u smjesu je dodana 5 % vodena otopina NH<sub>4</sub>Cl (20 mL) i MTBE (20 mL). Slojevi su odijeljeni, a vodeni sloj je ekstrahiran s MTBE (2 × 20 mL). Skupljeni organski ekstrakti isprani su zasićenom vodenom otopinom NaCl, osušeni iznad bezvodnog Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi produkt pročišćen je kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM kao eluens.<sup>19</sup>

### 3.6.1. Etil-(S)-3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat ((S)-6)

Počevši od 423 mg (1,41 mmol) polaznoj spoja (S)-**2** dobiveno je 556 mg (95 %) produkta (S)-**6** u obliku prozirnog ulja. Prema istoj generalnoj proceduri, racemični produkt *rac*-**6** dobiven je iz 4 g polaznog spoja *rac*-**2** uz iskorištenje 96 %.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,18 (s, 3H), 0,01 (s, 3H), 0,84 (s, 9H), 1,24 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H), 2,51 (dd,  $J = 14,5, 4,3$  Hz, 1H), 2,71 (dd,  $J = 14,5, 9,1$  Hz, 1H), 4,10 – 4,14 (m, 2H), 5,05 (s, 2H), 5,10 (dd,  $J = 9,1, 4,2$  Hz, 1H), 6,92 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H), 7,26 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H), 7,30 – 7,49 (m, 5H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,1; -4,5; 14,3; 18,2; 25,8; 46,7; 60,6; 70,2; 71,9; 114,7; 127,2; 127,7; 128,1; 128,7; 136,8; 137,2; 158,3; 171,4.

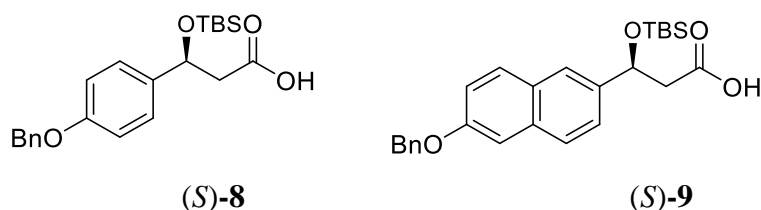
### 3.6.2. Etil-(S)-3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propaonat ((S)-7)

Prema općem postupku 3.6., iz 1,10 g (3,1 mmol) polaznog spoja (S)-3 dobiveno je 1,22 g (84 %) produkta (S)-7 u obliku prozirnog ulja. Prema istoj generalnoj proceduri, racemični produkt *rac*-7 dobiven je iz 1,3 g polaznog spoja *rac*-3 uz iskorištenje 63 %.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,17 (s, 3H), 0,05 (s, 3H), 0,87 (s, 9H), 1,25 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H), 2,61 (dd,  $J = 14,6, 4,1$  Hz, 1H), 2,80 (dd,  $J = 14,6, 9,2$  Hz, 1H), 3,91 – 4,45 (m, 2H), 5,18 (s, 2H), 5,25 – 5,34 (m, 1H), 7,20 – 7,25 (m, 2H), 7,33 – 7,36 (m, 1H), 7,39 – 7,43 (m, 2H), 7,47 (dd,  $J = 8,6, 1,7$  Hz, 1H), 7,48 – 7,50 (m, 2H), 7,70 (d,  $J = 5,9$  Hz, 1H), 7,71 (s, 1H), 7,74 (d,  $J = 8,8$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,1; -4,5; 14,3; 18,2; 25,8; 46,6; 60,6; 70,2; 72,5; 107,3; 119,4; 124,6; 124,8; 127,2; 127,7; 128,2; 128,8; 128,9; 129,6; 134,2; 137,0; 139,6; 156,9; 171,3.

## 3.7. Priprava (S)-3-(n-benziloksiaril)-3-(tert-butildimetilsililoksi) propanske kiseline ((S)-8, 9)



Ester **6** ili **7** (2,6 mmol) otopljen je u smjesi otapala MeOH,  $\text{H}_2\text{O}$  i THF (5 : 1 : 2, 40 mL). Dodan je NaOH (26 mmol) te je reakcijska smjesa miješana pri sobnoj temperaturi 2-4 h. Tijek reakcije praćen je HPLC-om. Po završetku reakcije, smjesa je uparena do suha te je u ostatak dodan MTBE (30 mL) i 10 %-tna vodena otopina  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (30 mL). Slojevi su odijeljeni, a vodeni sloj je ekstrahiran MTBE-om (2 × 20 mL). Skupljeni organski ekstrakti isprani su zasićenom

vodenom otopinom NaCl, osušeni iznad bezvodnog Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrirani i upareni do suha.<sup>19</sup> Dobiveni produkt je korišten u idućem koraku sinteze bez prethodnog pročišćavanja.

3.7.1. (S)-3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanska kiselina ((S)-8)

Počevši od 1,34 g (3,23 mmol) polaznog estera **6** dobiveno je 1,20 g (96 %) konačnog produkta (S)-**8** u obliku bijele krutine. Prema istoj generalnoj proceduri racemični produkt *rac*-**8** je dobiven iz 1 g polaznog spoja *rac*-**6** uz kvantitativno iskorištenje.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ/ppm: -0,17 (s, 3H), -0,01 (s, 3H), 0,80 (s, 9H), 2,44 – 2,55 (m, 2H), 5,04 (dd, *J* = 9,1, 4,3 Hz, 1H), 5,07 (s, 2H), 6,93 – 7,00 (m, 2H), 7,24 – 7,29 (m, 2H), 7,30 – 7,35 (m, 1H), 7,36 – 7,42 (m, 2H), 7,43 – 7,45 (m, 2H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ/ppm: -5,1; -4,8; 17,8; 25,6; 46,0; 69,2; 71,4; 114,4; 126,9; 127,7; 127,8; 128,4; 136,3; 137,1; 157,6; 171,8.

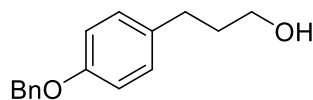
3.7.2. (S)-3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanska kiselina ((S)-9)

Prema općem postupku 3.7., iz 1,21 g (2,6 mmol) polaznog estera **7** dobiveno je 1,05 g (93 %) čistog produkta (S)-**9** u obliku bijele krutine. Prema istoj generalnoj proceduri racemični produkt *rac*-**9** je dobiven iz 1,7 g polaznog spoja *rac*-**7** uz iskorištenje 62 %.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ/ppm: -0,18 (s, 3H), 0,01 (s, 3H), 0,79 (s, 9H), 2,51 – 2,68 (m, 2H), 5,17 – 5,26 (m, 3H), 7,23 (dd, *J* = 8,9, 2,5 Hz, 1H), 7,29 – 7,54 (m, 7H), 7,67 – 7,88 (m, 3H), 12,23 (s, 1H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ/ppm: -5,1; -4,8; 17,9; 25,6; 45,9; 69,3; 72,1; 107,2; 118,9; 124,2; 124,6; 126,9; 127,8; 127,9; 128,2; 128,4; 129,4; 133,7; 136,9; 139,2; 156,3; 171,8.

### 3.8. Priprava alkohola 11

**11**

#### 3.8.1. Metil-3-(4-benziloksifenil)propanoat (**10**)

U otopinu metil-3-(4-hidroksifenil)propanoata (3,6 g, 20 mmol) u acetonu (35 mL) dodani su  $K_2CO_3$  (8,3 g, 60 mmol) i benzil-bromid (2,4 mL, 20 mmol), te je smjesa refluksirana 24 h. Smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu te je u smjesu dodana voda i DCM. Vodeni sloj je ekstrahiran s DCM-om ( $5 \times 20$  mL). Skupljeni organski ekstrakti isprani su vodenom otopinom NaOH množinske koncentracije  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $2 \times 125$  mL), osušeni iznad bezvodnog  $Na_2SO_4$ , filtrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi produkt je prekrizaliziran iz EtOH te je dobiven čisti spoj **10** (5,13 g, 95 %). Dobiveni NMR spektri su u skladu s literaturnim podacima.<sup>135</sup>

**$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm:** 2,55 – 2,66 (m, 2H), 2,90 (t,  $J = 7,8$  Hz, 2H), 3,67 (s, 3H), 5,04 (s, 2H), 6,85 – 6,96 (m, 2H), 7,07 – 7,17 (m, 2H), 7,27 – 7,33 (m, 1H), 7,33 – 7,42 (m, 3H), 7,42 – 7,48 (m, 1H).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm:** 30,1; 36,0; 51,6; 70,1; 114,9; 127,5; 127,9; 128,6; 129,3; 132,9; 137,1; 157,3; 173,4.

#### 3.8.2. 3-(4-benziloksifenil)propan-1-ol (**11**)

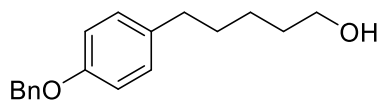
U suspenziju  $LiAlH_4$  (0,56 g, 14 mmol) u bezvodnom dietil-eteru (11 mL), dodana je otopina estera **10** (1,5 g, 5,5 mmol) u bezvodnom dietil-eteru (11 mL). Reakcijska smjesa je miješana pri sobnoj temperaturi. Tijek reakcije praćen je TLC-om (DCM : MeOH = 100 : 1). Po završetku reakcije u smjesu je postupno dokapana voda (0,6 mL), 15 % vodena otopina NaOH (0,6 mL) i voda (1,8 mL). Organski sloj je dekantiran, osušen iznad bezvodnog  $Na_2SO_4$ , filtriran i koncentriran pod sniženim tlakom. Sirovi produkt (1,1 g, 82 %) je korišten izravno u sljedećem koraku bez daljnje pročišćavanja.

**$^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm:** 1,28 – 1,33 (m, 1H), 1,83 – 1,91 (m, 2H), 2,66 (dd,  $J = 8,6, 6,8$  Hz, 2H), 3,67 (q,  $J = 6,2$  Hz, 2H), 5,05 (s, 2H), 6,89 – 6,94 (m, 2H), 7,09 – 7,15 (m, 2H), 7,30 – 7,35 (m, 1H), 7,30 – 7,40 (m, 2H), 7,41 – 7,46 (m, 2H).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 31,2; 34,4; 62,3; 70,1; 114,8; 127,5; 127,9; 128,6; 129,3; 134,2; 137,2; 157,1,

### 3.9. Priprava alkohola 14



14

#### 3.9.1. Metil-5-(4-hidroksifenil)pentanoat (12)

U otopinu 5-(4-hidroksifenil)pentanske kiseline (3,0 g, 15,5 mmol) u metanolu (6,0 mL), dodana je konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,3 mL) te je smjesa refluksirana preko noći. Po završetku reakcije, smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu i uparena do suha. Uparenom ostatku dodana je voda i DCM. Slojevi su odijeljeni, a vodeni sloj je ekstrahiran s DCM-om ( $3 \times 20$  mL). Skupljeni organski ekstrakti su osušeni iznad bezvodnog  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi produkt je pročišćen kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 200 : 1 kao eluens te je dobiven spoj **12** (2,64 g, 82 %) u obliku žutog ulja.

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 1,57 – 1,68 (m, 4H), 2,33 (t,  $J = 7,3$  Hz, 2H), 2,54 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 3,67 (s, 3H), 5,49 (s, 1H), 6,74 – 6,76 (m 2H), 7,0 – 7,03 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 24,5; 31,1; 34,0; 34,6; 51,7; 115,2; 129,4; 134,1; 153,8; 174,6.

#### 3.9.2. Metil-5-(4-benziloksifenil)pentanoat (13)

U otopinu estera **12** (2,64 g, 12,7 mmol) u acetonu (25 mL), dodani su  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (5,3 g, 38,2 mmol) i benzil-bromid (1,5 mL, 12,7 mmol), te je otopina refluksirana preko noći. Po završetku reakcije, smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu te je dodana voda i DCM. Slojevi su odvojeni, a vodeni sloj je ekstrahiran s DCM-om ( $3 \times 20$  mL). Skupljeni organski ekstrakti isprani su vodenom otopinom NaOH množinske koncentracije  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $2 \times 50$  mL), osušeni iznad bezvodnog  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi produkt (3,70 g, 98 %) je korišten izravno u sljedećem koraku bez daljnjeg pročišćavanja. NMR spektri odgovaraju literaturno poznatim podatcima.<sup>136</sup>

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$ /ppm:** 1,49 – 1,56 (m, 4H), 2,31 (t,  $J = 7,0$  Hz, 2H), 2,48 – 2,51 (m, 2H), 3,57 (s, 3H), 5,06 (s, 2H), 6,90 – 6,92 (m, 2H), 7,08 – 7,10 (m, 2H), 7,30 – 7,33 (m, 1H), 7,42 – 7,44 (m, 2H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$ /ppm:** 23,9; 30,4; 33,1; 33,8; 51,1; 69,1; 114,6; 127,6; 127,7; 128,4; 129,2; 134,0; 137,3; 156,4; 173,3.

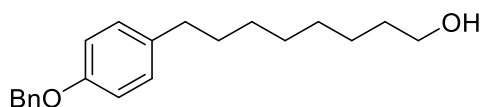
### 3.9.3. 5-(4-benziloksifenil)pentan-1-ol (**14**)

U suspenziju  $\text{LiAlH}_4$  (0,64 g, 16,8 mmol) u bezvodnom dietil-eteru (14 mL), dodana je otopina estera **13** (2,0 g, 6,70 mmol) u bezvodnom dietil-eteru (26 mL), te je reakcijska smjesa miješana pri sobnoj temperaturi. Tijek reakcije praćen je TLC-om (DCM : EtOAc = 9 : 1). Po završetku reakcije u smjesu je postupno dokapana voda (0,6 mL), 15 % vodena otopina NaOH (0,6 mL) i voda (1,8 mL). Organski sloj je dekantiran, osušen iznad bezvodnog  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtriran i koncentriran pod sniženim tlakom. Sirovi produkt (1,65 g, 91 %) je korišten izravno u sljedećem koraku bez daljnjeg pročišćavanja.

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm:** 1,36 – 1,41 (m, 2H), 1,56 – 1,64 (m, 4H), 2,56 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2H), 3,63 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H), 5,03 (s, 2H), 6,88 – 6,91 (m, 2H), 6,07 – 6,10 (m, 2H), 7,30 – 7,33 (m, 1H), 7,36 – 7,39 (m, 2H), 7,42 – 7,44 (m, 2H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm:** 25,4; 31,5; 32,7; 35,0; 63,0; 70,1; 114,7; 127,5; 127,9; 128,6; 129,3; 135,0; 137,3; 157,0.

## 3.10. Priprava alkohola **18**



**18**

### 3.10.1. Etil-8-(4-metoksifenil)-8-oksooktanoat (**15**)

Otopini anisola (1 g, 9,25 mmol) u diklorešanu (DCE) (6 mL) ohlađenoj na 0 °C dodan je  $\text{AlCl}_3$  (3 g, 22,5 mmol). U smjesu je potom postupno dokapana smjesa etil-8-klor-8-oksooktanoata (1,86 g, 8,41 mmol) u DCE-u (2 mL) te je reakcijska smjesa miješana je na 0 °C tijekom 3 sata, nakon čega je miješana još 1 sat pri sobnoj temperaturi. Tijek reakcije praćen je TLC-om (DCM : EtOAc = 9 : 1). Nakon završetka reakcije smjesa je prelivena preko leda, te je dodana 6 M vodena otopina HCl (6 mL). Otopina je ekstrahirana s dietil-eterom ( $2 \times 20$  mL), skupljeni

organski ekstrakti su isprani vodom (10 mL), osušen iznad bezvodnog Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrirani i koncentriran pod sniženim tlakom. Sirovi produkt pročišćen je kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM : EtOAc = 9 : 1 kao eluens te je dobiven čisti produkt **15** (2,40 g, 98 %) u obliku bijele krutine.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 1,22 – 1,28 (m, 3H), 1,33 – 1,46 (m, 4H), 1,60 – 1,68 (m, 2H), 1,69 – 1,77 (m, 2H), 2,26 – 2,34 (m, 2H), 2,88 – 2,97 (m, 2H), 3,87 (s, 3H), 4,12 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 6,90 – 6,96 (m, 2H), 7,91 – 8,01 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 14,3; 24,4; 24,8; 29,0; 34,3; 38,2; 55,5; 60,2; 113,7; 130,2; 163,3; 173,8; 199,0.

### 3.10.2. Etil-8-(4-hidroksifenil)oktanoat (**16**)

U otopinu spoja **15** (2,42 g, 8,28 mmol) u trifluoroctenoj kiselini (TFA) (35 mL), dokapana je trietilsilan (Et<sub>3</sub>SiH) (5,3 mL, 33 mmol) te je otopina miješana pri sobnoj temperaturi tijekom 24 sata. Reakcijska smjesa je koncentrirana pod sniženim tlakom. Ostatak je otopljen u DCM-u (40 mL) i ohlađen na 0 °C. U smjesu je postupno dokapan BBr<sub>3</sub> (1 M u DCM-u, 4,2 mmol) te je reakcijska smjesa miješana 30 minuta na 0 °C, nakon čega je miješana još 1 sat pri sobnoj temperaturi. Smjesa je razrijeđena s vodom (11 mL), slojevi su odvojeni, a vodeni sloj je ekstrahiran s DCM-om (3 × 20 mL). Skupljeni organski ekstrakti su osušeni iznad bezvodnog Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi produkt pročišćen je kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM : EtOAc = 9 : 1 kao eluens te je dobiven čisti produkt **16** (1,13 g, 52 %) u obliku žutog ulja.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 1,25 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 1,28 – 1,34 (m, 6H), 1,52 – 1,62 (m, 4H), 2,28 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,49 – 2,55 (m, 2H), 4,12 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 4,85 (s, 1H), 6,72 – 6,77 (m, 2H), 7,00 – 7,05 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 14,2; 25,0; 29,0; 29,1; 31,6; 34,4; 35,0; 60,2; 115,1; 129,4; 135,0; 153,5; 174,1.

### 3.10.3. Etil-8-(4-benziloksifenil)oktanoat (**17**)

U otopinu estera **16** (1,13 g, 4,27 mmol) u acetonu (25 mL), dodani su K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,8 g, 13 mmol) i benzil-bromid (0,51 mL, 4,23 mmol), te je reakcijska smjesa refluksirana preko noći. Po završetku reakcije, smjesa je ohlađena na sobnu temperature i razrijeđena vodom i DCM-om. Slojevi su odvojeni, a vodeni sloj je ekstrahiran s DCM-om (3 × 20 mL). Skupljeni organski

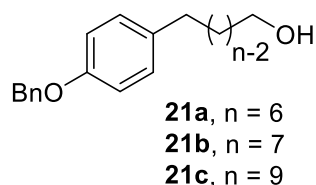
ekstrakti isprani su vodenom otopinom NaOH množinske koncentracije  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $2 \times 50 \text{ mL}$ ), osušeni iznad bezvodnog  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi produkt (1,50 g, 98 %) je korišten izravno u sljedećem koraku bez daljnjeg pročišćavanja.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 1,20 – 1,38 (m, 10H), 1,61 (dd,  $J = 12,8, 6,7 \text{ Hz}$ , 5H), 2,29 (t,  $J = 7,5 \text{ Hz}$ , 2H), 2,54 (t,  $J = 7,7 \text{ Hz}$ , 2H), 4,13 (q,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , 2H), 5,05 (s, 2H), 6,84 – 6,95 (m, 2H), 7,03 – 7,18 (m, 2H), 7,30-7,46 (m, 5H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 14,3; 25,0; 29,1; 31,6; 34,4; 35,0; 60,2; 70,1; 114,7; 127,5; 127,9; 128,6; 129,3; 135,2; 137,3; 156,9; 173,9.

#### 3.10.4. 8-(4-benziloksifenil)oktan-1-ol (**18**)

U suspenziju  $\text{LiAlH}_4$  (405 mg, 10,7 mmol) u bezvodnom dietil-eteru (30 mL), dodana je otopina estera **17** (1,5 g, 4,3 mmol) u bezvodnom dietil-eteru (50 mL), te je reakcijska smjesa miješana pri sobnoj temperaturi. Tijek reakcije praćen je TLC-om (DCM : EtOAc = 9 : 1). Po završetku reakcije u smjesu je postupno dokapana voda (0,6 mL), 15 % vodena otopina NaOH (0,6 mL) i voda (1,8 mL). Organski sloj je dekantiran, osušen iznad bezvodnog  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtriran i koncentriran pod sniženim tlakom. Sirovi produkt (960 mg, 72 %) je korišten izravno u sljedećem koraku bez daljnjeg pročišćavanja.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 1,32 (s, 8H), 1,50 – 1,61 (m, 4H), 2,51 – 2,56 (m, 2H), 3,63 (t,  $J = 6,6 \text{ Hz}$ , 2H), 5,04 (s, 2H), 6,86 – 6,92 (m, 2H), 7,06 – 7,11 (m, 2H), 7,29 – 7,34 (m, 1H), 7,35 – 7,40 (m, 2H), 7,41 – 7,45 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 25,7; 29,2; 29,4; 29,5; 31,7; 32,8; 35,0; 63,1; 70,1; 114,6; 127,5; 127,9; 128,6; 129,3; 135,3; 137,3; 156,9.

### 3.11. Priprava alkohola **21a**, **21b** i **21c**



#### 3.11.1. *m*-(4-hidroksifenil)alk-*n*-in-1-ol, $m = 6, 7, 9$ ; $n = m-1$ (**19a-c**)

U smjesu 4-jodfenola (1 mmol) i odgovarajućeg alkinola (1 mmol) u trietilaminu (5 mL), dodani su  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (2 mol %) i  $\text{CuI}$  (4 mol %). Reakcijska smjesa je miješana 1,5 h na 60

°C. U reakcijsku smjesu je dodana 10 %-tna vodena otopina  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 mL) i EtOAc (10 mL). Slojevi su odvojeni, a vodeni sloj ekstrahiran je s EtOAc ( $2 \times 10$  mL). Skupljeni organski ekstrakti isprani su zasićenom vodenom otopinom NaCl, osušeni iznad bezvodnog  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi produkt je pročišćen kromatografijom na stupcu silikagela.<sup>137</sup>

*6-(4-hidroksifenil)heks-5-in-1-ol (19a)*. Počevši od 1,5 g (6,80 mmol) 4-jodfenola i 0,67 g (6,80 mmol) heks-5-in-1-ola, nakon pročišćavanja na stupcu silikagela uz DCM : MeOH = 50 : 1 dobiven je produkt **19a** (0,99 g, 76 %) u obliku crvenog ulja.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm:** 1,65 – 1,70 (m, 2H), 1,73 – 1,79 (m, 2H), 2,43 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 3,73 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 6,11 (s, 1H), 6,72 – 6,74 (m, 2H), 7,24 – 7,26 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm:** 19,2, 25,1, 31,9, 62,6, 80,7, 88,1, 115,3, 116,0, 133,1, 155,3.

*7-(4-hidroksifenil)hept-6-in-1-ol (19b)*. Prema općem postupku 3.11.1., iz 4-jodfenola (980 mg, 4,46 mmol) i hept-6-in-1-ola (500 mg, 4,46 mmol), nakon pročišćavanja na stupcu silikagela uz DCM : EtOAc = 9 : 1 dobiven je produkt **19b** (460 mg, 51 %) u obliku crvenog ulja.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm:** 1,49 – 1,57 (m, 2H), 1,57 – 1,67 (m, 4H), 2,40 (t,  $J = 7,0$  Hz, 2H), 3,69 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H), 6,70 – 6,76 (m, 2H), 7,24 – 7,29 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm:** 19,3; 25,0; 28,6; 32,2; 63,0; 80,5; 88,3; 115,3; 116,1; 133,1; 155,3.

*9-(4-hidroksifenil)non-8-in-1-ol (19c)*. Prema općem postupku 3.11.1., iz 4-jodfenola (0,6 g, 2,73 mmol) i non-8-in-1-ola (0,4 mL, 2,50 mmol), nakon pročišćavanja na stupcu silikagela uz DCM : EtOAc = 9 : 1 dobiven je produkt **19c** (494 mg, 85 %) u obliku bijele krutine.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$ /ppm:** 1,19 – 1,56 (m, 10H), 2,35 (t,  $J = 6,88$  Hz, 2H), 3,37 – 3,39 (m, 2H), 4,31 – 4,34 (m, 1H), 6,86 (d,  $J = 8,32$  Hz, 2H), 7,18 (d,  $J = 8,24$  Hz, 2H), 9,69 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$ /ppm:** 18,6; 25,4; 28,3; 28,4; 32,5; 60,7; 80,7; 87,9; 113,6; 115,4; 132,6; 157,1.

### 3.11.2. *m*-(4-hidroksifenil)alkan-1-ol, *m* = 6, 7, 9 (**20a-c**)

Spoj **19a-c** (2 mmol) je otopljen u MeOH-u (20 mL) i dodan je 10 % Pd/C (30 mg). Reakcijska smjesa je miješana pri sobnoj temperaturi 3 sata pod atmosferom vodika (1 atm). Smjesa je profiltrirana preko stupca celita, a filtrat je koncentriran pod sniženim tlakom. Sirovi produkt je korišten izravno u sljedećem koraku bez dodatnog pročišćavanja.

*6*-(4-hidroksifenil)heksan-1-ol (**20a**). Počevši od 0,97 g (5,1 mmol) spoja **19a** dobiveno je 0,85 g (85 %) produkta **20a** u obliku bijele krutine.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  /ppm: 1,31 – 1,40 (m, 4H), 1,55 – 1,60 (m, 4H), 2,53 (t,  $J$  = 7,7 Hz, 2H), 3,64 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 2H), 5,35 (s, 1H), 6,73 – 6,75 (m, 2H), 7,01 – 7,03 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  /ppm: 25,6; 28,9; 31,6; 32,6; 34,9; 63,1; 115,1; 129,4; 134,7; 153,7.

*7*-(4-hidroksifenil)heptan-1-ol (**20b**). Prema općem postupku 3.11.2., iz 380 mg (1,9 mmol) polaznog spoja **19b**, dobiveno je 120 mg, 32 % konačnog produkta **20b** u obliku bijele krutine.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$ /ppm: 1,22 – 1,29 (m, 6H), 1,36 – 1,41 (m, 2H), 1,45 – 1,53 (m, 2H), 2,41 – 2,46 (m, 2H), 3,34-3,38 (m, 2H), 4,31 (t,  $J$  = 5,2 Hz, 1H), 6,62 – 6,67 (m, 2H), 6,92 – 6,98 (m, 2H), 9,07 (s, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$ /ppm: 25,4; 28,6; 28,8; 31,3; 32,5; 34,3; 60,7; 114,9; 129,0; 132,3; 155,1.

*9*-(4-hidroksifenil)nonan-1-ol (**20c**). Prema općem postupku 3.11.2., iz 483 mg (2,08 mmol) polaznog spoja **19c**, dobiveno je 457 mg, 93 % konačnog produkta **20c** u obliku bijele krutine.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$ /ppm: 1,20 – 1,36 (m, 12H), 1,54 – 1,58 (m, 2H), 2,52 (t,  $J$  = 7,67, 3H), 3,64 (q,  $J$  = 6,1 Hz, 2H), 4,65 (s, 1H), 6,74 (d,  $J$  = 8,47 Hz, 2H), 7,03 (d,  $J$  = 8,36 Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$ /ppm: 25,7; 29,2; 29,4; 29,5; 31,7; 32,8; 35,0; 63,1; 115,1; 129,4; 135,1,153,5.

### 3.11.3. *m*-(4-benziloksifenil)alkan-1-ol, *m* = 6,7,9 (**21a-c**)

U otopinu spoja **20a-c** (1 mmol) u acetonu (10 mL) dodani su  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1,6 mmol) i benzilbromid (1 mmol), te je otopina refluksirana preko noći. Po završetku reakcije, smjesa je

ohlađena na sobnu temperaturu te je dodana voda i DCM. Slojevi su odvojeni, a vodeni sloj je ekstrahiran s DCM-om ( $3 \times 20$  mL). Skupljeni organski ekstrakti isprani su vodenom otopinom NaOH množinske koncentracije  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $2 \times 50$  mL), osušeni iznad bezvodnog  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi produkt pročišćen je kromatografijom na stupcu silikagela te je dobiven čisti produkt u obliku bijele krutine.

*6-(4-benziloksifenil)heksan-1-ol (21a)*. Počevši od 0,84 g (4,30 mmol) početnog spoja **20a**, nakon pročišćavanja kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM : MeOH = 50 : 1 kao eluens, dobiven je produkt **21a** (1,08 g, 88 %).

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ :** 1,33 – 1,42 (m, 4H), 1,55 – 1,63 (m, 4H), 2,56 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2H), 3,63 (t,  $J = 6,7$  Hz, 2H), 5,05 (s, 2H), 6,89 – 6,91 (m, 2H), 7,08 – 7,10 (m, 2H), 7,31 – 7,34 (m, 1H), 7,37 – 7,40 (m, 2H), 7,43 – 7,45 (m, 2H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ :** 25,6; 29,0; 31,6; 32,7; 34,8; 63,0; 70,1; 114,7; 127,5; 127,9; 128,6; 129,3; 135,2; 137,3; 156,9.

*7-(4-benziloksifenil)heptan-1-ol (21b)*. Prema općem postupku 3.11.3., iz 1,2 g (5,70 mmol) polaznog spoja **20b**, nakon pročišćavanja kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM : EtOAc = 9 : 1 kao eluens dobiveno je 1,50 g (88 %) konačnog produkta **21b**.

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ :** 1,24 – 1,34 (m, 7H); 1,53 – 1,63 (m, 3H); 2,54 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2H); 3,63 (t,  $J = 6,7$  Hz, 2H); 5,04 (s, 2H); 6,87 – 6,92 (m, 2H); 7,06 – 7,10 (m, 2H); 7,29 – 7,45 (m, 5H).

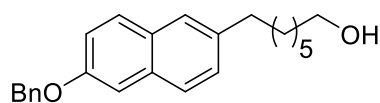
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ :** 25,7; 29,2; 29,3; 31,6; 32,8; 35,0; 63,1; 70,1; 114,7; 127,5; 127,9; 128,6; 129,3; 135,2; 137,3; 156,9.

*9-(4-benziloksifenil)nonan-1-ol (21c)*. Prema općem postupku 3.11.3., iz 0,50 g (1,93 mmol) polaznog spoja **20c**, nakon pročišćavanja kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM : EtOAc = 1 : 1 kao eluens dobiveno je 0,60 g (95 %) konačnog produkta **21c**.

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ :** 1,28 – 1,36 (m, 11H), 1,54 – 1,61 (m, 3H), 2,55 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2H), 3,64 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H), 5,05 (s, 2H), 6,89 – 6,92 (m, 2H), 7,08 – 7,11 (m, 2H), 7,31 – 7,34 (m, 1H), 7,37 – 7,40 (m, 2H), 7,43 – 7,45 (m, 2H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ :** 25,7; 29,2; 29,4; 29,5; 31,7; 32,8; 35,1; 63,1; 70,1; 114,6; 127,5; 127,9; 128,6; 129,3; 135,3; 137,3; 156,9.

### 3.12. Priprava alkohola 21d

**21d**

6-(7-hidroksihept-1-in-1-il)naft-2-ol (**19d**). U otopinu hept-6-in-1-ola (1,16 g, 10,4 mmol) i 6-bromnaftalen-2-ola (3 g, 13,5 mmol) u diizopropilaminu (6 mL), dokapana je otopina  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (5 mol %) i  $\text{CuI}$  (10 mol %) u diizopropilaminu (6 mL). Reakcijska smjesa je miješana 24 sata na 60 °C. U smjesu je dodana 10 %-tna vodena otopina  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 mL) i DCM (10 mL). Slojevi su odvojeni, a vodeni sloj je ekstrahiran s DCM-om ( $2 \times 20$  mL). Skupljeni organski ekstrakti isprani su zasićenom vodenom otopinom  $\text{NaCl}$ , osušeni iznad bezvodnog  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi produkt pročišćen je kromatografijom na stupcu silikagela uz  $\text{DCM} : \text{EtOAc} = 1 : 1$  kao eluens te je dobiven čisti produkt u obliku žute krutine (2 g, 58 %).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 1,39 – 1,65 (m, 6H), 2,44 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 3,41 (t,  $J = 5,8$  Hz, 2H), 4,38 (t,  $J = 5,2$  Hz, 1H), 7,04 – 7,17 (m, 2H), 7,31 (dd,  $J = 8,5, 1,7$  Hz, 1H), 7,63 (d,  $J = 8,6$  Hz, 1H), 7,65 – 7,80 (m, 1H), 7,84 (d,  $J = 1,7$  Hz, 1H), 9,87 (s, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 18,9; 25,1; 28,4; 32,2; 60,7; 81,2; 89,8; 108,8; 117,3; 119,4; 126,4; 127,4; 128,7; 129,3; 130,7; 133,8; 156,1.

6-(7-hidroksiheptan-1-il)naft-2-ol (**20d**). Polazni spoj **19d** (1,5 g, 6 mmol) je otopljen u  $\text{MeOH}$ -u (50 mL) i dodan je 10 %  $\text{Pd/C}$  (50 mg). Reakcijska smjesa je miješana pri sobnoj temperaturi 24 h pod atmosferom vodika (1 atm). Smjesa je profiltrirana preko stupca celita, a filtrat je koncentriran pod sniženim tlakom. Sirovi produkt je pročišćen kromatografijom na stupcu silikagela uz  $\text{DCM} : \text{EtOAc} = 1 : 1$  kao eluens te je dobiven čisti spoj **20d** (1,1 g, 72 %) u obliku bijele krutine.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 1,24 – 1,30 (m, 6H), 1,38 – 1,44 (m, 2H), 1,57 – 1,67 (m, 2H), 2,66 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H), 3,34 – 3,43 (m, 2H), 4,31 (t,  $J = 5,2$  Hz, 1H), 6,99 – 7,10 (m, 2H), 7,24 (dd,  $J = 8,4, 1,8$  Hz, 1H), 7,52 (d,  $J = 1,7$  Hz, 1H), 7,59 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H), 7,66 (d,  $J = 8,7$  Hz, 1H), 9,56 (s, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 25,4; 28,7; 28,8; 30,9; 32,5; 35,1; 60,7; 108,5; 118,4; 125,8; 125,9; 127,5; 127,8; 128,7; 132,9; 136,4; 154,6.



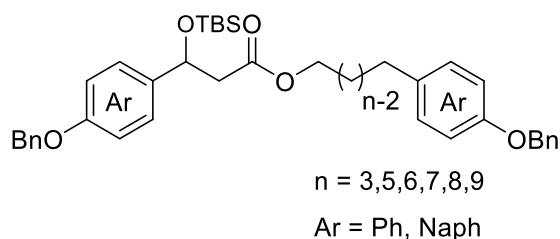
7-(6-benziloksinaft-2-il)heptan-1-ol (**21d**). U otopinu spoja **20d** (1,1 g, 4,3 mmol) u acetonu (17 mL) dodani su  $K_2CO_3$  (1 g, 7,2 mmol) i benzil-bromid (0,5 mL, 4,3 mmol), te je otopina refluksirana preko noći. Po završetku reakcije, smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu te je dodana voda i DCM. Slojevi su odvojeni, a vodeni sloj je ekstrahiran s DCM-om ( $3 \times 20$  mL). Skupljeni organski ekstrakti isprani su vodenom otopinom NaOH množinske koncentracije  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $2 \times 50$  mL), osušeni iznad bezvodnog  $Na_2SO_4$ , filtrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi produkt je prekrizaliziran iz *n*-heksana te je dobiven čisti produkt **21d** (1,3 g, 88 %) u obliku bijele krutine.

$^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta/ppm$ : 1,32 – 1,42 (m, 6H), 1,57 (t,  $J = 7,1$  Hz, 2H), 1,66 – 1,74 (m, 2H), 2,71 – 2,77 (m, 2H), 3,63 (t,  $J = 6,7$  Hz, 2H), 5,18 (s, 2H), 7,19 – 7,23 (m, 2H), 7,29 (dd,  $J = 8,4, 1,8$  Hz, 1H), 7,32 – 7,36 (m, 1H), 7,38 – 7,44 (m, 2H), 7,47 – 7,52 (m, 2H), 7,52 – 7,56 (m, 1H), 7,65 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H), 7,68 – 7,70 (m, 1H).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta/ppm$ : 25,7; 29,3; 31,4; 32,8; 35,9; 63,1; 70,1; 107,1; 119,0; 126,2; 126,7; 127,6; 127,9; 128,0; 128,6; 128,9; 129,2; 132,8; 137,0; 138,1; 156,2.

### 3.13. Priprava konačnih spojeva

#### 3.13.1. Priprava spojeva **22a-i** u racemičnom i enantiomerno čistom obliku



**22a-i**

Karboksilna kiselina rac-**8** ili **9** (1,8 mmol) suspendirana je u bezvodnom toluenu (17 mL) te je smjesa ohlađena na  $0^\circ C$ . Dodan je oksalil-klorid (2,3 mmol), a zatim i DMF (1 kap). Smjesa je miješana 1,5 sat pri sobnoj temperaturi. Reakcijska smjesa je uparena do suha, a ostatak je otopljen u DCM-u (7 mL) i dokapavan u otopinu alkohola (**11**, **14**, **18**, **21a-d**) (1,0 mmol),  $Et_3N$  (7,0 mmol) i DMAP (0,1 mmol) u DCM (5 mL). Reakcijska smjesa je miješana preko noći pri sobnoj temperaturi. Dodana je voda (20 mL) te su slojevi odvojeni, a vodeni sloj je ekstrahiran s MTBE-om ( $3 \times 20$  mL). Skupljeni organski ekstrakti isprani su zasićenom vodenom otopinom NaCl, osušeni iznad bezvodnog  $Na_2SO_4$ , filtrirani, i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi

produkt pročišćen je kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM : *n*-heksan = 4 : 1 kao eluens te je dobiven ester u obliku bezbojnog ulje. Enantiomerno čisti spojevi su sintetizirani prema istom općem postupku, počevši od kiralne karboksilne kiseline **8** ili **9**.

[3-(4-benziloksifenil)propan-1-il]-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (*rac*-**22a**). Počevši od 0,1 g (0,41 mmol) alkohola **11**, produkt *rac*-**22a** (0,4 g, 90 %) dobiven je kao žuto ulje.

[3-(4-benziloksifenil)propan-1-il]-(S)-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (**22a**). Počevši od 0,15 g (0,60 mmol) alkohola **11**, produkt **22a** (0,31 g, 58 %) dobiven je kao žuto ulje.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: -0,16 (s, 3H), 0,02 (s, 3H), 0,84 (s, 9H), 1,85 – 1,95 (m, 2H), 2,51 – 2,61 (m, 3H), 2,75 (dd, *J* = 15 Hz, 9 Hz, 1H), 4,06 (td, *J* = 6,6 Hz, 2,6 Hz, 2H), 5,03 (s, 4H), 5,11 (dd, *J* = 9 Hz, 4,6 Hz, 1H), 6,88 – 6,95 (m, 4H), 7,06 – 7,10 (m, 2H), 7,25 – 7,45 (m, 12H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: -5,2; -4,6; 18,1; 25,7; 30,4; 31,3; 46,4; 63,8; 70,0; 70,1; 71,8; 114,5; 114,8; 127,1; 127,4; 127,5; 127,9; 128,0; 128,6; 129,3; 133,6; 136,6; 137,0; 137,2; 157,1; 158,2; 171,3.

[5-(4-benziloksifenil)pentan-1-il]-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (*rac*-**22b**). Prema općem postupku 3.13.1, iz 0,15 g (0,56 mmol) alkohola **14**, produkt *rac*-**22b** (0,35 g, 98 %) dobiven je kao žuto ulje.

[5-(4-benziloksifenil)pentan-1-il]-(S)-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (**22b**). Prema općem postupku 3.13.1, iz 0,3 g (0,96 mmol) alkohola **14**, produkt **22b** (0,56 g, 92 %) dobiven je kao žuto ulje.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: -0,24 (s, 3H), -0,06 (s, 3H), 0,77 (s, 9H), 1,24 – 1,34 (m, 2H), 1,51 – 1,61 (m, 4H), 2,42 – 2,51 (m, 3H), 2,65 (dd, *J* = 15 Hz, 9 Hz, 1H), 3,91 – 4,04 (m, 2H), 4,96 (s, 4H), 5,03 (dd, *J* = 9 Hz, 4,3 Hz, 1H), 6,81 – 6,88 (m, 4H), 6,99 – 7,04 (m, 2H), 7,17 – 7,38 (m, 12H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: -5,2; -4,6; 18,0; 25,6; 25,7; 28,5; 31,3; 34,9; 46,5; 64,5; 70,1; 71,8; 114,6; 114,7; 127,1; 127,5; 127,9; 128,6; 129,3; 134,8; 136,6; 137,0; 137,3; 156,9; 158,2; 171,3.

[6-(4-benziloksifenil)heksan-1-il]-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (*rac*-**22c**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,16 g (0,55 mmol) alkohola **21a**, dobiven je produkt *rac*-**22c** (0,33 g, 92 %) kao bezbojno ulje.

[6-(4-benziloksifenil)heksan-1-il]-(S)-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (**22c**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,16 g (0,55 mmol) alkohola **21a**, dobiven je produkt **22c** (0,32 g, 87 %) kao bezbojno ulje.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** -0,33 (s, 3H), -0,11 (s, 3H), 0,68 (s, 9H), 1,16 – 1,23 (m, 5H), 1,45 – 1,47 (m, 3H), 2,33 – 2,41 (m, 3H), 2,56 (dd, *J* = 14,5 Hz, 9,1 Hz, 1H), 3,81 – 4,02 (m, 2H), 4,88 (s, 4H), 4,94 (dd, *J* = 9,1 Hz, 4,4 Hz, 1H), 6,72 – 6,78 (m, 4H), 6,91 – 6,95 (m, 2H), 7,07 – 7,29 (m, 12H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** -5,2; -4,6; 18,1; 25,7; 25,8; 28,5; 28,9; 31,5; 35,0; 46,5; 64,6; 70,0; 70,1; 71,8; 114,5; 114,7; 127,1; 127,5; 127,9; 128,0; 128,6; 129,3; 135,1; 136,6; 137,0; 137,3; 156,9; 158,2; 161,2; 171,3.

[7-(4-benziloksifenil)heptan-1-il]-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (*rac*-**22d**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,13 g (0,43 mmol) alkohola **21b**, dobiven je produkt *rac*-**22d** (0,28 g, 98 %) kao žuto ulje.

[7-(4-benziloksifenil)heptan-1-il]-(S)-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (**22d**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,32 g (1,1 mmol) alkohola **21b**, dobiven je produkt **22d** (0,62 g, 81 %) kao žuto ulje.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** -0,17 (s, 3H), 0,01 (s, 3H), 0,84 (s, 9H), 1,26 – 1,34 (m, 7H), 1,58 – 1,62 (m, 3H), 2,50 – 2,56 (m, 3H), 2,72 (dd, *J* = 15 Hz, 9 Hz, 1H), 4,0 – 4,09 (m, 2H), 5,04 (s, 4H), 5,10 (dd, *J* = 9 Hz, 4,3 Hz, 1H), 6,89 – 6,94 (m, 4H), 7,07 – 7,10 (m, 2H), 7,25 – 7,27 (m, 2H), 7,30 – 7,34 (m, 2H), 7,37 – 7,40 (m, 4H), 7,42 – 7,44 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** -5,2; -4,6; 18,1; 25,7; 25,9; 28,6; 29,1; 29,7; 31,6; 35,0; 46,5; 64,6; 70,0; 70,1; 71,8; 114,5; 114,7; 127,1; 127,5; 127,9; 128,0; 128,6; 129,3; 135,2; 136,6; 137,0; 137,3; 156,9; 158,2; 171,4.

[8-(4-benziloksifenil)oktan-1-il]-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (*rac*-**22e**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,25 g (0,43 mmol) alkohola **18**, dobiven je produkt *rac*-**22e** (0,50 g, 92 %) kao žuto ulje.

[8-(4-benziloksifenil)oktan-1-il]-(S)-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (**22e**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,18 g (0,59 mmol) alkohola **18**, produkt **22e** (0,30 g, 75 %) je dobiven kao žuto ulje.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 0,01 (s, 3H), 0,20 (s, 3H), 1,02 (s, 10H), 1,49 – 1,53 (m, 6H), 1,73 (s, 2H), 1,74 – 1,81 (m, 4H), 2,68 – 2,79 (m, 3H), 2,91 (dd, *J* = 14,5, 9,1 Hz, 1H), 4,17 – 4,29 (m, 2H), 5,23 (s, 2H), 5,23 (s, 2H), 5,29 (dd, *J* = 9,0, 4,3 Hz, 1H), 7,05 – 7,13 (m, 4H), 7,25 – 7,30 (m, 2H), 7,42 – 7,48 (m, 2H), 7,49 – 7,53 (m, 2H), 7,54 – 7,59 (m, 4H), 7,59 – 7,67 (m, 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: -6,3; -5,7; 17,0; 24,7; 24,9; 27,6; 28,2; 28,4; 28,7; 30,7; 34,0; 45,5; 63,6; 69,0; 70,8; 113,5; 113,6; 126,1; 126,5; 126,8; 126,9; 127,5; 128,2; 134,3; 135,6; 136,0; 136,3; 155,9; 157,2; 170,3.

[9-(4-benziloksifenil)nonan-1-il]-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (rac-**22f**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,20 g (0,61 mmol) alkohola **21c**, dobiven je produkt rac-**22f** (0,27 g, 63 %) kao bezbojno ulje.

[9-(4-benziloksifenil)nonan-1-il]-(S)-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (**22f**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,15 g (0,46 mmola) alkohola **21c** dobiven je produkt **22f** (0,25 g, 79 %) kao bezbojno ulje.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: -0,17 (s, 3H), 0,01 (s, 3H), 0,84 (s, 9H), 1,26 – 1,34 (m, 10H), 1,57 – 1,60 (m, 4H), 2,49 – 2,56 (m, 3H), 2,72 (dd, *J* = 15 Hz, 9 Hz, 1H), 3,97 – 4,11 (m, 2H), 5,04 (s, 4H), 5,10 (dd, *J* = 4,5 Hz, 4,3 Hz, 1H), 6,88 – 6,94 (m, 4H), 7,07 – 7,10 (m, 2H), 7,25 – 7,45 (m, 12H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: -5,2; -4,6; 18,1; 25,7; 25,9; 28,6; 29,3; 29,4; 31,7; 35,1; 46,5; 64,7; 70,0; 70,1; 71,8; 114,5; 114,6; 127,1; 127,5; 127,9; 128,6; 129,3; 135,3; 136,6; 137,0; 137,3; 156,9; 158,2; 171,3.

[7-(6-benziloksinaft-2-il)heptan-1-il]-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (rac-**22g**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,22 g (0,62 mmol) alkohola **21d** produkt rac-**22g** (0,32 g, 73 %) je dobiven kao bezbojno ulje.

[7-(6-benziloksinaft-2-il)heptan-1-il]-(S)-[3-(4-benziloksifenil)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (**22g**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,20 g (0,57 mmol) alkohola **21d**, produkt **22g** (0,34 g, 82 %) je dobiven kao bezbojno ulje.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,18 (s, 3H), 0,01 (s, 3H), 0,84 (s, 9H), 1,29 – 1,34 (m, 6H), 1,58 – 1,71 (m, 4H), 2,52 (dd,  $J = 14,5, 4,4$  Hz, 1H), 2,65 – 2,79 (m, 3H), 3,94 – 4,14 (m, 2H), 5,04 (s, 2H), 5,10 (dd,  $J = 9,0, 4,3$  Hz, 1H), 5,17 (s, 2H), 6,87 – 6,97 (m, 2H), 7,17 – 7,45 (m, 14H), 7,45 – 7,57 (m, 3H), 7,60 – 7,73 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,2; -4,6; 18,1; 25,7; 25,9; 28,6; 29,2; 31,4; 35,9; 46,5; 64,6; 70,0; 71,8; 107,1; 114,5; 119,0; 126,2; 126,7; 127,1; 127,5; 127,6; 127,9; 128,0; 128,6; 128,9; 129,2; 132,8; 136,6; 137,0; 138,1; 156,2; 158,2; 171,3.

[7-(6-benziloksinaft-2-il)heptan-1-il]-[3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (*rac*-**22h**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,25 g (0,76 mmol) alkohola **21d**, produkt *rac*-**22h** (0,45 g, 80 %) je dobiven kao bezbojno ulje.

[7-(6-benziloksinaft-2-il)heptan-1-il]-(S)-[3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (**22h**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,17 g (0,46 mmol) alkohola **21d**, produkt **22h** (0,31 g, 88 %) je dobiven kao bezbojno ulje.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,18 (s, 3H), 0,03 (s, 3H), 0,85 (s, 9H), 1,27 – 1,33 (m, 6H), 1,56 – 1,62 (m, 2H), 1,63 – 1,71 (m, 2H), 2,60 (dd,  $J = 14,6, 4,4$  Hz, 1H), 2,69 – 2,75 (m, 2H), 2,80 (dd,  $J = 14,6, 9,1$  Hz, 1H), 3,98 – 4,10 (m, 2H), 5,16 (s, 2H), 5,17 (s, 2H), 5,27 (dd,  $J = 9,1, 4,4$  Hz, 1H), 7,17 – 7,24 (m, 4H), 7,28 (dd,  $J = 8,5, 1,7$  Hz, 1H), 7,30 – 7,36 (m, 2H), 7,36 – 7,43 (m, 4H), 7,45 (dd,  $J = 8,6, 1,7$  Hz, 1H), 7,46 – 7,51 (m, 4H), 7,51 – 7,55 (m, 1H), 7,64 (d,  $J = 8,3$  Hz, 1H), 7,66 – 7,69 (m, 3H), 7,71 (d,  $J = 8,8$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,2; -4,6; 18,1; 25,7; 25,9; 28,6; 29,1; 31,4; 35,9; 46,4; 64,7; 70,0; 70,1; 72,4; 107,1; 118,0; 119,2; 124,5; 124,7; 126,2; 126,7; 127,0; 127,6; 127,9; 128,0; 128,6; 128,7; 128,9; 129,2; 129,5; 132,8; 134,0; 136,9; 137,0; 138,1; 139,5; 156,2; 156,8; 171,3.

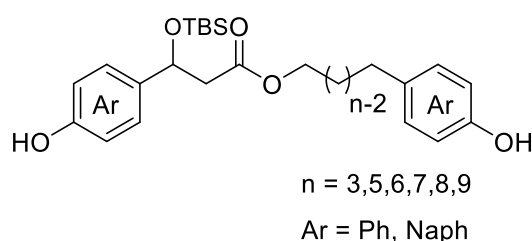
[7-(4-benziloksifenil)heptan-1-il]-[3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (*rac*-**22i**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,24 g (0,80 mmol) alkohola **21b** produkt *rac*-**22i** (0,30 g, 53 %) je dobiven kao bezbojno ulje.

[7-(4-benziloksifenil)heptan-1-il]-(S)-[3-(6-benziloksinaft-2-il)-3-(tert-butildimetilsililoksi)propanoat] (**22i**). Prema općem postupku 3.13.1., iz 0,20 g (0,67 mmol) alkohola **21b** produkt **22i** (0,42 g, 87 %) je dobiven kao bezbojno ulje.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,17 (s, 3H), 0,04 (s, 3H), 0,86 (s, 9H), 1,26 – 1,31 (m, 6H), 1,55 – 1,62 (m, 4H), 2,51 – 2,57 (m, 2H), 2,61 (dd,  $J = 14,6, 4,4$  Hz, 1H), 2,80 (dd,  $J = 14,6, 9,1$  Hz, 1H), 3,99 – 4,11 (m, 2H), 5,04 (s, 2H), 5,17 (s, 2H), 5,28 (dd,  $J = 8,9, 4,3$  Hz, 1H), 6,87 – 6,92 (m, 2H), 7,06 – 7,11 (m, 2H), 7,19 – 7,25 (m, 2H), 7,30 – 7,51 (m, 11H), 7,67 – 7,70 (m, 2H), 7,72 (d,  $J = 8,9$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,2; 4,6; 18,1; 25,7; 25,9; 28,6; 29,1; 31,6; 35,0; 46,4; 64,7; 70,1; 72,4; 107,1; 114,7; 119,2; 124,5; 124,7; 127,0; 127,5; 127,6; 127,9; 128,0; 128,6; 128,7; 129,3; 129,5; 134,0; 135,2; 136,9; 137,3; 139,5; 156,8; 156,9; 171,3.

### 3.13.2. Priprava spojeva **23a-i** u racemičnom i enantiomerno čistom obliku



**23a-i**

Cikloheksen (120  $\mu\text{L}$ ) i 5 % Pd/C (10 mol %) dodani su u otopinu spojeva *rac*-**22a-i** (0,15 mmol) u apsolutnom etanolu (3 mL). Reakcijska smjesa je miješana na 70 °C 3 h, ohlađena na sobnu temperaturu, filtrirana preko stupca celita, a filtrat je koncentriran pod sniženim tlakom. Sirovi produkt je pročišćen kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM : EtOAc = 9 : 1 kao eluens te je dobiven čisti produkt kao bezbojno ulje. Enantiomerno čisti spojevi sintetizirani su prema istom općem postupku počevši iz kiralnih spojeva **22a-i**.

[3-(4-hidroksifenil)propan-1-il]-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (*rac*-**23a**). Počevši od 0,14 g (0,22 mmol) spoja *rac*-**22a**, dobiven je produkt *rac*-**23a** (0,08 g, 79 %).

[3-(4-hidroksifenil)propan-1-il]-(S)-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (**23a**). Počevši od 0,23 g (0,37 mmol) spoja **22a**, dobiven je produkt **23a** (0,10 g, 63 %).

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,18 (s, 3H), 0,01 (s, 3H), 0,83 (s, 9H), 1,86 – 1,91 (m, 2H), 2,53 – 2,59 (m, 3H), 2,75 (dd,  $J = 14,7$  Hz, 8,7 Hz, 1H), 4,02 – 4,10 (m, 2H), 5,06 (s, 1H),

5,08 (dd,  $J = 8,8$  Hz, 4,7 Hz, 1H), 5,18 (s, 1H), 6,74 – 6,78 (m, 4H), 7,00 – 7,02 (m, 2H), 7,19 – 7,21 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,3; -4,8; 17,7; 25,5; 30,0; 30,5; 45,6; 63,3; 71,6; 115,1; 115,3; 127,3; 129,5; 133,3; 136,3; 153,8; 155,0; 171,7.

[5-(4-hidroksifenil)pentan-1-il]-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (rac-**23b**). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,40 g (0,63 mmol) spoja rac-**22b**, dobiven je produkt rac-**23b** (0,21 g, 74 %).

[5-(4-hidroksifenil)pentan-1-il]-(S)-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (**23b**). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,34 g (0,53 mmol) spoja **22b**, dobiven je produkt **23b** (0,24 g, 98 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,11 (s, 3H), 0,08 (s, 3H), 0,91 (s, 9H), 1,40 – 1,47 (m, 2H), 1,62 – 1,75 (m, 4H), 2,56 – 2,64 (m, 3H), 2,80 (dd,  $J = 15,1$  Hz, 8,9 Hz, 1H), 4,06 – 4,19 (m, 2H), 5,02 (s, 1H), 5,15 (dd,  $J = 9,1$  Hz, 4,5 Hz, 1H), 6,82 – 6,87 (m, 4H), 7,09 – 7,13 (m, 2H), 7,26 – 7,34 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,1; -4,7; 18,1; 25,5; 25,7; 28,4; 30,4; 31,3; 34,8; 46,5; 64,7; 71,8; 115,1; 127,3; 129,4; 134,6; 136,3; 153,6; 155,0; 171,6.

[6-(4-hidroksifenil)heksan-1-il]-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (rac-**23c**). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,33 g (0,51 mmol) spoja rac-**22c** dobiven je produkt rac-**23c** (0,16 g, 68 %).

[6-(4-hidroksifenil)heksan-1-il]-(S)-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (**23c**). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,31 g (0,48 mmol) spoja **22c**, dobiven je produkt **23c** (0,21 g, 92 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,19 (s, 3H), 0,01 (s, 3H), 0,83 (s, 9H), 1,30 – 1,35 (m, 4H), 1,59 – 1,64 (m, 4H), 2,49 – 2,55 (m, 3H), 2,71 (dd,  $J = 15$  Hz, 9 Hz, 1H), 4,03 (td,  $J = 6,9$  Hz, 3,6 Hz, 2H), 4,85 (s, 1H), 5,0 (s, 1H), 5,07 (dd,  $J = 9,1$  Hz, 4,6 Hz, 1H), 6,73 – 6,77 (m, 4H), 7,02 – 7,05 (m, 2H), 7,18 – 7,21 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 3,6; 18,0; 25,5; 25,9; 28,8; 31,6; 32,7; 34,9; 37,3; 63,1; 64,6; 115,1; 115,9; 129,4; 130,0; 134,9; 144,3; 153,5; 157,6; 167,6.

[7-(4-hidroksifenil)heptan-1-il]-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (*rac-23d*). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,29 g (0,43 mmola) početnog spoja *rac-22d*, dobiveno je 0,13 g (60 %) produkta *rac-23d*.

[7-(4-hidroksifenil)heptan-1-il]-(S)-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (*23d*). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,62 g (0,93 mmola) početnog spoja *22d*, dobiveno je 0,33 g (78 %) produkta *23d*.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,19 (s, 3H), 0,01 (s, 3H), 0,83 (s, 9H), 1,26 – 1,32 (m, 7H), 1,54 – 1,61 (m, 3H), 2,50 – 2,54 (m, 3H), 2,72 (dd,  $J = 15$  Hz, 9 Hz, 1H), 3,99 – 4,07 (m, 2H), 4,91 (s, 1H), 5,02 – 5,08 (m, 2H), 6,74 – 6,76 (m, 4H), 7,02 – 7,05 (m, 2H), 7,18 – 7,24 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,2; -4,7; 18,0; 25,7; 25,9; 28,5; 29,0; 29,1; 31,6; 34,9; 46,5; 64,7; 71,8; 115,1; 127,3; 129,43; 135,0; 136,4; 153,5; 154,9; 171,5.

[8-(4-hidroksifenil)oktan-1-il]-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (*rac-23e*). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,50 g (0,74 mmol) početnog spoja *rac-22e*, dobiveno je 0,30 g (82 %) produkta *rac-23e*.

[8-(4-hidroksifenil)oktan-1-il]-(S)-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (*23e*). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,30 g (0,45 mmol) početnog spoja *22e*, dobiveno je 0,12 g (53 %) produkta *23e*.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,18 (s, 3H), 0,01 (s, 3H), 0,83 (s, 9H), 1,29 – 1,31 (m, 8H), 1,54 – 1,61 (m, 4H), 2,50 – 2,54 (m, 3H), 2,72 (dd,  $J = 15$  Hz, 9 Hz, 1H), 4,00 – 4,08 (m, 2H), 4,86 (s, 1H), 5,02 (s, 1H), 5,08 (dd,  $J = 8,9$  Hz, 4,5 Hz, 1H), 6,74 – 6,78 (m, 4H), 7,02 – 7,05 (m, 2H), 7,19 – 7,21 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,2, -4,7; 18,0; 25,7; 25,9; 28,5; 29,1; 29,3; 31,6; 35,0; 46,5; 64,8; 71,8; 115,1; 127,3; 129,4; 135,1; 136,4; 153,5; 154,9; 171,6.

[9-(4-hidroksifenil)nonan-1-il]-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (*rac-23f*). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,14 g (0,20 mmol) početnog spoja *rac-22f* dobiveno je 0,10 g (97 %) produkta *rac-23f*.

[9-(4-hidroksifenil)nonan-1-il]-(S)-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (*23f*). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,44 g (0,63 mmola) početnog spoja *22f*, dobiveno je 0,31 g (95 %) produkta *23f*.



**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** -0,18 (s, 3H), 0,01 (s, 3H), 0,83 (s, 9H), 1,28 – 1,31 (m, 10H), 1,57 – 1,62 (m, 4H), 2,51 – 2,54 (m, 3H), 2,73 (dd, *J* = 15 Hz, 9 Hz, 1H), 4,00 – 4,09 (m, 2H), 5,03 (s, 1H), 5,08 (dd, *J* = 9,1 Hz, 4,5 Hz, 1H), 5,20 (s, 1H), 6,74 – 6,78 (m, 4H), 7,02 – 7,05 (m, 2H), 7,18 – 7,21 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** -5,2; -4,7; 18,1; 25,7; 25,9; 28,5; 29,1; 29,2; 29,4; 31,7; 35,0; 46,5; 64,9; 71,8; 115,1; 127,3; 129,4; 135,1; 136,3; 153,5; 154,9; 171,8.

[7-(6-hidroksinaft-2-il)heptan-1-il]-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (*rac*-**23g**). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,32 g (0,45 mmol) spoja *rac*-**22g** dobiven je produkt *rac*-**23g** (0,12 g, 50 %).

[7-(6-hidroksinaft-2-il)heptan-1-il]-(*S*)-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(4-hidroksifenil)propanoat] (**23g**). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,34 g (0,47 mmol) spoja **22g** dobiven je produkt **23g** (0,10 g, 41 %).

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** -0,19 (s, 3H), 0,01 (s, 3H), 0,83 (s, 9H), 1,28 – 1,38 (m, 6H), 1,57 – 1,60 (m, 2H), 1,65 – 1,70 (m, 2H), 2,51 (dd, *J* = 14,5, 4,5 Hz, 1H), 2,68 – 2,75 (m, 3H), 3,98 – 4,09 (m, 2H), 4,84 (s, 1H), 5,06 – 5,08 (m, 2H), 6,72 – 6,77 (m, 2H), 7,07 (dd, *J* = 8,8, 2,5 Hz, 1H), 7,12 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H), 7,16 – 7,23 (m, 2H), 7,28 (dd, *J* = 8,4, 1,8 Hz, 1H), 7,53 (d, *J* = 1,6 Hz, 1H), 7,60 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 7,68 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** -5,2; 18,0; 25,6; 25,7; 25,9; 28,6; 29,1; 31,3; 35,9; 46,5; 64,7; 71,8; 109,3; 115,1; 117,7; 126,2; 126,3; 127,3; 128,1; 129,3; 133,0; 136,4; 137,9; 144,4; 152,9; 154,9; 171,5.

[7-(6-hidroksinaft-2-il)heptan-1-il]-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(6-hidroksinaft-2-il)propanoat] (*rac*-**23h**). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,47 g (0,61 mmol) spoja *rac*-**22h** dobiven je proizvod *rac*-**23h** (0,18 g, 50 %).

[7-(6-hidroksinaft-2-il)heptan-1-il]-(*S*)-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(6-hidroksinaft-2-il)propanoat] (**23h**). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,31 g (0,40 mmol) spoja **22h** dobiven je proizvod **23h** (0,15 g, 61 %).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO) δ/ppm:** -0,20 (s, 3H), 0,01 (s, 3H), 0,80 (s, 9H), 1,19 – 1,34 (m, 6H), 1,51 – 1,56 (m, 2H), 1,58 – 1,68 (m, 2H), 2,58 – 2,79 (m, 4H), 3,89 – 4,11 (m, 2H), 5,21 (dd, *J* = 8,6, 4,5 Hz, 1H), 7,00 – 7,15 (m, 4H), 7,26 (dd, *J* = 8,4, 1,7 Hz, 1H), 7,40 (dd, *J*

= 8,5, 1,7 Hz, 1H), 7,51-7,55 (m, 1H), 7,60 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H), 7,61 – 7,77 (m, 4H), 9,58 (s, 1H), 9,71 (s, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : -5,3; -4,8; 17,7; 25,3; 25,5; 28,0; 28,5; 30,8; 35,0; 45,6; 63,9; 72,0; 108,5; 108,6; 118,4; 118,7; 124,2; 124,3; 125,8; 125,9; 126,2; 127,2; 127,5; 127,8; 128,7; 129,3; 132,9; 134,1; 136,3; 137,7; 154,6; 155,3; 170,3.

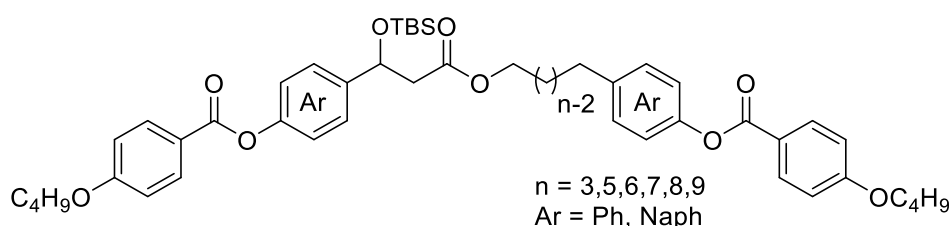
[7-(4-hidroksifenil)heptan-1-il]-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(6-hidroksinaft-2-il)propanoat] (*rac*-**23i**). Prema općem postupku 3.13.2., iz 0,30 g (0,42 mmol) spoja *rac*-**22i** dobiven je produkt *rac*-**23i** (0,10 g, 44 %).

[7-(4-hidroksifenil)heptan-1-il]-(*S*)-[3-(tert-butildimetilsililoksi)-3-(6-hidroksinaft-2-il)propanoat] (**23i**). Prema općem postupku 3.13.2., počevši od 0,42 g (0,58 mmol) spoja **22i** dobiven je proizvod **23i** (0,16 g, 52 %).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,17 (s, 3H), 0,04 (s, 3H), 0,86 (s, 9H), 1,24 – 1,31 (m, 6H), 1,53 – 1,59 (m, 4H), 2,50 – 2,55 (m, 2H), 2,63 (dd,  $J = 14,5, 4,5$  Hz, 1H), 2,82 (dd,  $J = 14,5, 8,9$  Hz, 1H), 4,00 – 4,11 (m, 2H), 4,89 (s, 1H), 5,27 (dd,  $J = 8,9, 4,5$  Hz, 1H), 5,34 (s, 1H), 6,73 – 6,78 (m, 2H), 7,01 – 7,07 (m, 2H), 7,07 – 7,13 (m, 2H), 7,44 (dd,  $J = 8,5, 1,7$  Hz, 1H), 7,63 (d,  $J = 8,5$  Hz, 1H), 7,65 – 7,72 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,2; -4,6; 18,1; 25,7; 25,9; 28,5; 29,0; 29,1; 31,6; 35,0; 46,4; 64,9; 72,4; 109,4; 115,1; 118,0; 124,6; 124,8; 126,6; 128,5; 129,4; 129,8; 134,2; 135,0; 139,2; 153,5; 171,7.

### 3.13.3. Priprava spojeva **24a-i** u racemičnom i enantiomerno čistom obliku



**24a-i**

4-butoksibenzojeva kiselina (1,2 mmol) suspendirana je u bezvodnom toluenu (5 mL). Dodan je oksalil klorid (1,5 mmol), a zatim DMF (1 kap). Smjesa je miješana 3 sata pri sobnoj temperaturi. Reakcijska smjesa je uparena do suha, a ostatak je otopljen u DCM-u (5 mL). Ova otopina je dokapana otopini diola **23a-c** (0,2 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (2,3 mmol) i DMAP-a (5 mg) u

DCM-u (3 mL). Reakcijska smjesa je miješana preko noći pri sobnoj temperaturi. Dodana je voda (10 mL), slojevi su odvojeni te je vodeni sloj ekstrahirana s MTBE (3 × 10 mL). Skupljeni organski ekstrakti osušeni su iznad bezvodnog Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrirani i koncentrirani pod sniženim tlakom. Sirovi produkt je pročišćen kromatografijom na stupcu silikagela te je dobiven čisti produkt u obliku bijele krutine.

*{3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propan-1-il}-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (rac-24a)*. Počevši od 80 mg (0,18 mmol) diola *rac-23a*, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 500 : 1 kao eluens dobiveno je 0,11 g (79 %) produkta *rac-24a*.

*{3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propan-1-il}-(S)-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (24a)*. Počevši od 0,13 g (0,30 mmol) diola **23a**, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 500 : 1 kao eluens, dobiveno je 0,20 g (85 %) produkta **24a**.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: -0,13 (s, 3H), 0,05 (s, 3H), 0,86 (s, 9H), 1,00 (t, *J* = 7,3 Hz, 6H), 1,46 – 1,55 (m, 4H), 1,76 – 1,86 (m, 4H), 1,92 – 2,01 (m, 2H), 2,56 – 2,81 (m, 4H), 3,92 – 4,16 (m, 6H), 5,19 (dd, *J* = 9,2 Hz, 4,3 Hz, 1H), 6,91 – 6,99 (m, 4H), 7,09 – 7,23 (m, 6H), 7,39 – 7,42 (m, 2H), 8,10 – 8,15 (m, 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: -5,2; -4,6; 13,8; 18,1; 19,2; 25,7; 30,2; 31,1; 31,7; 46,4; 63,9; 68,0; 71,3; 114,2; 114,3; 121,6; 121,7; 126,9; 129,3; 132,3; 138,6; 141,5; 149,3; 150,4; 163,5; 163,6; 164,9; 165,1; 171,1.

*{5-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]pentan-1-il}-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (rac-24b)*. Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,21 g (0,46 mmol) diola *rac-23b*, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 500 : 1 kao eluens, dobiveno je 0,36 g (97 %) produkta *rac-24b*.

*{5-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]pentan-1-il}-(S)-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (24b)*. Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,24 g (0,53 mmol) diola **23b**, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 500 : 1 kao eluens, dobiveno je 0,28 g (74 %) produkta **24b**.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: -0,14 (s, 3H), 0,04 (s, 3H), 0,86 (s, 9H), 1,00 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H), 1,37 – 1,45 (m, 2H), 1,48 – 1,58 (m, 4H), 1,61 – 1,71 (m, 4H), 1,76 – 1,85 (m, 4H), 2,54 – 2,66 (m, 3H), 2,75 (dd, *J* = 14,7 Hz, 9,1 Hz, 1H), 4,01 – 4,14 (m, 6H), 5,18 (dd, *J* = 9

Hz, 4 Hz, 1H), 6,94 – 6,99 (m, 4H), 7,09 – 7,23 (m, 6H), 7,37 – 7,41 (m, 2H), 8,10 – 8,16 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,2; -4,6; 13,8; 18,1; 19,2; 25,6; 25,7; 28,5; 31,1; 35,2; 46,4; 64,6; 68,0; 71,6; 114,2; 114,3; 121,5; 121,6; 121,7; 126,9; 129,3; 132,2; 139,8; 141,5; 149,1; 150,3; 163,5; 163,6; 164,9; 165,1; 171,2.

{6-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]heksan-1-il}-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (rac-**24c**). Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,16 g (0,33 mmol) diola rac-**23c**, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 500 : 1 kao eluens, dobiveno je 0,17 g (62 %) produkta rac-**24c**.

{6-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]heksan-1-il}-(S)-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (**24c**). Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,20 g (0,42 mmol) diola **23c**, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 500 : 1 kao eluens, dobiveno je 0,26 g (75 %) produkta **24c**.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,14 (s, 3H), 0,04 (s, 3H), 0,86 (s, 9H), 1,00 (t,  $J = 7,3$  Hz, 6H), 1,35 – 1,40 (m, 4H), 1,46 – 1,61 (m, 8H), 1,76 – 1,86 (m, 4H), 2,53 – 2,65 (m, 3H), 2,74 (dd,  $J = 15$  Hz, 9 Hz, 1H), 4,00 – 4,12 (m, 6H), 5,18 (dd,  $J = 9,3$  Hz, 4,1 Hz, 1H), 6,94 – 6,99 (m, 4H), 7,08 – 7,22 (m, 6H), 7,37 – 7,42 (m, 2H), 8,10 – 8,16 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,2; -4,6; 13,8; 18,1; 19,2; 25,7; 25,8; 28,5; 28,9; 31,1; 31,3; 35,3; 46,4; 64,7; 68,0; 71,7; 114,2; 114,3; 121,5; 121,6; 121,7; 126,9; 129,3; 132,2; 140,0; 141,6; 149, 0; 150,3; 163,5; 163,6; 164,9; 165,1; 171,2.

{7-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]heptan-1-il}-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (rac-**24d**). Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,17 g (0,34 mmol) diola rac-**23d**, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 500 : 1 kao eluens, dobiveno je 0,19 g (67 %) produkta rac-**24d**.

{7-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]heptan-1-il}-(S)-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (**24d**). Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,33 g (0,68 mmol) diola **23d**, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 500:1 kao eluens, dobiveno je 0,50 g (88 %) produkta **24d**.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,14 (s, 3H), 0,04 (s, 3H), 0,85 (s, 9H), 0,99 (t,  $J = 7,4$  Hz, 6H), 1,30 – 1,38 (m, 6H), 1,45 – 1,60 (m, 8H); 1,76 – 1,85 (m, 4H), 2,53 – 2,64 (m, 3H),

2,74 (dd,  $J = 15$  Hz, 9 Hz, 1H), 4,05 (t,  $J = 6,7$  Hz, 6H), 5,18 (dd,  $J = 9$  Hz, 4 Hz, 1H), 6,94 – 6,99 (m, 4H); 7,08 – 7,22 (m, 6H), 7,37 – 7,41 (m, 2H), 8,06 – 8,15 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,2; -4,6; 13,8; 18,1; 19,2; 19,2; 25,7; 25,9; 28,6; 29,1; 30,1; 31,4; 46,5; 64,7; 68,0; 68,1; 71,8; 114,2; 114,3; 121,5; 121,6; 121,7; 126,9; 129,3; 132,2; 140,2; 141,6; 149,0; 150,3; 163,5; 163,6; 164,9; 165,1; 171,2.

*{8-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]oktan-1-il}-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (rac-24e)*. Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,3 g (0,60 mmol) diola *rac-23e*, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 500 : 1 kao eluens, dobiveno je 0,16 g (31 %) produkta *rac-24e*.

*{8-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]oktan-1-il}-(S)-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (24e)*. Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,12 g (0,24 mmol) diola *23e*, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 500 : 1 kao eluens, dobiveno je 0,19 g (94 %) produkta *24e*.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,14 (s, 3H), 0,04 (s, 3H), 0,86 (s, 9H), 1,00 (t,  $J = 7,4$  Hz, 6H), 1,30 – 1,37 (m, 7H), 1,46 – 1,65 (m, 9H), 1,76 – 1,86 (m, 4H), 2,53 – 2,64 (m, 3H), 2,74 (dd,  $J = 15$  Hz, 9 Hz, 1H), 4,03 – 4,12 (m, 6H), 5,18 (dd,  $J = 9,2$  Hz, 4,2 Hz, 1H), 6,96 (d,  $J = 8,6$  Hz, 4H), 7,08 – 7,22 (m, 6H), 7,40 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 8,11 – 8,15 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,2; -4,6; 13,8; 18,1; 19,2; 25,7; 26,0; 28,6; 29,2; 29,4; 31,1; 31,5; 35,4; 46,5; 64,8; 68,0; 71,6; 114,2; 114,3; 121,4; 121,6; 121,7; 126,9; 129,3; 132,2; 140,2; 141,6; 149,0; 150,3; 163,5; 163,6; 164,9; 165,1; 171,2.

*{9-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]nonan-1-il}-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (rac-24f)*. Prema općem postupku 3.13.3., iz 90 mg (0,18 mmola) diola *rac-23f*, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 500 : 1 kao eluens, dobiveno je 0,10 g (66 %) produkta *rac-24f*.

*{9-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]nonan-1-il}-(S)-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (24f)*. Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,30 g (0,60 mmol) diola *23f*, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : MTBE = 500 : 1 kao eluens, dobiveno je 0,50 g (96 %) produkta *24f*.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -0,14 (s, 3H), 0,04 (s, 3H), 0,86 (s, 9H), 1,00 (t,  $J = 7,4$  Hz, 6H), 1,26 – 1,33 (m, 10H), 1,46 – 1,64 (m, 8H), 1,76 – 1,86 (m, 4H), 2,53 – 2,64 (m, 3H),

2,74 (dd,  $J = 14,7$  Hz, 9,1 Hz, 1H), 4,03 – 4,11 (m, 6H), 5,18 (dd,  $J = 9,2$  Hz, 4,2 Hz, 1H), 6,95 – 6,98 (m, 4H), 7,08 – 7,22 (m, 6H), 7,38 – 7,41 (m, 2H), 8,13 (d,  $J = 8,5$  Hz, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,2; -4,6; 13,8; 18,1; 19,2; 25,7; 25,9; 28,6; 29,3; 29,4; 29,5; 31,2; 31,5; 35,4; 46,5; 64,8; 68,0; 71,8; 114,2; 114,3; 121,4; 121,6; 121,7; 126,9; 129,3; 132,2; 132,3 140,3; 141,6; 149,0; 150,3; 163,5; 163,6; 164,9; 165,1; 171,2.

*{7-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]heptan-1-il}-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (rac-24g)*. Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,11 g (0,21 mmol) diola *rac-23g*, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : EtOAc = 9 : 1 kao eluens dobiven je produkt *rac-24g* (0,12 g, 68 %).

*{7-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]heptan-1-il}-(S)-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propanoat (24g)*. Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,10 g (0,19 mmol) diola *23g*, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : EtOAc = 9 : 1 kao eluens dobiven je produkt *24g* (0,15 g, 87 %).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : -0,17 (s, 3H), -0,07 (s, 3H), 0,80 (s, 9H), 0,92 – 0,98 (m, 6H), 1,30 – 1,34 (m, 6H), 1,41 – 1,50 (m, 4H), 1,53 – 1,59 (m, 2H), 1,65 – 1,79 (m, 6H), 2,62 – 2,69 (m, 2H), 2,76 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H), 4,01 – 4,13 (m, 6H), 5,14 (dd,  $J = 7,9$ , 5,3 Hz, 1H), 7,07 – 7,11 (m, 2H), 7,11 – 7,16 (m, 2H), 7,18 – 7,23 (m, 2H), 7,42 (dd,  $J = 8,6$ , 2,2 Hz, 3H), 7,74 (dd,  $J = 4,1$ , 1,9 Hz, 2H), 7,82 – 7,93 (m, 3H), 8,02 – 8,08 (m, 2H), 8,08 – 8,13 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : -5,2; -4,6; 13,8; 18,1; 19,2; 25,7; 25,9; 28,6; 29,2; 31,1; 31,2; 31,3; 36,0; 46,5; 64,7; 68,0; 68,1; 71,8; 114,3; 114,6; 118,5; 121,4; 121,6; 121,7; 126,2; 126,9; 127,5; 128,1; 128,8; 131,7; 132,3; 132,8; 140,1; 141,6; 148,2; 150,3; 163,6; 164,9; 165,2; 171,2.

*{7-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]heptan-1-il}-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]propanoat (rac-24h)*. Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,16 g (0,28 mmol) diola *rac-23h*, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM do DCM : EtOAc = 9 : 1 kao eluens dobiven je produkt *rac-24h* (0,23 g, 89 %).

*{7-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]heptan-1-il}-(S)-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]propanoat (24h)*. Prema općem postupku 3.13.3., iz 0,14 g (0,24

mmol) diola **23h**, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : *n*-heksan = 4 : 1 do DCM kao eluens dobiven je produkt **24h** (0,18 g, 81 %).

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** -0,16 (s, 3H), 0,05 (s, 3H), 0,87 (s, 9H), 0,98 – 1,04 (m, 6H), 1,32 – 1,34 (m, 6H), 1,48 – 1,55 (m, 4H), 1,57 – 1,62 (m, 2H), 1,70 (p, *J* = 7,4 Hz, 2H), 1,80 – 1,84 (m, 4H), 2,63 (dd, *J* = 14,6, 4,4 Hz, 1H), 2,74 – 2,79 (m, 2H), 2,82 (dd, *J* = 14,6, 9,0 Hz, 1H), 4,00 – 4,12 (m, 6H), 5,32 (dd, *J* = 8,9, 4,4 Hz, 1H), 6,96 – 7,01 (m, 4H), 7,31 – 7,37 (m, 3H), 7,52 (dd, *J* = 8,6, 1,6 Hz, 1H), 7,63 (dd, *J* = 12,0, 2,2 Hz, 3H), 7,73 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 7,76 – 7,83 (m, 3H), 7,85 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H), 8,15 – 8,20 (m, 4H).

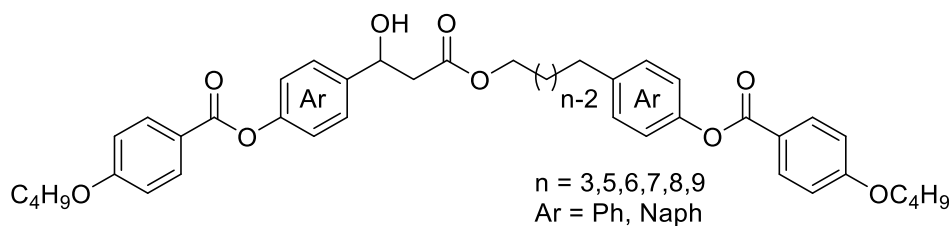
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** -5,2; -4,6; 13,8; 18,1; 19,2; 25,7; 25,9; 28,6; 29,1; 29,2; 31,2; 31,3; 36,0; 46,4; 64,7; 68,0; 72,3; 114,2; 114,3; 118,5; 118,6; 121,4; 121,5; 121,7; 124,5; 124,8; 126,2; 127,5; 128,0; 128,1; 128,8; 129,4; 131,2; 131,7; 132,3; 132,3; 133,4; 140,1; 141,5; 148,2; 148,8; 163,6; 165,2; 171,2.

*{7-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]heptan-1-il}-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]propanoat (rac-24i)*. Prema općem postupku 3.13.3., iz 83 mg (0,15 mmol) diola *rac-23i*, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM do DCM : EtOAc = 9 : 1 kao eluens dobiven je produkt *rac-24i* (0,13 g, 93 %).

*{7-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]heptan-1-il}-(S)-3-(tert-butildimetilsilil)-3-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]propanoat (24i)*. Prema općem postupku 3.13.3., iz 58 mg (0,11 mmol) diola **23i**, nakon kromatografije na stupcu silikagela uz DCM : *n*-heksan = 4 : 1 do DCM kao eluens dobiven je produkt **24i** (90 mg, 94 %).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** -0,16 (s, 3H), 0,05 (s, 3H), 0,87 (s, 9H), 0,96 – 1,03 (m, 6H), 1,26 – 1,32 (m, 6H), 1,44 – 1,59 (m, 8H), 1,76 – 1,87 (m, 4H), 2,56 – 2,69 (m, 3H), 2,82 (dd, *J* = 14,6, 8,9 Hz, 1H), 3,99 – 4,13 (m, 6H), 5,32 (dd, *J* = 8,9, 4,3 Hz, 1H), 6,92 – 7,00 (m, 4H), 7,05 – 7,15 (m, 2H), 7,19 – 7,22 (m, 2H), 7,34 (dd, *J* = 8,8, 2,3 Hz, 1H), 7,53 (dd, *J* = 8,7, 1,6 Hz, 1H), 7,65 (d, *J* = 2,3 Hz, 1H), 7,75 – 7,90 (m, 3H), 8,22 – 8,08 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** -5,2; -4,6; 13,8; 18,1; 19,2; 25,7; 25,9; 28,6; 29,1; 31,2; 31,4; 35,3; 46,4; 64,7; 68,0; 72,3; 114,3; 118,6; 121,5; 121,7; 124,5; 124,8; 128,0; 129,3; 129,4; 131,2; 132,2; 132,3; 133,4; 140,2; 141,5; 148,8; 150,0; 163,5; 163,6; 165,1; 165,2; 171,2.

3.13.4. Sinteza **BAr-n-ArB** i **(S)-BAr-n-ArB** spojeva,  $n = Ph, Naph$ ;  $m = 3, 5, 6, 7, 8, 9$ .**BAr-n-ArB, (S)-BAr-n-ArB**

U otopinu spojeva **24a-i** (1 mmol) u THF (40.0 mL) dodan je TBAF (1M otopina u THF, 1.5 mmol). Reakcijska smjesa je miješana na sobnoj temperaturi preko noći, a tijekom reakcije je praćen TLC-om (DCM : EtOAc = 9 : 1. Smjesa je uparena do suha, a sirovi produkt pročišćen je kromatografijom na stupcu silikagela uz DCM : EtOAc = 9 : 1 kao eluens i prekrizaliziran iz i-PrOH kako bi se dobio čisti produkt u obliku bijele krutine.

*{3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propan-1-il}-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat (BB-3-BB)*. Iz 0,10 g (0,14 mmol) spoja *rac-24a*, dobiveno je 50 mg (54 %) produkta **BB-3-BB**.

*{3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]propan-1-il}-(S)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat ((S)-BB-3-BB)*. Iz 0,20 g (0,26 mmol) spoja **24a**, dobiveno je 56 mg (54 %) produkta **(S)-BB-3-BB**.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$ /ppm:** 0,94 (t,  $J = 7,5$  Hz, 6H), 1,38 – 1,51 (m, 4H), 1,68 – 1,78 (m, 4H), 1,83 – 1,92 (m, 2H), 2,61 – 2,70 (m, 4H), 4,01 – 4,10 (m, 6H), 4,99 – 5,06 (m, 1H), 5,60 (d,  $J = 4,7$  Hz, 1H), 7,06 – 7,35 (m, 10H), 7,43 – 7,51 (m, 2H), 8,02 – 8,07 (m, 4H).  
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$ /ppm:** 14,1; 19,1; 30,2; 31,0; 31,2; 44,8; 63,6; 68,1; 69,5; 115,1; 121,3; 121,4; 122,0; 122,2; 127,4; 129,8; 132,4; 139,2; 142,7; 149,3; 150,2; 163,6; 164,7; 171,0.

**HRMS (ESI)  $m/z$ , ([M+Na]<sup>+</sup>):** izračunato za C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>O<sub>9</sub>Na: 691,2883, određeno: 691,2888.  $[\alpha]_D^{25} = -9$  (c 0,66 CHCl<sub>3</sub>). *ee* = 99 %, Chiralcel OD-3, *n*-heksan/2-propanol = 95:5.

*{5-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]pentan-1-il}-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat (BB-5-BB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,10 g (0,12 mmol) spoja *rac-24b*, dobiveno je 78 mg (94 %) produkta **BB-5-BB**.



*{5-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]pentan-1-il}-(S)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat ((S)-BB-5-BB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,31 g (0,38 mmol) spoja **24b**, dobiveno je 173 mg (84 %) produkta (S)-BB-5-BB.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 0,99 (td, *J* = 7,4, 1,5 Hz, 6H), 1,35 – 1,43 (m, 2H), 1,51 (hd, *J* = 7,4, 2,7 Hz, 4H), 1,64 – 1,70 (m, 4H), 1,78 – 1,83 (m, 4H), 2,64 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 2,71 – 2,79 (m, 2H), 3,30 (d, *J* = 3,5 Hz, 1H), 4,04 (q, *J* = 6,5 Hz, 4H), 4,14 (td, *J* = 6,7, 1,9 Hz, 2H), 5,15 (dt, *J* = 8,3, 3,8 Hz, 1H), 6,93 – 6,99 (m, 4H), 7,07 – 7,12 (m, 2H), 7,16 – 7,24 (m, 4H), 7,40 – 7,46 (m, 2H), 8,08 – 8,15 (m, 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 13,8; 19,2; 25,4; 28,4; 30,9; 31,1; 35,1; 43,3; 64,9; 68,0; 69,9; 114,2; 114,3; 121,5; 121,6; 121,9; 126,8; 129,3; 132,2; 132,3; 139,7; 140,0; 149,1; 150,6; 163,5; 163,6; 164,9; 165,2; 172,4.

HRMS (ESI) *m/z*, ([M+Na]<sup>+</sup>): izračunato za C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>O<sub>9</sub>Na: 719,3196, određeno: 719,3199. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = - 5 (c 1 CHCl<sub>3</sub>). *ee* = >99 %, Chiralcel OD-3, *n*-heksan/2-propanol = 9:1

*{6-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]heksan-1-il}-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat (BB-6-BB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,16 g (0,19 mmol) spoja *rac*-**24c**, dobiveno je 70 mg (52 %) produkta BB-6-BB.

*{6-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]heksan-1-il}-(S)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat ((S)-BB-6-BB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,25 g (0,31 mmol) spoja **24c**, dobiveno je 0,11 g (51 %) produkta (S)-BB-6-BB.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 1,00 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H), 1,38 (p, *J* = 3,7 Hz, 4H), 1,49 – 1,55 (m, 6H), 1,63 – 1,67 (m, 4H), 1,78 – 1,83 (m, 4H), 2,62 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 2,72 – 2,79 (m, 2H), 3,31 (d, *J* = 3,5 Hz, 1H), 4,05 (td, *J* = 6,5 Hz, 1,1 Hz, 4H), 4,13 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H), 5,16 (td, *J* = 8,6 Hz, 3,8 Hz, 1H), 6,95 – 6,98 (m, 4H), 7,08 – 7,10 (m, 2H), 7,18 – 7,21 (m, 4H), 7,43 – 7,45 (m, 2H), 8,11 – 8,14 (m, 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 13,8; 19,2; 25,8; 28,5; 28,8; 31,1; 31,3; 35,3; 43,3; 65,1; 68,0; 69,9; 114,3; 121,5; 121,7; 121,9; 126,8; 129,3; 132,2; 132,3; 139,9; 140,0; 149,0; 150,6; 163,5; 163,6; 164,9; 165,1; 172,5.

HRMS (ESI) *m/z*, ([M+Na]<sup>+</sup>): izračunato za C<sub>43</sub>H<sub>50</sub>O<sub>9</sub>Na: 733,3353, određeno: 733,3357. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = - 10 (c 0,83 CHCl<sub>3</sub>). *ee* = >99 %, Chiralcel OD-3, *n*-heksan/etanol = 9:1.

*{7-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]heptan-1-il}-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat (BB-7-BB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,27 g (0,32 mmol) spoja *rac-24d*, dobiveno je 0,16 g (70 %) produkta **BB-7-BB**.

*{7-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]heptan-1-il}-(S)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat ((S)-BB-7-BB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,57 g (0,68 mmol) spoja **24d**, dobiveno je 0,22 g (45 %) produkta **(S)-BB-7-BB**.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 0,99 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H), 1,30 – 1,40 (m, 5H), 1,45 – 1,53 (m, 5H), 1,59 – 1,70 (m, 4H), 1,73 – 1,88 (m, 4H), 2,62 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 2,71 – 2,80 (m, 2H), 3,31 (d, *J* = 3,4 Hz, 1H), 4,05 (td, *J* = 6,5, 1,4 Hz, 4H), 4,13 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H), 5,10 – 5,25 (m, 1H), 6,90 – 7,02 (m, 4H), 7,05 – 7,14 (m, 2H), 7,14 – 7,25 (m, 4H), 7,39 – 7,48 (m, 2H), 8,07 – 8,18 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 13,8; 19,2; 25,8; 28,5; 29,1; 31,1; 31,3; 35,3; 43,3; 65,1; 68,0; 69,9; 114,3; 121,5; 121,7; 121,9; 126,8; 129,3; 132,2; 132,3; 139,9; 140,1; 149,0; 150,6; 163,5; 163,6; 164,9; 165,2; 172,5.

**HRMS (ESI) *m/z*, ([M+Na]<sup>+</sup>):** izračunato za C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>O<sub>9</sub>Na: 747,3509, određeno: 747,3513.  $[\alpha]_D^{25} = -10$  (c 1 CHCl<sub>3</sub>). *ee* = 99 %, Chiralcel OD-3, *n*-heksan/etanol = 9:1.

*{8-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]oktan-1-il}-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat (BB-8-BB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,16 g (0,19 mmol) spoja *rac-24e*, dobiveno je 50 mg (36 %) produkta **BB-8-BB**.

*{8-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]oktan-1-il}-(S)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat ((S)-BB-8-BB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,20 g (0,24 mmol) spoja **24e**, dobiveno je 70 mg (40 %) produkta **(S)-BB-8-BB**.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 1,07 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H), 1,32 – 1,47 (s, 8H), 1,51 – 1,62 (m, 4H), 1,63 – 1,77 (m, 4H), 1,83 – 1,93 (m, 4H), 2,69 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 2,79 – 2,87 (m, 2H), 3,39 (d, *J* = 3,4 Hz, 1H), 4,12 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H), 4,21 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H), 5,24 (dt, *J* = 8,1, 4,4 Hz, 1H), 6,98 – 7,09 (m, 4H), 7,11 – 7,22 (m, 2H), 7,22 – 7,32 (m, 4H), 7,46 – 7,56 (m, 2H), 8,15 – 8,26 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 13,8; 19,2; 25,9; 28,5; 19,2; 29,4; 31,2; 31,4; 35,4; 43,3; 65,1; 68,0; 69,9; 114,3; 121,4; 121,7; 121,9; 126,8; 129,3; 132,2; 132,3; 139,9; 140,2; 149,0; 150,6; 163,5; 163,6; 164,9; 165,1; 172,5.

**HRMS (ESI)  $m/z$ , ( $[M+Na]^+$ ):** izračunato za  $C_{45}H_{54}O_9Na$ : 761,3666, određeno: 761,3672.  $[\alpha]_D^{25} = -7$  ( $c$  1  $CHCl_3$ ).  $ee = 97\%$ , Chiralcel OD-3,  $n$ -heksan/etanol = 9:1.

*{9-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]nonan-1-il}-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat (BB-9-BB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,10 g (0,12 mmol) spoja *rac*-**24f**, dobiveno je 50 mg (57 %) produkta **BB-9-BB**.

*{9-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]nonan-1-il}-(S)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat ((S)-BB-9-BB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,52 g (0,60 mmol) spoja **24f**, dobiveno je 0,20 g (45 %) produkta **(S)-BB-9-BB**.

**$^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta/ppm$ :** 1,00 (t,  $J = 7,4$  Hz, 6H), 1,28 – 1,37 (m, 10H), 1,47 – 1,55 (m, 4H), 1,58 – 1,67 (m, 4H), 1,77 – 1,85 (m, 4H), 2,61 (t,  $J = 7,9$  Hz, 2H), 2,70 – 2,81 (m, 2H), 3,32 (d,  $J = 3,4$  Hz, 1H), 4,05 (td,  $J = 6,5, 1,2$  Hz, 4H), 4,13 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 5,16 (dt,  $J = 8,2, 3,8$  Hz, 1H), 6,93 – 6,99 (m, 4H), 7,07 – 7,12 (m, 2H), 7,16 – 7,23 (m, 4H), 7,41 – 7,46 (m, 2H), 8,10 – 8,16 (m, 4H).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta/ppm$ :** 13,8; 19,2; 25,9; 28,5; 29,2; 29,4; 31,1; 31,5; 35,4; 43,3; 65,2; 68,0; 69,9; 114,3; 121,4; 121,5; 121,7; 121,9; 126,8; 129,3; 132,2; 132,3; 139,9; 140,3; 149,0; 150,6; 163,5; 163,6; 164,9; 165,1; 172,5.

**HRMS (+ESI)  $m/z$ , ( $[M+Na]^+$ ):** izračunato za  $C_{46}H_{56}O_9Na$ : 775,3822, određeno: 775,3824.  $[\alpha]_D^{25} = -9$  ( $c$  1  $CHCl_3$ ).  $ee = 98\%$ , Chiralcel OD-3,  $n$ -heksan/etanol = 9:1.

*{7-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]heptan-1-il}-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat (BB-7-NB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,12 g (0,14 mmol) spoja *rac*-**24g**, dobiveno je 55 mg (51 %) produkta **BB-7-NB**.

*{7-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]heptan-1-il}-(S)-3-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]-3-hidroksipropanoat ((S)-BB-7-NB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 65 mg (0,07 mmol) spoja **24g**, dobiveno je 30 mg (53 %) produkta **(S)-BB-7-NB**.

**$^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta/ppm$ :** 0,96 – 1,04 (m, 6H), 1,31 – 1,42 (m, 6H), 1,47 – 1,55 (m, 4H), 1,59 – 1,67 (m, 2H), 1,71 (p,  $J = 7,3$  Hz, 2H), 1,76 – 1,86 (m, 4H), 2,69 – 2,80 (m, 4H), 3,30 (d,  $J = 3,5$  Hz, 1H), 4,03 – 4,07 (m, 4H), 4,13 (t,  $J = 6,7$  Hz, 2H), 5,16 (dt,  $J = 8,2, 3,8$  Hz, 1H), 6,93 – 7,01 (m, 4H), 7,16 – 7,22 (m, 2H), 7,28 – 7,32 (m, 1H), 7,32 – 7,36 (m, 1H), 7,40 – 7,46 (m, 2H), 7,62 (d,  $J = 2,3$  Hz, 2H), 7,73 (d,  $J = 8,5$  Hz, 1H), 7,78 – 7,83 (m, 1H), 8,10 – 8,15 (m, 2H), 8,15 – 8,20 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 13,8; 19,2; 25,7; 25,8; 28,5; 29,1; 31,1; 31,2; 36,0; 43,3; 65,1; 68,0; 69,9; 114,3; 118,5; 121,4; 121,5; 121,7; 121,9; 126,2; 126,8; 127,6; 128,1; 128,8; 131,7; 132,3; 132,3; 139,9; 140,1; 148,2; 150,6; 163,6; 164,9; 165,2; 172,5.

HRMS (+ESI)  $m/z$ , ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ): izračunato za  $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{O}_9\text{Na}$ : 797,3666, određeno: 797,3671.  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -10$  ( $c$  0,30  $\text{CHCl}_3$ ).  $ee = 98\%$ , Chiralcel OD-3,  $n$ -heksan/etanol = 9:1.

*{7-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]heptan-1-il}-3-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]-3-hidroksipropanoat (BN-7-NB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,23 g (0,25 mmol) spoja *rac-24h*, dobiveno je 80 mg (40 %) produkta **BN-7-NB**.

*{7-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]heptan-1-il}-(S)-3-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]-3-hidroksipropanoat ((S)-BN-7-NB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,18 g (0,19 mmol) spoja **24h**, dobiveno je 0,12 g (75 %) produkta **(S)-BN-7-NB**.

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 1,01 (t,  $J = 7,4$  Hz, 6H), 1,31 – 1,36 (m, 6H), 1,53 (q,  $J = 7,5$  Hz, 4H), 1,61 (q,  $J = 6,9$  Hz, 2H), 1,71 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 1,78 – 1,86 (m, 4H), 2,74 – 2,80 (m, 2H), 2,80 – 2,89 (m, 2H), 3,44 (s, 1H), 4,06 (t,  $J = 6,5$  Hz, 4H), 4,13 (t,  $J = 6,7$  Hz, 2H), 5,30 (dd,  $J = 8,7, 4,3$  Hz, 1H), 6,98 (dd,  $J = 8,8, 2,0$  Hz, 4H), 7,31 (dd,  $J = 8,8, 2,3$  Hz, 1H), 7,33 – 7,38 (m, 2H), 7,50 (dd,  $J = 8,5, 1,8$  Hz, 1H), 7,63 (d,  $J = 2,0$  Hz, 2H), 7,66 (d,  $J = 2,3$  Hz, 1H), 7,74 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H), 7,81 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H), 7,87 (t,  $J = 4,4$  Hz, 2H), 8,18 (dd,  $J = 8,8, 3,3$  Hz, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 13,8; 19,2; 25,8; 28,5; 29,1; 31,2; 36,0; 43,3; 65,1; 68,0; 70,4; 114,3; 114,4; 118,5; 118,6; 121,4; 121,5; 121,7; 121,8; 124,4; 124,5; 126,2; 127,6; 128,1; 128,8; 129,5; 131,3; 131,7; 132,3; 132,3; 133,4; 139,8; 140,1; 148,2; 148,9; 163,6; 165,1; 165,2; 172,5.

HRMS (+ESI)  $m/z$ , ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ): izračunato za  $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{O}_9\text{Na}$ : 847,3822, određeno: 847,3831.  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -8$  ( $c$  0,64  $\text{CHCl}_3$ ).  $ee = 97\%$ , Chiralcel OD-3,  $n$ -heksan/etanol = 85:15.

*{7-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]heptan-1-il}-3-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]-3-hidroksipropanoat (BN-7-BB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,12 g (0,14 mmol) spoja *rac-24i*, dobiveno je 42 mg (40 %) produkta **BN-7-BB**.

*{7-[4-(4-butoksibenzoiloksi)fenil]heptan-1-il}-(S)-3-[6-(4-butoksibenzoiloksi)naft-2-il]-3-hidroksipropanoat ((S)-BN-7-BB)*. Prema općem postupku 3.13.4., iz 0,22 g (0,25 mmol) spoja **24i**, dobiveno je 90 mg (47 %) produkta **(S)-BN-7-BB**.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 0,96 – 1,03 (m, 6H), 1,29 – 1,35 (m, 6H), 1,47 – 1,57 (m, 4H), 1,59 – 1,64 (m, 4H), 1,76 – 1,85 (m, 4H), 2,58 – 2,64 (m, 2H), 2,79 – 2,89 (m, 2H), 4,01 – 4,09 (m, 4H), 4,09 – 4,16 (m, 2H), 5,30 (dd, *J* = 8,3, 4,4 Hz, 1H), 6,92 – 6,97 (m, 2H), 6,97 – 7,01 (m, 2H), 7,06 – 7,12 (m, 2H), 7,18 – 7,23 (m, 2H), 7,35 (dd, *J* = 8,8, 2,3 Hz, 1H), 7,51 (dd, *J* = 8,5, 1,7 Hz, 1H), 7,66 (d, *J* = 2,3 Hz, 1H), 7,81 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 7,85 – 7,90 (m, 2H), 8,09 – 8,14 (m, 2H), 8,15 – 8,20 (m, 2H).

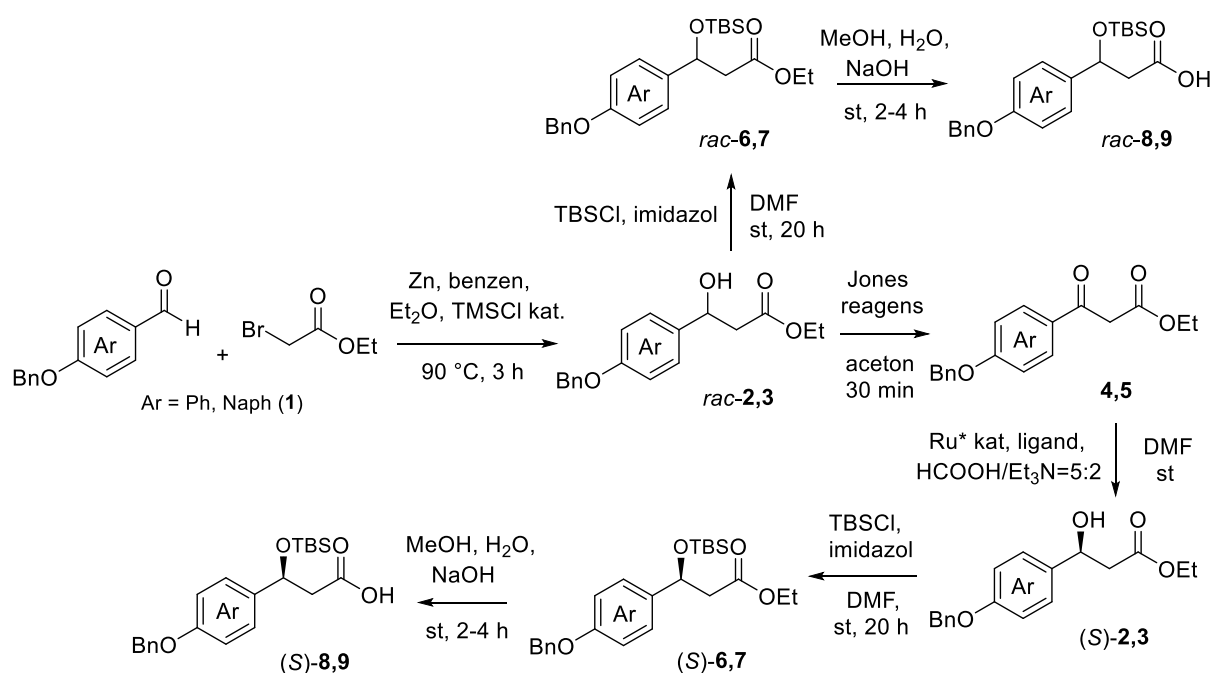
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 13,8; 19,2; 25,8; 28,5; 29,0; 31,2; 31,3; 35,3; 41,3; 65,1; 68,0; 70,4; 114,3; 118,6; 121,5; 121,7; 121,8; 124,4; 124,5; 128,1; 129,3; 129,5; 131,3; 132,2; 132,3; 133,4; 139,8; 140,1; 148,9; 149,0; 163,5; 163,6; 165,1; 172,5.

**HRMS (+ESI) *m/z*, ([M+Na]<sup>+</sup>):** izračunato za C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>O<sub>9</sub>Na: 797,3666, određeno: 797,3671.  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -5$  (c 0,60 CHCl<sub>3</sub>). *ee* = 96 %, Chiralcel OD-3, *n*-heksan/etanol = 85:15.

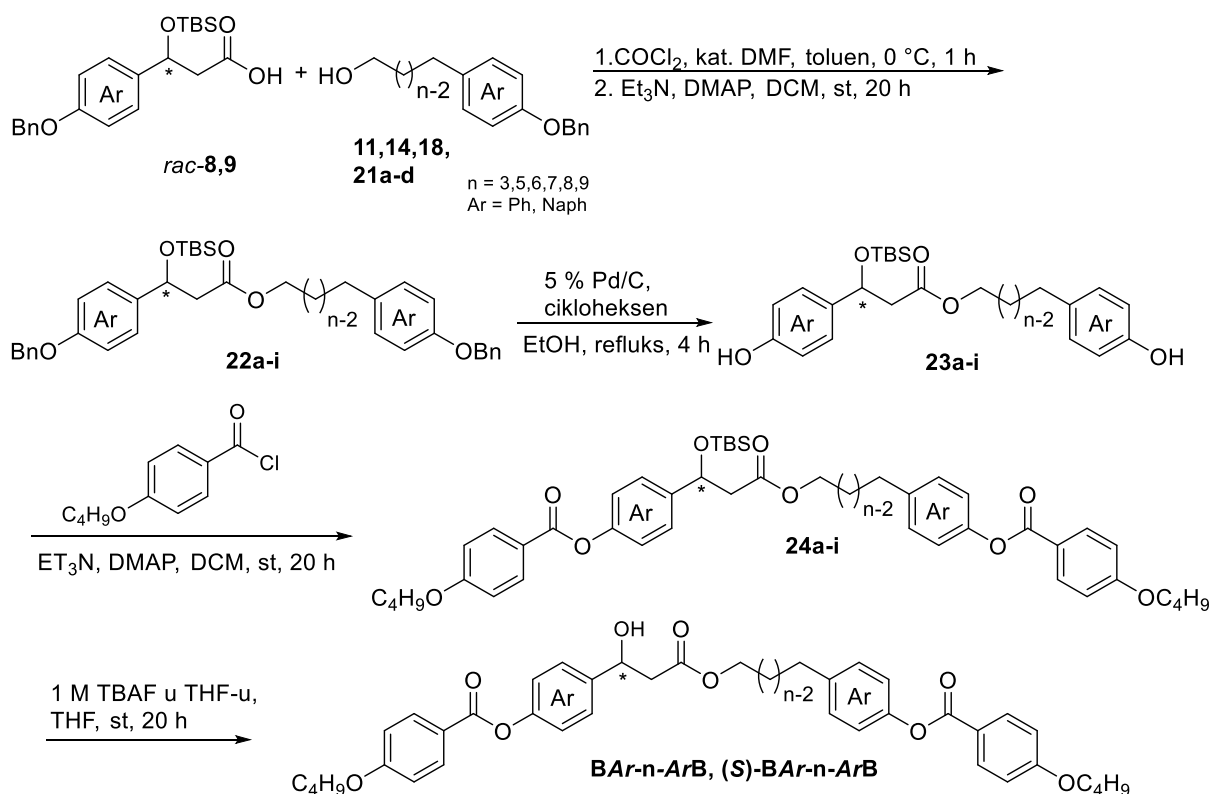
## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza LC dimera

U kiralnim LC dimerima, kiralna skupina može biti dio terminalnog lanca, mezogene jedinice ili fleksibilne razmaknice.<sup>8,94</sup> Dimeri s kiralnim centrom unutar fleksibilne razmaknice su relativno rijetki i uglavnom sadrže metilnu skupinu na kiralnom centru. U okviru ove doktorske disertacije pripremljeni su mezogeni dimeri s hidroksilnom skupinom na kiralnom centru unutar fleksibilne razmaknice te su ispitana njihova mezogena svojstva. Ciljne molekule sintetizirane su u racemičnom i enantiomerno čistom obliku slijedeći konvergentan sintetski pristup prikazan shemama 2 i 3.



Shema 2. Prikaz sinteze kiralne (S)-8,9 i racemične rac-8,9 kiseline.



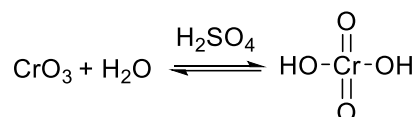
Shema 3. Prikaz sinteze konačnih molekula.

#### 4.1.1. Sinteza polaznih racemičnih i enantiomerno čistih kiselina 8,9.

Prvi korak u sintezi ciljanih LC dimera bila je sinteza zaštićenih derivata 3-aril-3-hidroksiopropanoatnih estera u racemičnom i enantiomerno čistom obliku (Shema 2). Sintetizirani su zaštićeni esteri s fenilnom i naftilnom podjedinicom koji su potom hidrolizirani do polaznih kiselina *rac-8,9* tj. (*S*)-**8,9**. Sinteza kiseline s fenilnom podjedinicom (*rac-8*, (*S*)-**8**) započela je Reformatsky reakcijom komercijalno dostupnog 4-benziloksibenzaldehida s etilbromacetatom. Sinteza kiseline s naftilnom podjedinicom (*rac-9*, (*S*)-**9**) započela je uvođenjem benzilne zaštitne skupine na hidroksilnu skupinu 6-hidroksi-2-naftaldehida kako bi se dobio spoj **1** nakon čega je uslijedila Reformatsky reakcija s etilbromacetatom. Reformatsky reakcija provedena je u inertnim uvjetima na izarenom cinku uz aktivaciju trimetilsilil-kloridom (TMSCl). Po završetku reakcije smjesa je obrađena u kiselim uvjetima, uz točno odgovarajući volumen 10 %-tne fosforne kiseline kako ne bi došlo do reakcije eliminacije te je dobivena racemična smjesa fenilnog (*rac-2*) i naftilnog (*rac-3*) analoga uz iskorištenje reakcije 93 tj. 94 %. Za sintezu racemičnih spojeva dobiveni β-hidroksiesteri podvrgnuti su reakcijama zaštićivanja hidroksilne skupine na položaju 3. Za zaštitu je izabrana *tert*-butildimetilsililna

zaštitna skupina koja je uvedena korištenjem *tert*-butildimetilsilil-klorida (TBSCl) kao reagensa i imidazola kao baze. TBS zaštitna skupina odabrana je zbog svog selektivnog uvođenja i relativno lakog uklanjanja prilikom čega se ne narušava struktura molekule. Dobiveni su produkti *rac*-**6** tj. *rac*-**7** uz iskorištenje 96 % tj. 63 %. Tako zaštićeni esteri podvrgnuti su reakciji hidrolize u baznim uvjetima kako bi se dobile racemične smjese polazne kiseline s fenilnom podjedinicom (*rac*-**8**) uz kvantitativno iskorištenje i polazne kiseline s naftilnom podjedinicom (*rac*-**9**) uz iskorištenje 62 %.

Prilikom sinteze enantiomerno čistog spoja korišten je pristup koji uključuje asimetrični prijenos vodika na  $\beta$ -ketoester uz Ru(II) kompleks.<sup>19,138</sup>  $\beta$ -Ketoestri **4**, **5** dobiveni su oksidacijom racemične smjese spojeva *rac*-**2**, **3** korištenjem Jonesovog reagensa. Jonesov reagens je oksidacijsko sredstvo koje sadrži razrijeđenu sumpornu kiselinu (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) te kromov(VI) oksid (CrO<sub>3</sub>). Formiranje konačnog oksidansa, kromne kiseline (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), odvija se *in situ* te je prikazano na shemi 4.



**Shema 4.** Priprava Jonesovog reagensa.

Reakcija je provedena uz hlađenje u acetonu i dokapavanje Jonesovog reagensa do potpunog zadržavanja crveno smeđe boje koja ukazuje na suvišak oksidansa i završetak reakcije. Pročišćavanjem sirovog produkta kromatografijom na stupcu silikagela dobiveni su spojevi **4** (98 %) i **5** (80 %).

Asimetrični prijenos vodika proveden je s (1*S*, 2*S*)-(+)-*N*-Ts-1,2-DPEN ligandom i [RuCl<sub>2</sub>(mesitilen)]<sub>2</sub> katalizatorom. Metalni kompleks, u kojem je ligand koordiniran na katalizator donorskim dušikovim atomima koji zamjenjuju dva atoma klora katalizatora, priređen je zagrijavanjem katalizatora i liganda u DMF-u pri 80 °C. Reakcija je sljedeća 24 h miješana u DMF-u pri sobnoj temperaturi uz azeotropnu smjesu HCO<sub>2</sub>H i Et<sub>3</sub>N (5:2) kao donor vodika. Konverzija je potpuna uz iskorištenje 77 % za supstrat s fenilnom podjedinicom i 88 % za supstrat s naftilnom podjedinicom, a enantiomerna čistoća je određena tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti na Chiralpak IA koloni za fenilni produkt tj. Chiralcel OD-3 za naftilni produkt te iznosi 98,5 % tj. 97,2 %. Apsolutna konfiguracija kiralnog centra dobivena ovim reakcijskim uvjetima je (*S*) i potvrđena je XRD analizom.<sup>19</sup> Daljnje reakcije

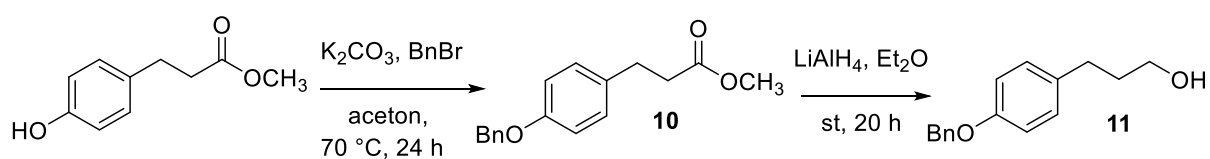


uključivale su, kao i kod racemičnih analoga, zaštitu hidroksilne skupine TBS zaštitnom skupinom kako bi se dobili produkti (*S*)-**6**, **7** uz iskorištenja 95 % tj. 84 % te baznu hidrolizu dobivenih estera do karboksilnih kiselina (*S*)-**8**, **9** uz iskorištenja 96 % tj. 93 %.

#### 4.1.2. Sinteza alkoholnih supstrata

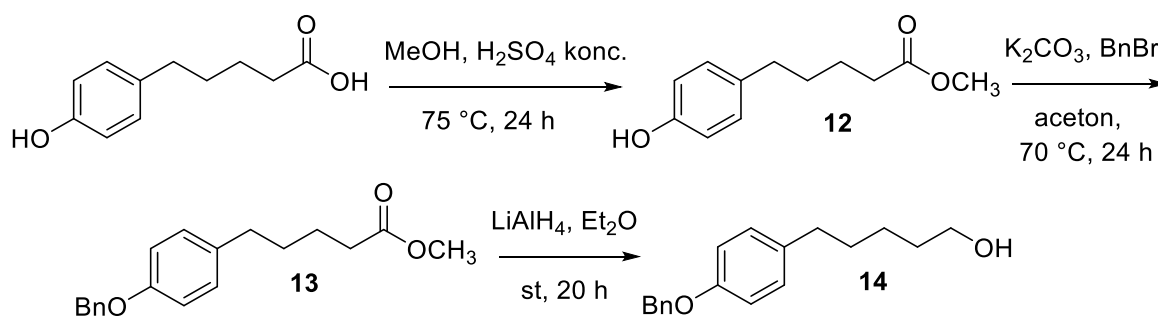
Sinteza ciljanih LC dimera zahtijeva i sintezu zaštićenih fenilnih ili naftilnih alkoholnih podjedinica s različitom duljinom ugljikovodičnog lanca. Raznolikost u duljini lanca omogućava sintezu LC dimera s različitom duljinom razmaknice. Sintetizirani su fenilni alkoholi s alifatskim lancima duljine 3, 5, 6, 7, 8 i 9 ugljikovih atoma dok je naftilni alkohol sintetiziran samo s lancem duljine 7 ugljikovih atoma. Ne paran broj ugljikovih atoma u lancu omogućava sintezu LC dimera svijene geometrije dok su fenilni lanci s 6 i 8 ugljikovih atoma omogućili sintezu konačnih LC dimera linearne geometrije tj. štapićastog oblika. Za zaštitu hidroksilnih skupina odabrana je benzilna zaštitna skupina, kao i kod 3-aril-3-hidroksiopropanoatnog građevnog bloka, koja se uvodi selektivno i relativno se lako uklanja. Time se u daljnjim koracima sinteze smanjio broj reakcijskih koraka potreban za uklanjanje zaštitnih skupina.

Alkohol s najkraćom duljinom razmaknice od 3 C atoma dobiven je iz komercijalnog metil-3-(4-hidroksifenil)propanoata kojem je hidroksilna skupina na položaju 4 zaštićena benzilnom zaštitnom skupinom uz iskorištenje 95 %. Dobiveni zaštićeni ester reduciran je litijevim aluminijevim hidridom do konačnog alkohola **11** uz iskorištenje 82 % (shema 5).



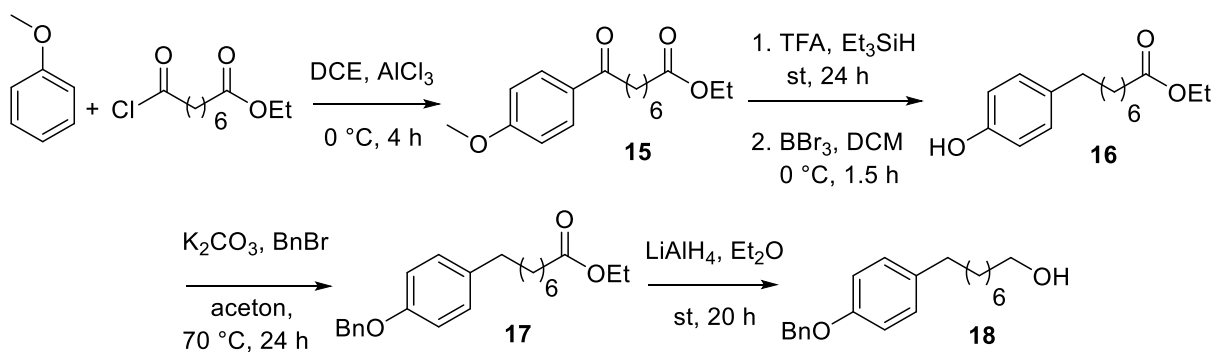
**Shema 5.** Prikaz sinteze 3-(4-benziloksifenil)propan-1-ola **11**.

Sinteza alkohola s 5 C atoma u alkilnom lancu započeta je iz komercijalno dostupne 5-(4-hidroksifenil)pentanske kiseline koja je u prvom koraku esterificirana do metilnog estera **12** uz prinos 82 %. Dobivenom metilnom esteru hidroksilna skupina na položaju 4 fenilnog prstena zaštićena je benzilnom zaštitnom skupinom te je dobiven produkt **13** uz prinos 98 %. Konačno, spoj **13** je podvrgnut redukciji litijevim aluminijevim hidridom te je dobiven konačni alkohol **14** uz prinos 91 % (shema 6).



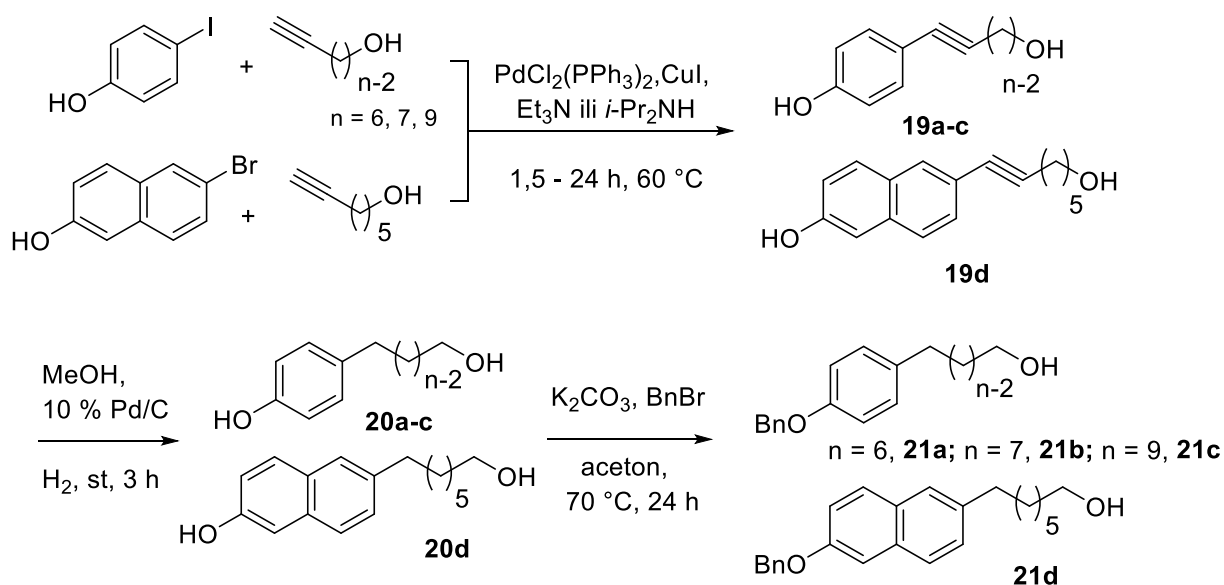
**Shema 6.** Prikaz sinteze 5-(4-benziloksifenil)pentan-1-ola **14**.

Alkohol s 8 C atoma u alkilnom lancu priređen je iz anisola i etil-8-klor-8-oksooktanoata (shema 7). Friedel-Craftsovim aciliranjem anisola<sup>139</sup> dobiven je produkt **15** uz iskorištenje 98 %. U idućem koraku karbonilna skupina na položaju 8 reducirana je trietilsilanom uz trifluoroctenu kiselinu. Dobiveni produkt nije izoliran već je odmah, nakon uparavanja trifluoroctene kiseline, podvrgnut reakciji uklanjanja metoksi-zaštitne skupine.<sup>12</sup> Metoksi-zaštitna skupina uklonjena je reakcijom s borovim tribromidom u DCM-u te je dobiven spoj **16** uz prinos 52 %. Uz nastajanje produkta **16** u reakciji uklanjanja metoksi-zaštitne skupine nastaje i nusprodukt, 8-(4-hidroksifenil)oktanska kiselina. Kiselina nastaje uslijed hidrolize estera bromovodičnom kiselinom koja se oslobađa tijekom reakcije i obrade reakcijske smjese, a potvrđena je <sup>1</sup>H NMR spektroskopijom. Dobivenom produktu **16** uvedena je benzilna eterska zaštitna skupina reakcijom s benzil-bromidom uz prinos 98 %. Također, izolirana 8-(4-hidroksifenil)oktanska kiselina je u reakciji sa suviškom benzil-bromida i kalijevog karbonata esterificirana, a hidroksilna skupina je zaštićena. Dobiveni esteri reducirani su do konačnog alkohola **18** litijevim aluminijskim hidridom uz prinos od ~ 70 %.



**Shema 7.** Prikaz sinteze 8-(4-benziloksifenil)oktan-1-ola **18**.

Fenilni alkoholi s duljinom alkilnog lanca 6 C atoma (**21a**), 7 C atoma (**21b**), 9 C atoma (**21c**) i naftilni alkohol s alkilnim lancem od 7 C atoma (**21d**) sintetizirani su slijedeći isti reakcijski put (shema 8). Sonogashira reakcijom polaznog 4-jodfenola tj. 6-bromnaftalen-2-ola i odgovarajućeg alkinola u trietilaminu ili diizopropilaminu dobiveni su produkti **19a-d** uz iskorištenje 51 - 85 %. Redukcijom trostruke veze u atmosferi vodika dobiveni su produkti **20a-d** uz iskorištenje 32 - 93 %. Konačni produkti **21a-d** dobiveni su selektivnim zaštićivanjem hidroksilne skupine na fenilnom tj. naftilnom prstenu uz prinos 88 - 95 %.



Shema 8. Prikaz sinteze alkohola **21a-d**.

#### 4.1.3. Sinteza konačnih molekula

Konačne molekule sintetizirane su u enantiomerno čistom i racemičnom obliku slijedeći isti reakcijski put prikazan shemom 3. U prvom koraku polazna kiselina (*rac*-**8, 9** ili (*S*)-**8, 9**) prevedena je u acil-klorid *one-pot* procedurom, koji je zatim esterificiran odgovarajućim alkoholom kako bi se dobili esteri **22a-i** uz iskorištenje 53 - 98 %. U drugom koraku su uklonjene dvije benzilne zaštitne skupine katalitičkom hidrogenolizom uz 5 %-tni  $\text{Pd/C}$  i cikloheksen kao donor vodika te su dobiveni dioli **23a-i** uz iskorištenje 41 - 98 %. Dioli **23a-i** korišteni su za dvostruku esterifikaciju 4-butoksibenzojeve kiseline kako bi se dobili diesteri **24a-i** uz iskorištenje 31 - 96 %. U posljednjem koraku uklonjena je TBS zaštitna skupina korištenjem tetra-*n*-butilamonijevog fluorida (TBAF) te su dobiveni konačni produkti **BAr-n-ArB** i (*S*)-**BAr-n-ArB** uz iskorištenje 36 - 96 %. Svi konačni produkti su nakon pročišćavanja

kromatografijom na stupcu silikagela prekrizalizirani iz *i*-PrOH kako bi se spriječio utjecaj minimalnih količina nečistoća na mezogena svojstva. Kiralnim spojevima određena je enantiomerna čistoća koja za fenilne analoge iznosi ~ 99 %, a za naftilne ~ 98 % čime je potvrđeno da ne dolazi do smanjenja optičke čistoće tijekom sinteze.

## 4.2. Mezogena svojstava pripremljenih spojeva

Mezogena svojstva pripremljenih dimera **BAr-n-ArB** i **(S)-BAr-n-ArB** s fleksibilnom razmaknicom ispitana su polarizacijskim optičkim mikroskopom (POM), a temperature i entalpije faznih prijelaza izmjerene su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Dobiveni rezultati pokazuju da svi pripremljeni spojevi posjeduju svojstva tekućih kristala.

### 4.2.1. Utjecaj duljine i pariteta razmaknice na mezogena svojstva

Izmjerene vrijednosti temperatura faznih prijelaza, kao i odgovarajućih entalpija za seriju spojeva **BB-n-BB** navedene su u tablicama 1 i 2.

**Tablica 1.** Temperature ( $t/^{\circ}\text{C}$ ) i promjene entalpije ( $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ , otisnute koso) faznih prijelaza te vrijednosti  $\Delta S/R$  (u uglatim zagradama) za seriju spojeva **BB-n-BB**.

n	Racemični dimeri <b>BB-n-BB</b>				
	Cr	SmC <sub>A</sub>	N <sub>TB</sub>	N	I
3	93	(• 46)			•
	<i>31,46</i> [10,35]	<i>5,66</i> [2,13]			
5	96	(• 42		• 49)	•
	<i>48,10</i> [15,69]	<i>3,90</i> [1,49]		<i>0,03</i> [0,01]	
6	108			• 130	•
	<i>40,22</i> [12,69]			<i>7,81</i> [2,33]	
7	78		(• 49	• 67)	•
	<i>66,91</i> [22,92]		<i>0,21</i> [0,08]	<i>0,22</i> [0,08]	
8	102			• 118	•
	<i>37,58</i> [12,04]			<i>7,56</i> [2,32]	
9	78		(• 53	• 72)	•
	<i>72,07</i> [24,69]		<i>0,10</i> [0,04]	<i>0,39</i> [0,14]	

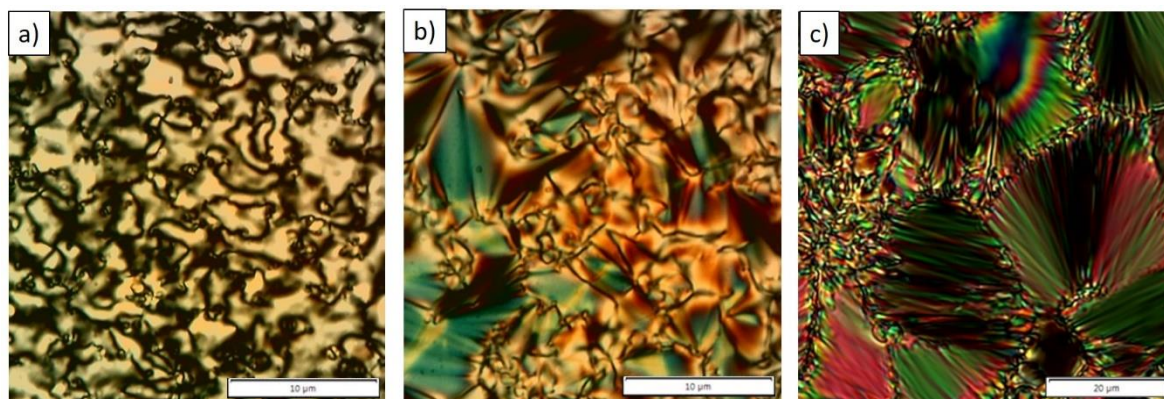
Cr, kristalna faza; SmC<sub>A</sub>, antiklinalna interkalacijska smektička C faza; N, nematička faza; N<sub>TB</sub>, „twist-bend“ nematička faza; I, izotropna tekućina; (•): monotropna faza.

**Tablica 2.** Temperature ( $t/^{\circ}\text{C}$ ) i promjene entalpije ( $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ , otisnute koso) faznih prijelaza te vrijednosti  $\Delta S/R$  (u uglatim zagradama) za seriju spojeva (**S**)-**BB-n-BB**.

Kiralni dimeri ( <b>S</b> )- <b>BB-n-BB</b>							
	Cr	SmC <sub>A</sub> *	N* <sub>TB</sub>	N*		BPIII	
<b>3</b>	108	(•	47)				•
	26,75[8,43]		6,32[2,37]				
<b>5</b>	109	(•	40	•	41	•	49)
	52,99[16,68]		3,70 <sup>[a]</sup> [1,4 2]				0,07[0,03]
<b>6</b>	113			•	132		•
	35,17[10,96]				7,37[2,19]		
<b>7</b>	98		(•	50	•	67	•
	58,18[18,84]			0,26[0,10]	0,22[0,08]		67,3 <sup>[b]</sup> )
<b>8</b>	108			•	117		•
	43,68[13,80]				7,29[2,25]		
<b>9</b>	86		(•	58	•	74)	•
	78,42[26,26]			0,01[0,01]	0,39[0,13]		

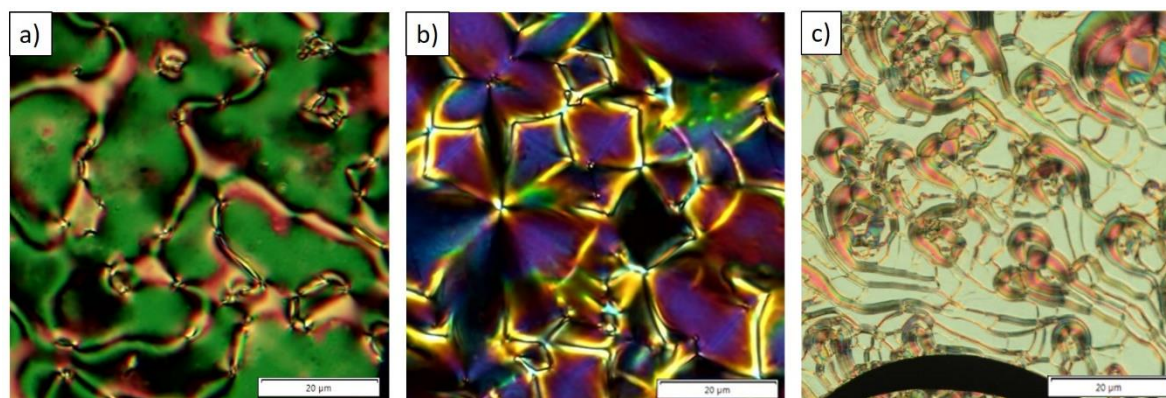
Cr, kristalna faza; SmC<sub>A</sub>\*, antiklinalna interkalacijska smektička C faza dobivena iz kiralnih molekula; N\*, kiralna nematička faza; N\*<sub>TB</sub>, „twist-bend“ nematička faza dobivena iz kiralnih molekula; BP, plava faza; I, izotropna tekućina; (•): monotropna faza; [a]: kombinirane entalpije; [b]: zabilježeno POM-om.

Najkraći analog fenilne serije spojeva, **BB-3-BB** kao i kiralni (**S**)-**BB-3-BB**, pokazuje samo monotropnu smektičku mezofazu koja se očituje u lepezastoj i *schlieren* teksturi s 2 i 4 defektne pruge (slika 27a, b). Opažena tekstura je karakteristična za interkaliranu SmC<sub>A</sub> mezofazu koju stvaraju simetrični dimeri,<sup>15,140</sup> a u slučaju kiralne molekule opažena tekstura odgovara SmC<sub>A</sub>\* mezofazi koju čine kiralne molekule (slika 27c).



**Slika 27.** Teksture spojeva **BB-3-BB** i **(S)-BB-3-BB** dobivene hlađenjem: a) *schlieren* tekstura  $SmC_A$  faze spoja **BB-3-BB** pri 44 °C; b) lepezasta tekstura  $SmC_A$  faze spoja **BB-3-BB** pri 44 °C i c) lepezasta tekstura  $SmC_A^*$  mezofaze spoja **(S)-BB-3-BB** pri 45 °C.

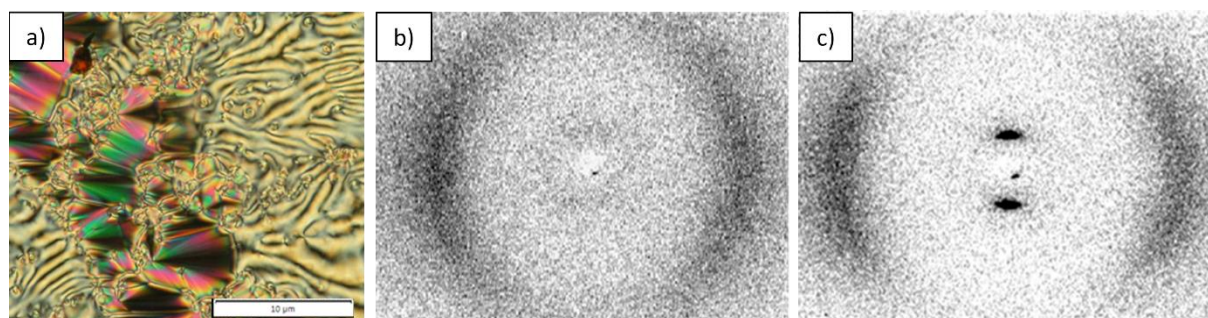
Racemične smjese parnih dimera **BB-6-BB** i **BB-8-BB** kao i njihovi enantiomerno čisti analozi pokazuju jednoznačno mezomorfno ponašanje. Ovo ponašanje se manifestira u prisutnosti enantiotropne nematičke faze, koja je karakterizirana tipičnom *schlieren* i mramornom teksturom (slika 28a) kod racemičnih analoga, te *pseudo focal-conic* teksturom i teksturom uljnih pruga kod kiralne nematičke faze enantiomerno čistih spojeva (slika 28b, c).



**Slika 28.** Teksture parnih dimera dobivenih hlađenjem uzorka: a) *schlieren* tekstura N faze spoja **BB-8-BB** pri 116 °C, b) *focal-conic* tekstura  $N^*$  faze spoja **(S)-BB-6-BB** pri 125 °C; c) tekstura uljnih pruga  $N^*$  faze spoja **(S)-BB-8-BB** pri 112 °C.

Za razliku od parnih dimera i najkraćeg homologa fenilne serije spojeva, koji imaju očekivana svojstva, ostali fenilni homolozi pokazuju zanimljivo mezogeno ponašanje. Hlađenjem spoja

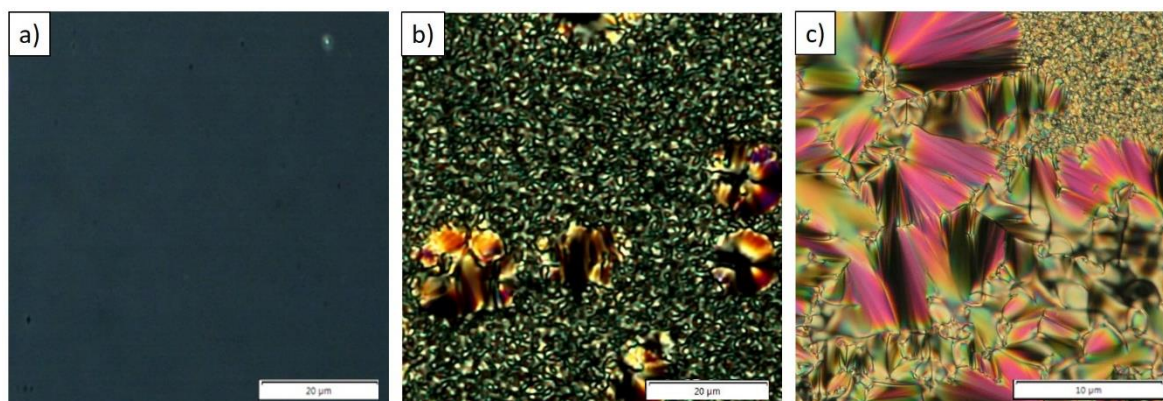
**BB-5-BB** iz izotropne tekućine pojavljuje se nematička faza s karakterističnom mramornom teksturom. Nakon nje slijedi smektička faza s istim značajkama teksture opaženim kao i kod spoja **BB-3-BB** (slika 29a). Opažene mezofaze su potvrđene XRD analizom uzorka usmjerenog u magnetskom polju. Uzorak raspršenja usmjerenog uzorka snimanog pri 43 °C je anizotropan bez značajki oštrog raspršenja (slika 29b). Takav obrazac je tipičan za anizotropne faze bez pozicijskog reda dugog dometa tj. nematičku mezofazu. Nasuprot tome, uzorak raspršenja istog uzorka snimanog pri 41 °C (slika 29c), prikazuje uzduž smjera polja dva vrlo oštra odraza uz širokokutni difuzni prsten. Ovi oštri refleksi ukazuju na postojanje sinusoidalne modulacije gustoće dugog dometa što je obilježje smektičke faze. Smektički period,  $d = 18,5 \text{ \AA}$ , odgovara polovici duljine molekula što ukazuje na interkalacijsku smektičku mezofazu, kao što je već primijećeno kod simetričnih i nesimetričnih dimera.<sup>15,42</sup> Nadalje, neobično široko proširenje širokokutnog difuznog prstena daleko od meridijana sugerira da su mezogene jezgre blago nagnute u odnosu na normalu sloja. Navedene značajke raspršenja su u skladu s karakteristikama  $\text{SmC}_A$  mezofaze.



**Slika 29.** a) Tekstura  $\text{SmC}_A$  mezofaze spoja **BB-5-BB** dobivene hlađenjem pri 40 °C. XRD uzorak spoja **BB-5-BB** usmjerenog u magnetnom polju 1,7 T pri b) 43 °C u nematičkoj fazi i c) pri 41 °C u  $\text{SmC}_A$  mezofazi.

Usporedbom racemične smjese spoja **BB-5-BB** i enantiomerno čistog spoja (*S*)-**BB-5-BB** primijećene su zanimljive razlike. Očekivano je da će spoj (*S*)-**BB-5-BB** posjedovati samo kiralne analoge racemičnih mezofaza no umjesto kiralne nematičke mezofaze pojavljuje se zanimljiva plava faza (engl. *blue phase*, BP). BP faza pojavljuje se pri istoj temperaturi i istom temperaturnom rasponu kao nematička faza u spoju **BB-5-BB**. Također, vrijednosti entalpija prijelaza za racemični i enantiomerno čisti spoj su relativno male i imaju usporedive vrijednosti (tablica 1, 2). Hlađenjem iz izotropne tekućine mezofaza se pojavljuje pri 49 °C, kao plava,

maglovita tekstura bez prisutnih defekata (slika 30a). Ova tekstura je karakteristična za BPIII fazu. Ta faza je amorfna sa simetrijom izotropne faze.<sup>84,141</sup> Daljnjim hlađenjem spoja (S)-BB-5-BB, pojavljuje se kiralna nematička faza, s teksturom otiska prsta (slika 30b), u jako kratkom temperaturnom intervalu, ali 8 stupnjeva niže od nematičke faze racemičnog analoga. Nakon nje slijedi SmC<sub>A</sub>\* mezofaza s karakterističnom lepezastom teksturom (slika 30c).



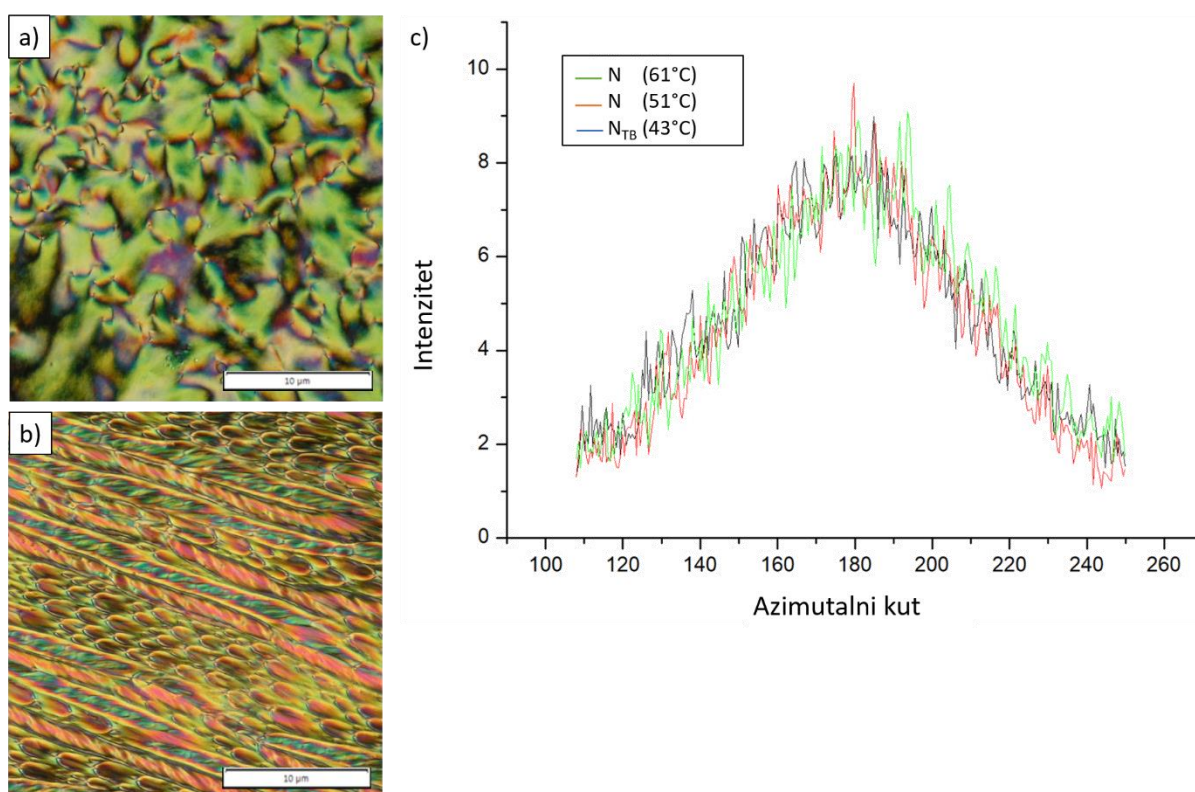
**Slika 30.** Teksture spoja (S)-BB-5-BB dobivene hlađenjem: a) plava, maglovita tekstura BPIII faze pri 46 °C, b) istovremena pojava teksture otiska prsta i lepezaste teksture pri prijelazu N\*-SmC<sub>A</sub>\* pri 41 °C, c) lepezasta tekstura SmC<sub>A</sub>\* mezofaze pri 39 °C.

Općenito, plave faze (BPI, BPII, BPIII) primijećene su u kiralnim nesimetričnim dimerima s neparnom duljinom razmaknice, dok u dimerima s parnom razmaknicom izostaju.<sup>9,96,97</sup> To se može pripisati manjoj elastičnoj konstanti uvijanja kod neparnih dimera svijene geometrije, što je pak povezano s njihovim manjim orijentacijskim redom. Nadalje, Tanaka i sur. su pokazali da velika molekulska biaksijalnost ili mala elastična konstanta svijanja doprinose stabilnosti plavih faza.<sup>105</sup> Budući da elastične konstante uvijanja i svijanja imaju važnu ulogu u stabilizaciji plavih faza, možemo pretpostaviti da njihova promjena s temperaturom destabilizira BPIII fazu, što dovodi do pojave N\* faze pri prijelazu u smektičku mezofazu kod homologa (S)-BB-5-BB.

Povećanjem duljine razmaknice neparnih dimera fenilne serije spojeva na 7 i 9 metilenskih jedinica, utjecali smo na efektivni kut savijanja. To je rezultiralo pojavom nematičke i „twist-bend“ nematičke mezofaze kako u racemičnim spojevima tako i u enantiomerno čistim analogima. Nematičke faze racemičnih homologa **BB-7-BB** i **BB-9-BB** identificirane su na temelju karakterističnih optičkih tekstura. Jednoosna nematička faza identificirana je prema tipičnoj *schlieren* i mramornoj teksturi (slika 31a) dok je „twist-bend“ nematička faza, nastala hlađenjem iz nematičke mezofaze, identificirana na temelju



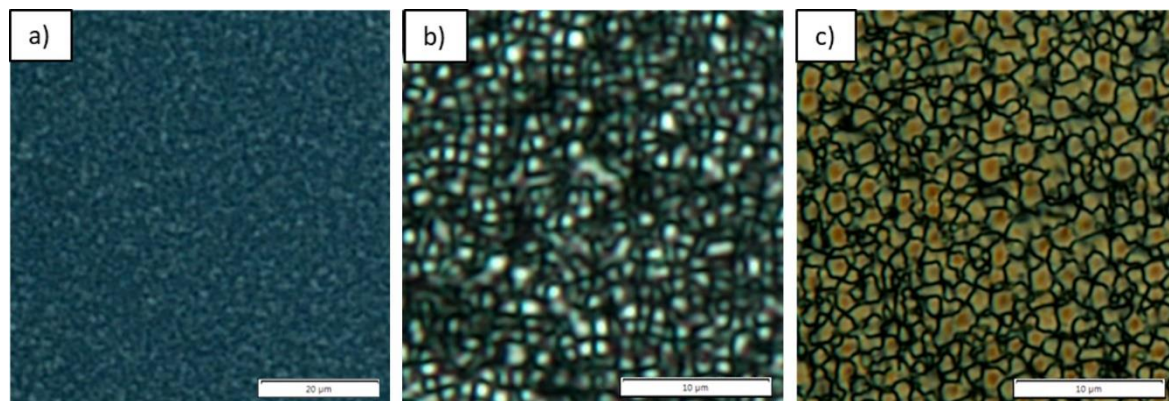
karakteristične *blocky* teksture iz koje slijedi tekstura užeta (slika 31b). XRD analizom spoja **BB-7-BB** potvrđen je nedostatak orijentacijskog reda dugog dometa u obje mezofaze. Raspršenja dobivena XRD analizom uzorka pokazuju samo difuzno raspršenje pri malim i širokim kutevima, što je tipično za nematičke mezofaze.<sup>63</sup> Nadalje, nije uočena značajna razlika u difrakcijskim uzorcima dobivenim snimanjem uzorka u N i  $N_{TB}$  fazi (slika 31c), što bi mogla biti posljedica male vrijednosti kuta svijanja promatranog dimera. Ipak, potvrđen je nematički karakter obje faze.



**Slika 31.** a) *schlieren* tekstura N faze spoja **BB-7-BB** dobivene hlađenjem pri 61 °C, b) tekstura užeta  $N_{TB}$  faze spoja **BB-7-BB** dobivene hlađenjem pri 44 °C, c) Usporedba profila intenziteta raspršenog zračenja u odnosu na azimutalni kut širokokutnog difuznog prstena dobivenog snimanjem uzorka **BB-7-BB** usmjerenog u 1,7 T magnetskom polju, hlađenjem iz izotropne tekućine, u N fazi pri 61 °C i 51 °C i u  $N_{TB}$  fazi pri 43 °C.

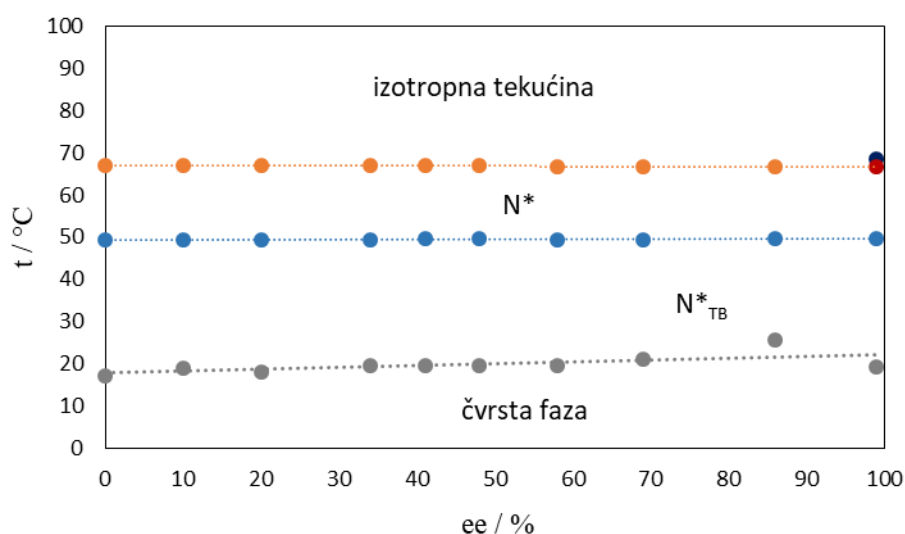
Mezomorfizam kiralnog dimera (*S*)-**BB-7-BB** očituje se kroz prilično neobične optičke teksture. Pri hlađenju iz izotropne tekućine, BPIII faza se pojavljuje u malom temperaturnom rasponu kao plava tekstura bez prisutnih defekata. Ova tekstura se brzo mijenja u plavu teksturu sa sitnim defektima, što ukazuje na prisutnost kiralne nematičke faze (slika 32a). Daljnjim

hlađenjem pojavljuje se mezofaza sa sitnom *focal conic* teksturom, ako se promatra između dva neobrađena stakalca ili s teksturom poput mozaika, ako se promatra u planarnoj ćeliji debljine 5  $\mu\text{m}$  (slika 32b, c).



**Slika 32.** Teksture mezofaza spoja **(S)-BB-7-BB** dobivene hlađenjem: a)  $N^*$  faza pri 65 °C, b) sitna *focal conic* tekstura  $N^*_{TB}$  faze pri 47 °C, c) tekstura mozaika  $N^*_{TB}$  faze u planarnoj ćeliji debljine 5  $\mu\text{m}$  pri 45 °C.

Po analogiji mezogenog ponašanja racemične smjese spoja **BB-7-BB**, niskotemperaturna faza trebala bi odgovarati kiralnoj  $N^*_{TB}$  fazi. Zbog brze kristalizacije (unutar nekoliko minuta) spoja **(S)-BB-7-BB**, nije bilo moguće izvršiti XRD analizu s našim postavkama, ali je zato kiralna  $N^*_{TB}$  faza jasno potvrđena eksperimentima mješljivosti s **BB-7-BB** (slika 33). Ista je tekstura zapažena kod niskotemperaturne faze spoja **(S)-BB-9-BB** te je zaključeno kako oba dimera posjeduju kiralnu  $N^*_{TB}$  fazu. Zanimljivo je kako se tekstura  $N^*_{TB}$  faze dobivene ovim dimerima značajno razlikuje od tekstura  $N^*_{TB}$  faze dobivene dimerima s laktatnom podjedinicom<sup>126</sup> ili dopiranjem s kiralnim molekulama.<sup>142</sup> Također, zanimljivo je primijetiti kako se duljina razmaknice kiralnih neparnih dimera povećava, temperaturni raspon BPIII faze se smanjuje i na kraju potpuno nestaje, a umjesto nje dolazi do pojave  $N^*$  i  $N^*_{TB}$  faza. Budući da svijeni oblik molekula potiče nastajanje kako BPIII tako i  $N^*_{TB}$  faze,<sup>96,119</sup> rezultati sugeriraju da čak i male varijacije u efektivnom kutu savijanja, koji raste s produljenjem razmaknice,<sup>15</sup> mogu biti odlučujući u određivanju koja će se od dvije faze pojaviti.



**Slika 33.** Fazni dijagram binarnih smjesa spojeva **BB-7-BB** i **(S)-BB-7-BB** s različitim enantiomernim čistoćama. Simboli predstavljaju prijelaze I–BPIII (●), BPIII–N\* (●), I–N\* (I–N) (●), N\*–N\*<sub>TB</sub> (N–N<sub>TB</sub>) (●) i N\*<sub>TB</sub>–čvrsto stanje (N<sub>TB</sub>–čvrsto stanje) (●).

Dobiveni rezultati pokazuju da se mezomorfna svojstva racemičnih i kiralnih spojeva mijenjaju kako se povećava broj metilenskih jedinica u razmaknici. Dimeri s parnim brojem metilenskih jedinica u razmaknici pokazuju samo jednoosne ili kiralne nematičke faze, u skladu s njihovim ukupnim linearnim oblikom. Nasuprot tome, neparni dimeri pokazuju polimorfizam, u rasponu od nematičke do „twist-bend“ nematičke i smektičke faze. Ovakva evolucija ponašanja mezofaza s povećanjem duljine razmaknice je u skladu s literaturno poznatim podacima.<sup>54</sup>

Odgovarajući enantiomerno čisti dimeri uglavnom pokazuju kiralne mezofaze ekvivalentne svojim racemičnim analogima. Obilježje kiralne nematičke mezofaze je prisutnost helikalne organizacije koja je karakterizirana veličinom i predznakom hoda zavojnice (engl. *helical pitch*, P).

Duljina hoda zavojnice kiralne nematičke faze, mjerena Cano-Wedge metodom, iznosi 500 nm, 640 nm i 880 nm za spojeve **(S)-BB-6-BB**, **(S)-BB-8-BB** i **(S)-BB-9-BB**, redom. Nadalje, smjer zakretanja zavojnice izravno je određen primjenom Gerberovog pravila na kosim *wedge* ćelijama<sup>143</sup> koje je pokazalo da su zavojnice u N\* fazi navedenih spojeva lijevo zakrećuće. Međutim, kod dimera **(S)-BB-3-BB**, **(S)-BB-5-BB** i **(S)-BB-7-BB**, hod zavojnice nije mogao biti određen ili zbog odsutnosti N\* faze, njenog uskog temperaturnog raspona ili loše orijentacije u Cano-Wedge ćeliji. To je spriječilo određivanja utjecaj pariteta razmaknice na hod zavojnice. Ipak, opažanje BPIII faze kod **(S)-BB-5-BB** i **(S)-BB-7-BB** ukazuje na kratki

hod zavojnice njihove N\* faze i sugerira da je on kraći u usporedbi s hodom zavojnice spojeva (S)-BB-6-BB i (S)-BB-8-BB. Takvo ponašanje bi bilo u skladu s nižim orijentacijskim redom neparne dimera u odnosu na parne te je opažen i kod dimera s kiralnim centrom u terminalnom lancu.<sup>96</sup> Nadalje, pojava plave faze podliježe efektu pariteta, bez obzira nalazi li se kiralni centar u terminalnom lancu<sup>96</sup> ili razmaknici, te je karakteristična za neparne dimere dok kod parnih izostaje.

#### 4.2.2. Utjecaj naftilne skupine na mezogena svojstva

Kako bi se stabilizirala mezogena svojstva i omogućilo daljnje proučavanje zanimljive N<sub>TB</sub> faze u njenom racemičnom i kiralnom obliku, u strukturu dimera svijene geometrije s razmaknicom duljine 7C atoma, uvedena je polarizabilnija naftilna skupina. Varijacije u broju i položaju naftilne mezogene jedinice rezultirale su interesantnim svojstvima.

Izmjerene vrijednosti temperatura faznih prijelaza i odgovarajućih entalpija za seriju spojeva **BAr-7-ArB** navedene su u tablicama 3 i 4.

**Tablica 3.** Temperature ( $t/^\circ\text{C}$ ) i promjene entalpije ( $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ , otisnute koso) faznih prijelaza te vrijednosti  $\Delta S/R$  (u uglatim zagradama) za seriju spojeva **BAr-7-ArB**.

ime	Racemični dimeri <b>BAr-7-ArB</b>			
	Cr	N <sub>TB</sub>	N	I
<b>BB-7-NB</b>	112	(• 69	• 108)	•
	55,89[17,44]	0,01[<0,01]	0,49[0,15]	
<b>BN-7-BB</b>	84	(• 72)	• 112	•
	44,88[15,10]	0,03[0,01]	0,44[0,14]	
<b>BN-7-NB</b>	104	(• 88 <sup>[a]</sup> )	• 152	•
	43,20[13,77]		0,70[0,20]	

Cr, kristalna faza; N, nematicka faza; N<sub>TB</sub>, „twist-bend“ nematicka faza; I, izotropna tekućina; [a]: zabilježeno POM-om, (): monotropna faza.

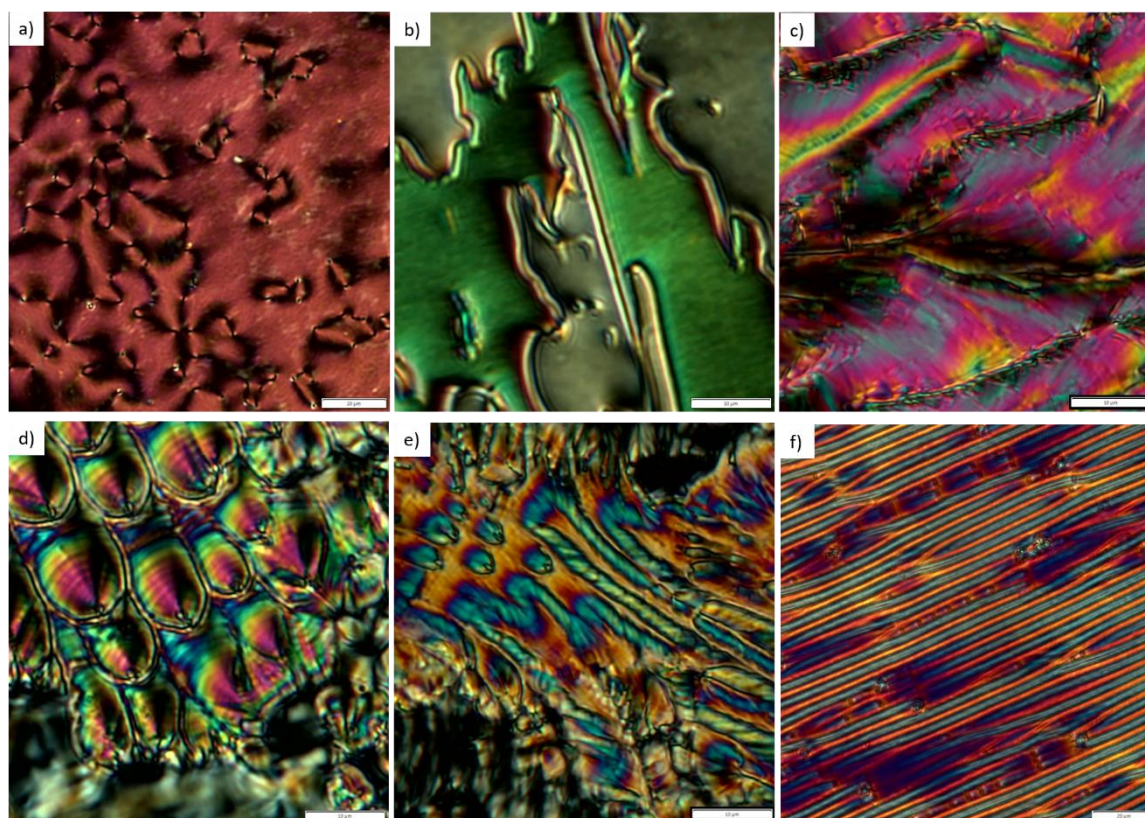
**Tablica 4.** Temperature ( $t/^\circ\text{C}$ ) i promjene entalpije ( $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ , otisnute koso) faznih prijelaza te vrijednosti  $\Delta S/R$  (u uglatim zagradama) za seriju spojeva (**S**)-**BAr-7-ArB**.

Kiralni dimeri ( <b>S</b> )- <b>BAr-7-ArB</b>						
	Cr		$N^*_{\text{TB}}$		$N^*$	I
<b>BB-7-NB</b>	128	(•	70	•	109)	•
			<i>0,04</i> [0,02]		<i>0,44</i> [0,14]	
<b>BN-7-BB</b>	98	(•	74 <sup>[a]</sup> )	•	111	•
					<i>0,33</i> [0,10]	
<b>BN-7-NB</b>	128	(•	91 <sup>[a]</sup> )	•	153	•
					<i>0,44</i> [0,12]	

Cr, kristalna faza;  $N^*$ , kiralna nematička faza;  $N^*_{\text{TB}}$ , „twist-bend“ nematička faza dobivena iz kiralnih molekula; I, izotropna tekućina; [a]: zabilježeno POM-om, (•): monotropna faza.

Svi sintetizirani dimeri pokazuju nematički polimorfizam, koji uključuje nematičku i „twist-bend“ nematičku mezofazu, kao i njihove kiralne oblike opažene u enantiomerno čistim analozima.

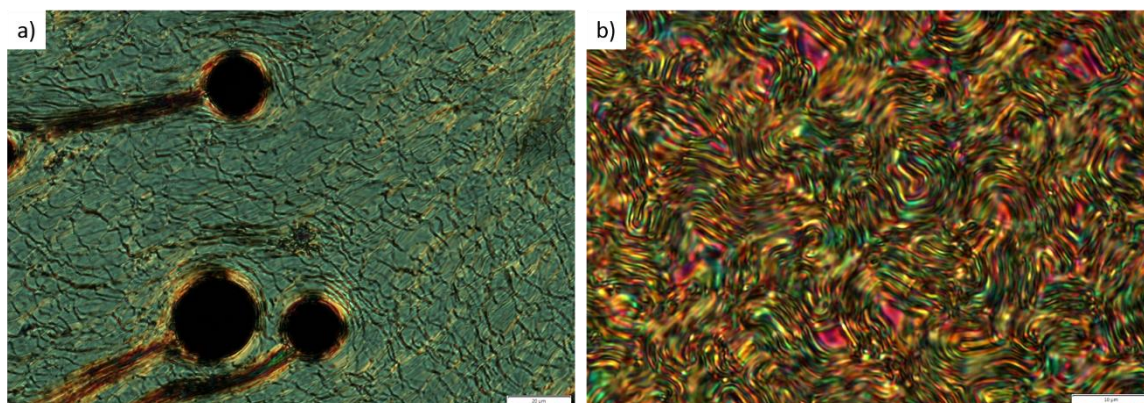
Nematička i „twist-bend“ nematička faza identificirane su na temelju različitih tekstura opaženih polarizacijskim optičkim mikroskopom. Nematička faza racemičnih spojeva pokazuje tipičnu *schlieren* i mramornu teksturu (slika 34a, b). Daljnjim hlađenjem uzoraka pojavljuje se  $N_{\text{TB}}$  faza s karakterističnom poligonalnom teksturom (slika 34d) iz koje nastaje tekstura slična užetu (slika 34e, f), a prijelaz iz N u  $N_{\text{TB}}$  fazu karakterizira pojava *blocky* teksture (slika 34c).



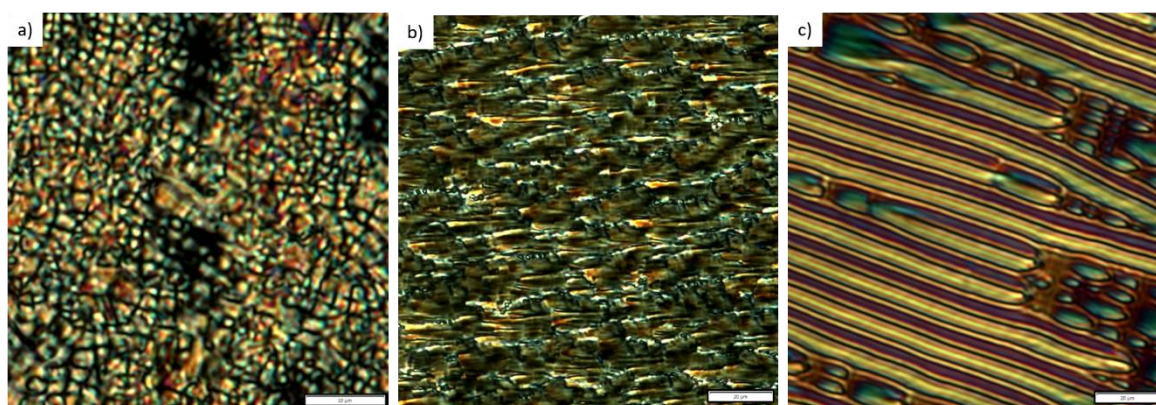
**Slika 34.** Teksture N i  $N_{TB}$  faze racemičnih naftilnih dimera dobivene hlađenjem: a) *schlieren* tekstura N faze spoja **BB-7-NB** pri 100 °C, b) mramorna tekstura N faze spoja **BN-7-NB** pri 90 °C, c) *blocky* tekstura N- $N_{TB}$  prijelaza spoja **BB-7-NB** pri 69 °C, d) poligonalna tekstura  $N_{TB}$  faze spoja **BN-7-BB** pri 58 °C, e) formiranje teksture užeta  $N_{TB}$  faze iz poligonalne teksture spoja **BB-7-NB** pri 58 °C i f) tekstura užeta  $N_{TB}$  faze u planarnoj ćeliji debljine 5  $\mu\text{m}$  spoja **BB-7-NB** pri 55 °C.

S druge strane, kiralna nematička faza enantiomerno čistih spojeva pokazuje teksture uljnih pruga i teksture otiska prsta, tipične za helikalnu organizaciju molekula unutar faze (slika 35).

Po analogiji s racemičnim dimerima i teksturama opaženim promatranjem kiralne  $N^*_{TB}$  faze isključivo fenilnih dimera, faza koja nastaje sniženjem temperature odgovara kiralnoj  $N^*_{TB}$  mezofazi. Kada se promatra između neobrađenih stakalca, tekstura je slična onoj koja je opažena u fenilnom dimeru (*S*)-**BB-7-BB** i nalikuje na sitnu *focal conic* teksturu (slika 36a). Štoviše, kada se promatraju u planarnoj ćeliji debljine 5  $\mu\text{m}$ , teksture (*S*)-**BB-7-NB** i (*S*)-**BN-BB** nalikuju teksturi poput mozaika sličnoj teksturi  $N^*_{TB}$  faze dimera (*S*)-**BB-7-BB** u planarnoj ćeliji (slika 36b). Nasuprot tome, (*S*)-**BN-7-NB** u planarnoj ćeliji debljine 5  $\mu\text{m}$  ima teksturu poput užeta koja je slična teksturi racemične  $N_{TB}$  faze opažene u planarnoj ćeliji (slika 36c).



**Slika 35.** Teksture N\* faze: a) tekstura uljnih pruga spoja (S)-BN-7-BB pri 100 °C; b) tekstura otiska prsta spoja (S)-BB-7-NB pri 99 °C.

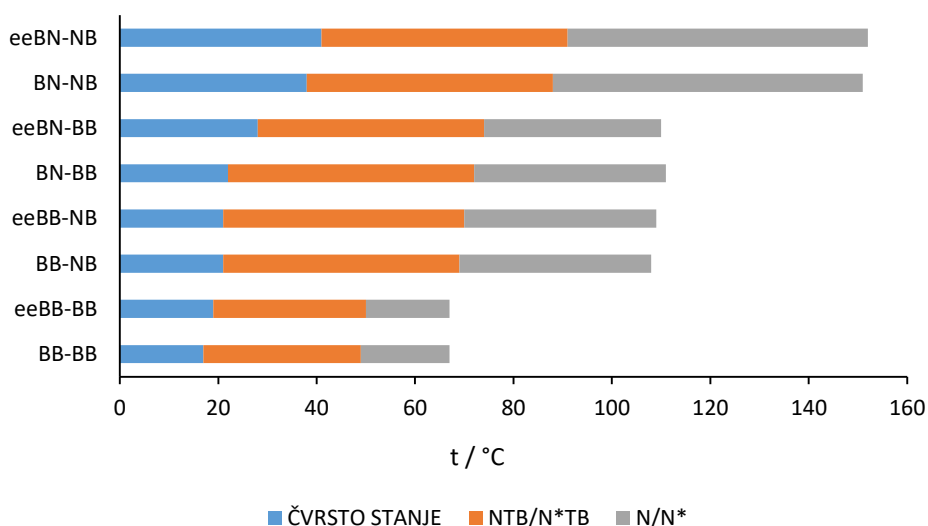


**Slika 36.** Teksture kiralne N\*<sub>TB</sub> mezofaze naftilnih dimera: a) sitna *focal conic* tekstura spoja (S)-BB-7-NB pri 65 °C, b) tekstura nalik mozaiku spoja (S)-BN-7-BB u planarnoj ćeliji debljine 5 μm pri 68 °C i c) tekstura užeta u planarnoj ćeliji debljine 5 μm spoja (S)-BN-7-NB pri 66 °C.

Uvođenje naftilne skupine značajno utječe na stabilnost mezofaza koje pokazuju više temperature u usporedbi s dimerima koji sadrže samo fenilne skupine (slika 37). Povećane temperature izotropizacije povezane su s većom polarizabilnošću naftilnog dijela, što omogućuje jače međumolekulske interakcije i time više temperature prijelaza.<sup>144,145</sup> Također, poznato je da jačina međumolekulskih interakcija ovisi o veličini aromatskog sustava i međusobnoj orijentaciji skupina koje interagiraju.<sup>146</sup> Ukoliko je naftilna skupina na oba kraja fleksibilne razmaknice, kao u slučaju spoja BN-7-NB ((S)-BN-7-NB), utoliko su mezofaze najviše stabilizirane. Međutim, zbog jakih  $\pi$ - $\pi$  interakcija, ovaj spoj kristalizira brže od ostalih

(slika 37). Sam položaj naftilne skupine ne utječe značajno na stabilnost  $N_{TB}$  faze što je vidljivo u maloj temperaturnoj razlici između  $N_{TB}$  faze dimera s naftilnom skupinom uz kiralni centar ili dimera s naftilnom skupinom udaljenom od kiralnog centra. Značajnija stabilizacija je vidljiva tek u slučaju dimera koji sadrži naftilne podjedinice na oba kraja razmaknice.

S druge strane, slično kao i kod isključivo fenilnih dimera, uvođenje kiralnosti ne utječe značajno na stabilnost mezofaza. To rezultira sličnim temperaturama faznih prijelaza nematik-izotropna tekućina, odnosno kiralni nematik-izotropna tekućina dok su temperature prijelaza  $N^*-N^*_{TB}$  svega nekoliko stupnjeva više od temperatura prijelaza  $N-N_{TB}$ , što je u skladu s teorijskim modelom.<sup>123</sup>

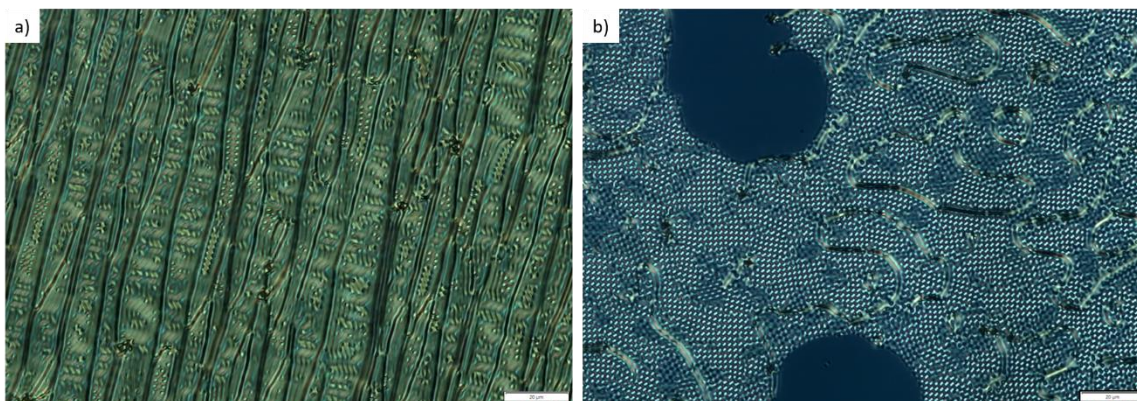


**Slika 37.** Dijagram razlika temperatura faznih prijelaza dobivenih hlađenjem enantiomerno čistih i racemičnih dimera s različitim brojem naftilnih podjedinicama kao i fenilnog dimera s duljinom razmaknice 7 C atoma.

S obzirom na položaj naftilne skupine, nematička faza pokazuje ili enantiotropno ili monotropno ponašanje. U slučaju spojeva **BN-7-BB** ((*S*)-**BN-7-BB**) i **BN-NB** ((*S*)-**BN-7-NB**), gdje je naftilna skupina uz stereogeni centar, nematička faza je enantiotropna. Obrnuto, u slučaju spoja **BB-7-NB** ((*S*)-**BB-7-NB**), gdje je fenilna skupina uz stereogeni centar, nematička faza je monotropna. Nadalje, uvođenje dvije naftilne skupine signal prijelaz  $N-N_{TB}$  tj.  $N^*-N^*_{TB}$  DSC analizom nije uočen niti u slučaju brzine snimanja od 20 °C/min. To ukazuje da je prijelaz drugog reda, a isto je zabilježeno i u slučaju enantiomerno čistog spoja (*S*)-**BN-7-BB**.



Uvođenjem naftilne skupine u dimer s razmaknicom 7 C atoma, bez obzira na poziciju, u potpunosti izostaje BPIII mezofaza dok je  $N^*_{TB}$  faza promovirana. Uvjet za pojavljivanje obje faze je mala konstanta svijanja  $k_{33}$ . Uvođenjem naftilne skupine konstanta svijanja je anomalno mala što potvrđuje pojava defekata u teksturi (slika 38).<sup>147</sup> Stoga, preferentno nastajanje  $N_{TB}$  faze umjesto BP faze može i u ovom slučaju biti povezano s efektivnim kutem svijanja, koji se mijenja uvođenjem naftilne skupine.

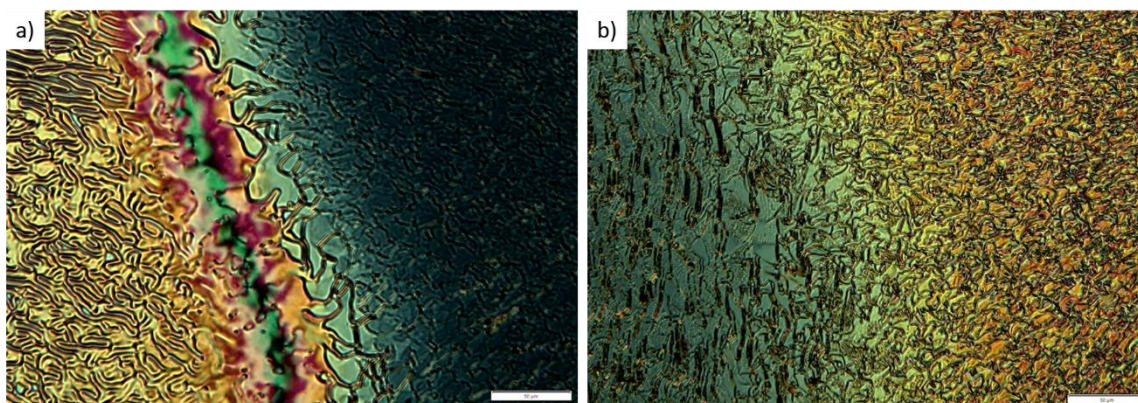


**Slika 38.** Defekti prisutni u teksturama kiralne nematičke faze dimera: a) **(S)-BB-7-NB** pri 91 °C i b) **(S)-BN-7-BB** pri 104 °C.

Izostanak BPIII mezofaze olakšava usmjeravanje molekula u Cano-Wedge ćeliji i omogućuje određivanje duljine hoda zavojnice. Za spojeve **(S)-BB-7-NB**, **(S)-BN-7-BB** i **(S)-BN-7-NB** iznosi 2,76  $\mu\text{m}$ , 0,81  $\mu\text{m}$ , 0,65  $\mu\text{m}$ , redom. Očito je da uvođenje naftilne skupine uz stereogeni centar smanjuje vrijednost duljine hoda zavojnice, koja se dodatno smanjuje uvođenjem i druge naftilne skupine. Ovo je u skladu s generalnim opažanjem da približavanje kiralnog centra i rigidnije molekulske jezgre utječe na smanjenje hoda zavojnice.<sup>20,148</sup> Rezultati upućuju da je rotacijska sloboda kiralnog centra manja u prisutnosti naftilne u odnosu na fenilnu skupinu, čime se povećava njegov utjecaj na susjedne molekule.

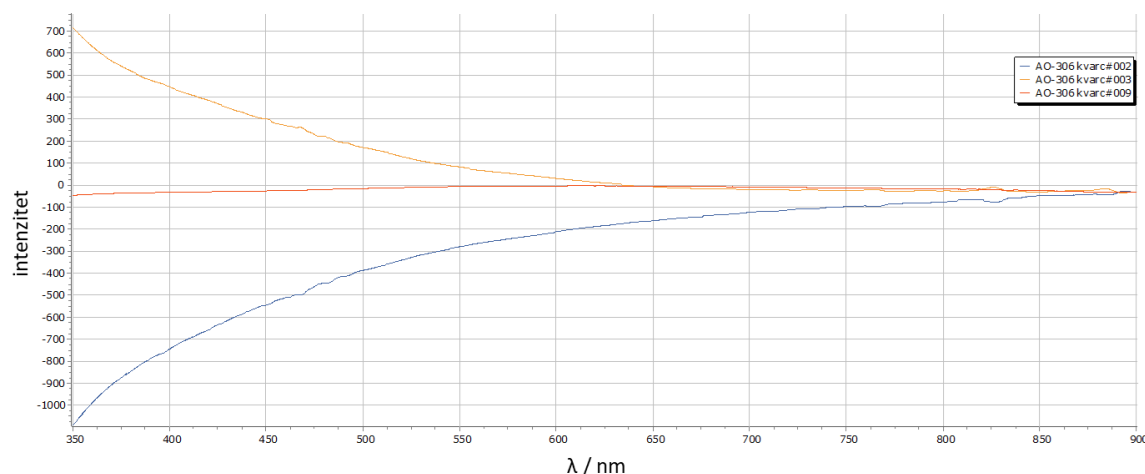
Smjer zakretanja zavojnice određen je primjenom Gerberovog pravila na kosim *wedge* ćelijama.<sup>143</sup> U slučaju **(S)-BB-7-NB** spoja, kojem je fenilna skupina uz stereogeni centar, zavojnice su desno zakrećuće. Zanimljivo, kod spojeva **(S)-BN-7-BB** i **(S)-BN-7-NB**, kojima je naftilna skupina uz stereogeni centar, dolazi do inverzije zavojnice sniženjem temperature, pri čemu se smjer zavojnice mijenja iz lijevo zakrećućeg pri višim temperaturama u desno zakrećući pri nižim temperaturama. Inverzija zavojnice je potvrđena kontaktnom preparacijom spoja **(S)-BB-NB** i **(S)-BN-BB** pri čemu su vidljiva dva područja suprotnog smjera zakretanja

koje razdvaja linija racemičnog oblika nematika nastala miješanjem lijevo i desno zakrećućih zavojnica (slika 39a). Snižanjem temperature ta linija nestaje, a tekstura postaje ujednačena što karakterizira potpunu mješljivost tj. isti smjer zakretanja zavojnica (slika 39b).



**Slika 39.** Kontaktna preparacija spojeva (S)-BB-7-BN i (S)-BN-7-BB s a) suprotnim smjerom zakretanja zavojnica pri 105 °C i b) istim smjerom zakretanja zavojnica pri 80 °C.

Nadalje, inverzija zavojnice potvrđena je i snimanjem temperaturno ovisnog CD spektra spoja (S)-BN-7-BB (slika 40). Vidljivo je da pri promjeni temperature dolazi do promjene u predznaku CD signala. U slučaju kada se snima pri višoj temperaturi (90 °C) predznak signala ima negativnu vrijednost dok u slučaju snimanja pri nižoj temperaturi (80 °C) predznak signala poprima pozitivnu vrijednost. Pri temperaturi od ~84 °C, pri kojoj se inverzija odvija, intenzitet signala je otprilike 0 što odgovara akiralnoj nematičkoj fazi.

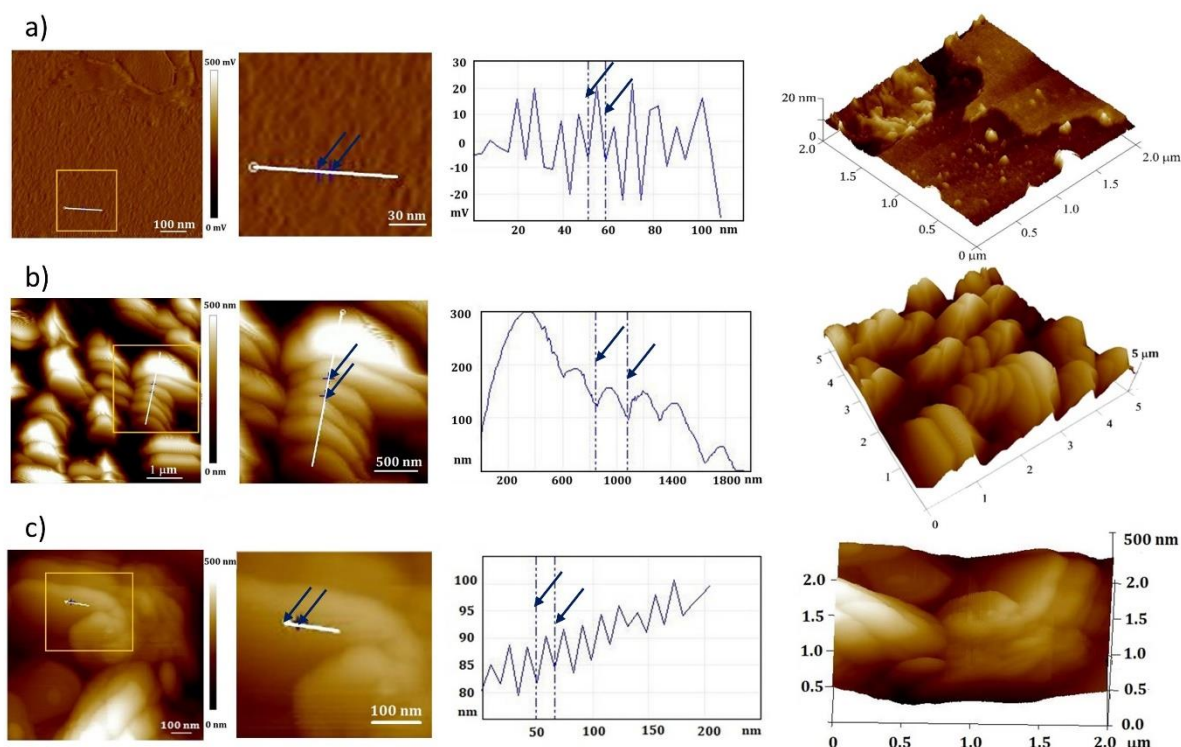


**Slika 40.** CD spektr spoja (S)-BN-7-NB, između kvarčnih stakalaca, pri različitim temperaturama: — uzorak snimljen pri 80 °C, — uzorak snimljen pri 84 °C i — uzorak snimljen pri 90 °C. Spektri su dobiveni snimanjem u načinu rada niskog intenziteta.

Iako inverzija zavojnice nije čest fenomen, ona predstavlja veliki potencijal za razvoj podražajno osjetljivih materijala koji oponašaju sofisticirane biološke sustave.<sup>149</sup> Predviđanje koji sustavi pokazuju inverziju zavojnice također predstavlja izazov zbog ravnoteže doprinosa koji leže u osnovi ovog fenomena, a lakše se objašnjava u smjesama različitih komponenti.<sup>3,149</sup> Međutim, kada se inverzija zavojnice javlja u čistim spojevima, posebno u spojevima sa samo jednim kiralnim centrom, to može biti iznenađujuće, s obzirom na rijetkost takvih slučajeva.<sup>150,151</sup> Vjeruje se da ovaj neobičan efekt nastaje zbog konformacijskih fluktuacija molekula unutar faze.<sup>98,152,153</sup> Detaljna eksperimentalna i teorijska istraživanja otkrivaju da u molekulama koje prolaze kroz inverziju zavojnice dolazi do rotacije veze koja sadrži kiralni centar. To rezultira stvaranjem dvije energetski slične skupine konformera sa suprotnim smjerom zakretanja. U kiralnoj nematičkoj fazi, ti konformeri su u dinamičkoj ravnoteži te se lako međusobno izmjenjuju. Njihove relativne koncentracije slijede Boltzmannovu distribuciju, s konformerima više energije koji dominiraju pri visokim temperaturama i konformerima niže energije koji dominiraju kako se temperatura smanjuje. Posljedično, temperaturni prag dovodi do inverzije smjera zakretanja.<sup>98</sup> U slučaju spojeva (S)-BN-7-BB i (S)-BN-7-NB, gdje je naftilna skupina bliže stereogenom centru, možemo pretpostaviti da smanjenjem temperature dolazi do promjene u ravnoteži između različitih molekulskih konformacija, što dovodi do inverzije smjera zavojnice.

### 4.3. Morfologija racemičnog i kiralnog oblika $N_{TB}$ faze

Da bismo dobili uvid u periodičnost i opću morfologiju racemičnih i kiralnih oblika  $N_{TB}$  faze, proveli smo analizu mikroskopije atomskih sila (AFM) na planarno orijentiranim uzorcima **BB-7-BB** i **(S)-BB-7-BB**. Rezultati su pokazali da se površinska morfologija dviju formi  $N_{TB}$  faze značajno razlikuje (slika 41).



**Slika 41.** AFM 2D- topografska slika, na 30 °C, morfologije površine (lijevo); dodatak (u sredini) prikazuje AFM sliku visoke rezolucije označene regije na slici lijevo; profil okomitog presjeka preko označene linije; 3D-topografska slika (desno) a) racemičnog oblika  $N_{TB}$  faze **BB-7-BB**, b) kiralni oblik  $N_{TB}$  faze **(S)-BB-7-BB** i c) prikazi izbliza diskoidnih jedinica kiralnog oblika.

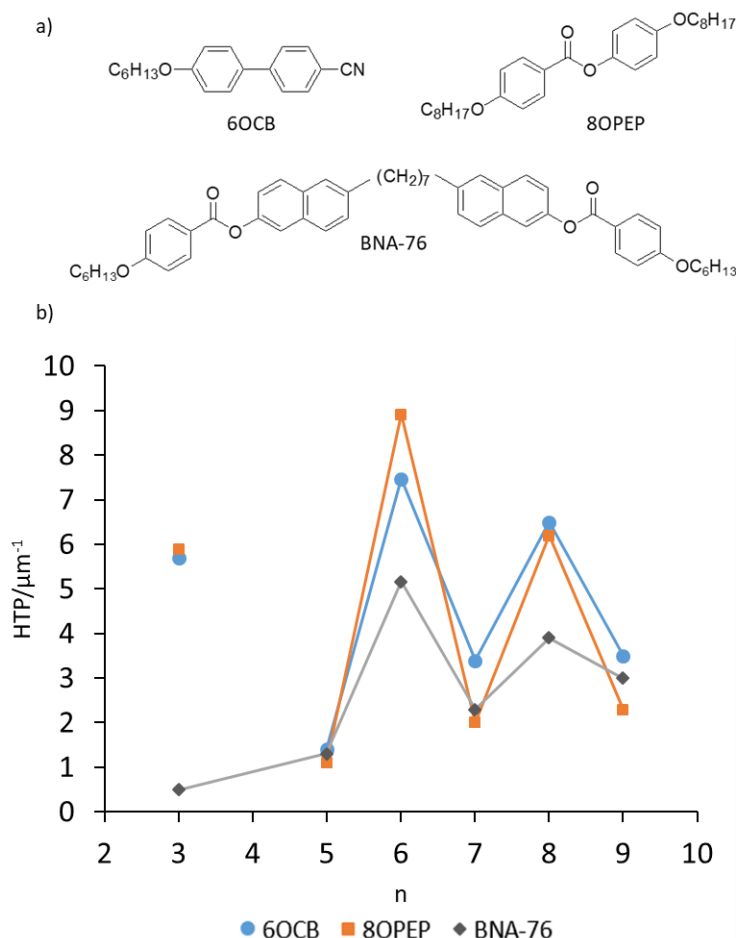
U racemičnoj  $N_{TB}$  fazi, pri 30 °C, primjećuje se relativno glatka površina s periodičnim uzorkom (slika 41a). Ova modulacija „otiska prsta“, određena analizom presjeka, ima periodičnost od ~ 8 nm. Ta vrijednost odgovara nekoliko molekulskih duljina i slična je onima koje su već opažene za druge nematogene s „twist-bend“ fazom.<sup>18,125,126,154</sup> Za razliku od relativno glatke površine racemične forme, kiralna forma  $N_{TB}$  faze ima izraženiju morfologiju

(slika 41b). Tako se na površini mogu primijetiti diskoidne jedinice složene u redove. Diskoidne jedinice variraju u debljini, i kreću se od 250 do 600 nm. Snimanje veće rezolucije otkrilo je periodičnost od  $\sim 18$  nm unutar diskoidnih jedinica (slika 41c), što se može pripisati duljini hoda zavojnice  $N^*_{TB}$  faze. Dakle, uočena je veća stabilnost i vrijednost hoda zavojnice za kiralnu formu u odnosu na racemičnu formu. Ovaj rezultat podupire neke teorijske modele koji predviđaju da hod zavojnice  $N^*_{TB}$  faze može biti veći ili manji od onoga izmjerenog za  $N_{TB}$  fazu akiralnih dimera.<sup>123,124</sup> Usporedbe radi, AFM studije dimera s kiralnim terminalnim lancem pokazale su sličan uzorak otiska prsta i periodičnost od  $\sim 10$  nm u kiralnoj i racemičnoj formi  $N_{TB}$  faze.<sup>126</sup> Stoga, trodimenzionalna morfologija  $N^*_{TB}$  faze **(S)-BB-7-BB** sugerira da kiralni dio u razmaknici ima dvostruki učinak. Ne samo da uklanja kiralnu degeneraciju  $N_{TB}$  faze, već i pojačava kiralnu hijerarhiju, a daljnja istraživanja su potrebna kako bi se ova značajka u potpunosti istražila i razjasnila.

#### 4.4. Prijenos kiralnosti enantiomerno čistih dimera na akiralni medij u smjesama

Jedna od karakteristika kiralnih molekula je i njihova sposobnost da induciraju kiralnost tj. helikalnu organizaciju u akiralnom mediju. Učinkovitost kiralnog dopanta za stvaranje helikalne organizacije kvantificira se „helikalnom zakretnom moći“ (engl. *helical twisting power*, HTP), koja je definirana kao  $\beta = 1/Pcr$ , gdje  $P$  ( $\mu\text{m}$ ) označava duljinu hoda zavojnice kiralne nematičke faze,  $c$  je molarni udio dopanta, a  $r$  njegova optička čistoća. Predznak HTP-a može biti pozitivan ili negativan što ukazuje na smjer zakretanja zavojnice.

Kako bi se istražio učinak duljine i pariteta razmaknice na kiralnu indukciju, odredili smo vrijednost HTP-a u nematogenim domaćinima za sve **(S)-BB-n-BB** dimere. Budući da molekularni oblik kontrolira interakcije kratkog dometa dopant-domaćin<sup>86,87</sup> odabrali smo dva domaćina koja su tipični, komercijalni nematogeni u obliku štapića: 6OCB i 8OPEP, kao i dimer savijenog oblika: BNA-76<sup>144</sup> (slika 42a).



**Slika 42.** a) strukture molekula domaćina, b) prikaz ovisnosti HTP-a o broju metilnih skupina ( $n$ ) razmaknice dimera ( $S$ )-**BB**- $n$ -**BB** u smjesama sa 6OCB, 8OPEP i BNA-76.

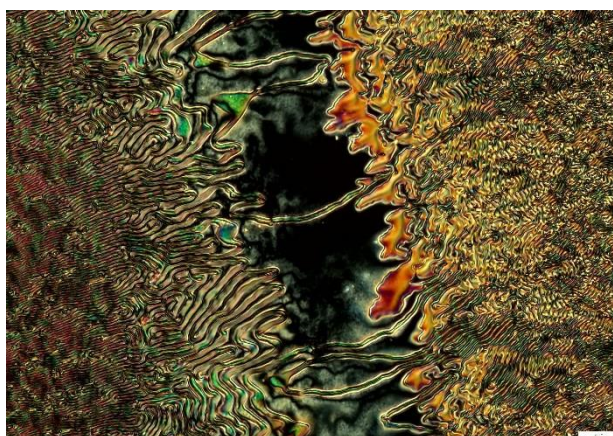
Smjese su pripremljene miješanjem 5-10 % kiralnog dimera u odgovarajućem nematičkom otapalu, a hod zavojnice je određen Cano-Wedge metodom na reduciranoj temperaturi  $T_I - T = 4$  K, gdje  $T_I$  označava temperaturu izotropizacije. Rezultati pokazuju da su apsolutne vrijednosti HTP relativno male ( $<10 \mu\text{m}^{-1}$ ) (slika 42b), kao što je uobičajeno za molekule s jednim kiralnim centrom.<sup>86</sup> Svi dimeri induciraju lijevo zakrećuće zavojnice, osim ( $S$ )-**BB**-**3**-**BB**, koji inducira desno zakretanje u štapičastim domaćinima (6 OCB i 8OPEP) dok u domaćinu svijene geometrije (BNA-76) inducira lijevo zakrećuću zavojnicu.

Usporedba HTP vrijednosti kiralnih dimera u tri različita nematogena domaćina pokazala je efekt pariteta razmaknice gdje neparni dimeri imaju niži HTP od parnih. Ovo ponašanje se dosta razlikuje od ponašanja dimera kojima je kiralni centar u terminalnom lancu i ne pokazuju utjecaj pariteta razmaknice na HTP.<sup>96</sup>

Za isto nematogeno otapalo, HTP je određen oblikom kiralnog dopanta i njegovim orijentacijskim redom u nematičkom domaćinu.<sup>155</sup> Uzevši to u obzir zabilježeni trend u HTP-u se može objasniti različitim molekulskim oblicima koje imaju parni i neparni dimeri. Manji HTP opažen u neparnim dimerima može se povezati s njihovim nižim orijentacijskim redom. Međutim, preferirani molekularni oblik dimera s kiralnim terminalnim lancima također se mijenja s paritetom razmaknice, a ipak ne utječe na HTP u uobičajenom nematičkom otapalu.<sup>96</sup> Ovi kontroverzni rezultati naglašavaju važnost položaj kiralnog centra. Ukoliko se nalazi u terminalnom lancu, utoliko ima veću rotacijsku slobodu dok je ista u razmaknici smanjenja. Također, usmjerenost kiralnog dijela molekule utječe na vrijednosti HTP-a,<sup>156</sup> koja, ako se nalazi u razmaknici, ovisi o prosječnom obliku molekule.

Povećanje duljine razmaknice povećava konformacijsku fleksibilnost molekula. Fleksibilnost dimera s parnom razmaknicom smanjuje orijentacijski red i vrijednost HTP-a sintetiziranih dimera. Obrnuto, u neparnim dimerima, povećanje duljine razmaknice blago povećava HTP te se posljedično smanjuje efekt pariteta razmaknice. Efekt pariteta razmaknice na HTP ostaje evidentan i u slučaju svijenog dimer BNA-76 kao nematogenog domaćina.

Učinak oblika domaćina je najizraženiji kod **(S)-BB-3-BB**. U slučaju domaćina svijene geometrije, HTP je iznimno mali, a inducirana zavojnica je lijevo zakrećuća. Promjenom molekula domaćina iz svijenih u molekule linearne geometrije HTP se značajno povećava, a smjer zavojnice se mijenja u desno zakrećuće. Suprotan smjer zakretanja u dva različita domaćina potvrđen je i kontaktnom preparacijom sa smjesom **(S)-BB-8-BB\_6OCB** (slika 43).

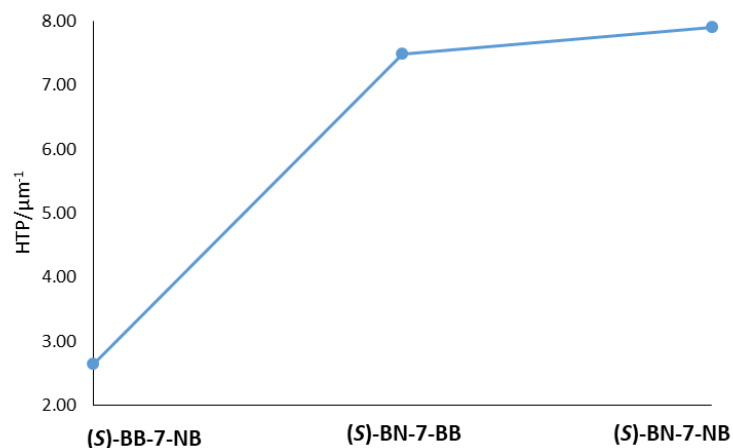


**Slika 43.** Kontaktna preparacija smjesa **(S)-BB-8-BB\_6OCB** i **(S)-BB-3-BB\_6OCB** sa suprotnim smjerom zakretanja zavojnica pri 70 °C.

Inverzije zavojnica koje su ovisne o molekulama domaćina, promatrane su u slučaju fleksibilnih dopanta te su pripisane njihovim konformacijskim i orijentacijskim promjenama u LC domaćinu.<sup>87,149,156</sup> Dakle, promjena u smjeru zakretanja koje se opaža pri promjeni iz svijenog u linearan oblik domaćina, sugerira da različite konformacije ili orijentacije **(S)-BB-3-BB** kontroliraju prijenos kiralnosti.

Kako bismo istražili učinak same mezogene skupine i položaja mezogene skupine na kiralnu indukciju u nematičkoj fazi, odredili smo vrijednosti HTP u 6OCB nematičkom domaćinu linearne geometrije. Smjese su pripravljene miješanjem 6 % kiralnog dimera **(S)-BB-7-NB**, **(S)-BN-7-BB** i **(S)-BN-7-NB** u nematičkom otapalu. Hod zavojnice je također izmjeren na reduciranoj temperaturi  $T_1 - T = 4$  K pri kojoj je određen i smjer zakretanja zavojnica. Rezultati su pokazali jaku ovisnost kiralne indukcije o položaju naftilnih skupina (slika 44). Nesimetrični dimer **(S)-BB-7-NB**, koji sadrži naftilnu skupinu dalje od kiralnog centra, pokazao je najnižu vrijednost HTP-a u usporedbi s ostalim dimerima koji sadrže naftilnu podjedinicu. S druge strane, uvođenje naftilne mezogene jedinice uz stereogeni centar ima značajan utjecaj na kiralnu indukciju, što rezultira višim vrijednostima HTP-a. Dodatno, uvođenje druge naftilne skupine dovodi do povećanja vrijednosti HTP-a, iako ne tako izraženog kao što je primijećeno kada se fenilna skupina zamijeni naftilnom uz stereogeni centar. Ovi rezultati potvrđuju da smanjenje konformacijske slobode kiralnog dijela molekule uvođenjem rigidnije naftilne skupine pospješuje transfer kiralnosti, a ako se u molekulu uključi još jedna naftilna skupina njezina ukupna fleksibilnost je umanjena što pridonosi interakcijama dopant-domaćin i pospješuje prijenos kiralnosti.<sup>157,158</sup>



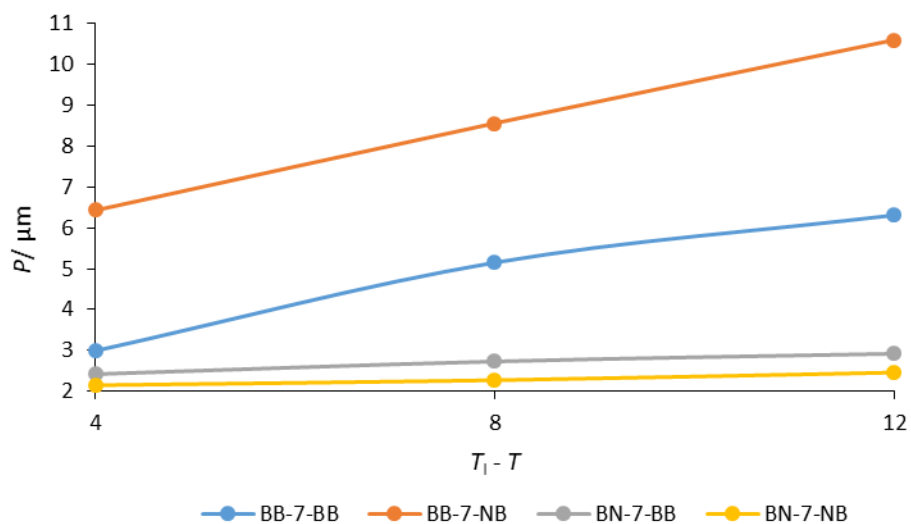


**Slika 44.** Prikaz vrijednosti HTP-a o broju i položaju naftilnih skupina dimera u smjesma s 6OCB.

Svi dimeri induciraju lijevo zakrećuće zavojnice. Iako u čistim spojevima, u kojima je naftilna skupina uz stereogeni centar dolazi do inverzije zavojnice, u smjesama s 6OCB ne dolazi do inverzije te zavojnice ostaju lijevo zakrećuće kroz cijeli temperaturni interval. To potvrđuje činjenicu da predviđanje koji će sustavi posjedovati inverziju zavojnice ostaje izazov jer čak i u najjednostavnijim sustavima, doprinosi suprotnih orijentacija su istovremeno prisutni, a rezultirajuća kiralnost proizlazi iz male neuravnoteženosti između tih doprinosa.<sup>149</sup>

Zanimljivo je da se hod zavojnice značajno promijenio s temperaturom u slučaju smjesa u kojima su (S)-BB-7-BB i (S)-BB-7-NB bili kiralni dopanti, dok se u slučaju (S)-BN-7-BB i (S)-BN-7-NB vrijednosti hoda zavojnice nisu značajno promijenile sniženjem temperature (slika 45). U literaturi su razmatrani razni čimbenici koji su odgovorni za promjenu hoda zavojnice s temperaturom.<sup>158</sup> Ti faktori uključuju promjenu omjera koncentracije konformera s različitim HTP-om za fleksibilne kiralne dopanate, ovisnost elastičnih konstanti odabranih nematičkih tekućina o temperaturi, konformaciji kiralnog centra u molekulama dopanta. Također, stupanj molekulske anizometrije dopanta utječe na termalnu stabilnost duljina hoda zavojnice induciranih helikalnih struktura te se može povezati s rastom ili padom duljine hoda zavojnice promjenom temperature.<sup>159</sup> S obzirom na to da dimeri s naftilnom skupinom uz kiralni centar predstavljaju molekule s većim stupnjem anizometrije od molekula s fenilnom skupinom uz kiralni centar, možemo pretpostaviti da su bolje inkorporirani u orijentacijski uređen medij i ne uzrokuju značajne promjene u parametrima reda ili elastičnim konstantama.

Stoga kod njih ne dolazi do značajnih promjena u duljini hoda zavojnice promjenom temperature.



Slika 45. Prikaz ovisnosti  $P$  o reduciranim temperaturama.

## § 5. ZAKLJUČAK

Ovim istraživanjem razrađena je i opisana sinteza novih dimernih LC molekula s kiralnim centrom u razmaknici. Dobiveni rezultati pokazuju da se kiralni dio s hidroksilnom skupinom na stereogenom centru može uspješno ugraditi u razmaknicu dimera bez gubitka tekuće kristalnih svojstava. Pokazano je kako je 3-aril-3-hidroksipropanoatni građevni blok izvrstan za sintezu tekućih kristala sa sposobnošću nadogradnje u molekule različitih topologija, a sintetski put omogućava i varijacije u strukturi arilnog dijela molekule. Također, ovaj strukturni blok omogućio je pripremu LC molekula u racemičnom i enantiomerno čistom obliku, bez smanjenja enantiomerne čistoće tijekom sinteze, čime je pružena mogućnost direktne usporedbe opaženih mezogenih svojstava.

Sintetizirani dimeri razlikuju se u duljini razmaknice i paritetu kao i u polarizabilnosti mezogene skupine te njezinom položaju. Proučavanjem mezogenih svojstava utvrđeno je da svi priređeni spojevi pokazuju svojstva tekućih kristala.

Mezogena svojstva racemične serije spojeva **BB-n-BB** kao i enantiomerno čiste serije **(S)-BB-n-BB** pokazuju efekt pariteta razmaknice. Tako parni dimeri pokazuju samo jednoosnu nematičku ili kiralnu nematičku fazu što je u skladu s njihovim ukupnim linearnim oblikom dok neparni dimeri posjeduju raznolika mezogena svojstva. To uključuje pojavu smektičke,  $N_{TB}$  i nematičke faze kao i njihovih kiralnih oblika uz pojavu rijetko opažene BPIII faze. Istraživanje pokazuje da efektivni kut svijanja utječe ne samo na stabilizaciju  $N_{TB}$  faze već i na temperaturni raspon BPIII faze. Uvođenje polarizabilnije naftilne skupine dodatno stabilizira  $N_{TB}$  fazu, ali u potpunosti izostavlja pojavu BP mezofaze. Značajna razlika primijećena je ako je naftilna skupina, umjesto fenilne, uz kiralni centar. U tom slučaju nematička faza je enantiotropna, a kod enantiomerno čistih oblika prisutna je rijetko opažena temperaturno ovisna inverzija zavojnice. Ta pojava objašnjena je ravnotežom između različitih konformacija molekula čije populacije variraju promjenom temperature.

Naše istraživanje rijetko opaženog kiralnog oblika  $N^*_{TB}$  faze otkrilo je prisutnost izražene morfologije površine uz neobične optičke teksture. AFM analiza pokazuje da kiralni dio u razmaknici uklanja kiralnu degeneraciju racemične  $N_{TB}$  faze i potiče kiralnu hijerarhiju.

Učinkovitost kiralnih **(S)-BB-n-BB** dimera u prijenosu kiralnosti, iskazana kao HTP, pokazuje izražen efekt pariteta u tri različita nematička otapala, što nije primijećeno za dimere

s kiralnim terminalnim lancima. Ovaj rezultat ističe važnost položaja kiralne skupine unutar dimerne molekule. Nadalje, uvođenjem naftilne skupine uz kiralni centar, vrijednost HTP-a se drastično poveća čime je potvrđeno da smanjena fleksibilnost kiralnog centra doprinosi interakcijama kiralnog dopanta s molekulama domaćina što uvjetuje bolji prijenos kiralnosti.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pokazuju kako kiralnost u razmaknici utječe na cjelokupnu kiralnost molekuskog sustava te ukazuju na složenost prijenosa kiralnosti s molekularne na više razine makroskopske kiralnosti. Korištenje sintetskih umjesto prirodnih kiralnih građevnih blokova omogućuje podešavanja međumolekulskih interakcija putem suptilnih promjena u kemijskoj strukturi, što utječe na ukupno ponašanje i karakteristike tekućeg kristala. Rezultati ovih istraživanja potiču daljnja eksperimentalna i teorijska ispitivanja odnosa strukture i svojstava kiralnih dimera, kao i njihove hijerarhijske samoorganizacije u kiralne nanostrukture. Razumijevanje odnosa strukture i svojstava kiralnih mekih materijala omogućuje prilagođavanje specifičnih kirooptičkih svojstava,<sup>160,161</sup> a progresija od jednostavnih dimernih materijala do složenih oligomera i polimera moglo bi dovesti do sljedeće generacije naprednih tehnologija.<sup>6</sup>

## § 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ, SIMBOLÂ I FORMULA KEMIJSKIH SPOJEVA

$\Delta n$  – indeks loma

AFM – mikroskopija atomskih sila (engl. *atomic force microscopy*)

$\text{AlCl}_3$  – aluminijev triklorid

$\text{BBr}_3$  – borov tribromid

BP – plava faza (engl. *blue phase*)

$\text{CDCl}_3$  – deuterirani kloroform

Cr – kristalna faza

CuI – bakrov jodid

d – dublet

$d_6$ -DMSO – deuterirani dimetilsulfoksid

DCE – dikloretnan

DCM – diklormetan

dd – dublet dubleta

DMAP – 4-dimetilaminopiridin

DMF – dimetilformamid

DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*)

dt – dublet tripleta

ee – enantiomerna čistoća

$\text{Et}_2\text{O}$  – dietil-eter

$\text{Et}_3\text{N}$  – trietilamin

$\text{Et}_3\text{SiH}$  – trietilsilan

$\text{EtOAc}$  – etil-acetat

$\text{EtOH}$  – etanol

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – sumporna kiselina

$\text{H}_3\text{PO}_4$  – fosforna kiselina

HCl – klorovodična kiselina

$\text{HCO}_2\text{H}$  – mravlja kiselina

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *high-performance liquid chromatography*)

HRMS – spektrometrija masa visoke razlučivosti

HTP – helikalna zakretna moć (engl. *helical twisting power*)

I – izotropna tekućina

*i*-PrOH – propan-2-ol

$k_{11}$  – konstanta širenja (engl. *splay*)

$k_{22}$  – konstanta uvijanja (engl. *twist*)

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – kalijev karbonat

$k_{33}$  – konstanta savijanja (engl. *bend*)

LC – tekući kristal (engl. *liquid crystal*)

LiAlH<sub>4</sub> – litijev aluminijev hidrid

m – multiplet

MeOH – metanol

MTBE – metil-*tert*-butil-eter

N – nematička mezofaza

N\* – kiralna nematička mezofaza

N\*<sub>TB</sub> – „twist-bend“ nematička faza koju čine kiralne molekule

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – natrijev sulfat

NaCl – natrijev klorid

NaOH – natrijev hidroksid

NH<sub>4</sub>Cl – amonijev klorid

N<sub>TB</sub> – „twist-bend“ nematička faza

P – hod zavojnice (engl. *pitch*)

p – pentet

Pd/C – paladij na ugljiku

PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – bis(trifenilfosfin)paladijev klorid

POM – polarizacijski optički mikroskop

q – kvartet

S – parametar uređenosti (engl. *order parametar*)

s – singlet

SmA – smektička A mezofaza

SmC – smektička C mezofaza

SmC<sub>A</sub> – antiklinalna smektička C mezofaza

SmC<sub>A</sub>\* – antiklinalna smektička C mezofaza koju čine kiralne molekule

t – triplet

TBAF – tetra-*n*-butilamonijev fluorid

TBDMSCl (TBSCl)– *tert*-butildimetilsilil klorid

td – triplet dubleta

TFA – trifluorocetna kiselina

TGB – „twist grain boundary“ faza

THF – tetrahidrofuran

TI – temperatura izotropizacije

TLC – tankoslojna kromatografija (engl. *thin-layer chromatography*)

TMS – tetrametilsilan

TMSCl – trimetilsilil-klorid

XRD – difrakcija rendgenskog zračenja (engl. *X-ray diffraction*)

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. J. W. Goodby, E. J. Davis, R. J. Mandle, S. J. Cowling, *Isr. J. Chem.* **52** (2012) 863–880.
2. C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 2647–2671.
3. I. Dierking, *Symmetry* **6** (2014) 444–472.
4. C. Tschierske, G. Ungar, *ChemPhysChem* **17** (2016) 9–26.
5. J. W. Goodby, *Proc. R. Soc. A.* **468** (2012) 1521–1542.
6. H. K. Bisoyi, Q. Li, *Chem. Rev.* **122** (2022) 4887–4926.
7. Y. Yang, L. Wang, H. Yang, Q. Li, *Small Science* **1** (2021) 2100007.
8. A. Taugerbeck, C. J. Booth, *Design and Synthesis of Chiral Nematic Liquid Crystals*, in *Handbook of Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, Ltd, 2014, pp. 1–63.
9. C. V. Yelamaggad, G. Shanker, U. S. Hiremath, S. Krishna Prasad, *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 2927.
10. A. Yoshizawa, *Liq. Cryst.* **44** (2017) 1877–1893.
11. A. Al-shargabi, G.-Y. Yeap, W. A. K. Mahmood, C.-C. Han, H.-C. Lin, M. M. Ito, *Liq. Cryst.* **47** (2020) 219–230.
12. R. J. Mandle, J. W. Goodby, *RSC Adv.* **8** (2018) 18542–18548.
13. H. Ocak, B. Bilgin-Eran, M. Prehm, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall, C. Tschierske, *Soft Matter* **7** (2011) 8266–8280.
14. S. K. Pal, S. Kumar, *Liquid crystal dimers*, Cambridge University Press, Cambridge, 2017.
15. C. T. Imrie, P. A. Henderson, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 2096.
16. R. J. Mandle, *Molecules* **27** (2022) 2689.
17. M. Salamończyk, N. Vaupotič, D. Pocięcha, C. Wang, C. Zhu, E. Gorecka, *Soft Matter* **13** (2017) 6694–6699.
18. V. Borshch, Y.-K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jáklí, V. P. Panov, J. K. Vij, C. T. Imrie, M. G. Tamba, G. H. Mehl, O. D. Lavrentovich, *Nat. Commun.* **4** (2013) 2635.
19. I. Dokli, A. Ožegović, A. Šimanović, M. Hromin, A. Knežević, A. Višnjevac, A. Lesac, *J. Org. Chem.* **87** (2022) 14045–14057.
20. G. W. Gray, D. G. McDonnell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **37** (1976) 189–211.
21. K. Fukuda, H. Suzuki, J. Ni, M. Tokita, J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 5208.
22. G. R. Luckhurst, *Macromol. Symp.* **96** (1995) 1–26.
23. M. H. P. J. Collings, *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London, 1997.
24. A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 375–402.
25. D. Andrienko, *J. Mol. Liq.* **267** (2018) 520–541.
26. P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coordin. Chem. Rev.* **117** (1992) 215–274.
27. S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **93** (1993) 861–885.
28. T. Thiruganasambanthan, R. A. Ilyas, M. N. F. Norraahim, T. S. M. Kumar, S. Siengchin, M. S. M. Misenan, M. A. A. Farid, N. M. Nurazzi, M. R. M. Asyraf, S. Z. S. Zakaria, M. R. Razman, *Polymers* **14** (2022) 1546.
29. M. Barón, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 845–895.
30. S. J. D. Lugger, S. J. A. Houben, Y. Foelen, M. G. Debije, A. P. H. J. Schenning, D. J. Mulder, *Chem. Rev.* **122** (2022) 4946–4975.



31. G. Vertogen, W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer Science & Business Media, 2012.
32. Goodby, Mandle, Davis, Zhong, Cowling, *Liq. Cryst.* **42** (2015) 593–622.
33. D. Demus, S. Diele, S. Grande, H. Sackmann, *Polymorphism in Thermotropic Liquid Crystals*, in G. H. Brown (Ed.), *Advances in Liquid Crystals*, Elsevier, 1983, pp. 1–107.
34. U. Beginn, *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003) 1049–1105.
35. E. B. Sirota, *J. Phys. France* **49** (1988) 1443–1448.
36. J. W. Goodby, D. W. Bruce, M. Hird, C. Imrie, M. Neal, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 2631–2636.
37. J. W. Goodby, G. H. Mehl, I. M. Saez, R. P. Tuffin, G. Mackenzie, R. Auzély-Velty, T. Benvegnu, D. Plusquellec, *Chem. Commun.* **0** (1998) 2057–2070.
38. D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals, Volume 2A: Low Molecular Weight Liquid Crystals I: Calamitic Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, 2011.
39. G. W. Gray, D. A. Dunmur, H. J. Coles, S. Chandrasekhar, P. Day, D. Bradley, D. Bloor, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **330** (1997) 73–94.
40. Z. Jamain, N. F. Omar, M. Khairuddean, *Molecules* **25** (2020) 3780.
41. T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Chem. Rev.* **116** (2016) 1139–1241.
42. C. Meyer, P. Davidson, D. Constantin, V. Sergan, D. Stoenescu, A. Knežević, I. Dokli, A. Lesac, I. Dozov, *Phys. Rev. X* **11** (2021) 031012.
43. M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. de la Fuente, C. L. Folcia, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 5093–5098.
44. A. C. Griffin, T. R. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4957–4959.
45. X. Lyu, A. Xiao, D. Shi, Y. Li, Z. Shen, E.-Q. Chen, S. Zheng, X.-H. Fan, Q.-F. Zhou, *Polymer* **202** (2020) 122740.
46. M. J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 1041–1043.
47. R. J. Mandle, S. J. Cowling, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **48** (2021) 1780–1790.
48. C. T. Imrie, G. R. Luckhurst, *Liquid Crystal Dimers and Oligomers*, in *Handbook of Liquid Crystals Set*, John Wiley & Sons, Ltd, 1998, pp. 799–833.
49. J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, G. N. Shilstone, I. Sage, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **102** (1984) 223–233.
50. G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.* **32** (2005) 1335–1364.
51. P. J. Barnes, A. G. Douglass, S. K. Heeks, G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.* **13** (1993) 603–613.
52. P. A. Henderson, O. Niemeyer, C. T. Imrie, *Liq. Cryst.* **28** (2001) 463–472.
53. P. A. Henderson, J. M. Seddon, C. T. Imrie, *Liq. Cryst.* **32** (2005) 1499–1513.
54. R. W. Date, C. T. Imrie, G. R. Luckhurst, J. M. Seddon, *Liq. Cryst.* **12** (1992) 203–238.
55. J. L. Hogan, C. T. Imrie, G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.* **3** (1988) 645–650.
56. G. S. Attard, R. W. Date, C. T. Imrie, G. R. Luckhurst, S. J. Roskilly, J. M. Seddon, L. Taylor, *Liq. Cryst.* **16** (1994) 529–581.
57. A. E. Blatch, I. D. Fletcher, G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.* **18** (1995) 801–809.
58. C. T. Imrie, P. A. Henderson, *Curr. Opin. Colloid. In* **7** (2002) 298–311.
59. W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **8** (1973) 1921–1929.
60. Y. Takanishi, H. Takezoe, A. Fukuda, H. Komura, J. Watanabe, *J. Mater. Chem.* **2** (1992) 71–73.

61. A. E. Blatch, G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.* **27** (2000) 775–787.
62. M. Šepelj, A. Lesac, U. Baumeister, S. Diele, D. W. Bruce, Z. Hameršak, *Chem. Mater.* **18** (2006) 2050–2058.
63. M. Šepelj, A. Lesac, U. Baumeister, S. Diele, H. L. Nguyen, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 1154–1165.
64. J. Watanabe, H. Komura, T. Niiori, *Liq. Cryst.* **13** (1993) 455–465.
65. T. Niori, S. Adachi, J. Watanabe, *Liq. Cryst.* **19** (1995) 139–148.
66. D. Creed, J. R. D. Gross, S. L. Sullivan, A. C. Griffin, C. E. Hoyle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **149** (1987) 185–193.
67. M. Ibn-elhaj, A. Skoulios, D. Guillon, J. Newton, P. Hodge, H. J. Coles, *Liq. Cryst.* **19** (1995) 373–378.
68. T. Ohtake, K. Kanie, M. Yoshizawa, T. Mukai, K. Ito-Akita, H. Ohno, T. Katoa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **364** (2001) 589–596.
69. N. Olsson, B. Helgee, G. Andersson, L. Komitov, *Liq. Cryst.* **32** (2005) 1139–1150.
70. I. Śledzińska, E. Białecka-Florjańczyk, A. Orzeszko, *Eur. Polym. J.* **32** (1996) 1345–1350.
71. C. T. Imrie, M. D. Ingram, G. S. McHattie, *Adv. Mater.* **11** (1999) 832–834.
72. J.-I. Jin, E.-J. Choi, S.-C. Ryu, R. W. Lenz, *Polym. J.* **18** (1986) 63–70.
73. A. Abe, H. Furuya, S. Y. Nam, S. Okamoto, *Acta Polym.* **46** (1995) 437–444.
74. A. Roviello, A. Sirigu, *Die Makromolekulare Chemie* **183** (1982) 895–904.
75. A. P. J. Emerson, G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.* **10** (1991) 861–868.
76. A. Ferrarini, G. R. Luckhurst, P. L. Nordio, S. J. Roskilly, *Chem. Phys. Lett.* **214** (1993) 409–417.
77. A. Ferrarini, G. R. Luckhurst, P. L. Nordio, S. J. Roskilly, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 1460–1469.
78. A. C. Griffin, S. R. Vaidya, R. S. L. Hung, S. Gorman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters* **1** (1985) 131–138.
79. C. T. Imrie, *Liq. Cryst.* **6** (1989) 391–396.
80. L. Wang, A. M. Urbas, Q. Li, *Adv. Mater.* **32** (2020) 1801335.
81. K. Ariga, T. Mori, T. Kitao, T. Uemura, *Adv. Mater.* **32** (2020) 1905657.
82. F. Reinitzer, *Liq. Cryst.* **5** (1989) 7–18.
83. A. G. Dumanli, T. Savin, *Chem. Soc. Rev.* **45** (2016) 6698–6724.
84. H.-S. Kitzerow, C. Bahr, eds., *Chirality in Liquid Crystals*, Springer-Verlag, New York, 2001.
85. I. Sage, *Liq. Cryst.* **38** (2011) 1551–1561.
86. S. Pieraccini, S. Masiero, A. Ferrarini, G. Piero Spada, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 258–271.
87. J. Yoshida, S. Tamura, K. Hoshino, H. Yuge, H. Sato, A. Yamazaki, S. Yoneda, G. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **122** (2018) 10615–10626.
88. H. S. A. Golicha, M. H. Omar, N. M. Mbithi, *J. Material Sci. Eng.* **10** (2021).
89. G. W. Gray, D. G. McDonnell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **34** (1976) 211–217.
90. D. M. Makow, *Color Research & Application* **4** (1979) 25–32.
91. J. L. Fergason, *Appl. Opt., AO* **7** (1968) 1729–1737.
92. J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1** (1991) 307–318.
93. J. L. Fergason, *Mol. Cryst.* **1** (1966) 293–307.
94. J. W. Goodby, A. J. Slaney, C. J. Booth, I. Nishiyama, J. D. Vuijk, P. Styring, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **243** (1994) 231–298.

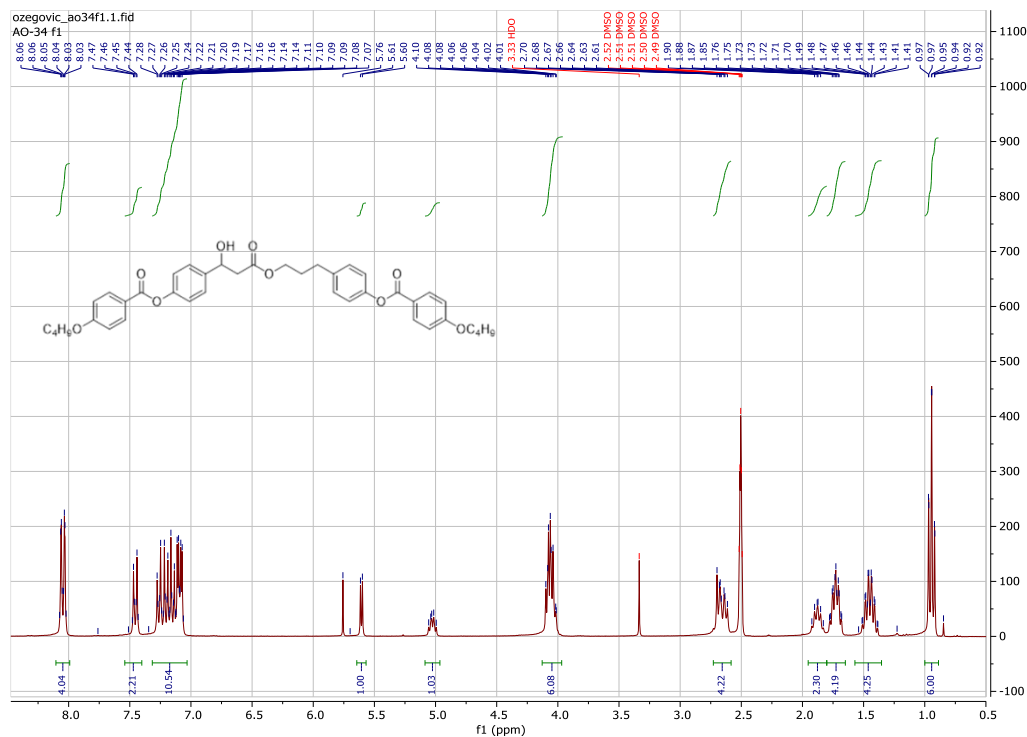
95. A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, E. J. R. Sudhölter, *Liq. Cryst.* **18** (1995) 843–850.
96. A. E. Blatch, I. D. Fletcher, G. R. Luckhurst, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 9–17.
97. B. N. Veerabhadraswamy, S. A. Bhat, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, *ChemPhysChem* **20** (2019) 2836–2851.
98. E. J. Davis, J. W. Goodby, *7 Symmetry and Chirality in Liquid Crystals*, in *Handbook of Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, 2014, pp. 197–230.
99. H. Kikuchi, *Liquid Crystalline Blue Phases*, in T. Kato (Ed.), *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008, pp. 99–117.
100. D. C. Wright, N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* **61** (1989) 385–432.
101. D. Coates, G. W. Gray, *Phys. Lett. A* **45** (1973) 115–116.
102. H. F. Gleeson, R. J. Miller, L. Tian, V. Görtz, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* (2015) 1–12.
103. R. J. Miller, H. F. Gleeson, *Liq. Cryst.* **14** (1993) 2001–2011.
104. S.-T. Hur, M.-J. Gim, H.-J. Yoo, S.-W. Choi, H. Takezoe, *Soft Matter* **7** (2011) 8800–8803.
105. M. Tanaka, A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem. C* **1** (2012) 315–320.
106. M. Lee, S.-T. Hur, S. H. Hong, H. J. Lee, S.-T. Shin, S.-W. Choi, K. Song, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **550** (2011) 1–6.
107. H. Wang, Z. Zheng, D. Shen, *Liq. Cryst.* **39** (2012) 99–103.
108. Z. Zheng, D. Shen, P. Huang, *New J. Phys.* **12** (2010) 113018.
109. J. Yang, W. Zhao, W. He, Z. Yang, D. Wang, H. Cao, *J. Mater. Chem. C* **7** (2019) 13352–13366.
110. S. Cho, M. Ozaki, *Symmetry* **13** (2021) 1584.
111. I. Dozov, *EPL* **56** (2001) 247.
112. M. Cestari, S. Diez-Berart, D. A. Dunmur, A. Ferrarini, M. R. de la Fuente, D. J. B. Jackson, D. O. Lopez, G. R. Luckhurst, M. A. Perez-Jubindo, R. M. Richardson, J. Salud, B. A. Timimi, H. Zimmermann, *Phys. Rev. E* **84** (2011) 031704.
113. D. Chen, J. H. Porada, J. B. Hooper, A. Klitnick, Y. Shen, M. R. Tuchband, E. Korblova, D. Bedrov, D. M. Walba, M. A. Glaser, J. E. MacLennan, N. A. Clark, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** (2013) 15931–15936.
114. R. Walker, *Liq. Cryst. Today* **29** (2020) 2–14.
115. D. Chen, M. Nakata, R. Shao, M. R. Tuchband, M. Shuai, U. Baumeister, W. Weissflog, D. M. Walba, M. A. Glaser, J. E. MacLennan, N. A. Clark, *Phys. Rev. E* **89** (2014) 022506.
116. Y. Wang, G. Singh, D. M. Agra-Kooijman, M. Gao, H. K. Bisoyi, C. Xue, M. R. Fisch, S. Kumar, Q. Li, *CrystEngComm* **17** (2015) 2778–2782.
117. C. Feng, J. Feng, R. Saha, Y. Arakawa, J. Gleeson, S. Sprunt, C. Zhu, A. Jákli, *Phys. Rev. Res.* **2** (2020) 032004.
118. M. Cestari, E. Frezza, A. Ferrarini, G. R. Luckhurst, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 12303.
119. R. J. Mandle, C. T. Archbold, J. P. Sarju, J. L. Andrews, J. W. Goodby, *Sci. Rep.* **6** (2016) 36682.
120. T. Ivšić, M. Vinković, U. Baumeister, A. Mikleušević, A. Lesac, *RSC Adv.* **6** (2016) 5000–5007.
121. A. Lesac, U. Baumeister, I. Dokli, Z. Hameršak, T. Ivšić, D. Kontrec, M. Viskić, A. Knežević, R. J. Mandle, *Liq. Cryst.* **45** (2018) 1101–1110.
122. R. J. Mandle, *Soft Matter* **12** (2016) 7883–7901.
123. C. Meyer, *Liq. Cryst.* **43** (2016) 2144–2162.

124. L. Longa, W. Tomczyk, *Liq. Cryst.* **45** (2018) 2074–2085.
125. E. Gorecka, N. Vaupotič, A. Zep, D. Pocięcha, J. Yoshioka, J. Yamamoto, H. Takezoe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 10155–10159.
126. R. Walker, D. Pocięcha, M. Salamonczyk, J. M. D. Storey, E. Gorecka, C. T. Imrie, *ChemPhysChem* (2022) e202200807.
127. M. T. Murachver, A. Nemati, M. Salamończyk, C. Bullock, Z. Sabata, H. Rahmani, T. Vorobiova, A. Izadnegahdar, S. M. Salili, V. Norman, C. Zhu, T. Hegmann, S. N. Sprunt, J. T. Gleeson, A. I. Jakli, *Soft Matter* **15** (2019) 3283–3290.
128. D. Demus, H. Sackmann, *ZPC* **2220** (1963) 127–142.
129. L. Kofler, A. S. Kofler, *Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*, Verlag Chemie, 1954.
130. K. D. M. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, *Angew. Chem.* **113** (2001) 1674–1700.
131. F. Hardouin, S. Mery, M. F. Achard, M. Mauzac, P. Davidson, P. Keller, *Liq. Cryst.* **8** (1990) 565–575.
132. M. Vilches-Herrera, J. Miranda-Sepúlveda, M. Rebolledo-Fuentes, A. Fierro, S. Lühr, P. Iturriaga-Vasquez, B. K. Cassels, M. Reyes-Parada, *Bioorgan. Med. Chem.* **17** (2009) 2452–2460.
133. A. R. Rao, M. K. Gurjar, B. Rao Nallaganchu, A. Bhandari, *Tetrahedron Lett.* **34** (1993) 7085–7088.
134. G. F. Busscher, L. Lefort, J. G. O. Cremers, M. Mottinelli, R. W. Wiertz, B. de Lange, Y. Okamura, Y. Yusa, K. Matsumura, H. Shimizu, J. G. de Vries, A. H. M. de Vries, *Tetrahedron: Asymmetry* **21** (2010) 1709–1714.
135. C. Hardouin, M. J. Kelso, F. A. Romero, T. J. Rayl, D. Leung, I. Hwang, B. F. Cravatt, D. L. Boger, *J. Med. Chem.* **50** (2007) 3359–3368.
136. W. Waśkiewicz, G. Rokicki, J. Kielkiewicz, E. F. Paulus, V. Böhmer, *Monatsh. Chem.* **128** (1997) 863–879.
137. A. Ožegović, A. Knežević, J. Novak, S. Šegota, P. Davidson, A. Lesac, *ChemPhysChem* **25** (2024) e202400065.
138. S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 7562–7563.
139. I. V. Mikhura, A. A. Formanovsky, A. O. Nikitin, J. N. Yakovleva, S. A. Eremin, *Mendeleev Commun.* **10** (2000) 193–194.
140. R. J. Mandle, J. W. Goodby, *Chem. Eur. J.* **22** (2016) 9366–9374.
141. S. S. Gandhi, L.-C. Chien, *Adv. Mater.* **29** (2017) 1704296.
142. R. J. Mandle, J. W. Goodby, *RSC Adv.* **8** (2018) 18542–18548.
143. P. R. Gerber, *Zeitschrift Für Naturforschung A* **35** (1980) 619–622.
144. A. Knežević, M. Sapunar, A. Buljan, I. Dokli, Z. Hameršak, D. Kontrec, A. Lesac, *Soft Matter* **14** (2018) 8466–8474.
145. Y. González, M. B. Ros, J. L. Serrano, M. A. Perez-jubindo, *Liq. Cryst.* **18** (1995) 751–760.
146. S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 3430–3434.
147. S. M. Salili, R. R. Ribeiro de Almeida, P. K. Challa, S. N. Sprunt, J. T. Gleeson, A. Jákli, *Liq. Cryst.* **44** (2017) 160–167.
148. G. W. Gray, D. G. McDonnell, *Electron. Lett.* **23** (1975) 556–557.
149. N. Katsonis, E. Lacaze, A. Ferrarini, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 7088–7097.
150. A. J. Slaney, I. Nishiyama, P. Styring, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2** (1992) 805–810.
151. C. Loubser, P. L. Wessels, P. Styring, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 71–79.

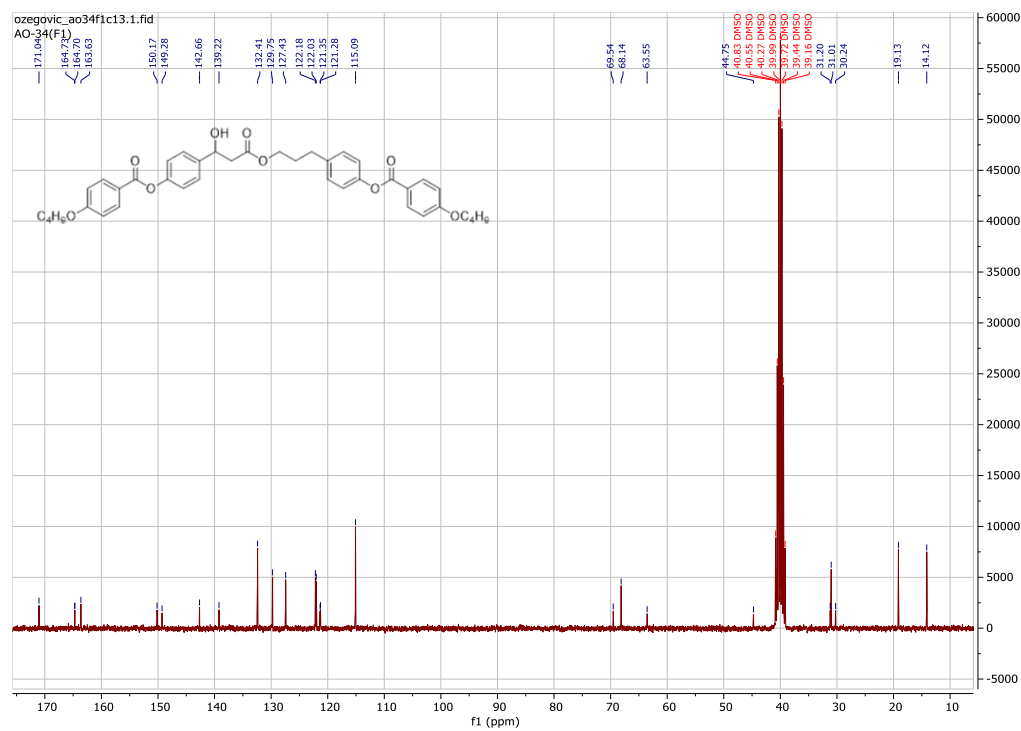
152. M. P. Neal, M. Solymosi, M. R. Wilson, D. J. Earl, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 3567–3573.
153. M. J. Watson, M. K. Horsburgh, J. W. Goodby, K. Takatoh, A. J. Slaney, J. S. Patel, P. Styring, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 1963–1969.
154. A. Knežević, I. Dokli, M. Sapunar, S. Šegota, U. Baumeister, A. Lesac, *Beilstein J. Nanotechnol.* **9** (2018) 1297–1307.
155. A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, *Mol. Phys.* **87** (1996) 485–499.
156. H.-G. Kuball, H. Brüning, T. Müller, O. Türk, A. Schonhöfer, *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 2167–2174.
157. G. Gottarelli, G. P. Spada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **123** (1985) 377–388.
158. N. I. Shkolnikova, L. A. Kutulya, N. S. Pivnenko, A. D. Roshal, G. P. Semenkova, *Liq. Cryst.* **34** (2007) 1193–1200.
159. N. I. Shkolnikova, L. A. Kutulya, N. S. Pivnenko, R. I. Zubatyuk, O. V. Shishkin, *Crystallogr. Rep.* **50** (2005) 1005–1011.
160. J. Xiang, Y. Li, Q. Li, D. A. Paterson, J. M. D. Storey, C. T. Imrie, O. D. Lavrentovich, *Adv. Mater.* **27** (2015) 3014–3018.
161. J. Xiang, A. Varanytsia, F. Minkowski, D. A. Paterson, J. M. D. Storey, C. T. Imrie, O. D. Lavrentovich, P. Palfy-Muhoray, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113** (2016) 12925–12928.

## § 8. DODATAK

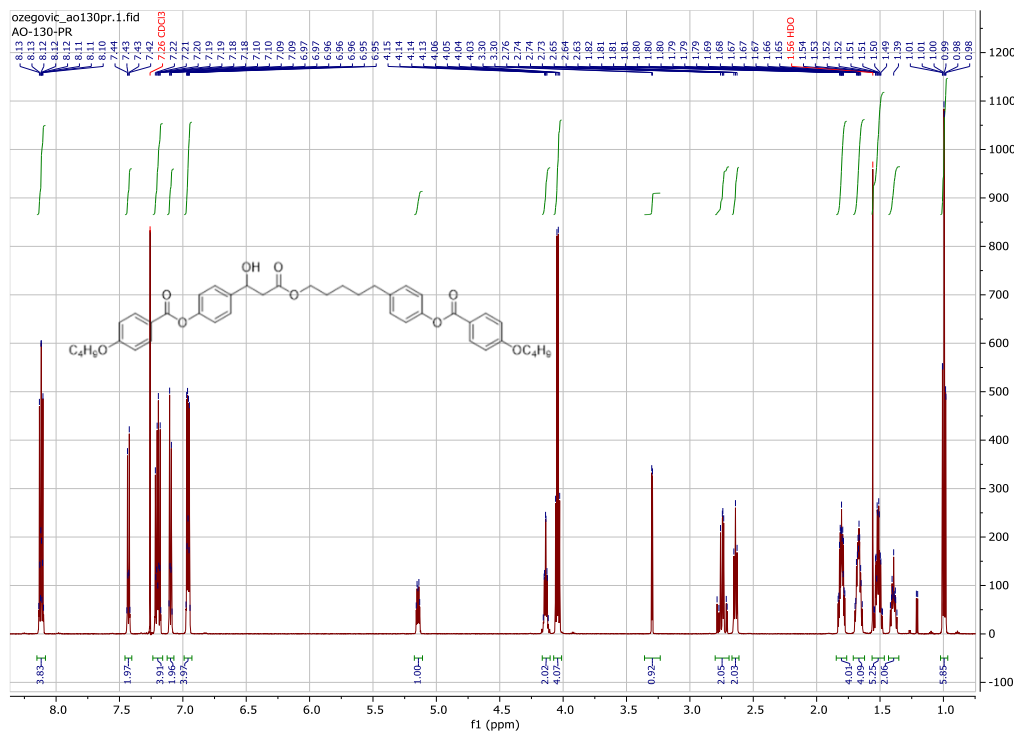
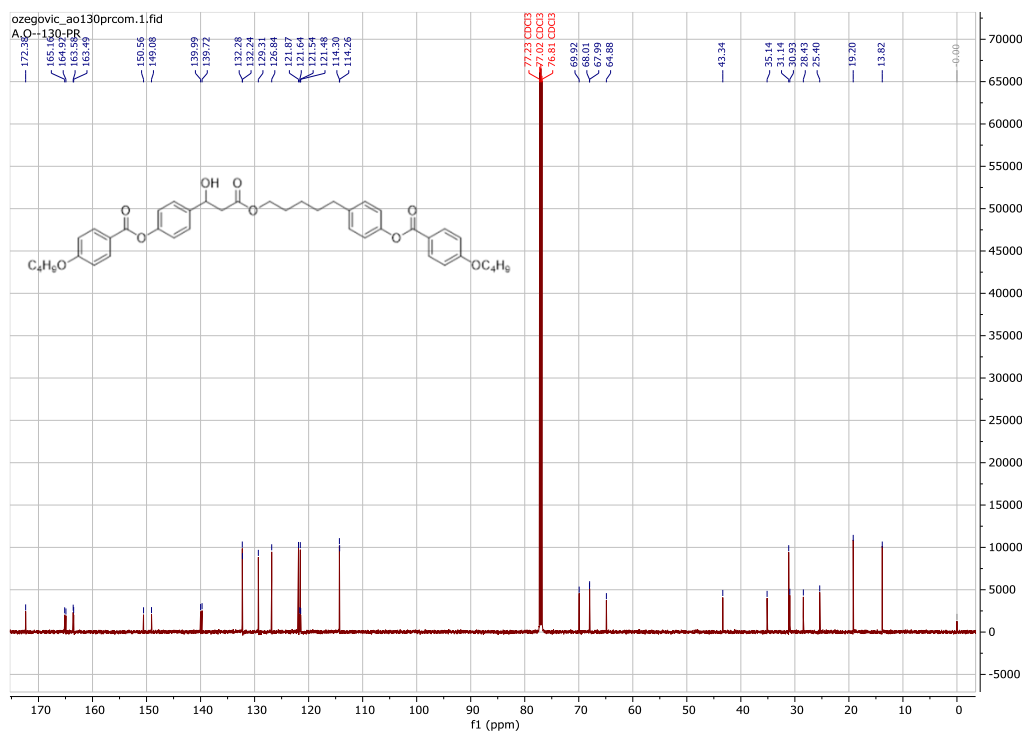
### 8.1. NMR spektri

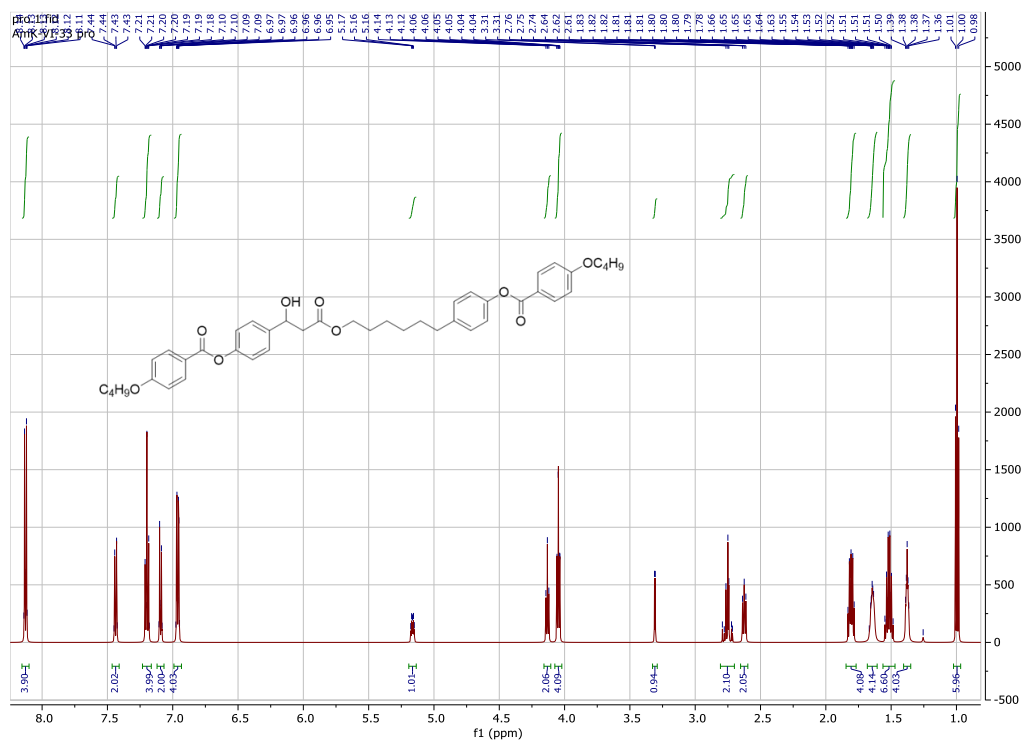
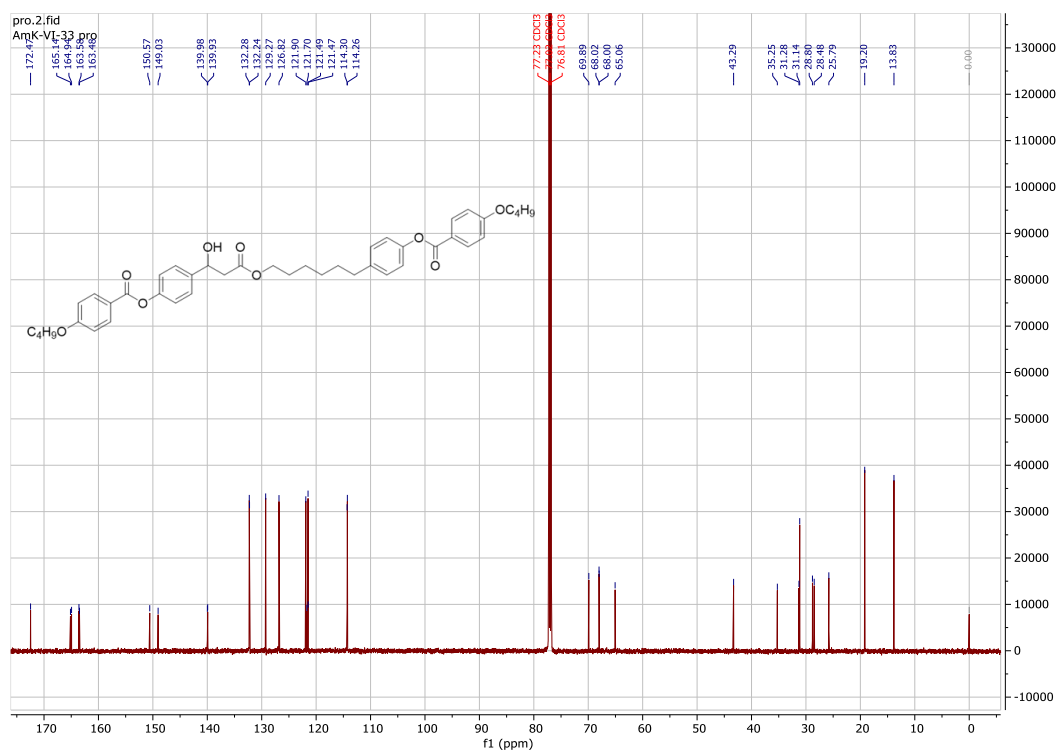


D1.1. <sup>1</sup>H NMR spektrar spoja BB-3-BB, (S)-BB-3-BB

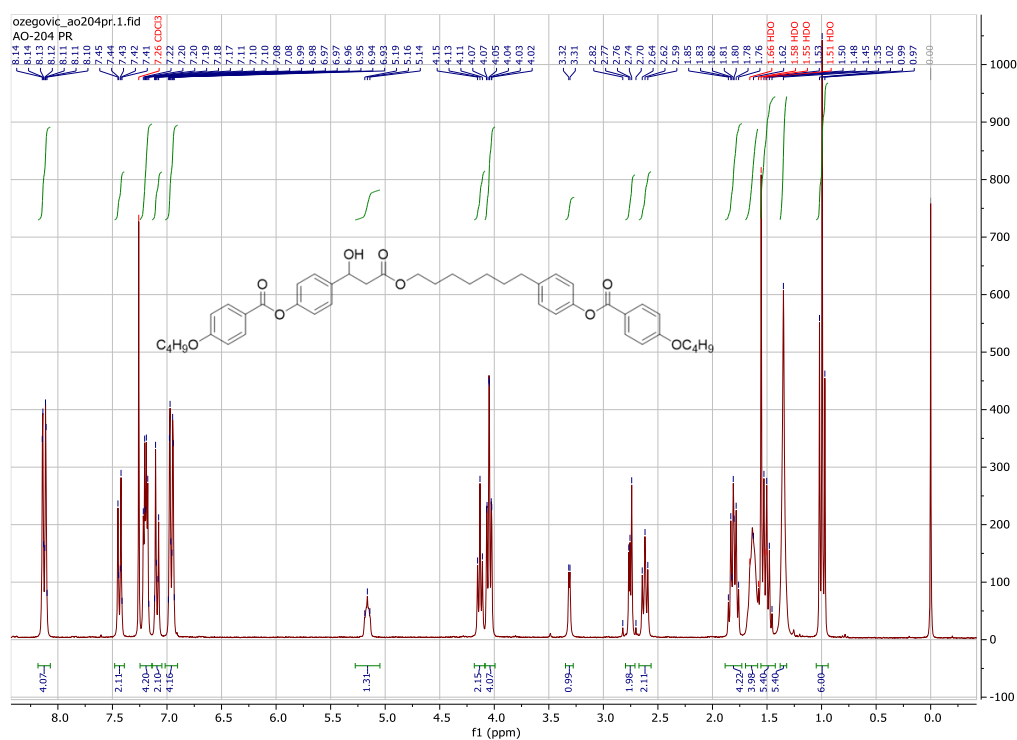
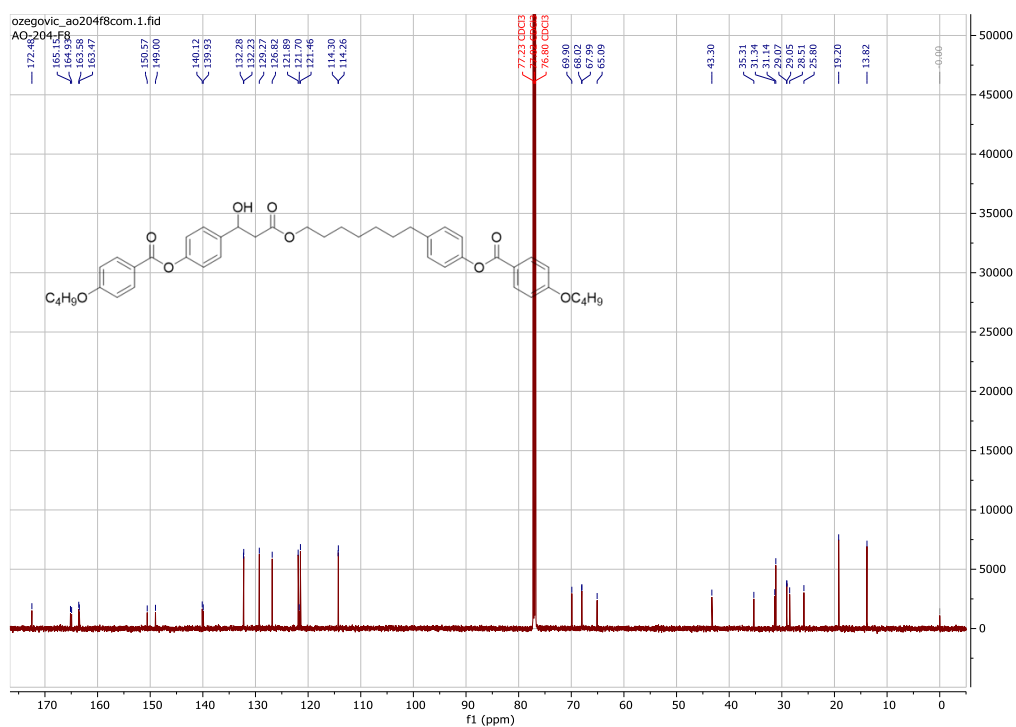


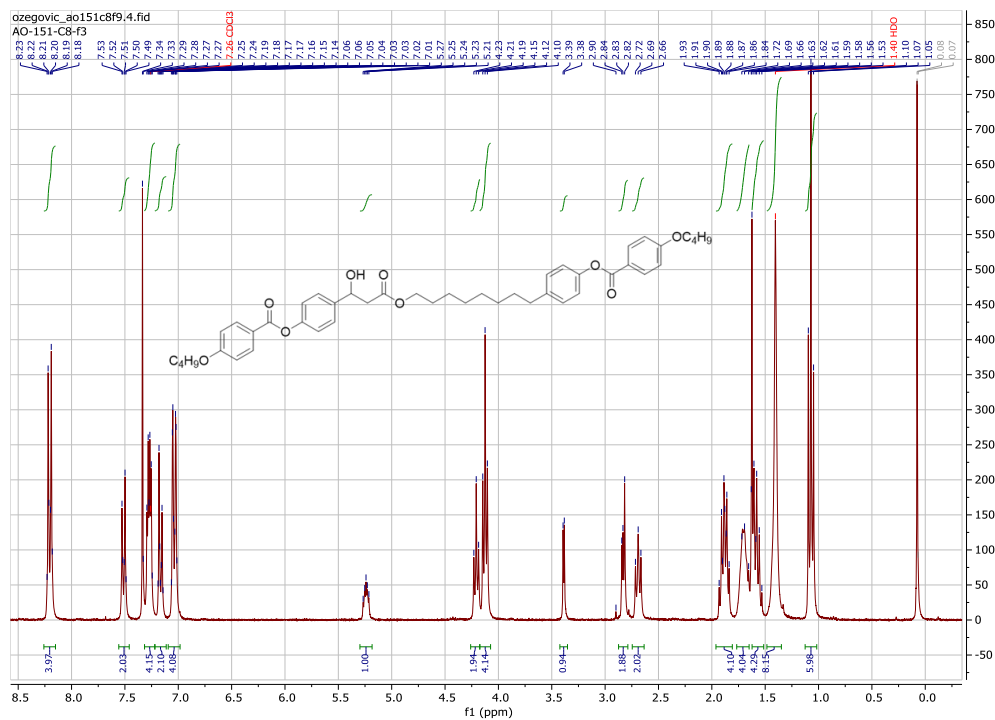
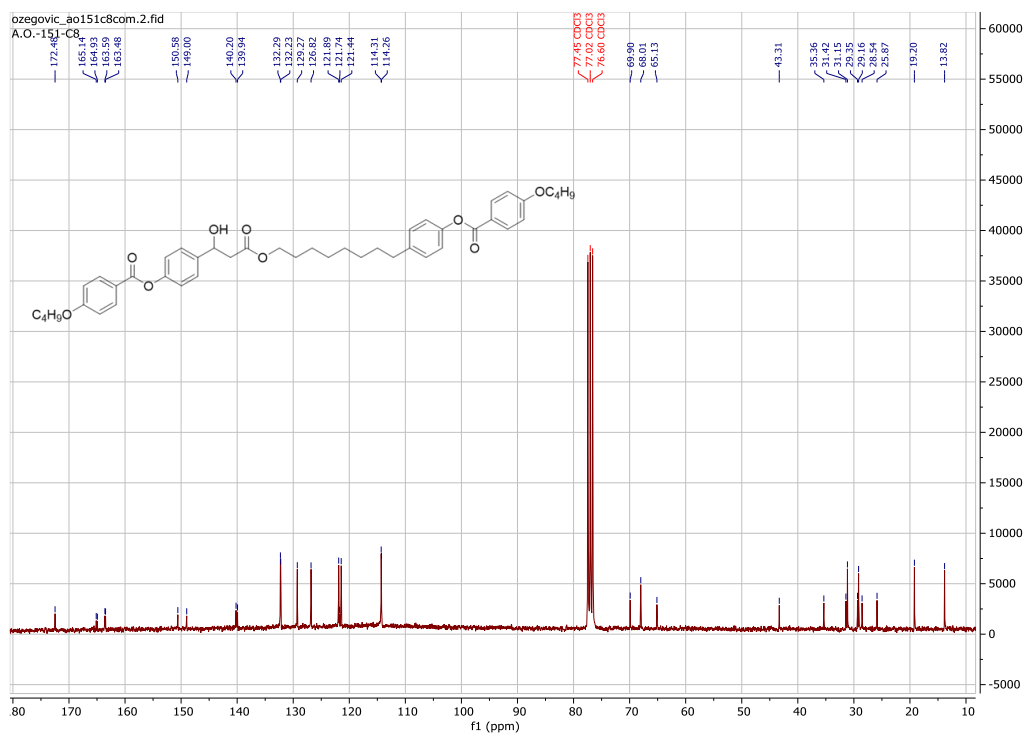
D1.2. <sup>13</sup>C NMR spektrar spoja BB-3-BB, (S)-BB-3-BB

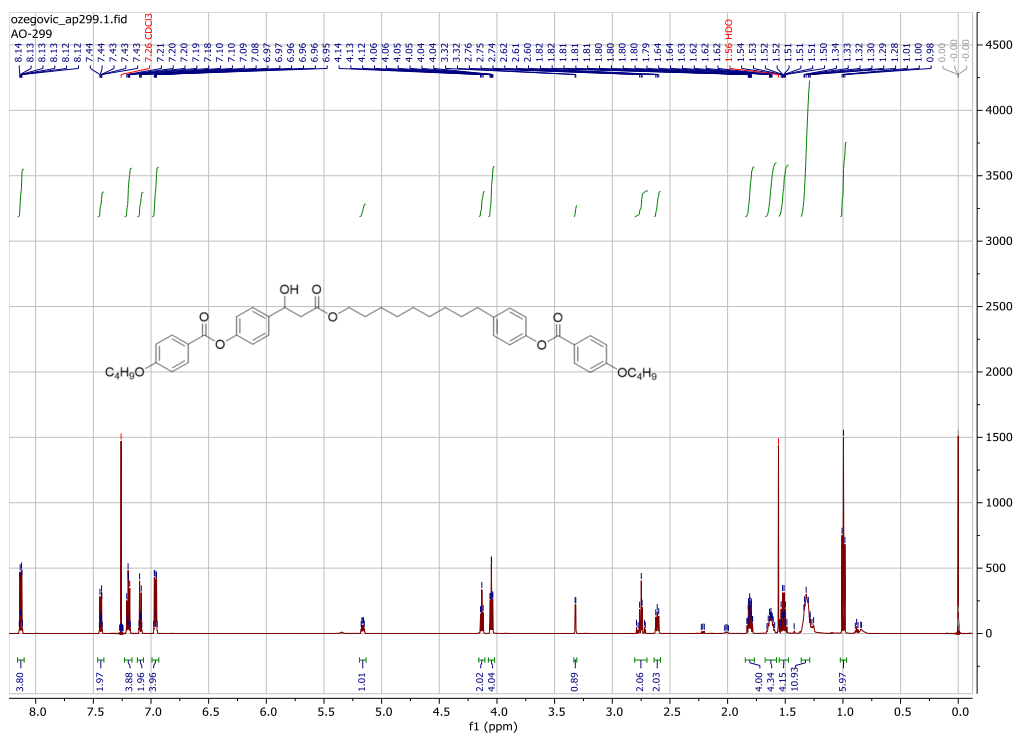
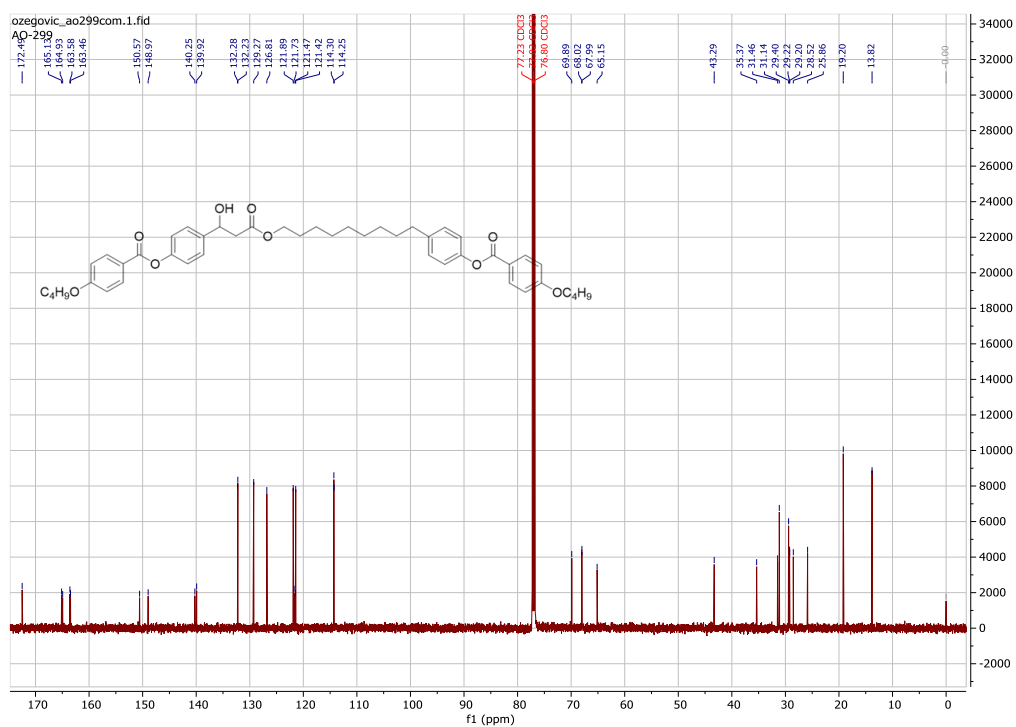
D1.3.  $^1\text{H}$  NMR spekter spoja BB-5-BB, (S)-BB-5-BBD1.4.  $^{13}\text{C}$  NMR spekter spoja BB-5-BB, (S)-BB-5-BB

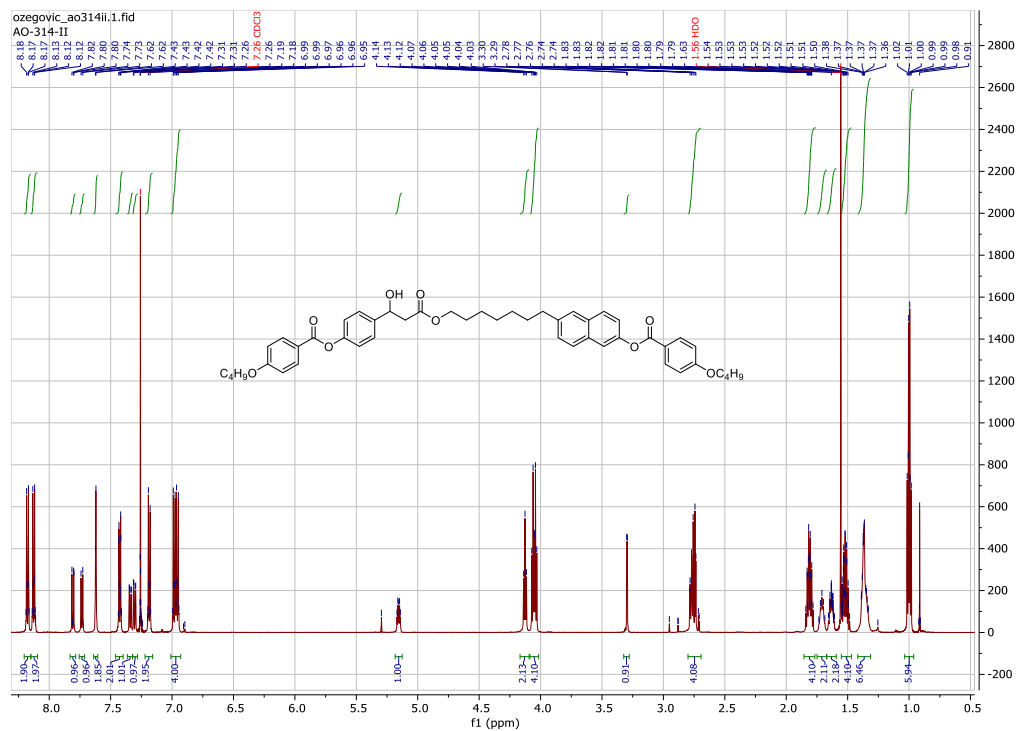
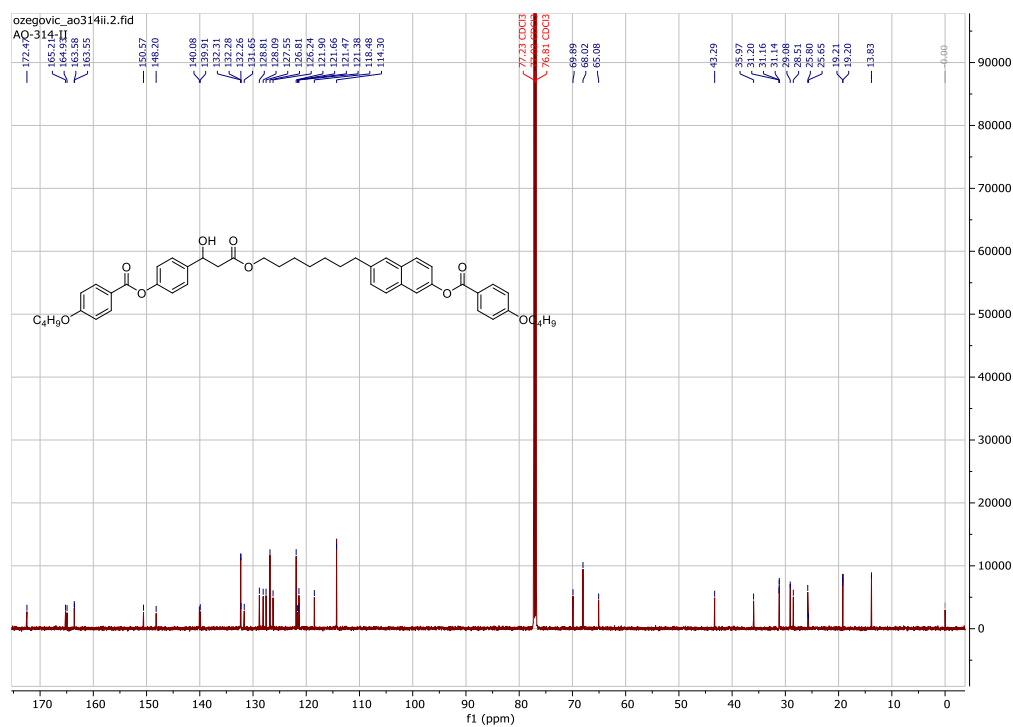
D1.5.  $^1\text{H}$  NMR spektar spoja BB-6-BB, (S)-BB-6-BBD1.6.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar spoja BB-6-BB, (S)-BB-6-BB



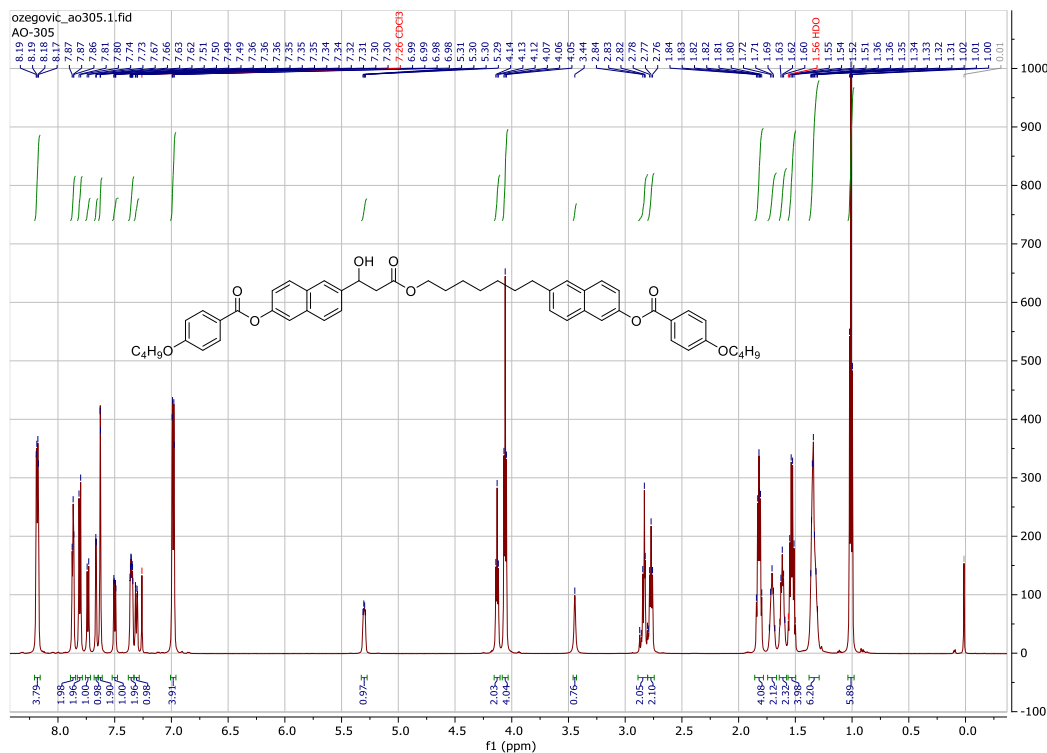
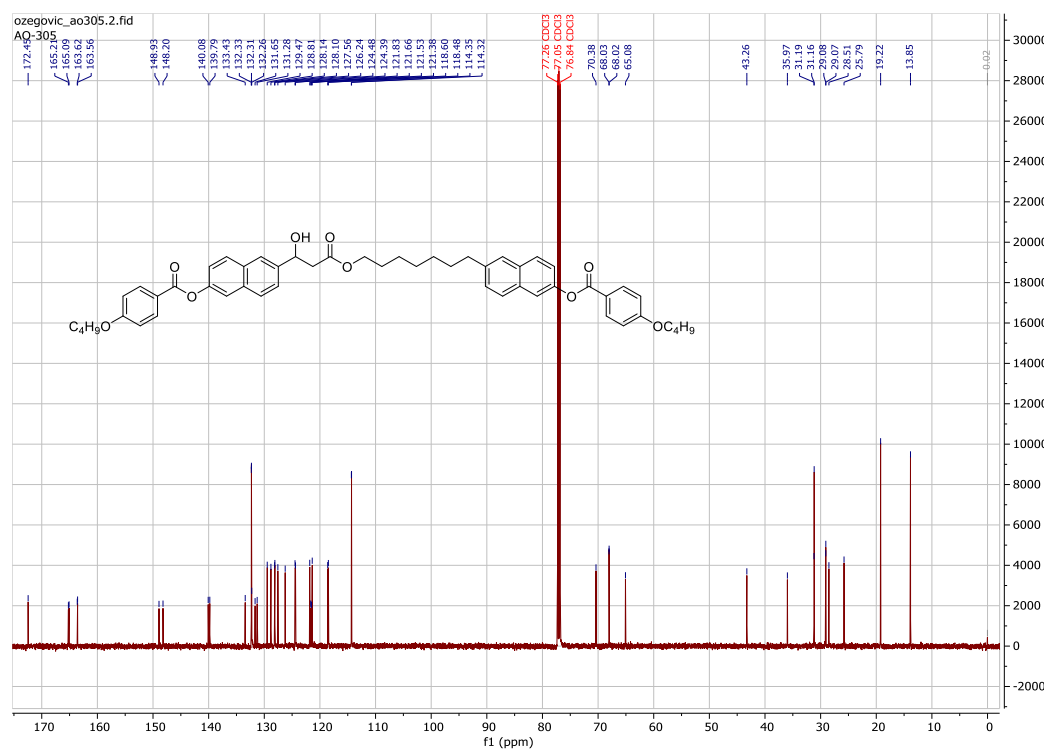
D1.7. <sup>1</sup>H NMR spektar spoja **BB-7-BB**, (*S*)-**BB-7-BB**D1.8. <sup>13</sup>C NMR spektar spoja **BB-7-BB**, (*S*)-**BB-7-BB**

D1.9.  $^1\text{H}$  NMR spektar spoja BB-8-BB, (S)-BB-8-BBD1.10.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar spoja BB-8-BB, (S)-BB-8-BB

D1.11. <sup>1</sup>H NMR spektar spoja BB-9-BB, (S)-BB-9-BBD1.12. <sup>13</sup>C NMR spektar spoja BB-9-BB, (S)-BB-9-BB

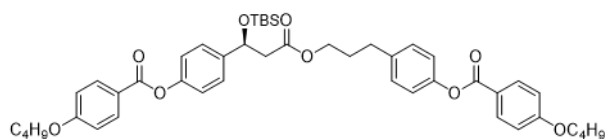
D1.13.  $^1\text{H}$  NMR spektar spoja BB-7-NB, (S)-BB-7-NBD1.14.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar spoja BB-7-NB, (S)-BB-7-NB



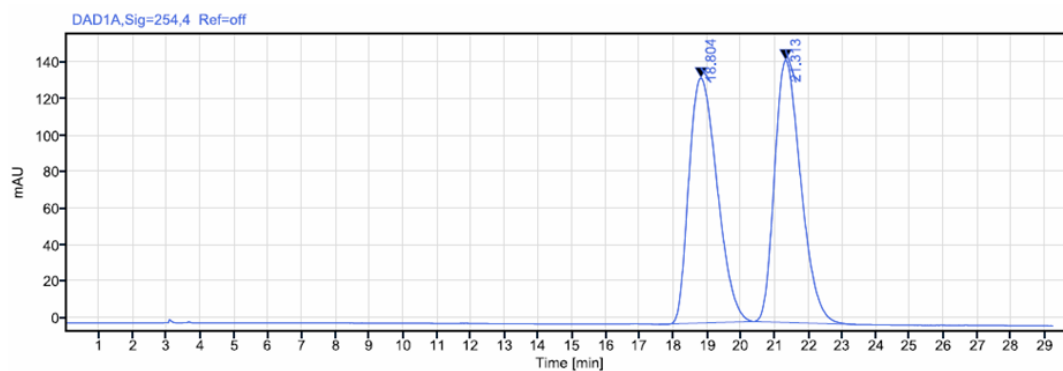
D1.17.  $^1\text{H}$  NMR spektar spoja BN-7-NB, (S)-BN-7-NBD1.18.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar spoja BN-7-NB, (S)-BN-7-NB

## 8.2. Kromatogrami

## Spoj 24a

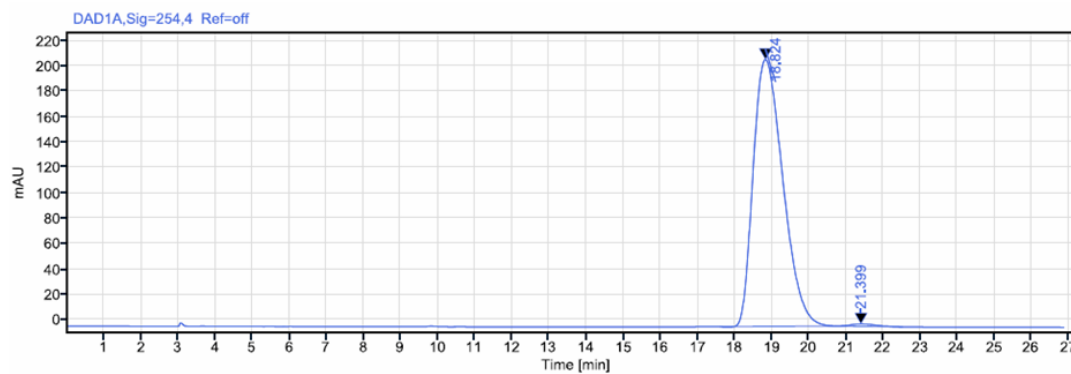


$ee = 99\%$ , Chiralcel OD-3, *n*-heksan/2-propanol = 95:5, 254 nm, 1 ml/min



Signal: DAD1A,Sig=254,4 Ref=off

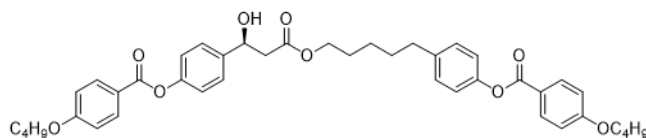
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.804	MM m	2.77	7809.88	134.47	50.03	
21.313	MM m	3.05	7799.77	144.02	49.97	
Sum			15609.65			

D2.1. Kromatogram spoja *rac*-24a.

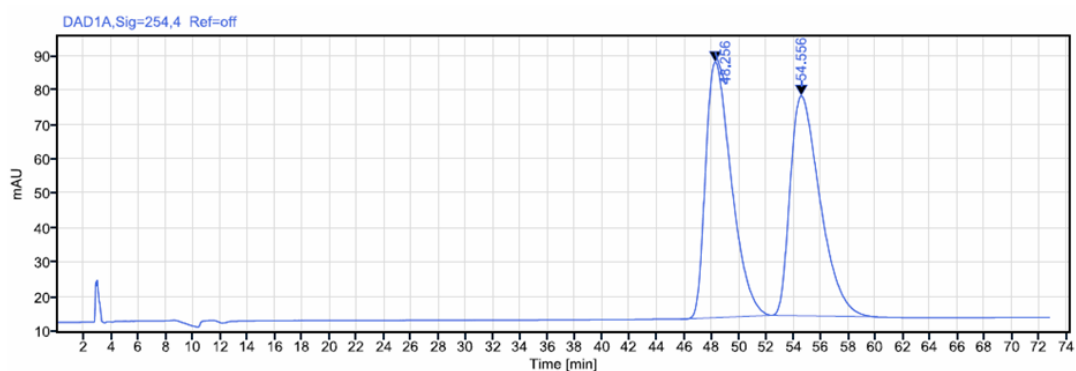
Signal: DAD1A,Sig=254,4 Ref=off

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.824	MM m	3.12	11676.68	210.15	99.27	
21.399	MM m	1.80	86.31	1.81	0.73	
Sum			11762.99			

## D2.2. Kromatogram spoja 24a

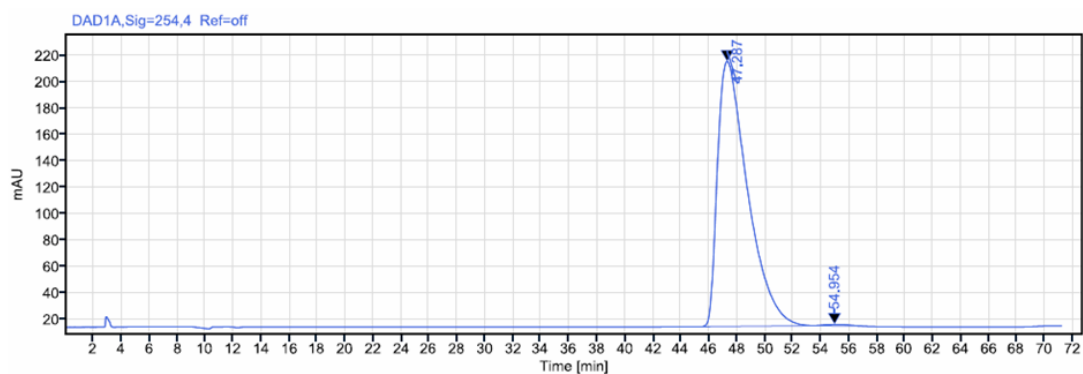
**(S)-BB-5-BB**

$ee = >99\%$ , Chiralcel OD-3, *n*-heksan/2-propanol = 9:1, 254 nm, 1 ml/min



Signal: DAD1A, Sig=254,4 Ref=off

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
48.256	MM m	6.65	9740.59	74.01	50.06	
54.556	MM m	7.77	9718.53	63.73	49.94	
Sum			19459,12			

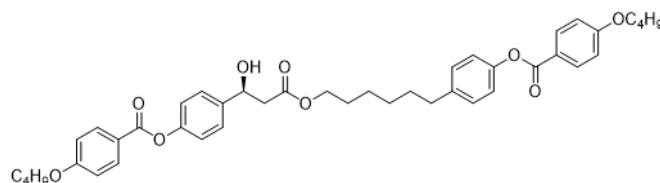
**D2.3. Kromatogram spoja BB-5-BB.**

Signal: DAD1A, Sig=254,4 Ref=off

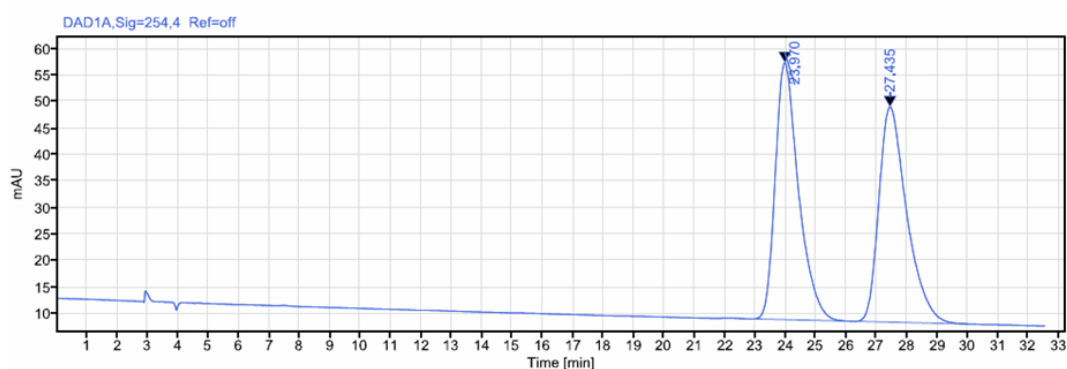
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
47.287	MM m	8.02	29953.66	200.66	99.58	
54.954	MM m	3.45	126.56	1.15	0.42	
Sum			30080,22			

**D2.4. Kromatogram spoja (S)-BB-5-BB**



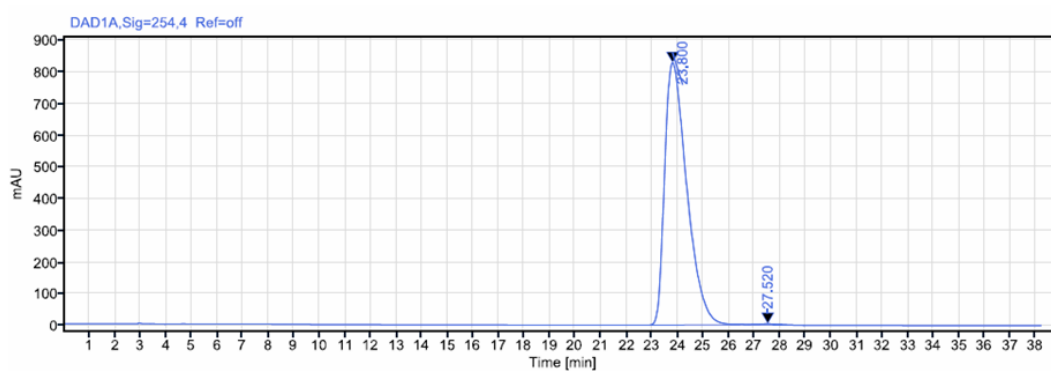
**(S)-BB-6-BB**

$ee = >99\%$ , Chiralcel OD-3, *n*-heksan/etanol = 9:1, 254 nm, 1 ml/min



Signal: DAD1A, Sig=254,4 Ref=off

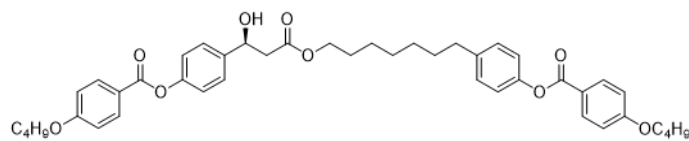
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
23,970	MM m	3,54	2582,79	48,40	50,00	
27,435	MM m	3,99	2582,85	40,56	50,00	
<b>Sum</b>			<b>5165,64</b>			

**D2.5. Kromatogram spoja BB-6-BB.**

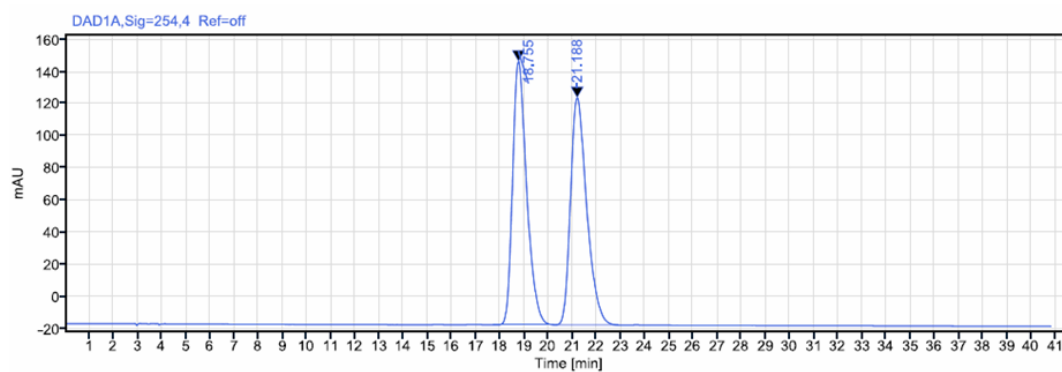
Signal: DAD1A, Sig=254,4 Ref=off

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
23,800	MM m	3,99	49902,12	828,32	99,62	
27,520	MM m	2,20	192,26	3,41	0,38	
<b>Sum</b>			<b>50094,38</b>			

**D2.6. Kromatogram spoja (S)-BB-6-BB.**

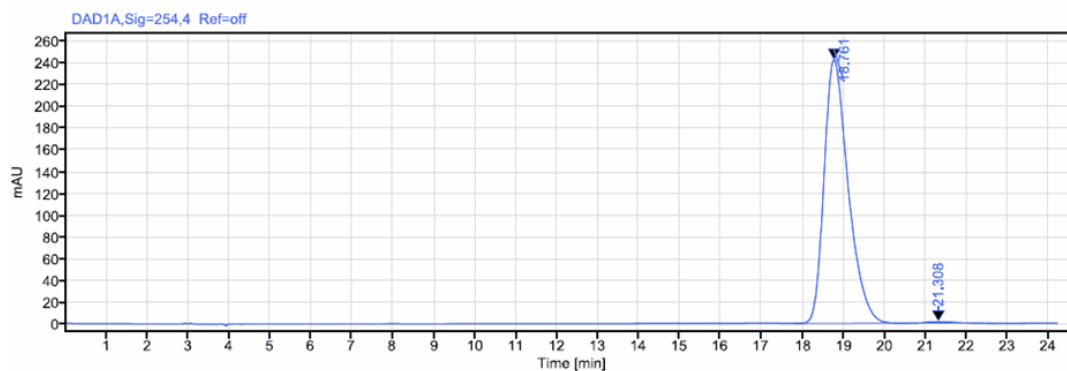
**(S)-BB-7-BB**

$ee = 99\%$ , Chiralcel OD-3, *n*-heksan/etanol = 9:1, 254 nm, 1 ml/min



Signal: DAD1A, Sig=254,4 Ref=off

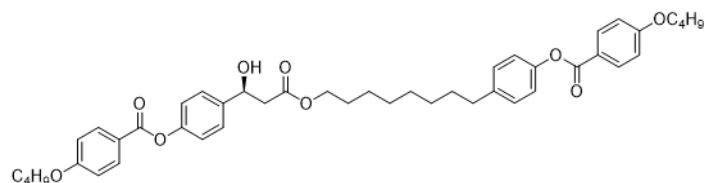
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.755	MM m	2.50	6621.61	163.96	50.11	
21.188	MM m	2.71	6592.87	141.35	49.89	
Sum			13214,48			

**D2.7. Kromatogram spoja BB-7-BB.**

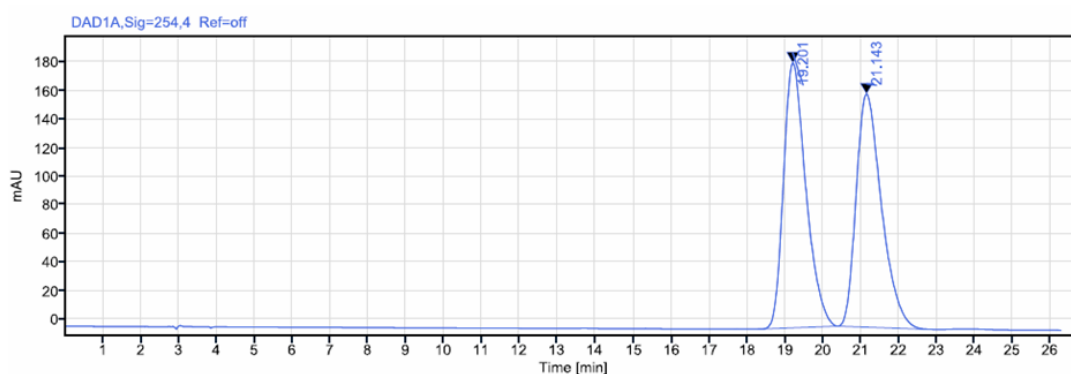
Signal: DAD1A, Sig=254,4 Ref=off

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.761	MM m	2.74	9882.77	241.55	99.31	
21.308	MM m	1.86	68.57	1.54	0.69	
Sum			9951,34			

**D2.8. Kromatogram spoja (S)-BB-7-BB.**

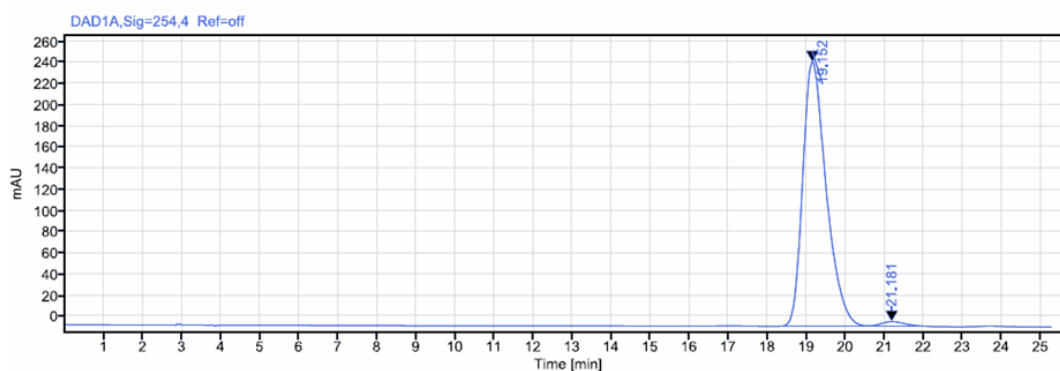
**(S)-BB-8-BB**

*ee* = 97 %, Chiralcel OD-3, *n*-heksan/etanol = 9:1, 254 nm, 1 ml/min



Signal: DAD1A,Sig=254,4 Ref=off

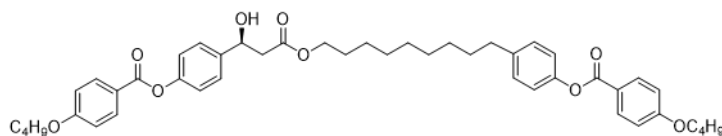
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
19.201	MM m	2.09	7579.81	184.74	50.04	
21.143	MM m	2.45	7568.86	162.66	49.96	
Sum			15148.67			

**D2.9. Kromatogram spoja BB-8-BB.**

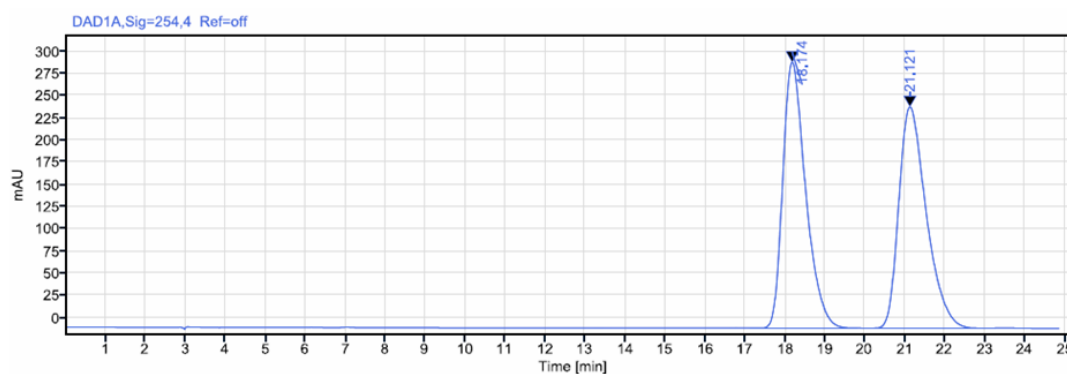
Signal: DAD1A,Sig=254,4 Ref=off

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
19.152	MM m	2.31	10445.83	249.81	98.44	
21.181	MM m	1.38	166.02	4.16	1.56	
Sum			10611.85			

**D2.10. Kromatogram spoja (S)-BB-8-BB.**

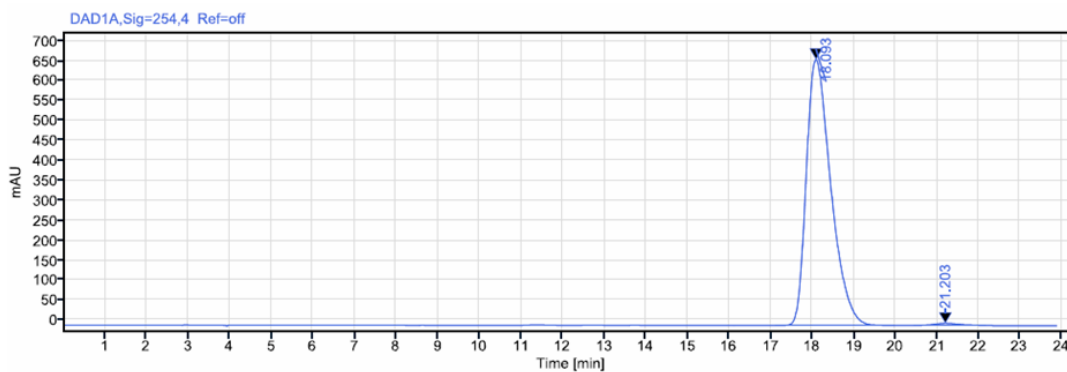
**(S)-BB-9-BB**

ee = 98 %, Chiralcel OD-3, *n*-heksan/etanol = 9:1, 254 nm, 1 ml/min



Signal: DAD1A, Sig=254,4 Ref=off

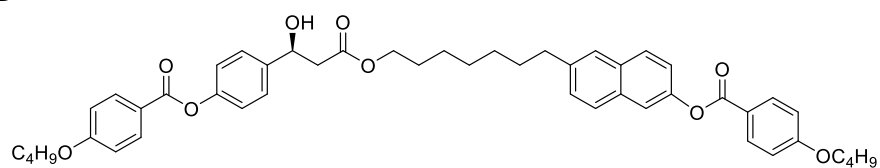
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.174	MM m	2.67	11929.91	299.58	50.05	
21.121	MM m	2.79	11903.98	249.38	49.95	
Sum			23833.89			

**D2.11. Kromatogram spoja BB-9-BB.**

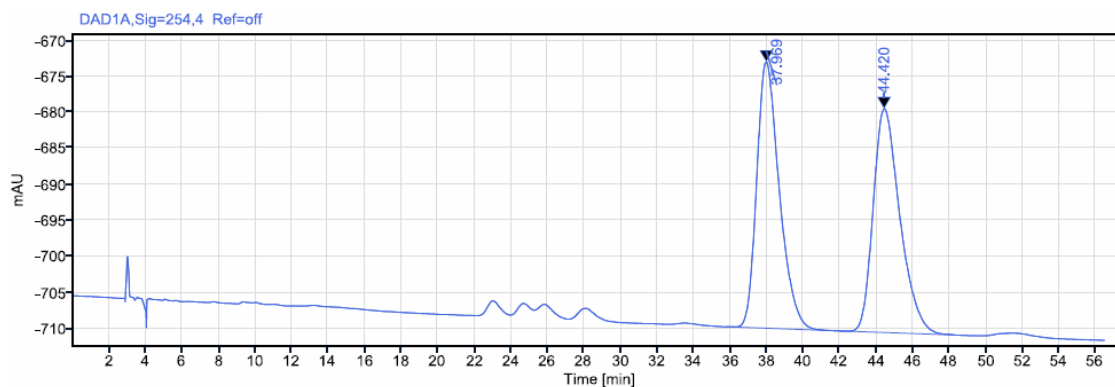
Signal: DAD1A, Sig=254,4 Ref=off

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.093	MM m	2.84	27319.27	666.36	99.14	
21.203	MM m	1.71	237.41	5.43	0.86	
Sum			27556.68			

**D2.12. Kromatogram spoja (S)-BB-9-BB.**

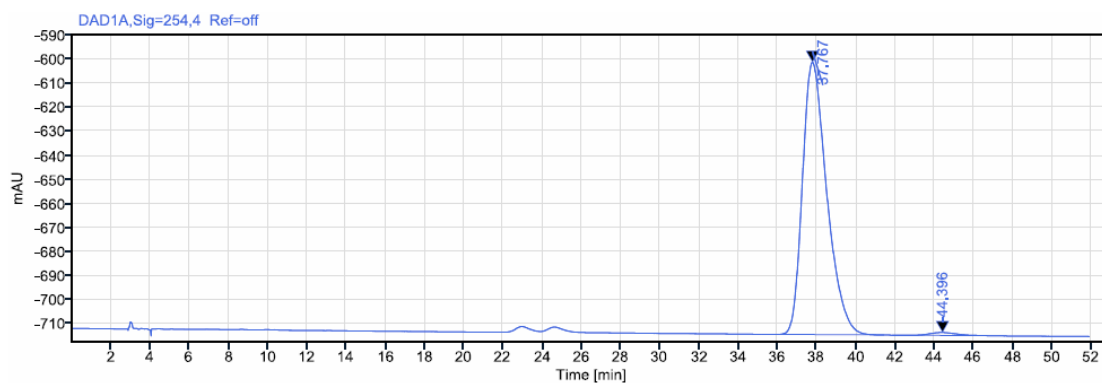
**(S)-BB-7-NB**

$ee = 98\%$ , Chiralcel OD-3, *n*-heksan/etanol = 9:1, 254 nm, 1 ml/min



Signal: DAD1A,Sig=254,4 Ref=off

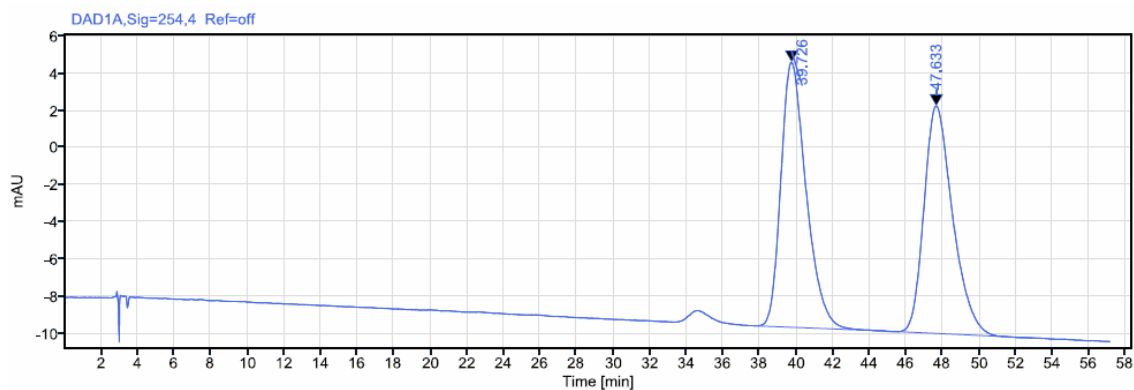
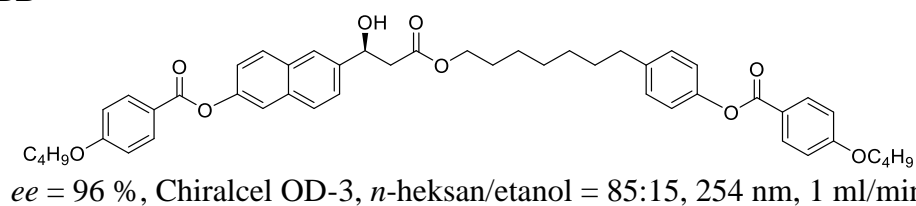
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
37,969	MM m	5,77	3178,71	36,95	50,15	
44,420	MM m	7,26	3159,65	31,06	49,85	
<b>Sum</b>			<b>6338,36</b>			

**D2.13. Kromatogram spoja BB-7-NB.**

Signal: DAD1A,Sig=254,4 Ref=off

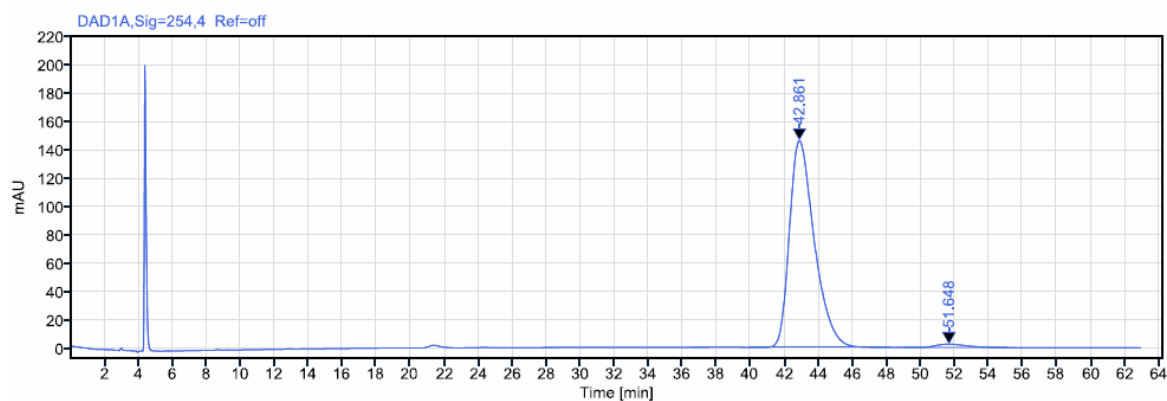
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
37,767	MM m	5,72	9769,21	113,12	98,89	
44,396	MM m	4,62	109,93	1,17	1,11	
<b>Sum</b>			<b>9879,14</b>			

**D2.14. Kromatogram spoja (S)-BB-7-NB.**

**(S)-BN-7-BB**

Signal: DAD1A, Sig=254,4 Ref=off

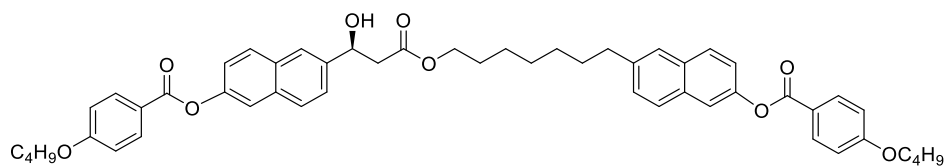
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
39.726	MM m	6.96	1366.13	14.27	50.61	
47.633	MM m	8.59	1333.00	12.24	49.39	
Sum			2699.12			

**D2.15. Kromatogram spoja (S)-BN-7-BB.**

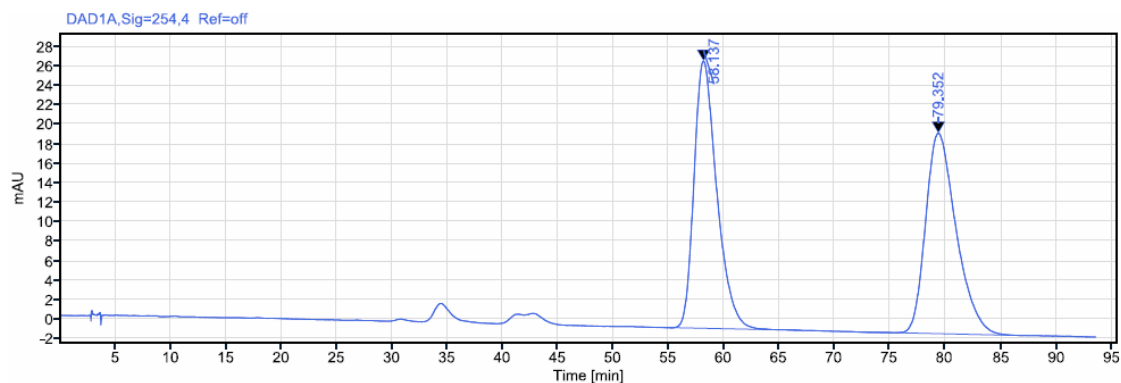
Signal: DAD1A, Sig=254,4 Ref=off

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
42.861	MM m	8.17	14783.73	145.72	98.13	
51.648	MM m	6.57	282.46	2.39	1.87	
Sum			15066.19			

**D2.16. Kromatogram spoja (S)-BN-7-BB.**

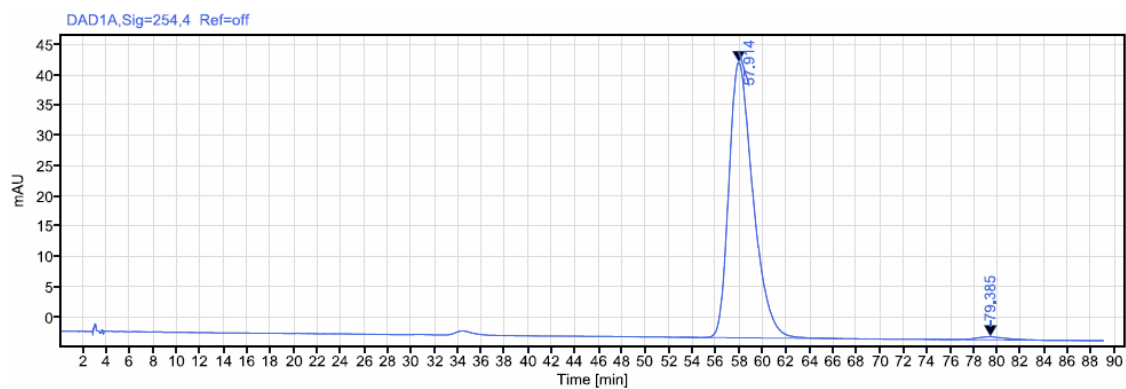
**(S)-BN-7-NB**

$ee = 97\%$ , Chiralcel OD-3, *n*-heksan/etanol = 85:15, 254 nm, 1 ml/min



Signal: DAD1A, Sig=254,4 Ref=off

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
58.137	MM m	13.59	3927.90	27.41	49.97	
79.352	MM m	15.64	3931.86	20.57	50.03	
Sum			7859.76			

**D2.17. Kromatogram spoja BN-7-NB.**

Signal: DAD1A, Sig=254,4 Ref=off

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
57.914	MM m	13.45	6506.17	45.47	98.58	
79.385	MM m	15.40	93.60	0.52	1.42	
Sum			6599.77			

**D2.18. Kromatogram spoja (S)-BN-7-NB.**

## § 9. ŽIVOTOPIS

### **Osobni podatci:**

Ime i prezime: Antonija Ožegović

Datum i mjesto rođenja: 16. siječnja 1995., Zagreb, Republika Hrvatska

E-mail: [Antonija.Ozegovic@irb.hr](mailto:Antonija.Ozegovic@irb.hr)

### **Obrazovanje:**

2020. – danas      Poslijediplomski sveučilišni studij Kemije, organska kemija na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, Sveučilište u Zagrebu
2017. – 2019.      Diplomski sveučilišni studij Kemija; smjer: istraživački; analitička i organska kemija na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, Sveučilište u Zagrebu  
mag. chem.
2013. – 2017.      Preddiplomski sveučilišni studij Kemija na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, Sveučilište u Zagrebu  
univ.bacc.chem.

### **Radno iskustvo:**

- 10/2020. – danas      suradničko radno mjesto asistent u Zavodu za organsku kemiju i biokemiju, Laboratorij za stereoselektivnu sintezu i biokatalizu, Institut Ruđer Bošković  
rad na projektu *Strukturna kiralnost vs molekulska kiralnost (SMChiral)*
- 08/2019. – 11/2019.      studentski posao asistenta u mikrobiološkom laboratoriju, Hospira Zagreb d.o.o.



**Znanstveno usavršavanje:**

- usavršavanje na međunarodnim institucijama:
  - 01/09/2023 – 30/09/2023** *Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Leeds, Ujedinjeno Kraljevstvo (dr. sc. Richard Mandle)*
  - 19/09/2022 – 19/10/2022** *Universite Paris-Saclay, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, Francuska (dr. sc. Patrick Davidson)*
- kratkotrajni znanstveni boravak:
  - 09/10/2023 – 13/10/2023** *Universite Paris-Saclay, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, Francuska (dr. sc. Patrick Davidson, dr. sc. Ivan Dozov) u sklopu Hrvatsko-francuskog bilateralnog programa integriranih akcija “COGITO”*
- znanstvene radionice:
  - 23/09/2021 – 16/12/2021** škola tekućih kristala, *Bandol Summer School on Liquid Crystals*
  - 02/12/2021 – 06/12/2021** *Uvod u molekulsko modeliranje*

**Stipendije i nagrade:**

2024. godišnja nagrada Instituta Ruđer Bošković za objavljeni rad, *Enantioselective Synthesis of 3-Aryl-3-hydroxypropanoic Esters as Subunits for Chiral Liquid Crystals*, *J. Org. Chem.* **87** (2022) 14045–14057
2023. dobitnica stipendije zaklade „British Scholarship Trust“ u okviru Bilateralnog programa akademske mobilnosti za sufinanciranje kratkoročnog boravka u znanstvenim institucijama Ujedinjenog Kraljevstva
2022. dobitnica stipendije Vlade Republike Francuske u suradnji s Ministarstvom znanosti i obrazovanja i Agencije za mobilnost i EU programe za sufinanciranje kratkoročnog boravka u znanstvenim institucijama Republike Francuske

**Vođenje mladih suradnika:**

neposredno vodstvo dvije studentske prakse u trajanju od mjesec dana

**Popularizacija znanosti:** sudjelovanje u vođenju studenata iz Francuske pri posjetu Institutu Ruđer Bošković uz predstavljanje istraživanja doktorskog rada i aktivnosti Laboratorija za stereoselektivnu sintezu i biokatalizu

**Znanstvene publikacije:**

1. **A. Ožegović**, A. Knežević, J. Novak, S. Šegota, P. Davidson, A. Lesac, *The Interplay of Spacer Chirality and Parity in Mesogenic Dimers*, *ChemPhysChem* **25** (2024) e202400065 [doi:10.1002/cphc.202400065](https://doi.org/10.1002/cphc.202400065)
2. I. Dokli, **A. Ožegović**, M. Hromin, A. Knežević, A. Višnjevac, A. Lesac, *Enantioselective Synthesis of 3-Aryl-3-hydroxypropanoic Esters as Subunits for Chiral Liquid Crystals*, *J. Org. Chem.* **87** (2022) 14045–14057 [doi:10.1021/acs.joc.2c01662](https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c01662)

**Priopćenja na konferencijama:**

1. **A. Ožegović**, A. Lesac, Molekulski oblik i mikrosegregacija – pokretači mezogenih svojstava // V. simpozij supramolekulske kemije: knjiga sažetaka = Supramolecular Chemistry 2022 : Book of Abstracts / Frkanec, Leo ; Namjesnik, Danijel ; Tomišić, Vladislav (ur.). Zagreb: Institut Ruđer Bošković, 2022. str. 14-14 (usmeno priopćenje)
2. **A. Ožegović**, I. Dokli, A. Lesac, Efekt duljine razmaknice na mezogena svojstva dimera svijene geometrije // 6. simpozij studenata doktorskih studija PMF-a : knjiga sažetaka = 6th Faculty of Science PhD student symposium : book of abstracts / Schneider, Petra (ur.). Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2022. str. 280-281 (postersko priopćenje)
3. **A. Ožegović**, A. Šimanović, A. Lesac, Mesophase diversity of bent-shaped dimers driven by enantiomeric purity // 28th International Liquid Crystal Conference, Lisabon, Portugal, 24.07.2022.-29.07.2022. (postersko priopćenje)
4. **A. Ožegović**, I. Dokli, A. Lesac, Fenil 3-hidroksipropionska kiselina kao građevni blok za kiralne tekuće kristale svinute geometrije // 5. simpozij studenata doktorskih studija PMF-a : knjiga sažetaka = 5th PhD Student Symposium 2021 : book of abstracts / Barišić, Dajana (ur.). Zagreb, 2021. str. 364-365 (postersko priopćenje)
5. **A. Ožegović**, A. Šimanović, I. Dokli, A. Lesac, Influence of the spacer length on mesogenic properties of chiral liquid crystal dimers // 27HSKIKI : book of abstracts /

Marković, Dean ; Meštrović, Ernest ; Namjesnik, Danijel et al. (ur.). Zagreb: Hrvatsko kemijsko društvo, 2021. str. 142-142 (postersko priopćenje)

6. **A. Ožegović**, A. Šimanović, M. Čulina, M. Hromin, I. Dokli, A. Lesac, Aryl-3-hydroxy propionic acid – A versatile chiral building block for liquid crystals // British Liquid Crystal Society meeting 2021 : conference book. 2021. str. 47-47 (postersko priopćenje)