

Priprava i karakterizacija fleksibilnih naftilnih diketona svijene geometrije sa svojstvima tekućih kristala

Buljan, Andela

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:217:287069>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-22**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Andela Buljan

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA
FLEKSIBILNIH NAFTILNIH DIKETONA
SVIJENE GEOMETRIJE SA SVOJSTVIMA
TEKUĆIH KRISTALA**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu, Zavoda za organsku kemiju i biokemiju, Instituta “Ruđer Bošković“ u Zagrebu, pod mentorstvom dr. sc. Andreje Lesac, v. zn. sur., i neposrednim vodstvom dr. sc. Anamarije Knežević, v. asistent. Nastavnik: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković, Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.

Diplomski rad je izrađen u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom “Kiralnost od akiralnih tekućih kristala“ (IP-2014-09-1525).

Zahvale

Srdačno se zahvaljujem svojoj mentorici dr. sc. Andreji Lesac na pruženoj prilici i vodstvu tijekom izrade mojeg diplomskog rada. Hvala na uloženom trudu i razumijevanju, pomoći kadgod je trebala, predanom znanju te nadasve poticaju u smjeru znanosti.

Zahvaljujem se svojoj neposrednoj voditeljici diplomskog rada dr. sc. Anamariji Knežević na strpljenju, stručnim savjetima, uloženom trudu, predanim vještinama te štoviše tome što je svojom sposobnošću da identificira problem, uvijek bila velika pomoć u radu.

Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Vesni Petrović Peroković, čije su primjedbe i komentari doprinijeli kvaliteti mog rada te prvenstveno na predanom znanju tokom studiranja i štoviše tome što je pristala biti nastavnik mog diplomskog rada.

Zahvaljujem svim kolegama i kolegicama iz Laboratorija za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu na pomoći kadgod je trebala, zajedničkim druženjima i ugodnoj atmosferi. Hvala NMR servisu na snimanju spektara, te hvala na elementnim analizama.

Zahvaljujem se svim svojim prijateljima koji su uvijek bili uz mene, svima koji su se veselili mojim uspjesima i bili potpora u manje uspješnim trenucima. Posebno hvala Anđeli, Anti i Ani.

Zahvaljujem se svojim dragim kolegama na nesebičnom pomaganju i zajedničkim druženjima bez kojih tijekom mog studiranja ne bi prošao tako lako i zabavno. Posebno hvala Zlati, čije je prisustvo olakšalo studiranje u novoj sredini te nadasve tome što me uvijek ohrabivala kad bih posustala i radovala se svakom mom uspjehu. Prijo, velika hvala! Također hvala Nikolini, Mateji i Antoniji.

Posebno se zahvaljujem mami i tati koji su tokom mog studiranja podupirali i poticali moju težnju k ostvarivanju viših ciljeva. Zahvaljujem se i svojoj braći jer su uvijek uz mene.

Najljepša hvala svima!

Sadržaj

SAŽETAK	VI
ABSTRACT.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Cilj i svrha rada	2
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Tekuće-kristalno stanje	4
2.2. Podjela tekućih kristala.....	6
2.2.1. Termotropni tekući kristali	7
2.2.1.1. Tekući kristali štapićastih molekula	9
2.2.1.2. Tekući kristali diskolikih molekula.....	12
2.3. Mezogeni dimeri.....	13
2.3.1. Efekt pariteta i duljine fleksibilne razmaknice na mezogena svojstva dimera	14
2.3.2. Neparni mezogeni dimeri svijene geometrije	16
2.3.2.1. Vrste mezofaza.....	17
2.4. Karakterizacija mezogenih svojstava	24
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	27
3.1. Materijali i metode.....	27
3.2. Priprava 6-(<i>tert</i> -butildimetilsililoksi)naftaldehida (1)	28
3.3. Priprava 1,9-bis(6-(<i>tert</i> -butildimetilsililoksi)dinaftil)nonan-1,9-diola (2).....	29
3.4. Priprava 1,9-bis(6-(<i>tert</i> -butildimetilsililoksi)dinaftil)nonan-1,9-diona (3).....	30
3.5. Priprava 1,9-(6-hidroksinaftil)nonan-1,9-diona (4)	30
3.6. Priprava metil-4-etoksi-3-fluorbenzojeve kiseline (7c).....	31
3.6.1. Priprava metil-3-fluor-4-hidroksibenzoata (5).....	31
3.6.2. Priprava metil-4-etoksi-3-fluorbenzoata (6)	32
3.6.3. Priprava metil-4-etoksi-3-fluorbenzojeve kiseline (7c).....	32
3.7. Priprava konačnih produkata (8a-g)	33
3.7.1. Priprava 1,9-bis(6-(4-etoksibenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (8a).....	33
3.7.2. Priprava-1,9-bis(6-(4-etoksi-2-fluorbenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (8b).....	34
3.7.3. Priprava-1,9-bis(6-(4-etoksi-3-fluorbenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (8c)	35
3.7.4. Priprava-1,9-bis(6-(4-propoksibenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (8d).....	35
3.7.5. Priprava 1,9-bis(6-(4-butoksibenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (8e).....	36

3.7.6.	Priprava 1,9-bis(6-(4-heksoksibenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (8f)	37
3.7.7.	Priprava 1,9-bis(6-(4-propiniloksibenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (8g).....	37
3.8.	Priprava binarnih smjesa.....	38
3.8.1.	Priprava binarnih smjesa spojeva 8a i BBC_7-2.....	39
3.8.2.	Priprava binarnih smjesa spojeva 8f i BBC_9-4	39
§ 4.	REZULTATI I RASPRAVA	41
4.1.	Priprava fleksibilnih naftilnih diketona.....	41
4.2.	Karakterizacija mezogenih svojstava	47
§ 5.	ZAKLJUČAK	56
§ 6.	POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	58
§ 7.	LITERATURNI IZVORI	60
§ 8.	DODATAK.....	VIII
	Dodatak 1. NMR spektri	viii
	Dodatak 2. IR spektri	xx
	Dodatak 3. DSC termogrami	xxii
§ 9.	ŽIVOTOPIS	XXIX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA FLEKSIBILNIH NAFTILNIH DIKETONA SVIJENE GEOMETRIJE SA SVOJSTVIMA TEKUĆIH KRISTALA

Andela Buljan

Pripravljena je nova serija spojeva svijene geometrije u kojima su dvije mezogene jedinice povezane fleksibilnom razmaknicom preko keto-skupine. Kako bi se utvrdio njihov utjecaj na mezogena svojstva napravljene su strukturne modifikacije unutar serije: mijenjana je duljina terminalnih lanaca te mjesto vezanja atoma fluora na benzenskoj jezgri. Mezogena svojstva nove serije spojeva ispitana su pomoću polarizacijske optičke mikroskopije i diferencijalne pretražne kalorimetrije. Na temelju dobivenih rezultata utvrđeno je da svi pripremljeni spojevi pokazuju svojstva tekućih kristala. Paritet i duljina terminalnih lanaca određuje temperature faznih prijelaza i način slaganja molekula u mezofaze. Dimeri s parnim terminalnim lancima pokazuju dimorfizam, pri čemu niži homolozi posjeduju nematičku i N_{TB} fazu, a viši homolozi posjeduju nematičku i interkalacijsku smektičku fazu. Dimeri s neparnim terminalnim lancima pokazuju isključivo nematičku fazu. Uvođenje fluora kao supstituenta na benzensku jezgru dovodi do sniženja temperature izotropizacije i destabilizacije N_{TB} faze kao posljedica steričkog efekta.

(63 + XXIX stranica, 45 slika, 5 shema, 4 tablice, 63 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Ključne riječi: interkalacijska smektička faza, mezogena svojstva, nematička faza, neparni dimeri, tekući kristal, „twist-bend“ nematička faza.

Mentor: dr. sc. Andreja Lesac, v. zn. sur.

Neposredni voditelj: dr. sc. Anamarija Knežević, v. asistent.

Nastavnik: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković
2. izv. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
3. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Ines Primožič

Datum diplomskog ispita: 2. veljače 2018.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF BENT-SHAPED FLEXIBLE NAPHTHYL DIKETONES WITH LIQUID CRYSTALS PROPERTIES

Andela Buljan

New series of bent-shaped compounds composed of two mesogenic units linked by a flexible spacer *via* keto group have been prepared. In order to study their effect on the mesogenic properties, structural segments have been varied: the terminal chains length and position of a fluoro groups in benzene core. Mesogenic properties have been investigated by polarizing optical microscopy and differential scanning calorimetry. The results showed that all of these compounds possess liquid-crystalline properties. The transition temperature and the phase behaviour are affected by the parity and different lengths of terminal chains. Dimers with even-numbered terminal chains display dimorphism, where lower homologues possess the nematic and the N_{TB} phase, and higher homologues possess the nematic and the intercalated smectic phase. All dimers with odd-numbered terminal chains display only the nematic phase. The introduction of a fluoro groups in benzene core leads to decrease temperature of phase transition and destabilization of the N_{TB} phase as a result of the steric effect.

(63 + XXIX pages, 45 pictures, 5 schemes, 4 tables, 63 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb.

Keywords: bent-shaped molecules, intercalated smectic structures, liquid crystal, mesogenic properties, nematic „twist-bend“ phase, odd-dimers.

Mentor: Dr. Andreja Lesac, Senior Research Associate

Assistant mentor: Dr. Anamarija Knežević, Senior Assistant

Supervisor: Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor

Reviewers:

1. Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor

2. Dr. Biserka Prugovečki, Associate Professor

3. Dr. Sanda Rončević, Associate Professor

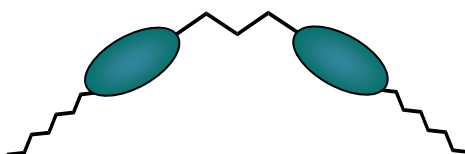
Substitute: Dr. Ines Primožič, Associate Professor

Date of exam: 02nd February 2018

§ 1. UVOD

Danas su materijali sa svojstvima tekućih kristala najpoznatiji po svojoj iznimno uspješnoj primjeni u izradi zaslona različitih instrumenata uključujući prijenosna računala i televizore. Pokazuju mnoštvo specifičnih svojstava koja predstavljaju veliki potencijal kako za nova temeljna istraživanja tako i za inovativnu primjenu povrh one u izradi zaslona.

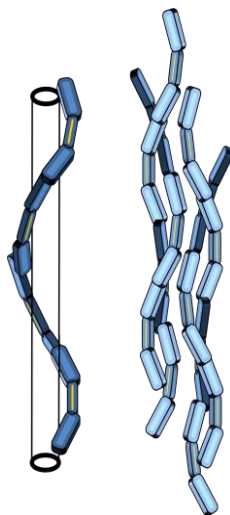
U području tekućih kristala istraživanja su usmjerena na mogućnost kontrole mezogenih svojstava odgovarajućim modifikacijama molekulske strukture. Iako mezogena svojstva ovise o nekoliko faktora: molekulskoj strukturi koja uključuje veličinu mezogene jedinice, duljini i vrsti terminalnih skupina, kemijskoj prirodi vezne skupine te dipol-dipol interakcijama, primarnu ulogu u određivanju vrste mezofaza ima oblik molekula.¹ Kod dimernih molekula koje se sastoje iz dvije mezogene jedinice povezane fleksibilnom razmaknicom, geometrija molekula prvenstveno ovisi o paritetu razmaknice te u konjugaciji s veznom skupinom i različitim duljinama terminalnih lanaca određuje organizaciju molekula u mezofaze. U dimerima s neparnom razmaknicom mezogene jedinice međusobno su nagnute što rezultira svinutom geometrijom molekula. Svinuta geometrija molekula naročito je zanimljiva budući da može utjecati na formiranje mezofaza u kojoj se dimeri samoorganiziraju u helikalne strukture bez kiralnosti na molekulskoj razini.



Slika 1. Općenita strukturna formula mezogenog dimera svinute geometrije

Ovaj diplomski rad temelji se na novim istraživanjima u području tekućih kristala u kojima se proučava stvaranje helikalne strukture iz molekula koje nisu kiralne, te proizlazi iz prethodnih istraživanja koja su pokazala da fleksibilno povezane dimerne molekule mogu pokazivati ovakvo općenito ponašanje.²⁻⁵ Prema teorijskom modelu⁶ ova helikalna molekulska organizacija ne zahtjeva kiralnost molekule, već ju omogućava sam oblik svinute geometrije shematski prikazan na slici 1. Unatoč velikom broju studiranih dimera, samo kod manjeg

broja dimernih molekula s neparnom poveznicom primijećena je neobična nisko-temperaturna nematička faza s helikalnom molekulskom organizacijom (Slika 2). S obzirom na ograničena saznanja o utjecaju strukture na helikalnu organizaciju akiralnih molekula, odnos strukture i mezogenih svojstava intenzivno se proučava u svrhu podizanja nivoa znanja o geometrijskim parametrima fleksibilnih naftilnih dimera koji utječu na formiranje nove kiralne nematičke faze.

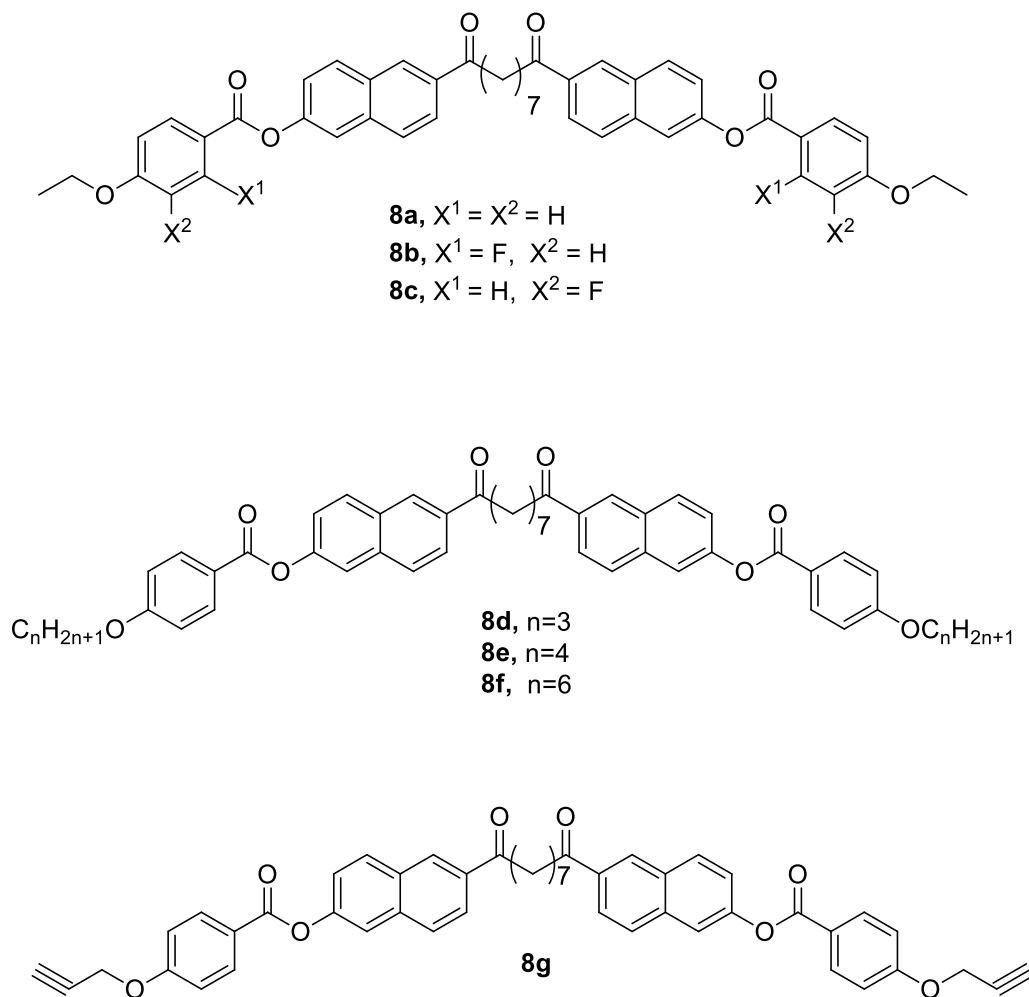


Slika 2. Shematski prikaz helikalne organizacije akiralnih molekula u N_{TB} fazi

1.1. Cilj i svrha rada

Istraživački rad prvenstveno je usmjeren ispitivanju odnosa strukture i mezogenih svojstava neparnih dimernih spojeva koji sadrže naftilnu skupinu u blizini fleksibilne razmaknice i keto-skupine s posebnim naglaskom na utjecaj duljine terminalnih lanaca i mjesta vezanja fluora kao supstituenta na benzenskoj jezgri. Pripravljena je nova homologna serija fleksibilnih naftilnih diketona **8a-g** unutar koje se spojevi međusobno razlikuju po broju metilenskih skupina u alkoksilnim terminalnim lancima (Slika 3). Cilj je bio ispitati utjecaj promjene duljine i pariteta terminalnih lanaca na temperature faznih prijelaza i organizaciju molekula u mezofaze. U svrhu podešavanja svojstava koja ovise o duljini terminalnih skupina pripravljen je odgovarajući propinilni derivat (**8g**). U nastavku istraživanja, osnovni neparni dimer **8a** strukturno je modificiran te su pripremljeni njegovi fluorirani derivati (**8b**, **8c**) koji se međusobno razlikuju po mjestu vezanja atoma fluora na benzenskoj jezgri. Proučavao se njihov utjecaj u *ortho*- i *meta*- položaju na mezogena svojstva.

Pristup sintezi ciljnih molekula temelji se na primjeni različitih organsko-sintetskih metoda u svrhu pripreme željenih spojeva. Tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom (TLC) i tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC), a identifikacija konačnih produkata provedena je spektroskopskim metodama ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR) te elementnom analizom. Mezogena svojstva pripremljenih spojeva proučavana su polarizacijskom optičkom mikroskopijom (engl. *polarising optical microscopy*, POM), a temperature i entalpije faznih prijelaza izmjerene su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC). Karakterizacijom mezogenih svojstava dobiva se uvid u mezogeno ponašanje dimernih spojeva unutar homologne serije što doprinosi boljem razumijevanju odnosa strukture i mezogenih svojstava koja vode ka ciljanom dizajnu materijala željenih svojstava.



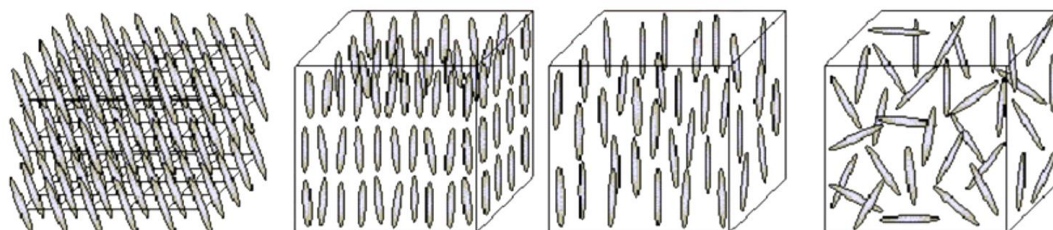
Slika 3. Općenite strukturne formule ciljnih molekula BNC_7-n

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Tekuće-kristalno stanje

Tekući kristali (engl. *liquid crystals*, LC) su organske molekule koje stvaraju posebno stanje materije koje se po svojem molekulskom uređenju i svojstvima nalazi između kristalne i tekuće faze. Prema tome posjeduju svojstva karakteristična za oba stanja; fluiditet tekućine te neka optička i strukturna svojstva kristala.⁷⁻¹⁰ Da bi se razumijela priroda tekućih kristala potrebno je definirati strukturne karakteristike obju faza:

Kristalna faza posjeduje visok stupanj uređenosti (engl. *long range order*) budući da su elementarne građevne jedinice (atomi ili molekule) pravilno raspoređene u tri dimenzije u geometrijski dobro definiranim položajima “rešetke“ duž cijelog makroskopskog kristala. S druge strane, tekuća faza posjeduje nizak stupanj uređenosti (engl. *short range order*) te izotropna fizikalna svojstva kao posljedicu slobode gibanja i orijentacije molekula.^{7,10}



KRISTAL

- orijentacijska uređenost
- prostorna uređenost u 3D

TEKUĆE-KRISTALNO STANJE

- orijentacijska uređenost
- prostorna uređenost u 1D

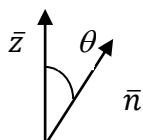
TEKUĆINA

- nema orijentacijske uređenosti
- nema prostorne uređenosti

Slika 4. Shematski prikaz uređenosti molekula u različitim fazama tekuće-kristalnog materijala

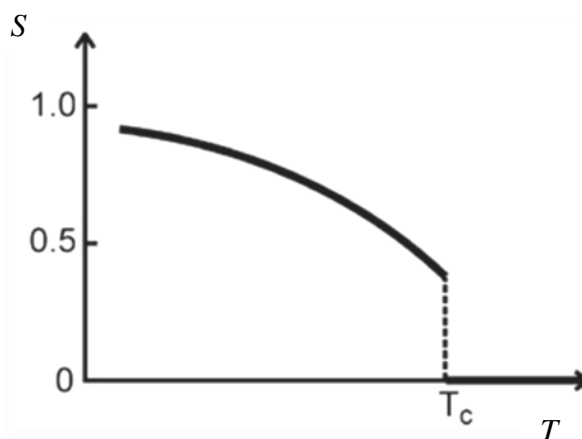
Fazni prijelazi, iz krutine ka tekućini, praćeni su rušenjem uređenosti molekula, no i povećanjem njihove mobilnosti (Slika 4). Stupanj uređenosti LC faze može se opisati

vrijednostima latentne topline faznih prijelaza. Naime, vrijednost latentne topline za prijelaz iz kristalne faze u tekuće-kristalnu fazu iznosi 250 J g^{-1} , što inače odgovara prijelazu iz kristalnog u tekuće stanje, dok je vrijednost prijelaza iz LC faze u tekuću fazu oko 5 J g^{-1} .⁹ Da bi se kvantificirao stupanj uređenosti koji postoji u materijalu definiran je parametar uređenosti S (engl. *order parameter*) na sljedeći način (izraz 1)⁷:



$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1)$$

gdje je θ temperaturno ovisan kut između normale sloja \bar{z} i direktora \bar{n} . Direktor je jedinični vektor koji predstavlja glavnu os molekula duž koje su orijentirane. Vrijednost parametra uređenosti kristalne faze iznosi $S = 1$, dok kod izotropnih tekućina iznosi $S = 0$. Na slici 5 prikazana je ovisnost parametra uređenosti (S) o temperaturi, pri čemu porastom temperature S opada, dok u točki faznog prijelaza (T_c) naglo pada na 0. Tekuće-kristalne faze imaju vrijednosti $0,3 < S < 0,8$.^{7,10}

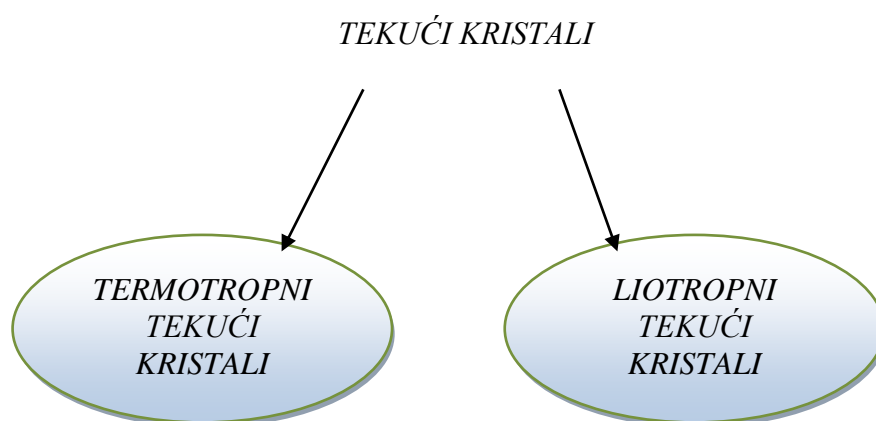


Slika 5. Grafički prikaz ovisnosti parametra uređenosti S o temperaturi⁷

Budući da LC materijali postoje u intervalu između kristalnog i tekućeg stanja, LC faza nazvana je "mezofazom" (grčki *mesos* – između) ili mezomorfnim stanjem, a spojevi koji pokazuju sposobnost prema samoorganizaciji u različite mezofaze nazvani su mezogeni spojevi.^{7,8,10}

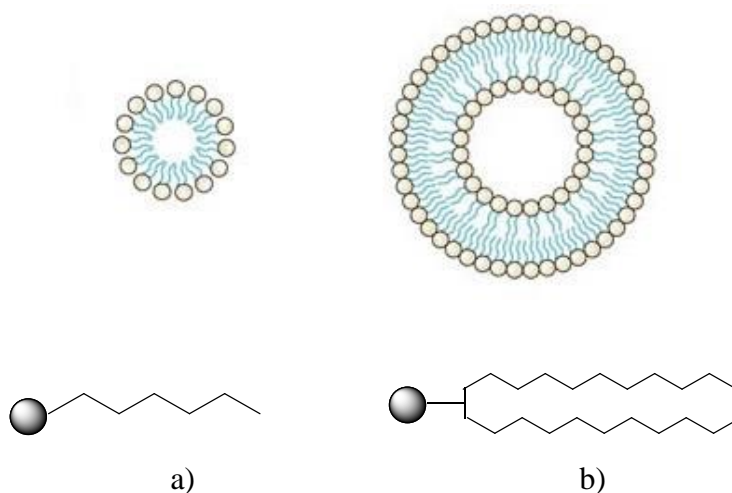
2.2. Podjela tekućih kristala

Prema načinu nastanka faznih prijelaza, tekući kristali dijele se u dvije osnovne skupine:



Slika 6. Shematski prikaz podjele tekućih kristala

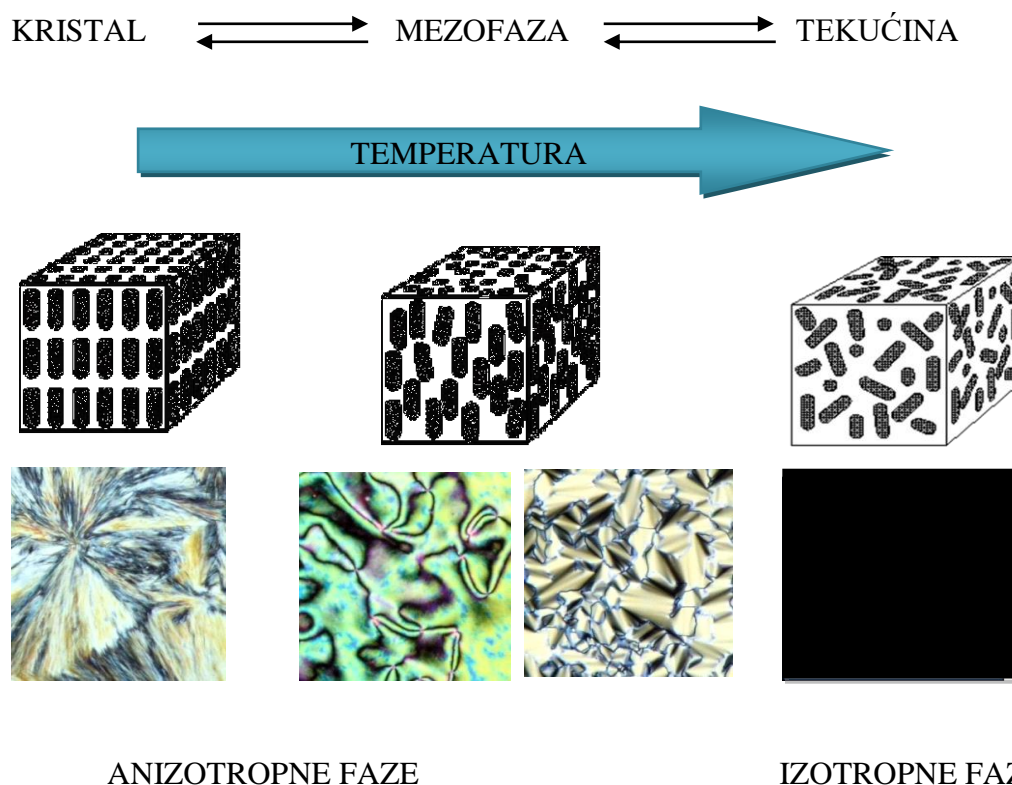
Termotropni tekući kristali su spojevi koji posjeduju mezofaze koje se pojavljuju kao funkcija temperature tj. nastaju uslijed grijanja ili hlađenja materijala, pri čemu povišenje temperature uzrokuje rušenje translacijskog uređenja iz kristalne ka izotropnoj tekućini. Drugu skupinu čine liotropni tekući kristali koji posjeduju mezofaze koje nastaju kao rezultat interakcije materijala i otapala u ovisnosti o temperaturi. Općenita strukturna formula liotropnih tekućih kristala sastoji se iz hidrofobnog “repa” i hidrofilne “glave” (Slika 7). Ova skupina LC materijala formira uređene strukture i u polarnim i nepolarnim otapalima.⁷⁻¹⁰



Slika 7. Općenita strukturna formula liotropnih tekućih kristala: a) sapuni, b) fosfolipidi^{7,8}

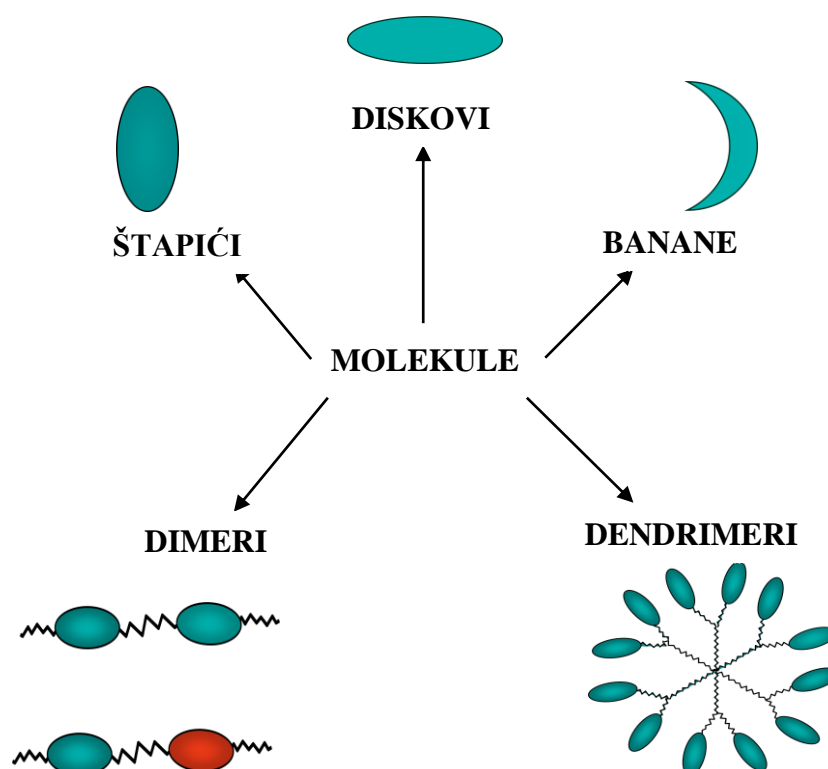
2.2.1. Termotropni tekući kristali

Predmet ovog istraživanja su LC materijali koji pokazuju mezomorfno stanje unutar određenog temperaturnog intervala. Grijanjem materijala, kristal se tali i prevodi u mezofazu u točki taljenja (engl. *melting point*, T_m), te se daljnjim zagrijavanjem bistri u izotropnu tekućinu (engl. *clearing point*, T_c).^{7,9} Točka taljenja i bistrenja određuju temperaturni interval unutar kojeg su mezofaze termodinamički stabilne. Postoje spojevi koji unutar mezomorfno stanja posjeduju veći broj "orijentacijski uređenih" mezofaza, pri čemu to karakteristično svojstvo nazivamo polimorfizam.⁷ Termotropne mezofaze dijele se u enantiotropne i monotropne faze. Enantiotropna mezofaza nastaje i u ciklusu grijanja i hlađenja, te je termodinamički stabilna faza. Monotropna mezofaza je termodinamički nestabilna te nastaje isključivo hlađenjem uzorka na temperaturi ispod točke taljenja.^{7,8} Budući da su monotropne mezofaze kinetički stabilne faze, moguće ih je reproducirati višestrukim zagrijavanjem pa hlađenjem uzorka.⁷



Slika 8. Shematski prikaz rušenja uređenosti strukture molekula iz kristala ka tekućini kod termotropnih mezogena s odgovarajućim teksturama vidljivim pod polarizacijskim optičkim mikroskopom

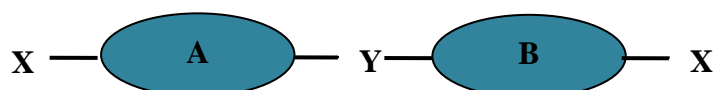
Prema obliku molekula koje ih čine, termotropni tekući kristali dijele se u tekuće kristale štapićastih molekula i tekuće kristale diskolikih molekula.^{7,9} Tekući kristali štapićastih molekula ili kalamiti (lat. *calamos* – olovka) imaju strukturu kod koje je aksijalna komponenta veća od radijalne, dok je kod diskolikih molekula veća radijalna komponenta.^{7,8} Iz dva osnovna oblika molekula, posljednjih godina raste interes za dizajnom, sintezom i strukturnom karakterizacijom molekula kod kojih oblici molekula odstupaju od konvencionalnih štapića i diskova kao što su LC materijali “banana” oblika i polimerni LC materijali (Slika 9). Budući da geometrija molekula uvjetuje različite vrste mezofaza, štapićaste molekule pokazuju nematičke i lamelarne faze, dok su primjerice kolonske faze karakteristične mezofaze diskolikih molekula. Nove nekonvencionalne mezofaze rezultat su neobičnih oblika molekula poput nelinearnog oblika kao što su “banana“ molekule, različitih trimeri, tetrameri te dimeri različitih tipova slova T ili V.^{7,11}



Slika 9. Oblici molekula termotropnih tekućih kristala

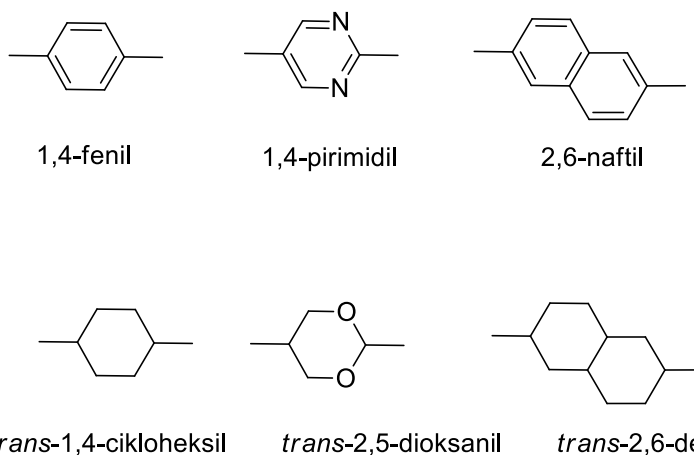
2.2.1.1. Tekući kristali štapićastih molekula

Kemijska struktura građevnih jedinica ima važan utjecaj na mezogenu prirodu, te u konjugaciji s nekovalentnim interakcijama doprinosi formiranju tekuće-kristalne faze, no i postizanju željenih fizikalnih svojstava neophodnih za tehnološku primjenu.⁷ Na slici 10 prikazana je općenita strukturna formula kalamitskog tekućeg kristala.⁷



Slika 10. Općenita strukturna formula kalamitskog tekućeg kristala⁷

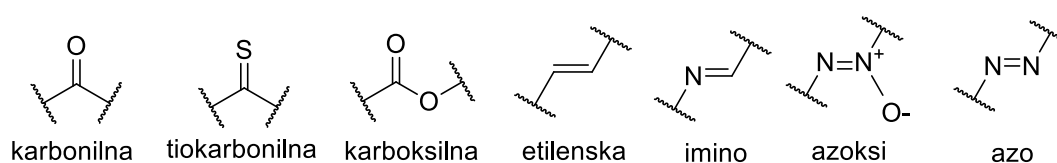
Prikazane strukturne jedinice i njihove različite kombinacije određuju način organizacije molekula u mezofaze. Prije svega, molekula mora sadržavati polarizabilne skupine koje stabiliziraju mezofaze dipol–dipol interakcijama. Također je potrebno osigurati krutost kako bi se osigurala anizotropna molekulska struktura. U tu svrhu krutu jezgru čine linearno povezani prstenasti sustavi (A i B) koji su uglavnom homociklički i heterociklički (Slika 11).



Slika 11. Strukturne formule cikličkih i heterocikličkih sustava⁷

Prstenasti sustavi mogu biti povezani neposredno ili preko veznih skupina (Y). Vezne skupine održavaju linearnost te u konjugaciji s prstenastim sustavima doprinose polarizabilnoj anizotropiji, no i pozitivno utječu na stabilizaciju mezofaza. Najčešće vezne skupine koje se uvode prikazane su na slici 12.⁷ Utjecaj veznih skupina na mezogena svojstva prvenstveno

ovisi o elektronskom faktoru. Elektronski faktor veznih skupina (elektron-akceptorske ili elektron-donorske skupine) određuje raspodjelu elektronske gustoće u molekuli, no time i parcijalno naelektriziranje unutar dimernog sustava, pri čemu može doći do promjene polarizabilnosti. Također važan faktor predstavlja i mogućnost sudjelovanja u konjugaciji s aromatskim prstenom. Keto- i imino-skupina grade konjugirane sustave, pri čemu dolazi do povećanja polarizabilne anizotropije kao rezultat proširenja mezogene jedinice. Nasuprot tome, esterska skupina ne sudjeluje u konjugaciji s aromatskim sustavom što vodi ka nižim vrijednostima temperatura faznih prijelaza.⁷



Slika 12. Strukturne formule veznih skupina⁷

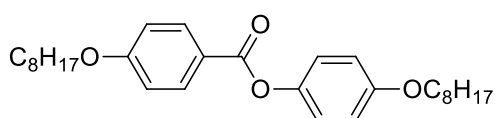
U strukture mezogenih spojeva uvode se CN, alkilni ili alkoksilni terminalni supstituenti (X), pri čemu se postiže određena fleksibilnost koja osigurava relativno niske temperature faznih prijelaza, no i doprinosi stabilizaciji molekularnih orijentacija u mezofazama. Izbor terminalnih supstituenata je presudan za generiranje specifičnog tipa mezofaze, no i za postizanje odgovarajućih fizikalnih svojstava. Alkoksilni terminalni supstituenti doprinose ka većoj polarizabilnoj anizotropiji budući da kisikov atom sudjeluje u konjugaciji s aromatskim sustavom, pri čemu dolazi do povećanja duljine krute jezgre. Iz toga proizlazi da alkoksilni terminalni supstituenti uzrokuju više vrijednosti temperatura faznih prijelaza u odnosu na alkilne supstituente.⁷

Također se uvode i polarni supstituenti (F, Cl, CN, NO₂, CH₃, CF₃) koji mogu imati različito mjesto vezanja unutar strukture mezogenog spoja, pri čemu položaj značajno utječe na generiranje mezofaza specifičnih svojstava. No, lateralni supstituenti mogu imati i negativan učinak na formiranje LC faze, ali u nekim slučajevima su neophodni za postizanje željenih fizikalnih svojstava. Uzimajući u obzir elektronski i sterički efekt, fluor kao supstituent se pokazao najkorisnijim zbog relativno male veličine (1,47 Å) i visoke elektronegativnosti (4,0). Iz toga proizlazi da njegova veličina u konjugaciji s polarnim efektom značajno doprinosi fizikalnim svojstvima tekuće-kristalne faze. U odnosu na fluor

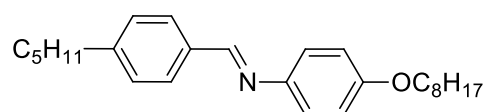
kao supstituent, klor generira veći dipol zbog dulje veze s ugljikom, no zbog njegove veličine (1,75 Å) dominira sterički efekt koji dovodi do destabilizacije LC faze i povećanja viskoznosti. Iz tog razloga, rijetko se uvodi u strukture mezogenih spojeva.⁷

Tablica 1. Prikaz vrijednosti veličina (Å) lateralnih supstituenata⁷

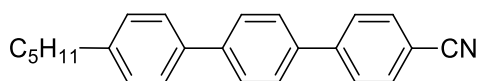
Lateralni supstituent	Veličina (Å)
H	1,20
F	1,47
Cl	1,75
Br	1,85
I	1,98
C	1,70
N	1,55
O	1,52



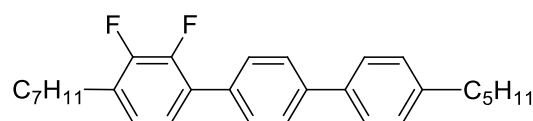
Cr •63• SmC •74• N •91• Iso



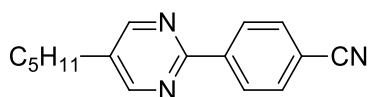
Cr •46• N •75• Iso



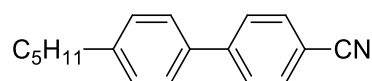
Cr •130• N •239• Iso



Cr •56• SmC •105,5• SmA •131• N •136• Iso



Cr •71• (N •52)• Iso

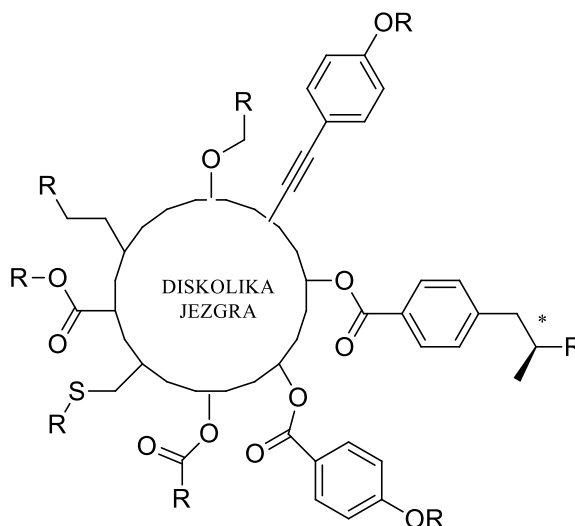


Cr •24• N •35• Iso

Slika 13. Primjeri kalamitskih mezogenih spojeva⁷

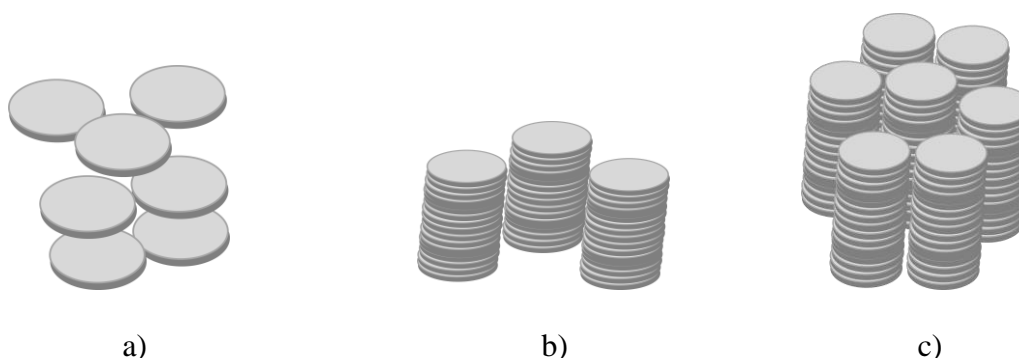
2.2.1.2. Tekući kristali diskolikih molekula

Diskoliki tekući kristali sadrže centralnu jezgru koju najčešće čine benzenska ili poliaromatska struktura poput trifenilena ili ftalocijanina. Da bi se održala diskolika struktura, centralna jezgra je uglavnom simetrična dok su periferne jedinice najčešće identične što uvjetuje održavanje diskolike strukture (Slika 14).⁷



Slika 14. Shematski prikaz općenite strukturne formule diskolikog tekućeg kristala⁷

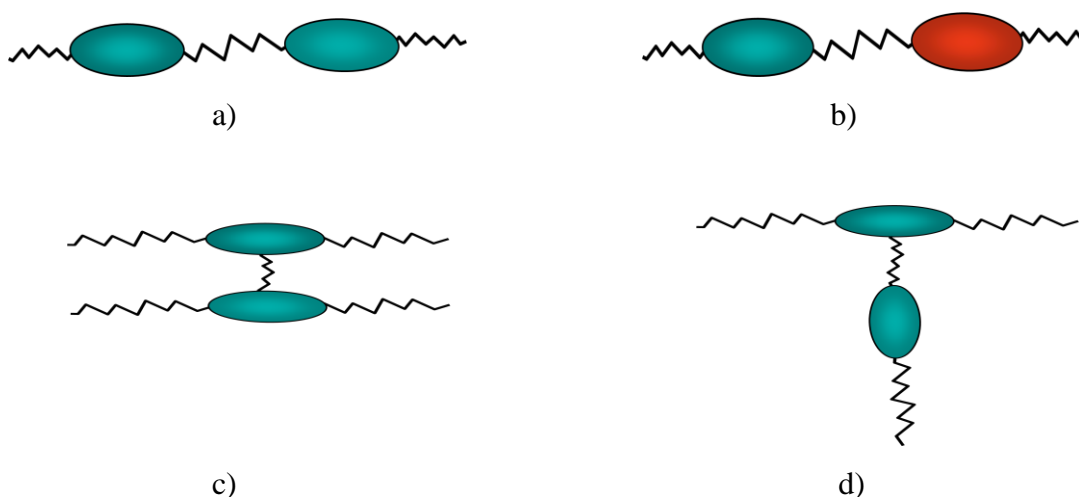
Za ovu klasu spojeva karakteristične su kolonske i nematičke faze. Prema analogiji s kalamitskim fazama, kolonske faze izložene su polimorfizmu. Prema stupnju uređenosti dijele se u kolonske nematičke faze, lamelarne kolonske faze te kolonske faze s 2D heksagonalnom, pravokutnom i nagnutom geometrijom (Slika 15).⁷



Slika 15. Struktura a) diskoliki nematik, b) kolonska nematička faza, c) heksagonalna kolonska faza⁷

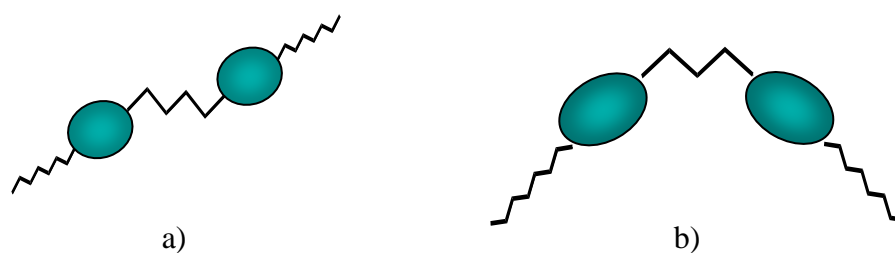
2.3. Mezogeni dimeri

Mezogeni dimeri građeni su iz molekula koje sadrže dvije mezogene jedinice povezane fleksibilnom razmaknicom koju najčešće čini alkilni lanac. Postoje različite strukturalne raznolikosti LC dimera, no dvije osnovne skupine čine simetrični i nesimetrični dimeri. Simetrični dimer sastoji se iz dvije identične mezogene jedinice povezane razmaknicom, dok dvije međusobno povezane različite mezogene jedinice grade nesimetrični dimer.¹²⁻¹⁴ Na slici 16 prikazane su molekulske arhitekture LC dimera, pri čemu mezogene jedinice mogu biti povezane u terminalnim položajima i preko bočnih položaja.¹²



Slika 16. Shematski prikaz molekulske arhitekture LC dimera: a) linearni simetrični dimer, b) linearni nesimetrični dimer, c) lateralni simetrični dimer, d) simetrični dimer T-oblika

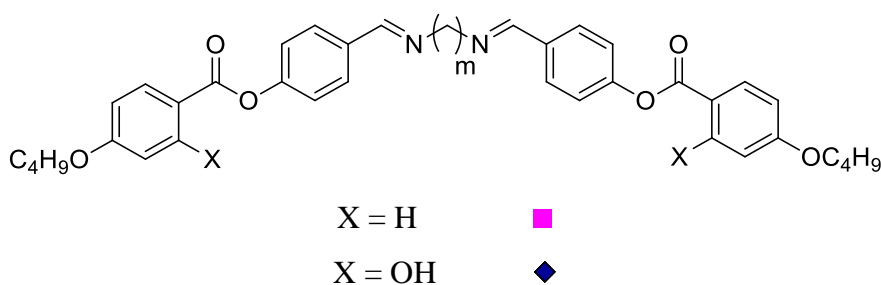
Njihova svojstva prvenstveno ovise o paritetu razmaknice, iz čega proizlazi klasifikacija u parne i neparne mezogene dimere (Slika 17).¹²⁻¹⁵ Paritet alkilne razmaknice određuje geometriju molekula te u konjugaciji s veznom skupinom te različitim duljinama terminalnih lanaca utječe na organizaciju molekula u mezofaze.¹³ U parnom dimeru mezogene jedinice međusobno su antiparalelne i daju linearan oblik molekula, dok su u neparnom dimeru nagnute što rezultira svinutom geometrijom molekula. Dimeri s parnim razmaknicama posjeduju mezofaze karakteristične za štapićaste mezogene (SmA fazu i nematičke faze), dok neparni dimeri svinute konformacije pokazuju mezofaze karakteristične za mezogene svinute geometrije (SmC_A fazu, N_{TB}, N).^{16,17}



Slika 17. Shematski prikaz geometrije molekula mezogenih dimera s: a) parnom razmaknicom, b) neparnom razmaknicom

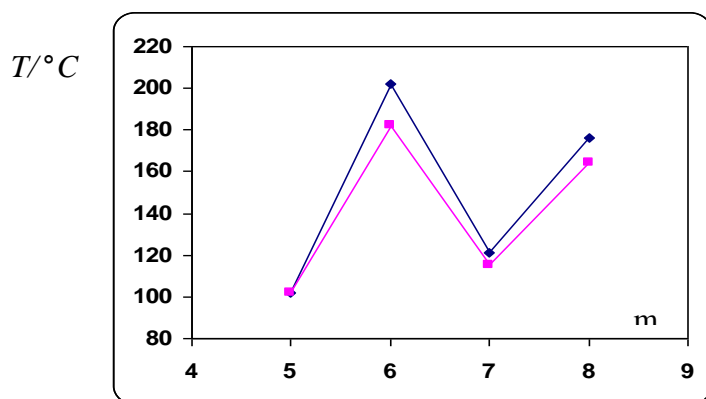
2.3.1. Efekt pariteta i duljine fleksibilne razmaknice na mezogena svojstva dimera

Efekt pariteta i duljine razmaknice na temperature i entropije faznog prijelaza nematik-izotropna tekućina prikazan je usporedbom mezogenih svojstava na primjeru Schiffovih baza općenite strukturne formule prikazane na slici 18.¹⁸



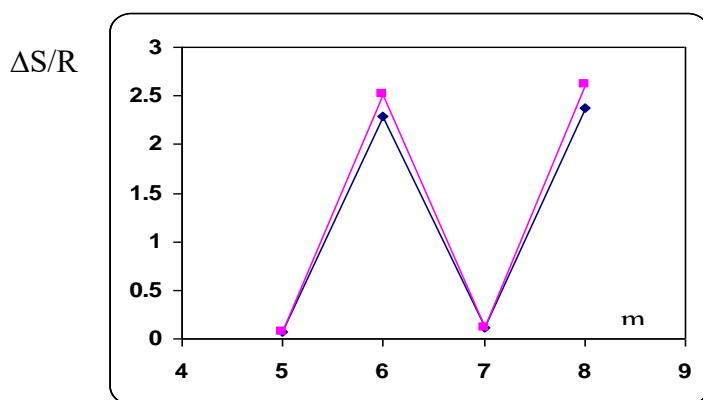
Slika 18. Općenita strukturna formula proučavane serije spojeva Schiffovih baza¹⁸

Iz literaturnih podataka¹⁸ prikazanih na slici 19 proizlazi da paritet fleksibilne razmaknice utječe na vrijednosti temperatura faznog prijelaza nematik-izotropna tekućina. Temperature izotropizacije neparnih dimera značajno su niže u odnosu na odgovarajuće parne dimere. Efekt pariteta razmaknice jače je izražen kod manjeg n i smanjuje se porastom duljine razmaknice.



Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti temperature prijelaza iz nematičke faze u izotropnu tekućinu o paritetu i duljini alkilne razmaknice¹⁸

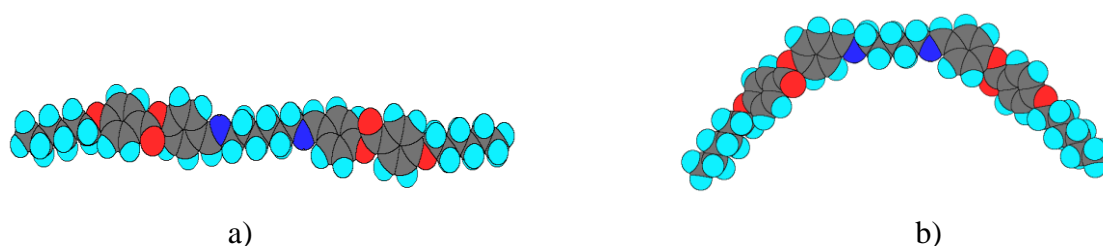
Osim temperature za homologni niz Schiffovih baza, promjene entropije uslijed faznog prijelaza iz nematičke faze u izotropnu tekućinu, također pokazuju naglašenu alternaciju s promjenom duljine i pariteta fleksibilne razmaknice (Slika 20).¹⁸ Vrijednosti $\Delta S/R$ koje pokazuju parni dimeri značajno su više od vrijednosti neparnih dimera. Za dimerne spojeve s kratkim razmaknicama $\Delta S/R$ vrijednosti su oko pet puta veće za parne nego za neparne dimere te se efekt pariteta ne smanjuje s povećanjem duljine razmaknice kao što je opaženo za T_{NI} .



Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti entropije prijelaza nematik-izotropna tekućina o paritetu i duljini razmaknice¹⁸

Prema teorijskom modelu^{19,20} naglašena alternacija temperatura i $\Delta S/R$ prijelaza nematik-izotropna tekućina s promjenom pariteta i duljine razmaknice pripisuje se promjeni geometrije molekula promatrane u *trans* konformaciji. Kut kojeg zatvaraju dvije mezogene jedinice određuje vrijednosti T_{NI} i $\Delta S/R$, pri čemu veće vrijednosti kuta dovode do viših vrijednosti

temperatura i entropija prijelaza iz nematičke u izotropnu tekućinu. Posljedično, geometrija molekula u *trans* konformaciji kod neparnih dimera više je svinuta u odnosu na parne dimere u kojima su mezogene jedinice međusobno antiparalelne (Slika 21). Iz tog proizlazi da je linearna konformacija parnih dimera kompatibilnija s molekulskom organizacijom nađenom u nematičkoj fazi nego kod svijenog oblika neparnih dimera, što ima za posljedicu veće vrijednosti entropije pri prijelazu iz nematičke faze u izotropnu tekućinu.^{19,20}



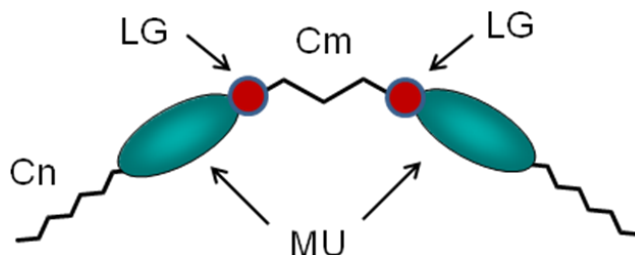
Slika 21. Geometrijski oblik molekula: a) parni mezogeni dimer, b) neparni mezogeni dimer, u *trans* konformaciji

No, navedeni pristup zanemaruje fleksibilnost razmaknice te bi realnija interpretacija trebala uključivati čitav niz konformacija, a ne samo *trans* konformaciju.²¹ U izotropnoj fazi 1/2 konformera parnih dimera su linearni dok je samo 10 % linearnih konformera kod neparnih dimera. Za parne dimere postoji sinergija između konformacijskog i orijentacijskog uređenja te posljedično dovodi do konverzije mnogih svinutih konformera u linearni oblik prilikom prijelaza u nematičku fazu. Time se povećava orijentacijsko uređenje nematičke faze što vodi ka većoj entropiji prijelaza iz nematičke faze u izotropnu fazu. Nasuprot tome, kod neparnih dimera razlika slobodne energije između svinutih i linearnih konformera je velika, pri čemu ne dolazi do konverzije svinutih konformera u linearne. Luckhurst i sur.^{19,20} razvili su modele na temelju teorije polja sila (engl. *molecular field theory*) kako bi se interpretirala sinergija između konformacijskog i orijentacijskog uređenja.¹⁹⁻²¹ Na temelju teorije mogu se predvidjeti svojstva nematičkih mezogenih dimera.

2.3.2. Neparni mezogeni dimeri svijene geometrije

Mezogeni dimeri svijene geometrije predstavljaju nekonvencionalne LC materijale odnosno molekule s anizotropnim oblikom koji odstupa od klasičnog oblika štapića i diskova.¹⁶ Ova

klasa spojeva pokazuje neuobičajenu morfologiju mezofaza koja može dovesti do specifičnih svojstava. Svinuta geometrija molekula uvjetovana je neparnom alkilnom razmaknicom koja u konjugaciji s veznom skupinom i različitim duljinama terminalnih lanaca određuje mezomorfizam dimernih molekula, odnosno organizaciju molekula u mezofaze.^{22,23}



Slika 22. Općenita strukturna formula neparnog simetričnog dimera; Cm, poveznica gdje m predstavlja broj ugljikovih atoma, Cn, terminalni lanac gdje n predstavlja broj ugljikovih atoma; LG, vezna skupina; MU, mezogena jedinica

Molekule se organiziraju na način da formiraju nove smektičke i nematičke mezofaze koje se morfološki razlikuju od onih koje pokazuju parni dimeri.

2.3.2.1. Vrste mezofaza

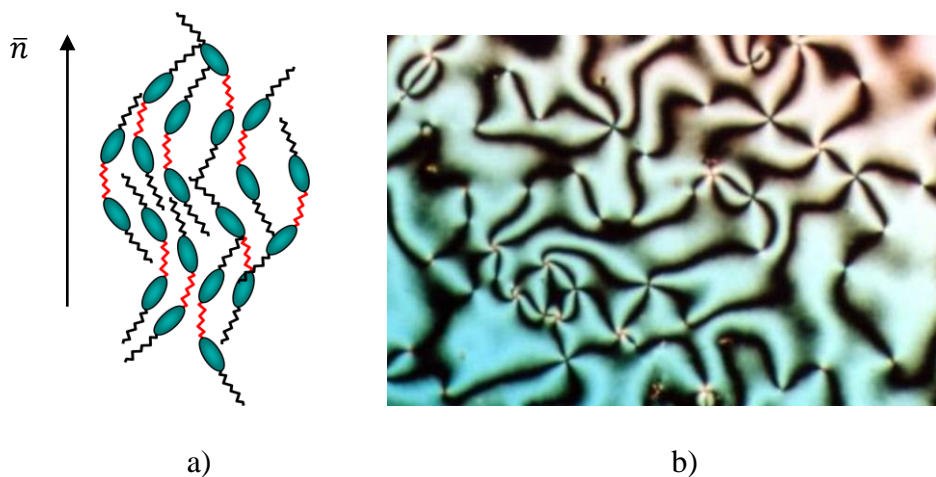
Mezogeni dimeri svijene geometrije posjeduju mezofaze koje se prema stupnju uređenosti dijele u:

- Nematička mezofaza (N)
- „Twist-bend” nematička mezofaza (N_{TB})
- Smektičke mezofaze (Sm)

Nematička mezofaza (N)

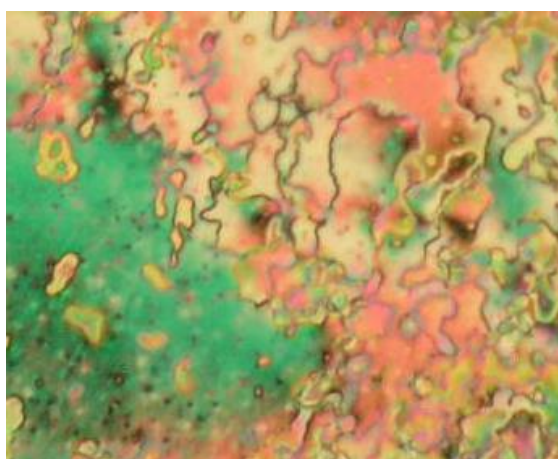
Nematička mezofaza (grč. *νεμα* – nit) predstavlja mezofazu najnižeg stupnja uređenosti termotropnih tekućih kristala.⁷ Kako je shematski prikazano na slici 23a molekule su paralelno orijentirane u jednom preferiranom smjeru te posjeduju orijentacijsko uređenje. Glavna os molekule je ujedno i os duž koje su molekule orijentirane te se naziva direktor, a

označava jediničnim vektorom \bar{n} . Iako molekule mijenjaju položaje unutar mezofaze i rotiraju oko glavne osi, orijentacija ostaje sačuvana.^{7,8,23}



Slika 23. Nematicka mezofaza: a) orijentacija molekula, b) *Schlieren* tekstura (povećanje 500 ×)

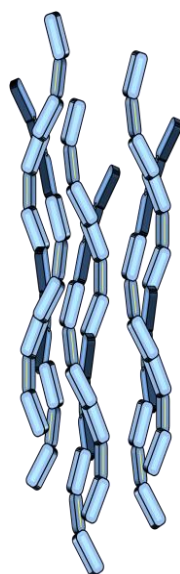
Pod polarizacijskim mikroskopom nematicku fazu prepoznamo po *schlieren* teksturi (njem. *Schlieren Textur*) prikazanoj na slici 23b. Karakteriziraju je vidljive točke u kojima se susreću dvije ili četiri pruge. Točke predstavljaju defekte u strukturi i javljaju se prilikom nagle promjene pravca dugih osi molekula.⁷ Također, nematicka faza je prepoznatljiva i po mramornoj teksturi prikazanoj na slici 24.



Slika 24. Fotografija mramorne teksture spoja **8a** pri 237 °C u hlađenju (povećanje 500 ×)

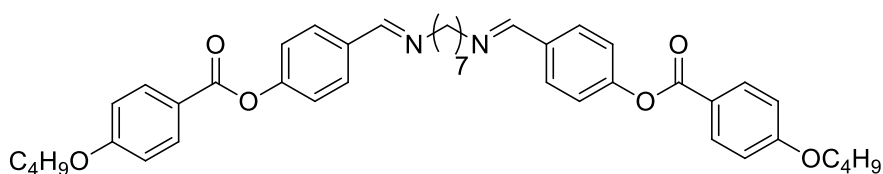
„Twist-bend” nematička (N_{TB}) faza

„Twist-bend” nematička (N_{TB}) faza predstavlja nekonvencionalnu mezofazu s helikalnom organizacijom akiralnih molekula svijene geometrije. Svinuti oblik molekule uzrokuje spontano rušenje zrcalne simetrije i formiranje helikalnih nanostrukture što dovodi do stvaranja kiralnih domena u akiralnom sustavu.²⁴



Slika 25. Shematski prikaz helikalne organizacije molekula u N_{TB} fazi

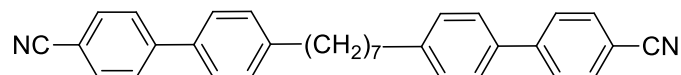
Nova kiralna nematička faza, prvi put je opažena kod dimernog spoja s imino-skupinom²⁵ (Slika 26), a detaljno karakterizirana na dimeru CB7CB (Slika 27).²⁶



Slika 26. Strukturna formula mezogenog dimera s imino-skupinom²⁵

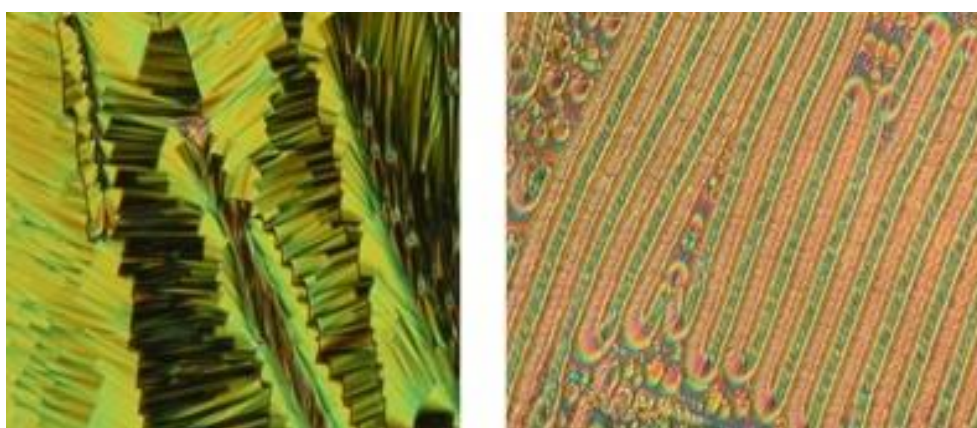
Proučavanjem neuobičajene faze svinutih dimera, CB7CB, uočena su karakteristična svojstva nematičke faze, spontana kiralnost i teksture smektičkih svojstava. Po stupnju uređenosti i specifičnim svojstvima, nalazi se između konvencionalnog nematika i smektičke faze. Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da je faza prostorno homogena odnosno da ne posjeduje slojevitou strukturu što je dovodi u vezu s nematikom, no zbog optičkih tekstura

odstupa od konvencionalnog nematika. Općenito, N_{TB} faza je polarna i strukturno kiralna usprkos formiranju iz akiralnih molekula. Uslijed faznog prijelaza iz izotropne tekućine u nematičku fazu, stvaraju se nematičke kapljice koje se daljnjim hlađenjem udružuju formirajući prepoznatljivu *blocky* teksturu, koja označava prijelaz $N-N_{TB}$.



Slika 27. Strukturna formula mezogenog dimera CB7CB²⁶

Na slici 28 prikazane su karakteristične teksture N_{TB} faze dobivene pod polarizacijskim mikroskopom.²⁷ Periodičnost strukture utvrđena je FFTEM^{28,29} (engl. *freeze fractured transmission electron microscopy*) i AFM (engl. *atomic force microscopy*) analizama. Međutim AFM analize pokazuju da se periodičnost, odnosno submikronske značajke mogu pripisati kristalografskim ravninama tankog sloja kristalne faze koje lako nastaju uslijed "zamrzavanja" uzorka.³⁰



a)

b)

Slika 28. Karakteristične teksture N_{TB} faze dobivene pod polarizacijskim mikroskopom u hlađenju: a) *blocky* tekstura, b) tekstura konopa²⁷

U dosadašnjim studijima, helikalna molekulska organizacija primjećena je samo kod manjeg broja mezogenih dimera s neparnom poveznicom. Smatra se da primarnu ulogu u formiranju N_{TB} faze ima veličina kuta svinutosti. Na temelju eksperimentalnih i računalnih mjerenja određena je optimalna vrijednost kuta od 125° kod materijala koji posjeduju ovu fazu.³¹ Međutim, nedavna istraživanja su pokazala da vrijednosti prijelaza $N_{TB}-N$ ne ovise samo o

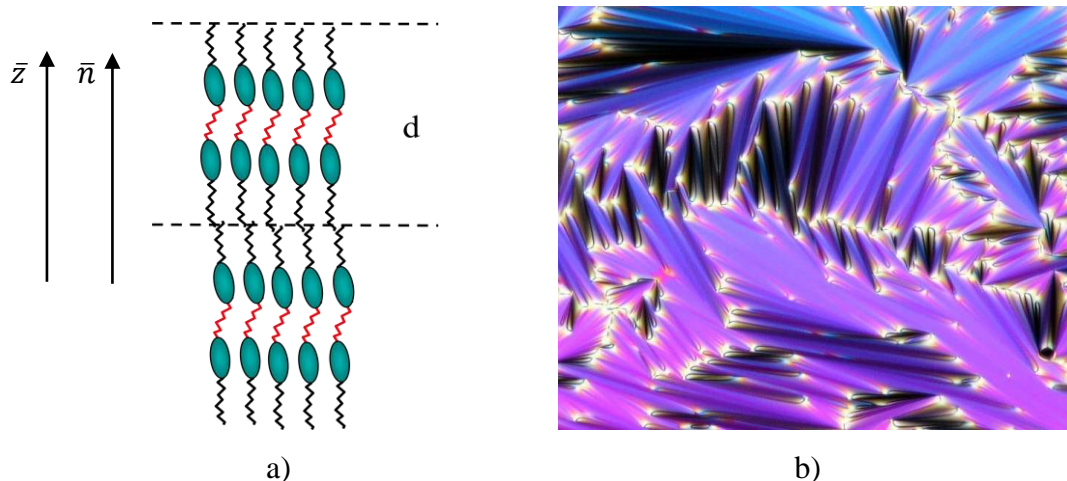
kutu savijanja već da treba uzeti u obzir i druge čimbenike kao što je konformacijska raspodjela,^{32,33} fluktuacije kuta svinutosti³⁴ te učinak slobodnog volumena.^{35,36} Studije o cijanobifenilima s metilenskom, etilenskom i imino-poveznicom ukazuju da uvijanja između ravnina mezogenih jedinica i ravnine zajedničkog ugljikovog atoma u razmaknici doprinosi formiranju N_{TB} faze.³⁷

Smektička mezofaza

U odnosu na nematičke faze, smektičke faze predstavljaju mezofaze višeg stupnja uređenosti. Karakterizirane su slojevitom strukturom koju čine paralelno orijentirane molekule raspoređene po slojevima. Prema tome, ove faze posjeduju prostorno i orijentacijsko uređenje. Među molekulama su dominantne lateralne sile, dok su sile privlačenja među slojevima slabije izražene, pri čemu slojevi mogu vrlo lako klizati jedan preko drugoga. Ovisno o stupnju uređenosti unutar slojeva i orijentaciji molekula u odnosu na ravninu slojeva, do sada je definirano dvanaest smektičkih faza.

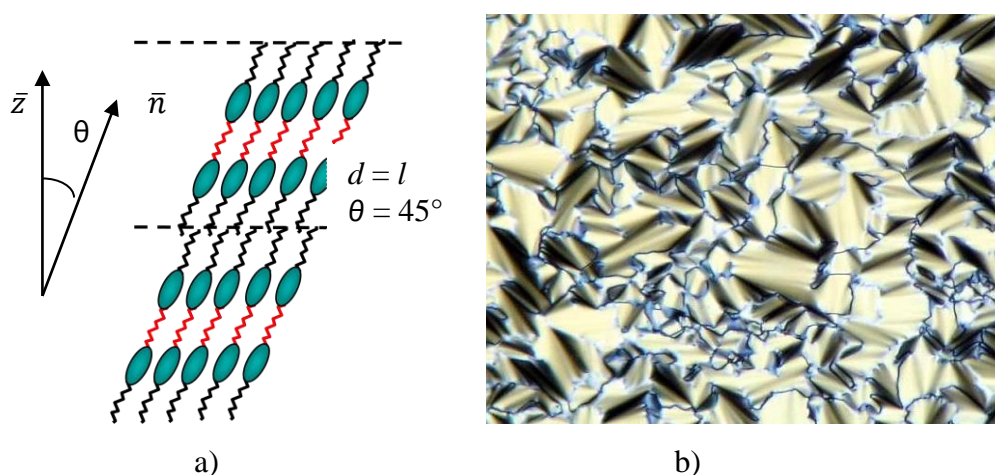
U svrhu razumijevanja smektičkog polimorfizma tekuće–kristalnih dimera ukratko je razmotreno smektičko ponašanje konvencionalnih mezogena male molekulske mase. Pojava smektičkog polimorfizma objašnjena je mikrofaznom separacijom mezogenih jezgri i alkilnih lanaca pri čemu se formiraju dvije zasebne cjeline. Postoje dvije pokretačke sile mikrofazne separacije: energetska i entropijska. U slučaju da su interakcije pri slaganju MU-MU, C_n - C_n povoljnije nego pri mješovitom slaganju MU- C_n doći će do separacije kao posljedica energetske pokretačke sile. Dok u slučaju kad interakcije između jezgre i lanaca djeluju na način da povećavaju uređenost lanaca (nepovoljno), separacija je posljedica entropijske pokretačke sile. Kod konvencionalnih monomernih spojeva sastavljenih iz mezogenih jedinica i terminalnih lanaca, opaženo je pojačano smektičko ponašanje uslijed produljenja lanaca unutar homologne serije. Također je potvrđeno da i jake lateralne interakcije doprinose formiranju smektičkih faza i onda kad terminalni lanci izostaju iz strukture LC materijala.⁷ Dvije najčešće smektičke faze su SmA i SmC faza.

U smektičkoj A (**SmA**) fazi, molekule su organizirane na način da im je glavna os, direktor \bar{n} , paralelna u odnosu na normalu sloja, \bar{z} . Širina sloja d je približno jednaka veličini molekula (Slika 29).⁷



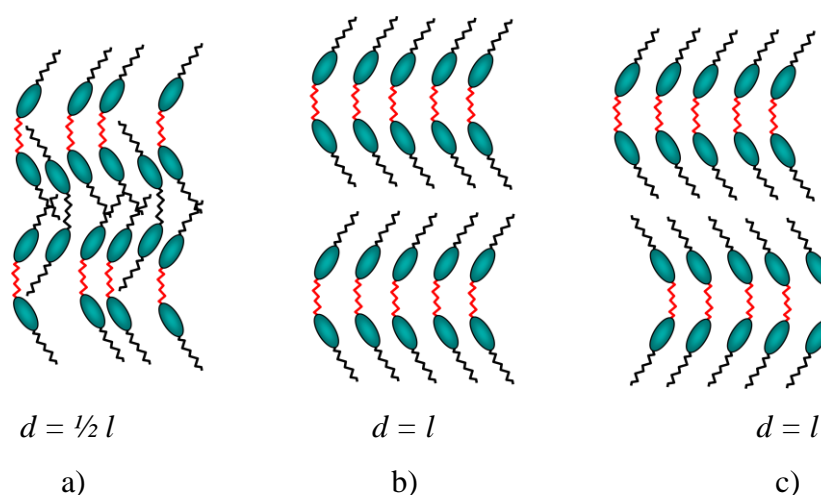
Slika 29. Smektička A (SmA) faza: a) orijentacijska uređenost, b) karakteristična tekstura dobivena polarizacijskim mikroskopom

Smektička C (**SmC**) faza predstavlja najuređeniju tekuću-kristalnu fazu u kojoj su molekule nagnute u odnosu na normalu sloja (Slika 30a). Kut između normale sloja (\bar{z}) i direktora (\bar{n}) je temperaturno ovisan te se označava θ . Debljina smektičkih slojeva data je izrazom $d = l \cos \theta$, gdje l predstavlja duljinu molekula.⁷

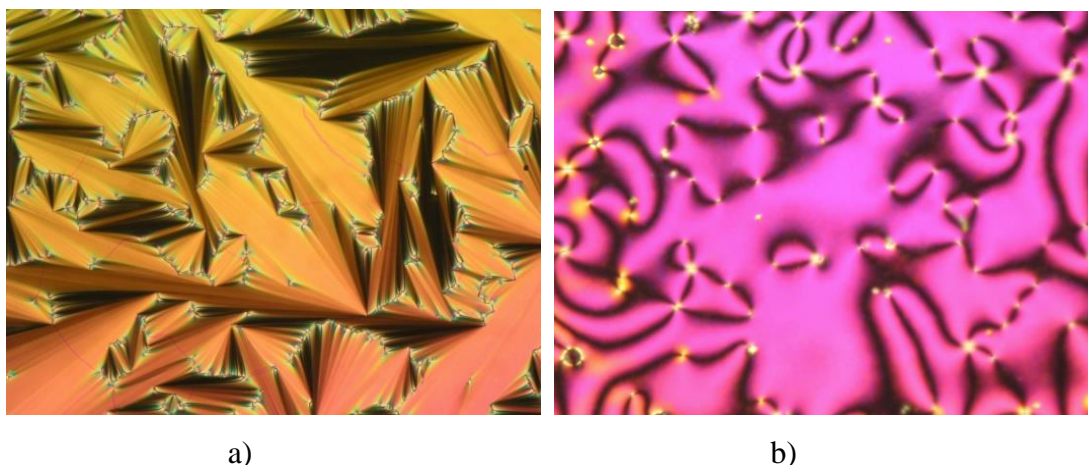


Slika 30. Smektička C (SmC) faza: a) orijentacijska uređenost, b) karakteristična tekstura dobivena polarizacijskim mikroskopom

S druge strane, dimerni spojevi sadrže dvije vrste lanaca: razmaknicu i terminalni alkilni lanac. Ovisno o kompatibilnosti između razmaknice i terminalnih lanaca, postoje dvije mogućnosti formiranja smektičkih struktura. Ukoliko postoji kompatibilnost između dvije alifatske skupine, utoliko se molekule organiziraju u interkalacijsku smektičku strukturu. Dok nekompatibilnost između alifatskih lanaca rezultira mikrofaznom separacijom pri čemu se formiraju tri regije: terminalni lanac, fleksibilna razmaknica i mezogene jedinice.¹² Na slici 31 prikazane su smektičke strukture C faze koje formiraju dimeri s neparnim brojem metilenskih skupina u razmaknici. Iako prikazane strukture ne sadrže stereogeni centar, molekule imaju sposobnost formiranja kiralnih domena usred spontanog rušenja simetrije što vodi ka postizanju spontane polarizacije kao posljedica svijenog oblika molekula. Prikazane smektičke strukture razlikuju se po debljini sloja.^{12,13} Za segregacijsku smektičku fazu karakteristično je da debljina sloja odgovara duljini molekula, dok debljina sloja kod interkalacijske smektičke faze jednaka je $\frac{1}{2}$ duljine molekula. Budući da MU alterniraju kut nagiba od sloja do sloja (Slika 31a), molekule posjeduju antiklinalnu organizaciju, pri čemu je mezofaza označena kao SmC_A . Pod polarizacijskim mikroskopom SmC_A faza prepoznatljiva je po lepezastoj teksturi (Slika 32a) koja pod utjecajem mehaničkog stresa prelazi u *schlieren* teksturu sa dvije ili četiri pruge prikazanoj na slici 32b.⁷ Naročito su interesantne segregacijske strukture (31b i 31c) jer pokazuju (anti)feroelektrična svojstva karakteristična za kiralne spojeve.^{17,38}



Slika 31. Organizacija molekula u: a) interkalacijskoj smektičkoj C fazi, b) i c) segregacijskim smektičkim C fazama



Slika 32. Fotografije tekstura smektičke SmC_A faze dobivene pod polarizacijskim mikroskopom: a) lepezasta tekstura, b) *schlieren* tekstura (povećanje $500\times$)

2.4. Karakterizacija mezogenih svojstava

Pod karakterizacijom mezogenih svojstava podrazumijeva se identifikacija mezofaza na temelju karakteristične optičke teksture i određivanje temperatura i entalpija faznih prijelaza. Karakterizacija mezogenih svojstava zahtjeva kombinaciju nekoliko tehnika. U tu svrhu najčešće se koriste:

- Polarizacijska optička mikroskopija (POM)
- Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)
- Eksperimenti mješljivosti
- Difrakcija rendgenskog zračenja (XRD)

Polarizacijska optička mikroskopija (engl. *polarising optical microscopy*, POM) pripada skupini termooptičkih tehnika. Istraživanja se provode upotrebom polarizacijskog optičkog mikroskopa opremljenog s grijaćom klupom za kontrolirano zagrijavanje i hlađenje uzorka. Budući da mezogeni spojevi posjeduju svojstvo dvoloma polarizirane svjetlosti, dobivaju se informacije o vrsti mezofaze iz karakteristične optičke teksture koja nastaje kao fenomen dvoloma polarizirane svjetlosti pri prolasku kroz uzorak mezogenog spoja.⁷ Lom svjetlosti se registrira drugim polarizatorom koji je postavljen okomito na prvi. Polarizacijska

mikroskopija upotrebljava se i za određivanje temperatura faznih prijelaza. Međutim, u nekim slučajevima različite mezofaze mogu pokazivati identičnu optičku teksturu koja može dovesti do pogrešnog tumačenja mezogenih svojstava. Iz tog razloga ova metoda analize najčešće dolazi u kombinaciji s drugim tehnikama.⁷

Diferencijalna pretražna kalorimetrija^{7,39} (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) je termička tehnika koja se koristi u svrhu određivanja temperatura i entalpija faznih prijelaza. Najčešće dolazi u kombinaciji s optičkom polarizacijskom mikroskopijom. Prednosti ove metode su: jednostavno rukovanje, mala količina uzorka, visoka osjetljivost u detektiranju malih promjena entalpija pri čemu se registriraju signali prijelaza iz jedne mezofaze u drugu. Uzorak mezogenog spoja i referentnog materijala koji ne pokazuje fazne prijelaze u temperaturnom intervalu od interesa, podvrgava se ciklusima zagrijavanja i hlađenja. Temperatura uzorka odstupa od temperature referentnog uzorka uslijed endotermnih i egzotermnih reakcija, te se temperaturna razlika nadoknađuje zagrijavanjem hladnijeg uzorka, a za to potrebna energija je mjera promjene entalpije s temperaturom. Iz snimljenog termograma u dva odvojena ciklusa dobivaju se vrijednosti temperatura faznih prijelaza. Površina ispod pika dovodi se u vezu s entalpijom prijelaza. Iz dobivenih vrijednosti može se izračunati entropija na sljedeći način (izraz 2):

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T/K} \quad (2)$$

ΔS – promijena entropije; ΔH – promijena entalpije; T – temperatura faznog prijelaza
izražena u K

Eksperimenti mješljivosti⁴⁰ primjenjuju se onda kada se želi potvrditi tip nepoznate mezofaze mezogenog spoja pomoću mezogenog spoja poznatog tipa mezofaze. Prema Arnold-Sackmannovu pravilu²⁴, ukoliko su mezofaze povezane kontinuiranim područjem mješljivosti u binarnom faznom dijagramu, utoliko mogu biti označene zajedničkim strukturnim simbolom. Princip ove metode temelji se na pripravi binarnih smjesa (uzorka i standarda) u širem 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. Ukoliko dva mezogena spoja nisu mješljiva, utoliko se ne može zaključiti ništa o tipu

nepoznate faze budući da dva mezogena mogu biti nemješljiva i onda kada posjeduju identične faze.

Difrakcija rendgenskog zračenja (engl. *X-ray diffraction*, XRD)^{7,41} je analitička metoda koja se koristi za strukturnu karakterizaciju mezofaza te se najčešće upotrebljava kao završni korak u potvrdi strukture tekuće-kristalnih faza. Rendgenske zrake dio su elektromagnetskog zračenja (0,02–10 nm). Uslijed prolaska kroz kristal, rendgenske zrake se raspršuju na elektronskim oblacima atoma. Pod utjecajem oscilirajućeg elektromagnetskog polja, elektroni se počínju gibati ubrzano, te kao takvi 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. Temelj rendgenske difrakcije je Braggov zakon dan izrazom (3):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3)$$

gdje je d međuravninska udaljenost, θ upadni kut rendgenskih zraka, λ valna duljina upadnih zraka, a višekratnik n predstavlja red refleksije. Iz Braggove jednadžbe može se odrediti udaljenost između ravnina atoma d u kristalnoj rešetci eksperimentalnim određivanjem Braggovog kuta i poznavanjem valne duljine rendgenskih zraka.

Općenito vrijedi da se metode difrakcije rendgenskih zraka mogu primjeniti na mezofaze, pri čemu metode na monokristalu odgovaraju istraživanju orijentiranih tekuće-kristalnih monodomena. Mezogeni spojevi se mogu orijentirati pomoću električnog i magnetskog polja, no i mehaničkim silama pritiska. Dok su mjerenja neujednačeno orijentiranih molekula usporediva s difrakcijskim eksperimentima praškastih uzoraka.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

U sintezama su korišteni komercijalno dostupni polazni spojevi, reagensi i otapala: argon (Ar, *Messer*), amonijev klorid (NH₄Cl, *Kemika*), 1-brometan (*Sigma-Aldrich*), 1,7-dibromheptan (*Sigma-Aldrich*), 6-hidroksi-2-naftaldehid (*Ark Pharm*), 4-hidroksi-2-fluorbenzojeva kiselina (*Ark Pharm*), 4-hidroksi-3-fluorbenzojeva kiselina (*Ark Pharm*), kalijev karbonat (K₂CO₃, *Kemika*), 4-*N,N'*-dimetilaminopiridin (DMAP, *Fluka*), natrijev hidroksid (NaOH, *Merck*), natrijev sulfat (Na₂SO₄, *Gram Mol*), oksalil-klorid (C₂O₂Cl₂, *Alfa Aesar*), sumporna kiselina (H₂SO₄, *Sigma Aldrich*), 10-20 %-tna otopina tetra-*n*-butilamonijev fluorid (TBAF), *tert*-butildimetilsilil klorid (TBSCl, *Sigma Aldrich*), trietilenamin (Et₃N, *Fluka*), aceton, dietil-eter (Et₂O), diklormetan (DCM), dimetilformamid (DMF), etanol (EtOH), etil-acetat (EtOAc), metanol (MeOH), *n*-heksan, tetrahidrofuran (THF), toluen.

Tijek reakcija, sastav frakcija i kontrola čistoće sintetiziranih spojeva ispitani su tankoslojnom kromatografijom na pločicama silikagela (DC–Alufolien–Kieselgel F₂₅₄, *Sigma-Aldrich*). Detekcija spojeva na TLC pločicama provedena je UV lampom pri 254 nm. Za pročišćavanje spojeva korišteni su postupci kolonske kromatografije sa silikagelom *flash* (35-75 μm, *Fluka Analytical*) kao stacionarnom fazom i/ili prekrizalizacije iz odgovarajućih otapala. Analize tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) provedene su tehnikom obrnutih faza na instrumenta Shimadzu 10A VP HPLC sustavu (pumpa LC-10AD VP, degazer DGU-14A, grijač kolone CTO-10AC VP, gradijentni sklop za miješanje FCV-10AL VP, upravljački sklop SCL-10A VP, UV detektor SPD-M10A) na HPLC kolonama Nucleosil 100-5-C18 (250 × 4,6 mm) uz gradijentno eluiranje (30:100). Korištene su sljedeće mobilne faze: pokretna A faza: 10 % MeOH; 0,5 % H₃PO₄ (85 %)/H₂O, pokretna B faza: MeOH. Mjerenja su provedena na 35 °C uz protok 1 mL min⁻¹.

¹H i ¹³C NMR spektri snimljeni su na instrumenta Bruker AV 300 na sobnoj temperaturi pri 300 MHz (¹H) i 75 MHz (¹³C) u deuteriranom dimetilsulfoksidu (DMSO-*d*₆) i deuteriranom kloroformu (CDCl₃). Kemijski pomaci (δ) izraženi su kao ppm u odnosu na

tetrametilsilan (TMS) kao unutarnji standard za spektre ^1H na 0 ppm, dok su spektri ^{13}C kalibrirani prema srednjem signalu otapala. Signali su označeni kao s = singlet, d = dublet, t = triplet, q = kvartet, m = multiplet, dd = dublet dubleta.

IR spektari snimljeni su na instrumentu Bruker ABB Bomem FT-IR, tehnikom KBr pastile.

Temperature taljenja, faznih prijelaza i teksture određene su polarizacijskim optičkim mikroskopom Olympus System Microscope (model BX51TF) opremljenog s grijaćim stolićem Linkam THMS 600 i sustavom za kontrolu temperature TMS 93 te digitalnom kamerom Olympus C 5050 ZOOM. Ciklusi grijanja i hlađenja provedeni su brzinom $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Entalpije faznih prijelaza određene su iz termograma snimljenih diferencijalnim pretražnim kalorimetrom Perkin–Elmer pri brzini $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.2. Priprava 6-(*tert*-butildimetilsililoksi)naftaldehida (**1**)

6-hidroksi-2-naftaldehid (2,06 g, 12 mmol, 1 ekv.) otopi se u DCM-u (40 mL). U otopinu se doda TBSCl (1,73 g, 13 mmol, 1,1 ekv.), Et_3N (1,8 mL, 0,726 g mL^{-1} , 1,1 ekv.) te DMAP (0,06 g, 0,04 ekv.). Reakcijska smjesa se miješa na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi u atmosferi argona. Tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom (DCM) uz UV detekciju. Nakon dva sata, reakcijska smjesa se razrijedi vodom (100 mL) i ekstrahira dva puta s DCM-om (30 mL). Organski ekstrakti se spoje i suše nad bezvodnim Na_2SO_4 . Nakon što se sredstvo za sušenje odfiltrira, DCM se upari na rotacijskom uparivaču uz sniženi tlak. Produkt se izolira kromatografijom na stupcu silikagela *flash* uz DCM kao eluens. Dobiveno je 3,02 g (90 %) čistog spoja **1** u obliku žute krutine ($t_r = 32\text{--}33\text{ }^\circ\text{C}$).

$R_f = 0,50$ (DCM).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ/ppm : 0,28 (s, 6H); 1,03 (s, 9H); 7,18 (dd, $J = 9,0$ Hz, $J = 2,5$ Hz, 1H); 7,24 (m, 1H); 7,75 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H); 7,90 (m, 2H); 8,25 (s, 1H); 10,09 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ/ppm : -4,28; 18,34; 25,66; 115,15; 123,26 (2C); 127,72; 128,21; 131,24; 132,54; 134,43; 138,20; 156,55; 192,03.

3.3. Priprava 1,9-bis(6-(*tert*-butildimetilsililoksi)dinaftil)nonan-1,9-diola (2)

U bezvodnom eteru (6 mL) u atmosferi argona, suspendira se magnezij i dodaju se kristalići joda. Otopini se doda 1,7-dibromheptan (0,66 mL). Reakcijska smjesa se refluksira četiri sata u atmosferi argona. U ohlađenu reakcijsku smjesu (-10 °C) doda se eterska otopina spoja **1** (2,00 g, 7 mmola, 1,8 ekv.). Nakon pet minuta, u reakcijsku smjesu doda se 5 % otopina NH_4Cl . Tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom (DCM : MeOH = 30:1) uz UV detekciju. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se ekstrahira dva puta s etil-acetatom (30 mL). Organski ekstrakti se spoje i suše nad bezvodnim Na_2SO_4 . Nakon što se sredstvo za sušenje odfiltrira, otapalo se upari na rotacijskom uparivaču uz sniženi tlak. Sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela *flash* uz DCM : MeOH = 50:1 kao eluens. Dobiveno je 1,20 g (51 %) čistog spoja **2** u obliku žutog ulja.

$R_f = 0,80$ (DCM : MeOH = 30:1).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ/ppm : 0,24 (s, 12H); 1,01 (s, 18H); 1,20-1,36 (m, 10H); 1,70-1,90 (m, 4H); 4,75 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H); 7,05 (dd, $J = 8,2$ Hz, $J = 2,3$ Hz, 2H); 7,17 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H); 7,40 (dd, $J = 8,7$ Hz, $J = 1,3$ Hz, 2H); 7,63-7,73 (m, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ/ppm : -4,30; 18,29; 25,75; 25,83; 29,41; 38,88; 74,80; 114,82; 122,32; 124,45 (2C); 127,06; 129,01; 129,31; 134,16; 140,17; 153,51.

3.4. Priprava 1,9-bis(6-(*tert*-butildimetilsililoksi)dinaftil)nonan-1,9-diona (3)

Spoj 2 otopi se u acetonu (40 mL). Otopina se ohladi na ledenoj kupelji te se u ohlađenu reakcijsku smjesu dokapava otopina Jonesovog reagensa (2 mL). Tijek reakcije praćen je promjenom boje reakcijske smjese iz narančaste ka zelenoj i tankoslojnom kromatografijom (DCM) uz UV detekciju. Nakon 30 minuta u reakcijsku smjesu doda se voda te se otopina ekstrahira tri puta s DCM-om (10 mL). Organski ekstrakti se spoje i suše nad bezvodnim Na₂SO₄. Nakon što se sredstvo za sušenje odfiltrira, DCM se upari na rotacijskom uparivaču uz sniženi tlak. Sirovi produkt pročisti se kromatografijom na stupcu silikagela *flash* uz DCM kao eluens. Dobiveno je 0,64 g (53 %) čistog spoja 3 u obliku žutog ulja.

$R_f = 0,2$ (DCM).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 0,27 (s, 12H); 1,02 (s, 18H); 1,42-1,45 (m, 6H); 1,77-1,82 (m, 4H); 3,06 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H); 7,13 (dd, $J = 8,9$ Hz, $J = 2,4$ Hz, 2H); 7,20 (d, $J = 2,2$ Hz, 2H); 7,71 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 7,84 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,98 (dd, $J = 8,8$ Hz, $J = 1,3$ Hz, 2H); 8,40 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ /ppm: -4,77; 17,36; 24,00; 25,23; 28,81; 28,96; 38,03; 114,29; 122,43; 123,91; 126,53; 127,63; 129,05; 130,69; 132,15; 136,62; 155,33; 200,27.

3.5. Priprava 1,9-(6-hidroksinaftil)nonan-1,9-diona (4)

Spoj 3 (0,64 g, 0,95 mmol, 1 ekv.) otopi se u THF-u (15 mL). U otopinu se doda 10–20 %-tna otopina TBAF (2 mL, 0,2 ekv.) i voda (0,5 mL). Reakcijska smjesa se miješa na magnetskoj miješalici dva i pol sata pri sobnoj temperaturi. Nakon završetka reakcije, otapalo se upari na rotacijskom uparivaču uz sniženi tlak. Upareni sirovi produkt se otopi u etil-acetatu i ispere s 5 %-tnom otopinom NH₄Cl. Nakon što se slojevi odvoje, organski sloj suši se nad bezvodnim Na₂SO₄. Nakon što se sredstvo za sušenje odfiltrira, otapalo se ukloni na rotacijskom uparivaču uz sniženi tlak. Sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela

flash uz DCM : etil-acetat = 20:1 kao eluens. Dobiveno je 0,37 g (90 %) čistog spoja **4** u obliku žute krutine ($t_f = 192-193$ °C).

$R_f = 0,6$ (DCM : MeOH = 20:1).

^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ/ppm : 1,33-1,38 (m, 6H); 1,65-1,69 (m, 4H); 3,09 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H); 7,15-7,19 (m, 4H); 7,74 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,87 (dd, $J = 8,9$ Hz, $J = 1,8$ Hz, 2H); 7,96 (d, $J = 9,8$ Hz, 2H); 8,54 (s, 2H); 10,18 (s, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ/ppm : 24,56; 29,14; 29,31; 38,09; 109,20; 119,94; 124,40; 126,76; 127,08; 130,31; 131,70; 131,95; 137,52; 158,22; 200,04.

3.6. Priprava metil-4-etoksi-3-fluorbenzojeve kiseline (7c)

3.6.1. Priprava metil-3-fluor-4-hidroksibenzoata (5)

3-fluor-4-hidroksibenzojeva kiselina (2,20 g, 14,1 mmol, 1 ekv.) otopi se u apsolutnom MeOH (40 mL). U otopinu se doda koncentrirana H_2SO_4 (1,84 g mL^{-1} , 0,1 ekv.). Reakcijska smjesa se miješa na magnetskoj miješalici pri 68 °C u atmosferi argona uz refluks. Tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom (DCM : MeOH = 9:1) i HPLC metodom uz gradijentno eluiranje. Nakon 24 sata, reakcijska smjesa se ohladi pri sobnoj temperaturi, a suvišak MeOH se upari na rotacijskom uparivaču uz sniženi tlak. Reakcijska smjesa se razrijedi zasićenom otopinom NaHCO_3 (40 mL) i ekstrahira tri puta s dietil-eterom (15 mL). Organski ekstrakti se spoje i suše nad bezvodnim Na_2SO_4 . Nakon što se sredstvo za sušenje odfiltrira, otapalo se ukloni na rotacijskom uparivaču uz sniženi tlak. Dobiveno je 2,16 g (90 %) spoja **5** u obliku bijele krutine ($t_f = 101-102$ °C).

$R_f = 0,67$ (etil-acetat : heksan = 9:1).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 3,90 (s, 3H); 7,04 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H); 7,77 (d, $J = 9,5$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 52,21; 117,20; 122,96; 127,10; 148,09; 148,83; 151,94; 166,28.

3.6.2. Priprava metil-4-etoksi-3-fluorbenzoata (6)

Spoj 5 (2,00 g, 12 mmol, 1 ekv.) otopi se u acetonu (30 mL). U otopinu se doda 1-brometan (1,34 mL, 18 mmol, 3 ekv.) i kalijev karbonat (2,48, 36 mmol, 1,5 ekv.). Reakcijska smjesa se zagrijava 48 sati uz povrat pri 56 °C u atmosferi argona. Tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom (DCM) i HPLC metodom uz gradijentno eluiranje. Nakon završetka reakcije, u ohlađenu reakcijsku smjesu se doda voda i ekstrahira pet puta s DCM-om (15 mL). Organski ekstrakti se spoje i suše nad bezvodnim Na_2SO_4 . Nakon što se sredstvo za sušenje odfiltrira, otapalo se upari na rotacijskom uparivaču uz sniženi tlak. Dobiveno je 2,28 g (96 %) spoja 6 u obliku žutog ulja.

$R_f = 0,8$ (DCM).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 1,50 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H); 3,90 (s, 3H); 4,20 (q, $J = 6,9$ Hz, 2H); 7,04 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H); 7,77 (d, $J = 9,5$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 14,12; 52,21; 64,40; 112,89; 117,26; 126,87.

3.6.3. Priprava metil-4-etoksi-3-fluorbenzojeve kiseline (7c)

Spoj 6 (2,28 g, 12 mmol, 1 ekv.) otopi se u 96 %-tnom EtOH (35 mL). U otopinu se doda 40 %-tna otopina NaOH (16 mL). Reakcijska smjesa se miješa 24 sata pri 60 °C u atmosferi argona uz refluks. Nakon završetka reakcije, u ohlađenu reakcijsku smjesu se dokapava 5M HCl dok se ne postigne pH = 1. Dobiveni talog se odfiltrira preko Büchnerova lijevka i prekrizalizira iz vrućeg etanola uz dodatak vode. Dobiveno je 1,20 g (57 %) spoja 7c u obliku svijetlo smeđih kristala ($t_f = 193,3\text{-}195,4$ °C).

$R_f = 0,1$ (DCM).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 1,49 (t, $J = 7,5$ Hz, 3H); 4,20 (q, $J = 6,8$ Hz, 2H); 7,00 (t, $J = 8,3$ Hz, 1H); 7,80 (dd, $J = 11,6$ Hz, $J = 2,0$ Hz, 1H); 7,86 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 14,12; 64,40; 112,89; 117,26; 126,87.

3.7. Priprava konačnih produkata (8a-g)

Općeniti postupak priprave

4-alkoksibenzojeva kiselina (5 ekv.) suspendira se u toluenu (4 mL). U otopinu se doda oksalil-klorid ($1,479 \text{ g mL}^{-1}$, 6,5 ekv.) i kap DMF-a. Reakcijska smjesa se miješa na magnetskoj miješalici jedan i pol sati pri sobnoj temperaturi u atmosferi argona. Nakon završetka reakcije, otapalo se upari na rotacijskom uparivaču uz sniženi tlak. Upareni sirovi 4-alkoksibenzoil-klorid otopi se u DCM-u (4 mL). Otopina se dokapava u ohlađenu reakcijsku smjesu (0°C) sastavljenu iz spoja **4** (1 ekv.), Et_3N ($0,726 \text{ g mol}^{-1}$, 10 ekv.), DMAP-a (0,15 ekv.) i DCM-a (10 mL). Reakcijska smjesa se miješa na magnetskoj miješalici 24 sata pri sobnoj temperaturi u atmosferi argona. Nakon završetka reakcije, otapalo se upari na rotacijskom uparivaču uz sniženi tlak. Upareni sirovi produkt pročisti se komatografijom na stupcu silikagela *flash* uz DCM : MeOH = 200:1 kao eluens. Eluiranje se nastavi mobilnom fazom DCM : MeOH = 30:1. Čisti kristalni spojevi **8a-g** dobiveni su prekrizacijom iz sustava otapala aceton i DCM (3:1) u iskorištenju 77–82 %.

3.7.1. Priprava 1,9-bis(6-(4-etoksibenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (**8a**)

Iz 4-etoksibenzoil-klorida dobivenog reakcijom 4-etoksibenzojeve kiseline **7a** (0,35 g, 2,07 mmol) i oksalil-klorida (0,23 mL, 2,67 mmol) uz katalitičku količinu DMF-a i spoja **4** (0,18 g, 0,41 mmol) prema općenitom postupku 3.7. dobiveno je 0,23 g (77 %) čistog spoja **8a** u obliku bijelih kristala, fazni prijelazi ($^\circ\text{C}$): Cr •164•(N_{TB} •153) • N •247• I.

$R_f = 0,5$ (DCM : MeOH = 200:1).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm : 1,45-1,52 (m, 12H); 1,79-1,88 (m, 4H); 3,12 (t, $J = 7,3$ Hz, 4H); 4,16 (q, $J = 6,9$ Hz, 4H); 7,0 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H); 7,45 (dd, $J = 9,0$ Hz, $J = 2,4$ Hz, 2H); 7,74 (d, $J = 2,2$ Hz, 2H); 7,89 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 8,05 (m, 4H); 8,20 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H); 8,51 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm : 14,70; 24,46; 29,30; 29,38; 38,62; 63,85; 114,40; 118,77; 121,30; 122,45; 124,67; 128,16; 129,40; 130,52; 132,38; 134,27; 136,14; 150,73; 163,53; 164,88; 200,26.

$\text{IR } \tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 2936; 1726; 1680; 1609; 1512; 1474; 1248; 1168; 1071; 766.$

Elementna analiza za $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{O}_8$ ($M_r = 736,869$) (%): Rač.: C 76,61; H 6,02

Nađ.: C 76,48; H 6,04

3.7.2. Priprava-1,9-bis(6-(4-etoksi-2-fluorbenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (**8b**)

Iz 4-etoksi-2-fluorbenzoil-klorida dobivenog reakcijom 4-etoksi-2-fluorbenzojeve kiseline **7b** (0,20 g, 1,15 mmol) i oksalil-klorida (0,13 mL, 1,50 mmol) uz katalitičku količinu DMF-a i spoja **4** (0,10 g, 0,23 mmol) prema općenitom postupku 3.7. dobiveno je 0,14 g (77 %) čistog spoja **8b** u obliku bijelih kristala, fazni prijelazi ($^{\circ}\text{C}$): Cr •139• Cr •157• N •232• I.

$R_f = 0,5$ (DCM : MeOH = 200:1).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 1,50 (m, 12H); 1,84 (m, 4H); 3,13 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H); 4,15 (q, $J = 7,0$ Hz, 4H); 6,75 (dd, $J = 12,7$ Hz, $J = 2,4$ Hz, 2H); 6,83 (dd, $J = 8,8$ Hz, $J = 2,4$ Hz, 2H); 7,45 (dd, $J = 8,8$ Hz, $J = 2,2$ Hz, 2H); 7,76 (d, $J = 2,2$ Hz, 2H); 7,89 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 8,08 (m, 6H); 8,51 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 14,58; 24,49; 29,24; 29,34; 38,62; 64,41; 103,09; 109,89; 118,74; 122,36; 124,72; 128,18; 129,44; 130,57; 131,06; 109,65; 134,32; 136,20; 164,89; 165,80; 200,24.

$\text{IR } \tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 2936; 1726; 1680; 1609; 1512; 1474; 1248; 1168; 1071; 766.$

Elementna analiza za C₄₇H₄₂F₂O₈ (M_r = 772, 853) (%): Rač.: C 73,04; H 5,48

Nađ.: C 72,93; H 5,69

3.7.3. Priprava-1,9-bis(6-(4-etoksi-3-fluorbenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (**8c**)

Iz 4-etoksi-3-fluorbenzoil-klorida dobivenog reakcijom 4-etoksi-3-fluorbenzojeve kiseline **7c** (0,20 g, 1,15 mmol) i oksalil-klorida (0,13 mL, 1,50 mmol) uz katalitičku količinu DMF-a i spoja **4** (0,10 g, 0,23 mmol) prema općenitom postupku 3.7. dobiveno je 0,11 g (69 %) čistog spoja **8c** u obliku bijelih kristala, fazni prijelazi (°C): Cr •172• N •224• I.

$R_f = 0,5$ (DCM : MeOH) = 200:1.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 1,50 (m, 12H); 1,82 (m, 4H); 3,10 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H); 4,22 (q, $J = 6,6$ Hz, 4H); 7,05 (t, $J = 8,1$ Hz, 2H); 7,25 (s, 1H); 7,41 (dd, $J = 9,1$ Hz, $J = 2,5$ Hz, 2H); 7,72 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H); 7,86 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 8,00 (m, 4H); 8,06 (dd, $J = 8,7$ Hz, $J = 1,6$ Hz, 2H); 8,49 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 14,08; 23,91; 28,71; 28,82; 38,20; 64,32; 117,90; 121,03; 121,47; 124,15; 126,80; 127,50; 128,84; 29,96; 130,18; 130,84; 133,97; 135,54; 150,05; 163,67; 199,61.

IR $\check{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ = 2936; 1726; 1680; 1609; 1512; 1474; 1248; 1168; 1071; 766.

Elementna analiza za C₄₇H₄₂F₂O₈ (M_r = 772, 853) (%): Rač.: C 73,04; H 5,48

Nađ.: C 73,08; H 6,67

3.7.4. Priprava-1,9-bis(6-(4-propoksibenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (**8d**)

Iz 4-propoksibenzoil-klorida dobivenog reakcijom 4-propoksibenzojeve kiseline **7d** (0,25 g, 1,13 mmol) i oksalil-klorida (0,13 mL, 1,50 mmol) uz katalitičku količinu DMF-a i spoja **4** (0,10 g, 0,23 mmol) prema općenitom postupku 3.7. dobiveno je 0,14 g (77 %) čistog produkta **8d** u obliku bijelih kristala, fazni prijelazi (°C): Cr •166• N •227• I.

$R_f = 0,5$ (DCM : MeOH = 200:1).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 1,10 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H); 1,41-1,63 (m, 6H); 1,75-1,96 (m, 8H); 3,14 (t, $J = 7,3$ Hz, 4H); 4,05 (t, $J = 6,4$ Hz, 4H); 7,03 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz, 4H); 7,45 (dd, $J = 9,4$ Hz, $J = 2,3$ Hz, 2H); 7,75 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H); 7,90 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 8,07 (m, 4H); 8,21 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H); 8,52 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 10,43; 22,43; 24,39; 29,25; 29,36; 38,64; 69,84; 114,40; 118,61; 121,25; 122,47; 124,64; 128,16; 129,41; 130,55; 131,12; 132,25; 134,30; 136,12; 150,70; 163,75; 164,87; 200,13.

IR $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ = 2936; 1726; 1680; 1609; 1512; 1474; 1248; 1168; 1071; 766.

Elementna analiza za $\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{O}_8$ ($M_r = 764,923$) (%): Rač.: C 76,94; H 6,33

Nađ.: C 76,59; H 6,27

3.7.5. Priprava 1,9-bis(6-(4-butoksibenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (**8e**)

Iz 4-butoksibenzoil-klorida dobivenog reakcijom 4-butoksibenzojeve kiseline **7e** (0,22 g, 1,2 mmol) i oksalil-klorida (0,13 mL, 1,5 mmol) uz katalitičku količinu DMF-a i spoja **4** (0,10 g, 0,23 mmol) prema općenitom postupku 3.7. dobiveno je 0,15 g (82 %) čistog spoja **8e** u obliku bijelih kristala, fazni prijelazi ($^{\circ}\text{C}$): Cr •163• (N_{TB} •144) • N •218• I.

$R_f = 0,5$ (DCM : MeOH = 200:1).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 1,00 (t, $J = 7,3$ Hz, 6H); 1,40-1,72 (m, 10H); 3,10 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H); 4,06 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H); 6,99 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H); 7,42 (dd, $J = 8,9$ Hz, $J = 2,3$ Hz, 2H); 7,71 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H); 7,86 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 8,04 (m, 4H); 8,18 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H); 8,49 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 13,79; 19,27; 24,24; 29,25; 29,35; 31,10; 38,62; 68,09; 114,35; 118,73; 121,25; 122,45; 124,64; 128,15; 129,46; 130,56; 131,10; 132,42; 134,28; 136,14; 150,71; 163,74; 164,84; 200,22.

IR $\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ = 2936; 1726; 1680; 1609; 1512; 1474; 1248; 1168; 1071; 766.

Elementna analiza za $\text{C}_{51}\text{H}_{52}\text{O}_8$ ($M_r = 792,977$) (%): Rač.: C 77,25; H 6,61

Nađ.: C 76,01; H 7,16

3.7.6. Priprava 1,9-bis(6-(4-heksoksibenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (8f)

Iz 4-heksoksibenzoil-klorida dobivenog reakcijom 4-heksoksibenzojeve kiseline **7f** (0,25 g, 1,13 mmol) i oksalil-klorida (0,13 mL, 1,50 mmol) uz katalitičku količinu DMF-a i spoja **4** (0,10 g; 0,23 mmol) prema općenitom postupku 3.7. dobiveno je 0,15 mg (78 %) čistog spoja **8f** u obliku bijelih kristala, fazni prijelazi (°C): Cr •165• (SmC_A•156) • N •201• I.

$R_f = 0,2$ (DCM : MeOH = 200:1)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm : 0,95 (m, 6H); 1,33-1,43 (m, 8H); 1,43-1,56 (m, 10H); 1,77-1,92 (m, 8H); 3,13 (t, $J = 7,7$ Hz, 4H); 4,08 (t, $J = 6,4$ Hz, 4H); 7,00 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H); 7,44 (dd, $J = 8,8$ Hz; $J = 2,3$ Hz, 2H); 7,74 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H); 7,88 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 8,02 (m, 4H); 8,19 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H); 8,52 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ/ppm : 14,02; 22,53; 24,37; 25,66; 29,06; 29,24; 29,36; 31,59; 38,59; 68,39; 114,46; 118,76; 121,23; 122,42; 124,68; 128,24; 129,42; 130,50; 131,04; 132,44; 134,17; 136,21; 150,65; 163,69; 164,87; 200,22.

IR $\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ = 2936; 1726; 1680; 1609; 1512; 1474; 1248; 1168; 1071; 766.

Elementna analiza za $\text{C}_{55}\text{H}_{60}\text{O}_8$ ($M_r = 849,085$) (%): Rač.: C 77,80; H 7,12

Nađ.: C 77,65; H 7,07

3.7.7. Priprava 1,9-bis(6-(4-propiniloksibenzoiloksi)naftil)nonan-1,9-diona (8g)

Iz 4-propiniloksibenzoil-klorida dobivenog reakcijom 4-propiniloksibenzojeve kiseline **7g** (0,21 g, 1,15 mmol) i oksalil-klorida (0,13 mL, 1,50 mmol) uz katalitičku količinu DMF-a i

spoja **4** (0,10 g, 0,23 mmol) prema općenitom postupku 3.7. dobiveno je 0,13 g (77 %) čistog spoja **8g** u obliku bijelih kristala, fazni prijelazi (°C): Cr •145• N •211• I.

$R_f = 0,2$ (DCM : MeOH = 200:1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 1,44-1,63 (m, 6H); 1,82 (m, 4H); 2,58 (t, $J = 2,3$ Hz, 2H); 3,10 (t, $J = 7,3$ Hz, 4H); 4,80 (d, $J = 2,5$ Hz, 4H); 7,08 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H); 7,43 (dd, $J = 8,9$ Hz, $J = 2,0$ Hz, 2H); 7,72 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H); 7,85 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 8,04 (m, 4H); 8,20 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H); 8,49 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 24,46; 29,24; 29,35; 38,65; 55,97; 76,30 (2C); 114,83; 118,75; 122,36; 122,42; 124,75; 128,17; 129,42; 130,56; 131,11; 132,36; 134,31; 136,15; 150,65; 161,91; 164,68; 200,25.

IR $\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ = 3286; 2936; 2123; 1726; 1680; 1609; 1512; 1474; 1248; 1168; 1071; 766.

Elementna analiza za C₄₉H₄₀O₈ ($M_r = 756,859$) (%): Rač.: C 77,76; H 5,33

Nađ.: C 76,77; H 5,40

3.8. Priprava binarnih smjesa

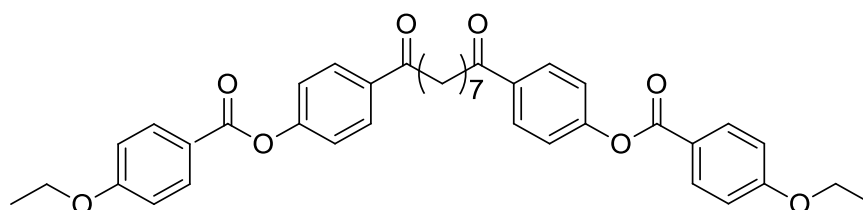
Općeniti postupak priprave

Binarne smjese spojeva nepoznatog tipa faze s LC standardom pripravlja se miješanjem mezogenog domaćina **BNC_7-n** s različitim udjelima LC standarda u DCM-u. Kako bi se osiguralo potpuno miješanje ovih dviju komponenti, smjesa se kontinuirano zagrijava dok otapalo ne ispari.

3.8.1. Priprava binarnih smjesa spojeva **8a** i **BBC_7-2**

Pripravljene su binarne smjese mezogenog domaćina **8a** i LC standarda **BBC_7-2** (Slika 33) prema općenitom postupku 3.10. U tablici 2 navedene su mase korištene u pripravi binarnih smjesa.

*LC standard **BBC_7-2** pripravljen je u Laboratoriju za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu, Zavoda za organsku kemiju i biokemiju, Instituta “Ruđer Bošković” u Zagrebu.



Cr•130•N_{TB}•134• N •174• I

Slika 33. Strukturna formula LC standarda **BBC_7-2**

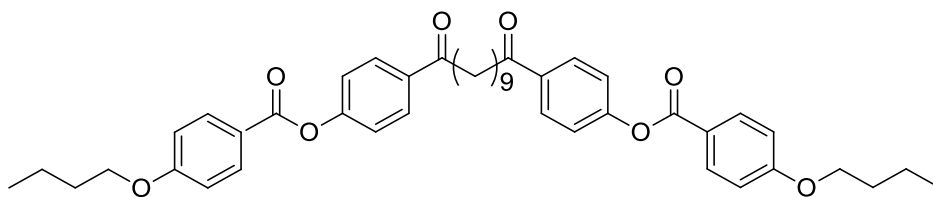
Tablica 2. Mase spojeva **8a** i **BBC_7-2** potrebne za pripravu pojedinih binarnih smjesa

Binarna smjesa	m (8a)/mg	m (BBC_7-2)/mg	W/%
1	1,7	5,4	24
2	3,3	4,8	41
3	5,0	3,0	63
4	8,0	2,5	76
5	9,5	1,8	84

3.8.2. Priprava binarnih smjesa spojeva **8f** i **BBC_9-4**

Pripravljene su binarne smjese mezogenog domaćina **8f** i LC standarda **BBC_9-4** (Slika 34) prema općenitom postupku 3.10. U tablici 3 navedene su mase korištene u pripravi binarnih smjesa.

*LC standard **BBC_9-4** pripravljen je u Laboratoriju za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu, Zavoda za organsku kemiju i biokemiju, Instituta “Ruđer Bošković” u Zagrebu.



Cr •104•SmC_A•136• N •154• I

Slika 34. Strukturna formula LC standarda **BBC_9-4**

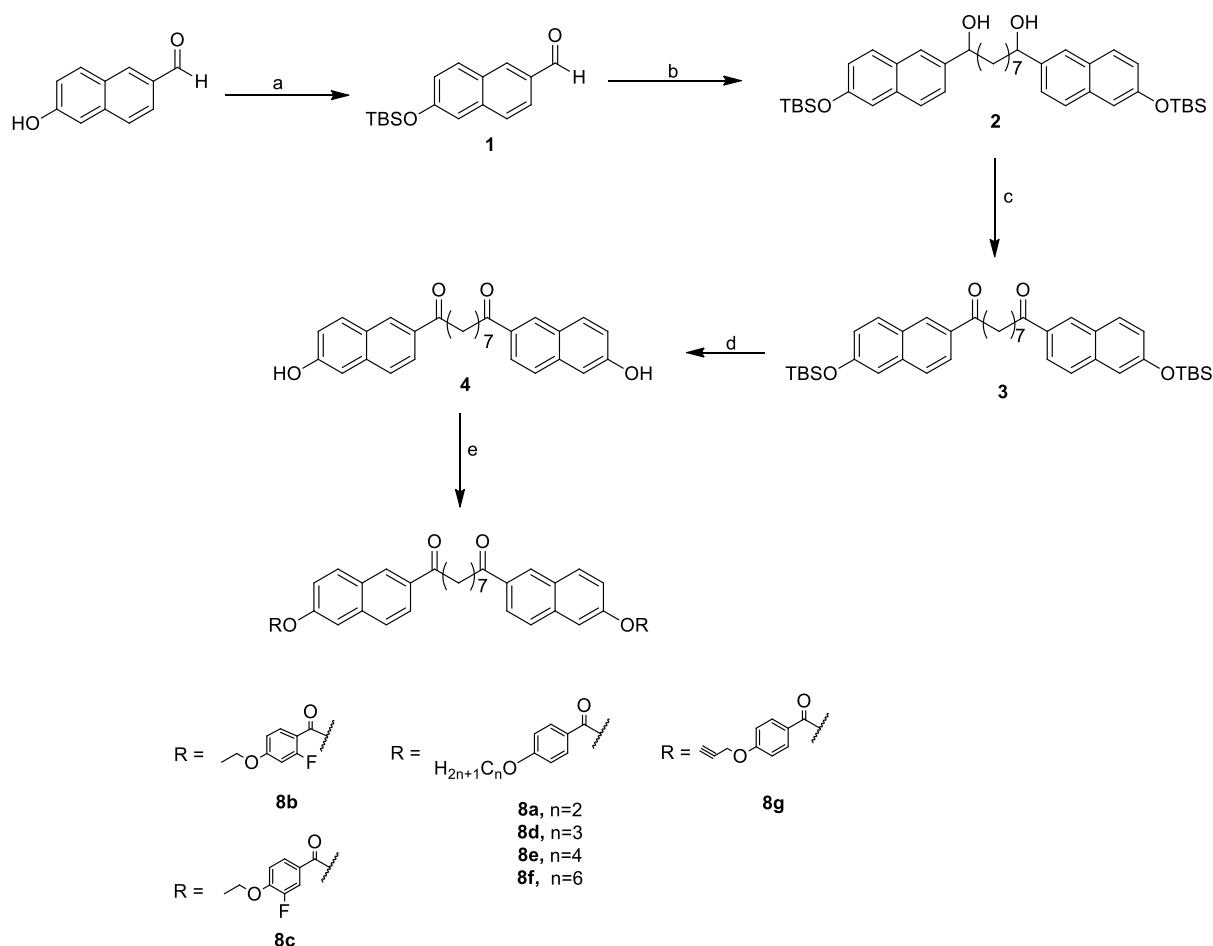
Tablica 3. Mase spojeva **8f** i **BBC_9-4** potrebne za pripremu pojedinih binarnih smjesa

Binarna smjesa	m (8f)/mg	m (BBC_9-4)/mg	W/%
1	2,2	9,6	19
2	4,5	9,0	33
3	10,3	7,4	58
4	8,5	4,2	67
5	10,5	2,0	84

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Priprava fleksibilnih naftilnih diketona

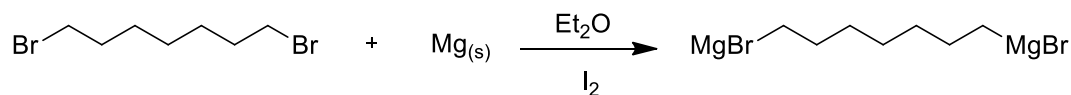
U okviru ovog istraživačkog rada pripravljena je serija spojeva **8a-g** općenite strukturne formule **BNC_7-n** s potencijalnim svojstvima tekućih kristala. Dizajn ciljnih molekula sastoji se iz dvije identične benzoiloksinaftalenske mezogene jedinice povezane s neparnom alkilnom razmaknicom preko keto-skupine te s terminalnim supstituentima u *para* položaju prema veznoj skupini. Priprava ciljnih molekula slijedi sintetski put prikazan shemom 1. Serija spojeva pripravljena je s ciljem ispitivanja odnosa strukture i mezogenih svojstava.



Shema 1. Sintetski put priprave fleksibilnih naftilnih diektona: (a) TBSCl, Et₃N, DMAP, DCM; (b) C₇H₁₄(MgBr)₂, Et₂O, 5 %-tna otopina NH₄Cl; (c) CrO₃, H₂SO₄, aceton; (d) 10 %-tna otopina TBAF, THF, H₂O; (e) RCl, Et₃N, DMAP, DCM

Polazni spoj u sintezi fleksibilnih naftilnih diketona je 6-hidroksi-2-naftaldehid. Kako bi se provela kemoselektivna transformacija aldehidne skupine, prvo je uvedena zaštita na slobodnu hidroksilnu skupinu. Razmatrajući uvjete sintetskog puta odabrana je *tert*-butildimetilsililna zaštitna skupina (TBS) budući da se vrlo selektivno uvodi i jednostavno uklanja pomoću tetra-*n*-butilamonijevog fluorida (TBAF) uz prisutnost vode i organskog otapala, pri čemu se ne narušava reaktivnost drugih reaktivnih skupina u molekuli. TBS zaštitna skupina uvedena je u molekulu nukleofilnom supstitucijskom reakcijom (S_N2) poznatom kao Williamsonova sinteza etera. U ovoj nukleofilnoj supstitucijskoj reakciji nukleofil, alkoksidni ion, napada supstrat-halogenalkan sa strane suprotne onoj na kojoj se nalazi izlazna skupina. Williamsonova sinteza etera provedena je reakcijom 6-hidroksi-2-naftaldehida i *tert*-butildimetilsilil-klorida (TBSCl) uz prisutnost trietilenamina (Et_3N) kao baze i 4-*N,N'*-dimetilaminopiridina (DMAP) kao katalitičke baze tj. nukleofilnog katalizatora. Reakcija se izvodi četiri i pol sata pri sobnoj temperaturi. U reakciji se koristi diklormetan kao aprotosko otapalo koje potpomaže stvaranje vrlo reaktivnih nukleofila, no i zbog dobre topljivosti polaznog reaktanta. Nakon pročišćavanja sirove reakcijske smjese kromatografijom na stupcu silikagela *flash*, izoliran je čisti spoj **1** uz prinos 90 %.

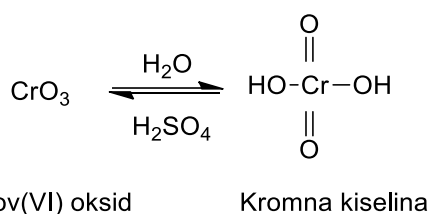
Dobiveni spoj **1** podvrgnut je sljedećem koraku sintetskog puta, Grignardovoj reakciji. Grignardova reakcija odvija se u tri sintetska koraka koja uključuju pripremu Grignardovog reagensa, reakciju Grignardovog reagensa i karbonilnog spoja te hidrolizu alkoksida. Priprava Grignardovog reagensa provedena je reakcijom 1,7-dibromheptana i magnezija u dietil-eteru prema shemi 2. Kao izvor magnezija u reakciji pripreme Grignardovog reagensa korištene su strugotine magnezija. Pošto se reakcija ne odvija u otopini već na površini magnezija, bilo je potrebno dodati određenu količinu joda kako bi se inicirao početak reakcije, pri čemu se metal dovodi u interakciju s 1,7-dibromheptanom. U ovom procesu korišteno je etersko otapalo koje je prikladno za ovu vrstu reakcije jer ne reagira s Grignardovim reagensom, no i zbog činjenice da su Grignardovi reagensi topljivi isključivo u eterima. Reakcija se odvija u inertnim suhim uvjetima budući da Grignardovi reagensi zbog bazičnog karaktera reagiraju s vodom, ugljikovim dioksidom i kisikom, pri čemu može nastati odgovarajući ugljikovodik.



Shema 2. Priprava Grignardovog reagensa

Nakon što reakcija završi, pripravljeni Grignardov reagens se ne izolira već se polagano dokapava u etersku otopinu karbonilnog spoja **1**. Proces se temelji na adiciji nukleofila (organskog dijela molekule organometalnog spoja) na karbonilni ugljikov atom, pri čemu nastaje alkoxid, međuprodukt Grignardove reakcije. U zadnjem sintetskom koraku provodi se hidroliza alkoksida dodatkom 5 %-tne otopine NH_4Cl , pri čemu nastaje alkoholni produkt **2** uz prinos 51 %.

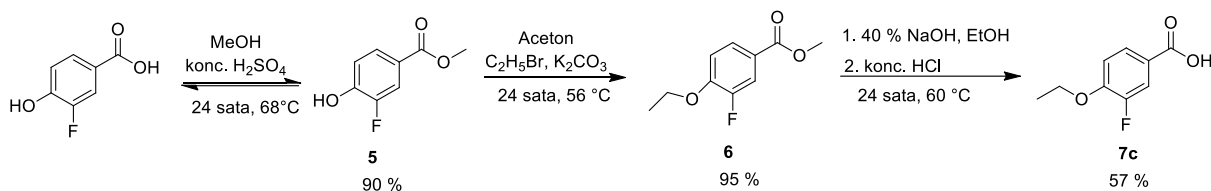
Spoj **3** priređen je oksidacijom spoja **2**. Reakcija je izvedena u acetonu uz hlađenje u trajanju od jedan sat. Kao reagens za oksidaciju spoja **2** korišten je Jonesov reagens koji se pripravlja iz kromovog (VI) oksida i razrijeđene sumporne kiseline (Shema 3). Reakcija je praćena promjenom boje reakcijske smjese iz narančaste u zelenu boju, tankoslojnom kromatografijom i HPLC metodom. Zelena boja signalizirala je nastanak Cr (III) spoja, pri čemu je ukazala na završetak oksidacije. Nakon obrađene reakcijske smjese, dobiven je spoj **3** uz prinos od 53 %.



Shema 3. Priprava Jonesovog reagensa

U sljedećem koraku sintetskog puta provedena je reakcija uklanjanja sililne zaštitne skupine. TBS zaštitna skupina uklonjena je reakcijom nukleofilne supstitucije. Proces se odvija u dva stupnja uz prisutnost specifičnog reagensa tetra-*n*-butilamonijevog fluorida (TBAF), vode i organskog otapala (THF). Fluoridni ioni imaju velik afinitet prema silicijevom atomu što čini ovaj postupak vrlo selektivnim načinom uklanjanja sililne zaštite. U prvom stupnju nastaje negativno nabijeni silikonatni međuprodukt koji se u drugom stupnju brzo raspada na SiR_3F i alkohol. Sukladno s retrosintetskom analizom, dobiveni spoj **4** (90 %) važan je međuprodukt za sinteze dimernih spojeva **8a-g** koje slijede u nastavku ove radnje.

Za pripravu konačnog produkta **8c** bilo je potrebno pripraviti spoj **7c** za završni korak pripreme fleksibilnih naftilnih diketona. Kiseline **7a**, **7b**, **7d**, **7e**, **7f**, **7g** pripravljene su u Laboratoriju za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu, Zavoda za organsku kemiju i biokemiju, Instituta “Ruđer Bošković” u Zagrebu.



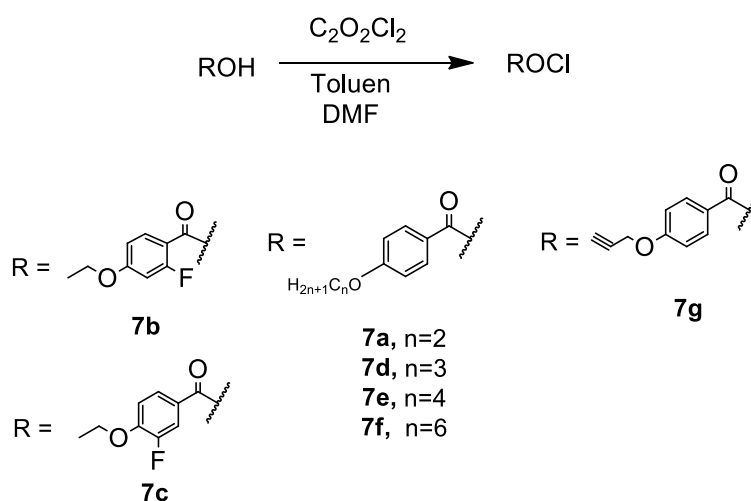
Shema 4. Sintetski put pripreve 4-etoksi-3-fluorbenzojeve kiseline

Spoj **7c** pripremljen je u tri sintetska koraka prema shemi 4. U prvom sintetskom koraku pripremljen je spoj **5** Fischerovom esterifikacijom iz 3-fluor-4-hidroksibenzojeve kiseline. Budući da je Fischerova esterifikacija ravnotežna reakcija (reverzibilna) s relativno niskom konstantom ravnoteže potrebno je uklanjati jedan od produkata, vodu ili ester, iz reakcijske smjese ili dodati reaktant u suvišku kako bi se ravnoteža pomaknula u desno ka nastanku produkta. U ovom slučaju korišten je prvi pristup koji se temelji na uklanjanju vode upotrebom molekularnih sita koja imaju ulogu apsorbirati oslobođenu vodu nastalu u reakciji. Kiselina služi kao katalizator te ima ulogu protonirati kisikov atom karboksilne skupine benzojeve kiseline, pri čemu se povećava elektrofilnost karbonilnog ugljikovog atoma i time ubrzava reakcija. Reakcija uvođenja zaštitne skupine prvo je provedena uz dodatak *para*-toluensulfonske kiseline kao katalizatora. Reakcija je praćena tankoslojnom kromatografijom i HPLC metodom. Spoj **5** izoliran je u niskom postotku (14 %). U nastavku analognim postupkom Fischerove esterifikacije iz polazne kiseline i metanola uz dodatak katalitičke količine sumporne kiseline pri 68 °C u trajanju od 24 sata pripremljen je spoj **5**. U ovom sintetskom procesu sumporna kiselina ima dvojaku ulogu da protonira kisikov atom karboksilne skupine i da veže oslobođenu vodu, pri čemu reakcija ide ka nastanku produkta. Zbog te činjenice nije potrebno koristiti molekularna sita. Nakon završetka reakcije, u reakcijsku smjesu dodana je zasićena otopina NaHCO₃ te se potom reakcijska smjesa ekstrahira dietil-eterom. Baznom ekstrakcijom neizreagirana kiselina se prevodi u vodu u obliku natrijeve soli s kojom se ujedno ukloni iz reakcijske smjese. Izoliran je čisti produkt **5** u iskorištenju od 90 %.

U drugom sintetskom koraku pripravljen je spoj **6** Williamsonovom sintezom etera. Reakcija je provedena u suhom acetonu uz dodatak K_2CO_3 kao baze pri $56\text{ }^\circ\text{C}$. Kao primarni supstrat korišten je 1-brometan. U ovom ireverzibilnom sintetskom procesu aceton kao polarno aprotionsko otapalo ne stvara vodikove veze s nukleofilom, pri čemu povećava reaktivnost nukleofila. No, aceton ima i nisku temperaturu vrelišta ($56\text{ }^\circ\text{C}$) pa je prikladan za ovu vrstu reakcije koja se provodi pri niskoj temperaturi kako ne bi došlo do konkurentne E2 reakcije koja ima prednost nad supstitucijom pri višim temperaturama. Nakon što je HPLC metodom potvrđen nastanak produkta, reakcijska smjesa je obrađena, a spoj **6** dobiven je uz visok prinos (95 %).

Zadnja faza sintetskog postupka pripreme spoja **7c** je uklanjanje zaštitne skupine. Metilna zaštita karboksilne skupine uklonjena je reakcijom bazne hidrolize. Bazna hidroliza sastoji se iz dva koraka. U prvom koraku procesa nastaje karboksilatni anion koji se u drugom koraku prevodi u kiselinu zakiseljavanjem reakcijske smjese. Dobiven je produkt **7c** prekriztalizacijom iz sustava otapala etanola i vode uz prinos od 57 %.

Na nastali međuprodukt **4** se adiraju strukturno modificirane benzojeve kiseline (**7a-g**). Proces se sastoji iz dva dijela koja uključuju pripravu odgovarajućih kiselinskih halogenida i reakciju nukleofilne supstitucije na karbonilnom ugljikovom atomu.



Shema 5. Priprava odgovarajućih kiselinskih halogenida

U prvom dijelu sinteze odgovarajuće benzojeve kiseline prevode se u reaktivnije derivate, odgovarajuće kiselinske halogenide. Reakcija je provedena u toluenu uz oksalil-klorid i

dodatak katalitičke količine baze DMF-a (Shema 5). Dodatak katalitičke baze nužan je za aktivaciju karboksilne kiseline, no i za neutralizaciju nastale klorovodične kiseline. Dobiveni sirovi kiselinski halogenidi se ne izoliraju već se polako dokapavaju u ohlađenu otopinu spoja **4**, DMAP-a i Et₃N u DCM-u. Konačni produkti **8a-g** dobiveni su uz prinos 70-82 %. Budući da i male količine nečistoća mogu utjecati na temperature faznih prijelaza, pripremljeni spojevi pročišćeni su prekrizacijom iz sustava otapala aceton : diklormetan = 5:1. Strukture konačnih produkata potvrđene su spektroskopskim tehnikama (NMR, IR), a čistoća dobivenih produkata provjerena je elementnom analizom. U nastavku radnje, dobiveni produkti su podvrgnuti ispitivanju mezogenih svojstava pomoću tehnika polarizacijske optičke mikroskopije (POM) i diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), no i eksperimentima mješljivosti.

4.2. Karakterizacija mezogenih svojstava

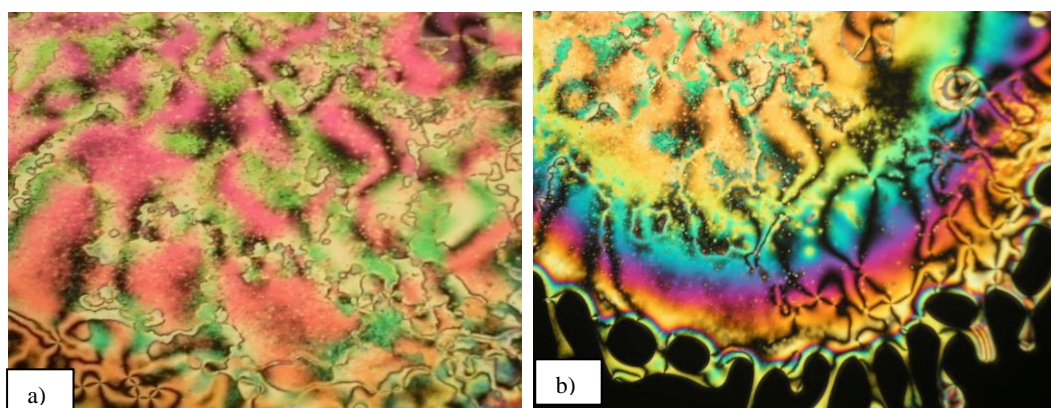
Mezogena svojstva pripravljene serije spojeva fleksibilnih naftilnih diketona **8a-g** proučavana su tehnikom polarizacijske optičke mikroskopije, a temperature i entalpije faznih prijelaza izmjerene su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Izmjerene vrijednosti temperatura faznih prijelaza, kao i odgovarajućih entalpija serije spojeva navedene su u tablici 4. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da svi pripremljeni spojevi posjeduju svojstva tekućih kristala.

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 **8a-g**

	Cr	SmC _A	N _{TB}	N	I
8a	• 160,2 61,60[17,09]		(• 153,2) -0,53 ^[a] [0,15]	• 242,7 2,51[0,58]	•
8b ^[b]	• 155,2 50,94[14,30]			• 227,5 2,42[0,58]	•
8c	• 170,3 62,10[16,84]			• 220,2 1,49[0,36]	•
8d	• 164,9 65,25[17,91]			• 221,79 1,82[0,44]	•
8e	• 160,8 31,71[8,79]		(• 138,3) -0,11 ^[a] [0,03]	• 217,2 2,02[0,50]	•
8f	• 155,1 5,25[1,47]	• (156,0) ^[c]		• 200,0 2,01[0,51]	•
8g	• 145,1 67,05[19,2]			• 205,0 1,91[0,48]	•

[a] entalpije faznih prijelaza dobivene hlađenjem; [b], Cr-Cr prijelaz pri 137,1 °C, $\Delta H = 10,28 \text{ kJ mol}^{-1}$; [c] temperatura faznog prijelaza određena polarizacijskim mikroskopom; Cr, kristalna faza; SmC_A, interkalacijska smektička faza; N_{TB}, „twist-bend” nematička faza; N, nematička faza; I, izotropna tekućina; (•), monotropna faza.

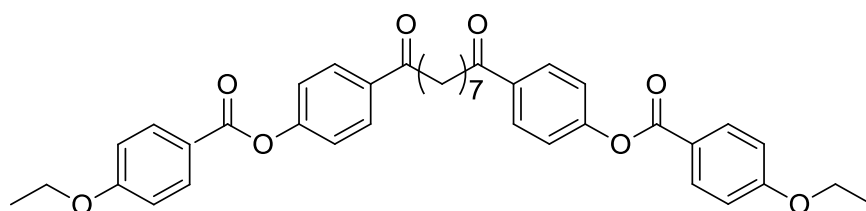
Proučavanjem mezogenih svojstava pripravljene serije spojeva, uočeno je da efekt pariteta i duljine terminalnih lanaca određuje temperature faznih prijelaza i način slaganja molekula u mezofaze. Neovisno o paritetu i duljini terminalnih lanaca, svi spojevi iz homologne serije posjeduju isključivo najmanje uređenu visoko-temperaturnu nematičku fazu koja je identificirana na temelju mramorne i *schlieren* teksture s dvije ili četiri pruge (Slika 35). Dimeri s parnim terminalnim lancima pokazuju dimorfizam, pri čemu niži homolozi posjeduju nematičku i N_{TB} fazu, a viši homolozi posjeduju nematičku i smektičku fazu. Dimeri s neparnim terminalnim lancima pokazuju isključivo nematičku fazu. Povećanje broja metilenskih skupina u alkoksilnim terminalnim lancima dovodi do pada vrijednosti temperature i $\Delta S/R$ faznog prijelaza nematik–izotropna tekućina kao posljedica dinamike terminalnih lanaca koja dovodi do dodatnog odstupanja od linearnosti, a time i nižih termodinamičkih vrijednosti faznih prijelaza.



Slika 35. Fotografije spoja **8a**: a) mramorne i *schlieren* teksture slikane u hlađenju pri 243 °C; b) karakteristična tekstura uslijed prijelaza nematik-izotropna tekućina slikana u grijanju pri 246 °C (povećanje 500 ×)

„Twist-bend” nematička (N_{TB}) faza opažena je kod spoja **8a** i **8e**. N_{TB} faza nastala je sporim hlađenjem iz prethodno formirane visoko-temperaturne nematičke faze karakterizirane mramornom teksturom. Monotropna N_{TB} faza spoja **8a** ustanovljena je na temelju karakteristične *blocky* teksture koja je karakteristična za N - N_{TB} prijelaz. Zbog vrlo kratkog temperaturnog intervala od oko 1 °C, prisutnost N_{TB} faze je dodatno potvrđena eksperimentom mješljivosti. Procedura se temelji na pripravi binarnih smjesa između mezogenog spoja poznatog tipa faze i mezogenog spoja nepoznate faze u širokom rasponu masenih udjela. Iz rezultata dobivenih DSC ili POM mjerenjem potrebno je izraditi binarni

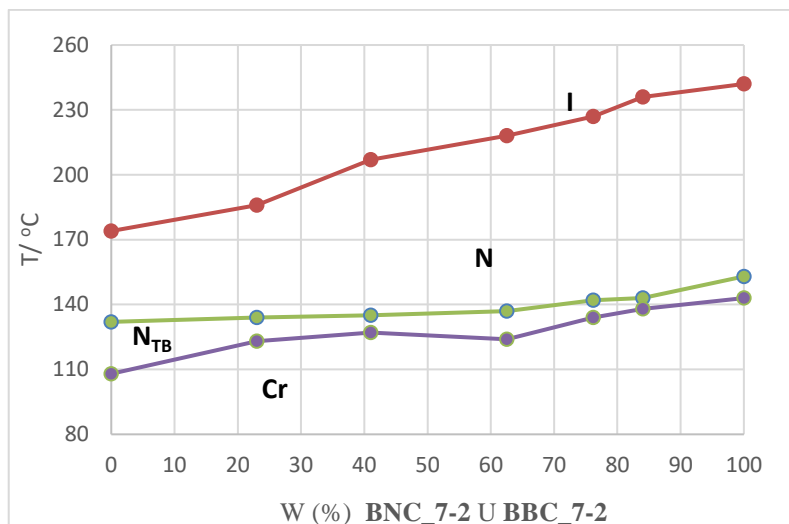
fazni dijagram iz kojeg se dobiva kvalitativna informacija koja može potvrditi nepoznatu fazu ako postoji kontinuirana mješljivost u binarnom faznom dijagramu duž cijelog raspona sastava binarne smjese. Kako bi se potvrdila nepoznata faza spoja **8a**, korišten je kao standard **BBC_7-2** (Slika 36). Dimer **BBC_7-2** pripravljen je u Laboratoriju za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu, Zavoda za organsku kemiju i biokemiju, Instituta “Ruđer Bošković”, a mezogena svojstva su dodatno potvrđena difrakcijom rendgenskog zračenja.



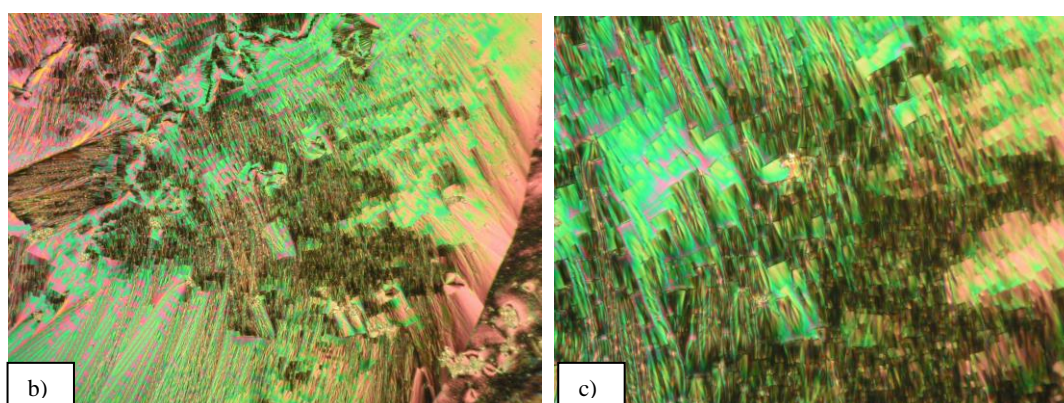
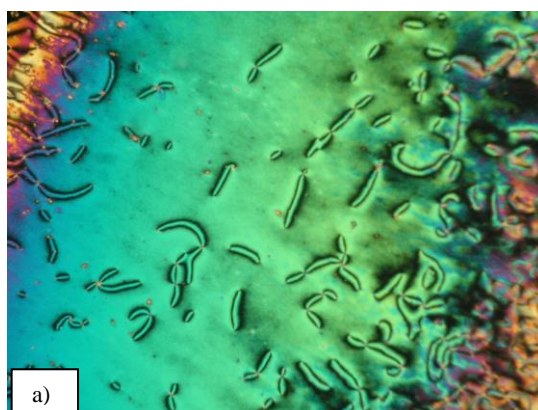
Cr•130•N_{TB}•134• N •174• I

Slika 36. Prikaz strukturne formule LC standard **BBC_7-2**

Na slici 37 prikazan je fazni dijagram binarnih smjesa, pri čemu su za izradu istog uzete vrijednosti temperatura dobivenih pomoću polarizacijske optičke mikroskopije. Budući da pripravljene binarne smjese spoja **8a** i standard **BBC_7-2** pokazuju kontinuiranu mješljivost u širokom rasponu masenih udjela može se zaključiti da spoj **8a** posjeduje N_{TB} fazu. Dobiveni rezultati DSC mjerenjem ukazuju da je pojava monotropne mezofaze praćena malom promjenom entalpije ($\Delta H = -0,53 \text{ kJ mol}^{-1}$). Relativno mala promjena entalpije uslijed prijelaza iz visoko-temperатурne nematičke faze u nisko-temperатурnu nematičku fazu može ukazivati na sličnost dviju faza. Povećanje duljine terminalnog lanca dovelo je do destabilizacije N_{TB} faze homologa **8e** pri čemu se mezofaza pojavljuje pri nižoj temperaturi, a prijelaz N-N_{TB} praćen je malom promjenom entalpije ($\Delta H = -0,11 \text{ kJ mol}^{-1}$).

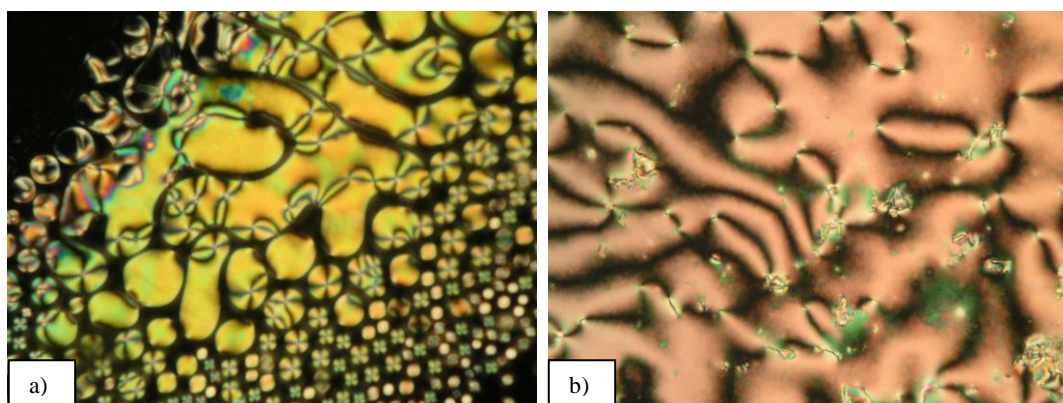


Slika 37. Fazni dijagram miješanja između mezogenog dimera **8a** i standarda **BBC_7-2**. Na apcisi su prikazani maseni udjeli mezogenog dimera **8a** u binarnoj smjesi, na ordinati su dane temperature faznih prijelaza ($T/^\circ\text{C}$), Cr je oznaka za kristal, N je oznaka za nematičku fazu, N_{TB} je oznaka za „twist – bend” nematičku fazu, a I je oznaka za izotropnu tekućinu



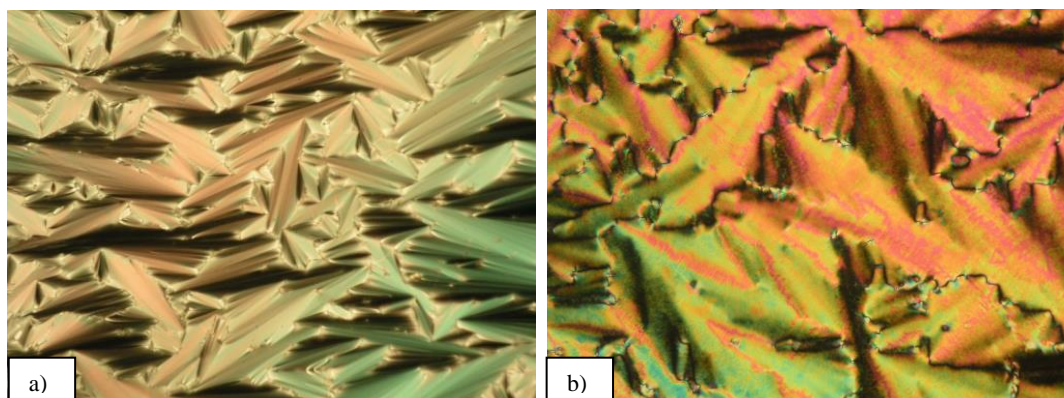
Slika 38. Fotografija tekstura spoja **8a** slikane u hlađenju: a) nematička tekstura pri 210 °C, b) *blocky* tekstura pri 153 °C, c) *blocky* tekstura pri 152,5 °C (povećanje 500 ×)

Usporedbom mezogenih svojstava spoja **8a**, **8d** i **8g**, može se uvidjeti da uslijed povećanja duljine terminalnih lanaca dolazi do značajnog pada temperature i $\Delta S/R$ uslijed prijelaza nematik–izotropna tekućina. Mezogeni dimer **8g** u terminalnom položaju ima propinilni lanac čija je duljina veća od duljine terminalnog etoksi lanca, a manja od terminalnog propoksi lanca. Podešavanje duljine terminalnog lanca nije dovelo do pojave N_{TB} faze, no uočava se značajan pad vrijednosti temperature izotropizacije i $\Delta S/R$. Iz tog proizlazi da pojava, odnosno stabilizacija N_{TB} faze ovisi isključivo o paritetu terminalnih lanaca. Mezogeni dimeri s neparnim terminalnim lancima pokazuju najniže vrijednosti $\Delta S/R$ unutar proučavane homologne serije.



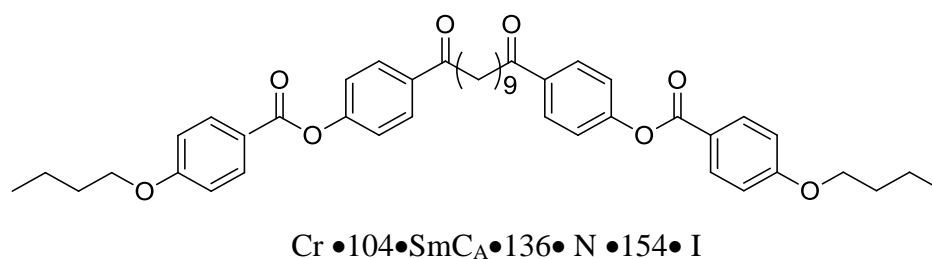
Slika 39. Fotografije tekstura spoja **8d** slikanih prilikom hlađenja: a) izotropna tekućina pri 226 °C, b) nematička faza pri 220 °C (povećanje 500 ×)

Proučavanjem homologa **8f** pomoću polarizacijske optičke mikroskopije, opaženo je da hlađenjem iz izotropne tekućine prvo nastaje nematička faza karakterizirana *schlieren* teksturom. Daljnjim hlađenjem LC materijala dolazi do promjene *schlieren* teksture u lepezastu (Slika 40a) što ukazuje na fazni prijelaz iz nematičke u smektičku fazu. Pritiskom na pokrovno stakalce lepezasta tekstura prelazi u *schlieren* teksturu sa dvije ili četiri pruge (Slika 40b). Opaženo optičko ponašanje ukazuje na prisutnost interkalacijske smektičke antiklinalne (SmC_A) faze čija je pojava karakteristična za mezogene dimere svijene geometrije.¹²



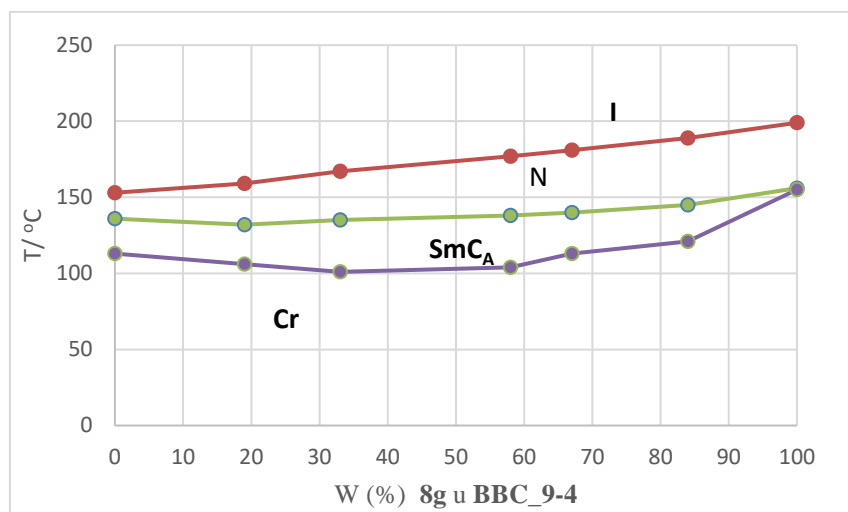
Slika 40. Fotografije smektičke faze spoja **8f** dobivena u hlađenju: a) lepezasta tekstura dobivena pri 156 °C, b) *schlieren* tekstura dobivena pri 154 °C (povećanje 500 ×)

Budući da se javlja u vrlo kratkom temperaturnom intervalu, smektička C faza dodatno je potvrđena eksperimentom mješljivosti sa standardom **BBC_9-4** (Slika 41). Dimer **BBC_9-4** pripravljen je u Laboratoriju za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu, Zavoda za organsku kemiju i biokemiju Instituta, “Ruđer Bošković”, a mezogena svojstva su dodatno potvrđena difrakcijom rendgenskog zračenja.



Slika 41. Prikaz strukturne formule standarda **BBC_9-4**

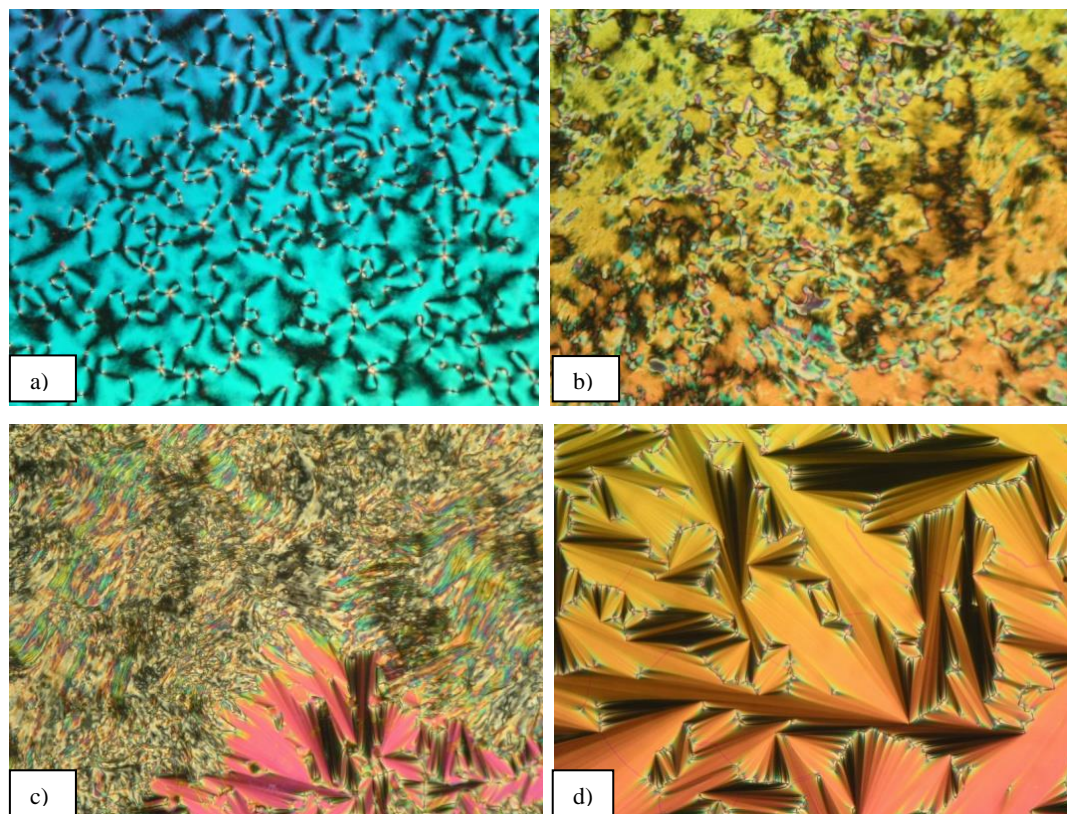
Fazni dijagram (Slika 42) pokazuje kontinuirano miješanje duž cijelog raspona sastava binarne smjese, pri čemu se može donijeti konkretan zaključak da se molekule neparnog dimera **8f** slažu u strukturu SmC_A faze.



Slika 42. Fazni dijagram miješanja između dimera **8f** i standarda **BBC-9-4**. Na apcisi su prikazani maseni udjeli dimera **8f** u binarnoj smjesi, na ordinati su dane temperature faznih prijelaza ($T/^{\circ}\text{C}$), Cr je oznaka za kristal, N je oznaka za nematičku fazu, SmC_A je oznaka za interkalacijsku smektičku fazu, a I za izotropnu tekućinu

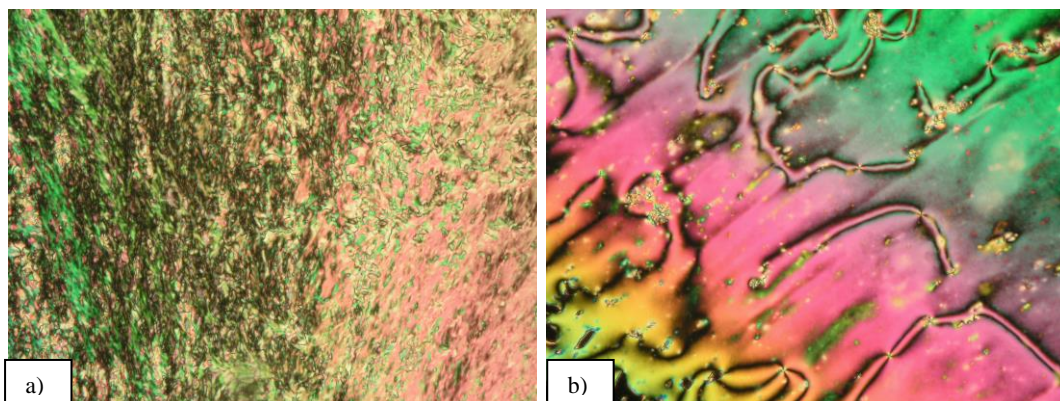
Na slici 43 prikazane su karakteristične teksture binarnih smjesa dobivene pod polarizacijskim mikroskopom, pri čemu se može uvidjeti da prijelaz iz nematičke faze u monotropnu SmC_A fazu popraćen je promjenom *schlieren* teksture (Slika 43a) u mramornu teksturu (Slika 43b) te potom u teksturu nalik lepezi (Slika 43d).

Iz literature je poznato da ukoliko je duljina terminalnih lanaca manja, odnosno usporediva s veličinom razmaknice, utoliko dolazi do formiranja interkalacijske jednoslojne smektičke strukture kao posljedica miješanja alkilne razmaknice i terminalnih lanaca. Navedeni način organizacije molekula posljedica je entropijske pokretačke sile budući da interakcije između jezgre i lanaca doprinose povećanju uređenosti lanaca, što je nepovoljno.¹⁷ Interkalacijske smektičke C faze su karakteristične faze proučavane klase spojeva te je njena pojava sukladna s očekivanjem budući je duljina terminalnog lanca ($n = 6$) usporediva s duljinom razmaknice ($m = 7$) spoja kod kojeg je opažena.¹²



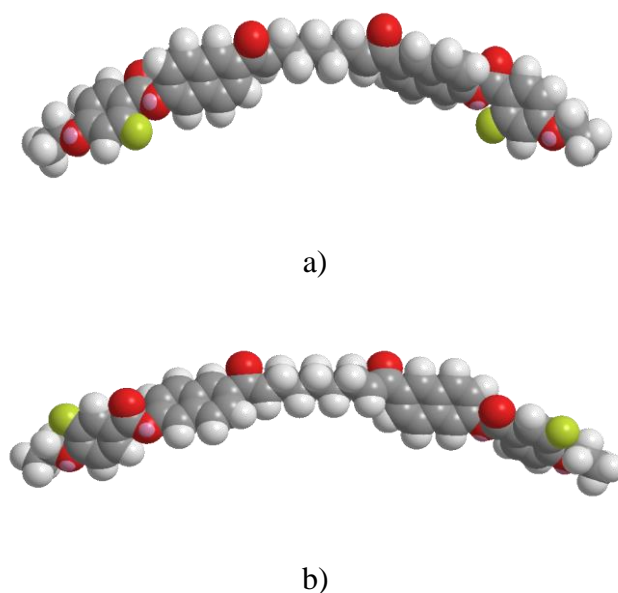
Slika 43. Fotografije tekstura binarne smjese **8f** ($W = 67\%$) i **BBC_9-4** slikane prilikom hlađenja: a) *schlieren* tekstura nematičke faze pri 178 °C b) tekstura u kojoj koegzistiraju mramorna i *schlieren* tekstura pri 157 °C , c) prijelaz u lepezastu teksturu smektičke faze karakterističnu za interkalacijsku SmC_A fazu pri 143 °C , d) daljnjim hlađenjem teksture pod c) pri temperaturi 142 °C razvija se lepezasta tekstura SmC_A faze (povećanje $500\times$)

U nastavku istraživanja, pripremljeni su fluorirani derivati koji se razlikuju po mjestu vezanja atoma fluora na benzenskoj jezgri kako bi se ispitalo utjecaj lateralnih interakcija na mezogena svojstva. Usporedbom mezogenih svojstava spoja **8a** i fluoriranih derivata (**8b**, **8c**), uočen je utjecaj fluora na promjene temperatura faznih prijelaza, naročito na vrijednosti temperatura povezanih s prijelazom iz nematika u izotropnu tekućinu. Utjecaj fluora kao supstituenata uzrokovao je pad vrijednosti temperatura faznih prijelaza i destabilizaciju N_{TB} faze kao rezultat steričkog efekta. Iz dobivenih rezultata uvidjelo se da vezanje atoma fluora u *meta*-položaj dovodi do niže vrijednosti temperature faznog prijelaza nematik-izotropna tekućina kao rezultat većeg steričkog efekta, nego li u slučaju vezanja u *ortho*-položaj.



Slika 44. Fotografije nematičke faze spoja **8b** dobivene prilikom grijanja: a) mramorna tekstura pri 157 °C, b) *schlieren* tekstura pri 230 °C (povećanje 500 ×)

Na slici 45 prikazane su 3D strukture fluoriranih mezogenih dimera. Iz prikaza se može uočiti da je atom fluora vezan u *ortho*-položaju (Slika 45a) skriven u esterskoj vezi, pri čemu njegov sterički efekt manje dolazi do izražaja u odnosu na sterički efekt fluora vezanog u *meta*-položaj (Slika 45b). Navedena opažanja dovode se u vezu s razlikama u termodinamičkim vrijednostima dvaju izomera.



Slika 45. Prikaz 3D struktura fluoriranih derivata: a) mezogeni dimer **8b**, b) mezogeni dimer **8c**

§ 5. ZAKLJUČAK

U svrhu proučavanja odnosa strukture i mezogenih svojstava fleksibilnih naftilnih diketona pripravljeno je sedam spojeva homologne serije u kojima su dvije identične benzoiloksinaftilne mezogene jedinice povezane alkilnom razmaknicom preko keto-skupine. Pripravljene spojevi razlikuju se po duljini i paritetu terminalnih lanaca. U svrhu podešavanja svojstava koja ovise o duljini terminalnih lanaca pripremljen je propinilni derivat. Također se proučavao utjecaj fluora kao supstituenta na mezogena svojstva, pri čemu su pripravljene derivati koji se razlikuju po mjestu vezanja atoma fluora na benzenskoj jezgri. Karakterizacija mezogenih svojstava provedena je upotrebom tehnika polarizacijske optičke mikroskopije, diferencijalne pretražne kalorimetrije i eksperimenta mješljivosti.

Proučavanjem mezogenih svojstava utvrđeno je da svi pripravljene spojevi pokazuju svojstva tekućih kristala. Njihova mezogena svojstva isključivo ovise o paritetu i duljini terminalnih lanaca. Neovisno o paritetu i duljini terminalnih lanaca svi spojevi pokazuju nematičku fazu. Dimeri s parnim terminalnim lancima pokazuju dimorfizam, pri čemu niži homolozi posjeduju nematičku i N_{TB} fazu, a viši homolozi posjeduju nematičku i interkalacijsku smektičku fazu. N_{TB} faza i SmC_A faza dodatno je potvrđena eksperimentom mješljivosti. Dimeri s neparnim terminalnim lancima pokazuju isključivo nematičku fazu. Uočeno je da porast duljine terminalnog lanca dovodi do sniženja temperature i $\Delta S/R$ faznog prijelaza nematik-izotropna tekućina, no i do destabilizacije mezofaza kao posljedica dinamike terminalnog lanca koja vodi ka dodatnom odstupanju od linearnosti. Mezogeni dimer koji u terminalnom položaju ima propinilni lanac ne slaže se u N_{TB} fazu. Modifikacija njegove strukture dovela je do pada temperature izotropizacije i $\Delta S/R$.

Proučavanjem utjecaja fluora utvrđeno je da mezogena svojstva prvenstveno ovise o mjestu vezanja fluora na benzenskoj jezgri. Iz dobivenih rezultata uvidjelo se da vezanje atoma fluora u *meta*-položaj dovodi do niže vrijednosti temperature faznog prijelaza nematik-izotropna tekućina kao rezultat većeg steričkog efekta, nego li u slučaju vezanja u *ortho*-položaj. Atom fluora u *ortho*-položaju skriven je u esterskoj vezi, pri čemu njegov sterički efekt manje dolazi do izražaja u odnosu na sterički efekt kada je vezan u *meta*-položaj.

Neparni mezogeni dimeri pokazuju mezogena svojstva koja su sukladna s njihovom svinutom geometrijom te se slažu u interkalacijske smektičke (SmC_A) faze, „twist-bend“ nematičke (N_{TB}) faze i nematičke (N) faze.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Cr – kristalno stanje

DCM – diklormetan

DMAP – 4-*N,N'*-dimetilaminopiridin

DMF – dimetilformamid

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

Et₃N – trietilenamin

Et₂O – dietil-eter

EtOAc – etil-acetat

EtOH – etanol

I – izotropna tekućina

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

LCD – ravni zaslon od tekućih kristala (engl. *liquid crystal display*)

MeOH – metanol

N – nematička faza

\bar{n} – direktor, duga os molekule, kao i os uzduž koje su molekule orijentirane

NaHCO₃ – natrijev hidrogenkarbonat

NaOH – natrijev hidroksid

Na₂SO₄ – natrijev sulfat

NH₄Cl – amonijev klorid

NMR – nuklearna magnetska rezonancija

N_{TB} – nisko-temperaturna nematička faza (engl. „*twist-bend*“ *nematic*)

POM – polarizacijska optička mikroskopija (engl. *polarising optical microscopy*)

q – kvartet

R_f – faktor zaostajanja

s – singlet

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

SmA – smektička A faza

SmC – smektička C faza

SmC_A – interkalacijska smektička faza

t – triplet

T_c – točka bistrenja (engl. *clearing point*)

TBAF – tetra-*n*-butilamonijev fluorid

TBS – *tert*-butildimetilsililna zaštita

THF – tetrahidrofuran

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

T_m – točka taljenja (engl. *melting point*)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. B. Kosata, G. M. Tamba, U. Baumeister, K. Pelz, S. Diele, G. Pelzl, G. Gall, S. Samaritani, E. V. Agina, N.I. Boiko, V. P. Shibaev, W. Weissflog, *Chem. Mater***18** (2006) 691-701.
2. R. J. Mandle, *Soft. Matter***12** (2016) 7883-7901.
3. R. J. Mandle and J. W. Goodby, *Chem. – Eur. J.***22** (2016) 9266-9374.
4. M. Cestari, E. Frezza, A. Ferrarini and G.R. Luckhurst, *J. Mater. Chem.***21** (2011) 12303-12308.
5. M. Šepelj, A. Lesac, U. Baumeister, S. Diele, H. L. Nguyen and D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.***17** (2007) 1154-1165.
6. I. Dozov, *Europhys. Lett.***56** (2001) 247-253.
7. P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor & Francais, London, 1997, str. 1-100.
8. M. Barón, *Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals*, *Pure Appl. Chem.***73** (2001) 845–895.
9. H. Takezoe, Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.***45** (2006) 597-625.
10. G. Vertogen, W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1988) 3-321.
11. M. Šepelj, *Mezogene dimerne Schiffove baze*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
12. C. T. Imrie, *Liquid Crystal Dimers: Structure and Bonding Vol.95*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999, 150-192.
13. J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, G. N. Shilstone, I. Stage, *Mol. Cryst. Lett.***102** (1984) 223-233.
14. R. W. Date, C. T. Imrie, G. R. Luckhurst, J. M. Seddon, *Liq. Cryst.***12** (1992) 203-238.
15. D. Ionescu, G. R. Luckhurst, D. S. de Silva, *Liq. Cryst.***23** (1997) 833-843.
16. T. Niori, S. Adachi, J. Watanabe, *Liq. Cryst.***19** (1995) 139-148.

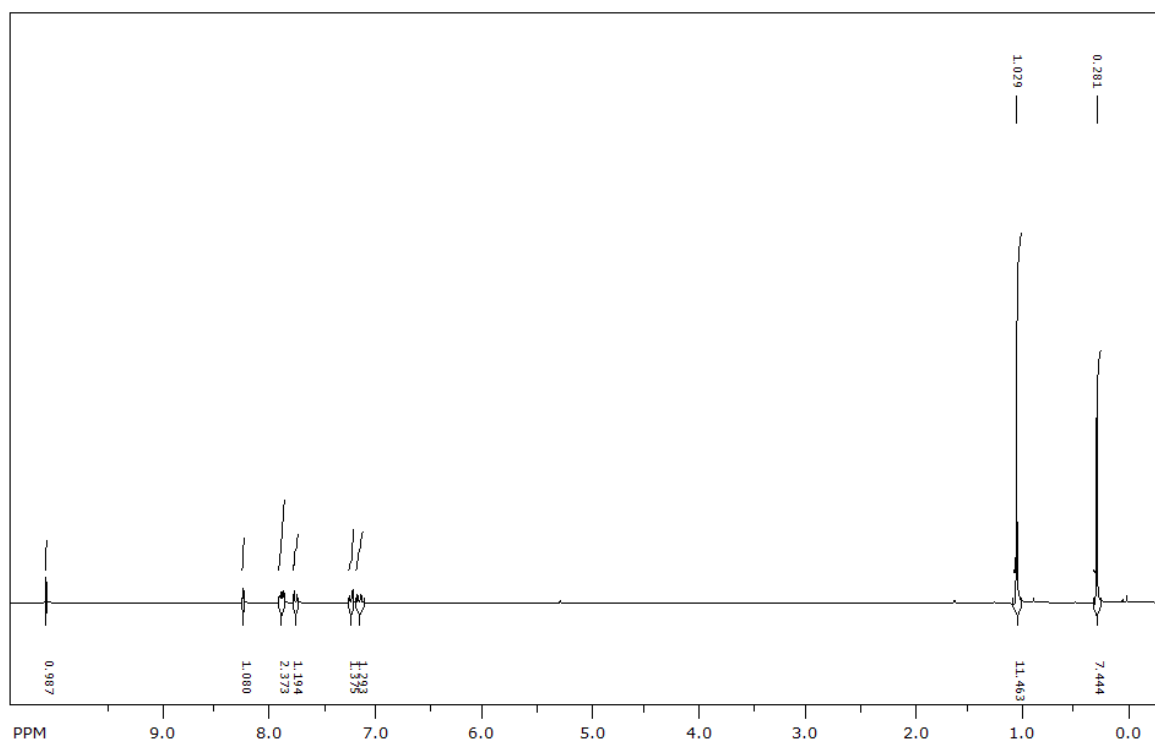
17. J. Watanabe, T. Niori, S.-W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.***37** (1988) L401-L403.
18. M. Šepelj, A. Lesac, U. Baumeister, S. Diele, D. W. Bruce, Z. Hameršak, *Chem. Mater.***18** (2006) 2050-2058.
19. A. P. J. Emerson, G.R. Luckhurst, *Liq. Cryst.***10** (1991) 861-868.
20. A. Ferrarini, G. R. Luckhurst, P. L. Nordio, S. J. Roskilly, *J. Chem. Phys.***100** (1994) 1460-1469.
21. Z. Lu, P. A. Henderson, B. J. A. Paterson, C.T. Imrie, *Liq. Cryst.***41** (2014) 471-483.
22. R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. de Phys.***36** (1975) L-69-L-71.
23. H. Takezoe, A. Eremin, *Bent – shaped Liquid Crystals; Structures and physical properties*, Taylor & Francais, 2017.
24. I. Dozov, *Europhys. Lett.***56** (2001) 247-253.
25. M. Šepelj, A. Lesac, U. Baumeister, S. Diele, H. L. Nguyen, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.***17** (2007) 1154-1165.
26. T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.***6** (1996) 1231-1233.
27. D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. Maclennan, N. A. Clark, E. Korblova, D. M. Walba, *Science* **278** (1997) 1924-1927.
28. V. Borshch, Y-K Kim, J. Xiang et al., Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation, *Nat. Commun.* (2013) 4:2635.
29. D. Chen, J. H. Porada, J. B. Hooper et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.***110** (2013) 15931-15936.
30. E. Gorecka, M. Salamonczyk, A. Zep et al., *Liq. Cryst.***42** (2014) 1-7.
31. R. J. Mandle, C. T. Archbold, J. P. Sarju, J. L. Andrews & J. W. Goodby, *Sci. Rep.***6** (2016) 36682-36688.
32. D. A. Peterson, J. P. Abberley, W. T. Harrison, J. Storey & C. T. Imrie, *Liq. Cryst.***44** (2017) 127-146.
33. N. Sebastian et al., *Liq. Cryst.***44** (2017) 177-190.
34. A. Ferrarini, *Liq. Cryst.***44** (2017) 45-57.
35. J. W. Goodby, R. J. Mandle, E. J. Davis, T. Zhong & S. J. Cowling, *Liq. Cryst.***42** (2015) 593-622.
36. J. P. Abberley et al., *Liq. Cryst.***44** (2017) 68-83.

37. T. Ivšić, M. Vinković, U. Baumeister, A. Mikleušević & A. Lesac, *RSC Adv.***6** (2016) 5000-5007.
38. J. Watanabe, T. Izumi, T. Niori, M. Zennoyi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Mol. Liq. Cryst.***346** (2000) 77-86.
39. U. Beginn, *Prog. Polym. Sci.***28** (2003) 1049-110.
40. H. Sackmann, D. Demus, *Z. Phys. Chem.***222** (1963) 127-142.
41. G. Heppke, D. Moro, *Science***279** (1998) 1872-1873.
42. M. Cestari et al., *Phys. Rev. E***84** (2011) 031704-19.
43. M. Šepelj, U. Baumeister, T. Ivšić, A. Lesac, *J. Phys. Chem.***117** (2013) 8918-8929.
44. T. Ivšić, U. Baumeister, I. Dokli, A. Mikleušević, A. Lesac, *Liq. Cryst.***44** (2017) 93-105.
45. P. G. de Gennes, J. Prost, *The physics of Liquid Crystals*, Second edition, Oxford, England (1993) 1-73.
46. K. D. M. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, *Angew. Chem.***113** (2001) 1674-1700.
47. L. Beguin, J. W. Emsley, M. Lelli, A. Lesage, G. R. Luckhurst, *J. Phys. Chem. B***116** (2012) 7940-7951.
48. C. T. Imrie, *Liq. Cryst.***33** (2006) 1449-1454.
49. Tschierske C., *J. Mater. Chem.***8** (1998) 1485-1508.
50. R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.* **27** (2000) 1613-1623.
51. M. Kuboshita, Y. Matsunaga and H. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.***199** (1991) 319-326.
52. J. Thisayukta, H. Takezoe, J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.***40** (2001) 3277-3287.
53. G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.***11** (1999) 707-724.
54. G. Pelzl, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.***28** (2001) 969-972.
55. K. Pelz, W. Weissflog, U. Baumeister, S. Diele, *Liq. Cryst.***30** (2003) 1151-1158.
56. T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S. W. Choi, Y. Takanishi and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.***36** (1997) 6455-6463.
57. T. Niori, S. Adachi, J. Watanabe, *Liq. Cryst.***19** (1995) 139-148.
58. Z. Lu, P. A. Henderson, B. J. A. Paterson, C.T. Imrie, *Liq. Cryst.***41** (2014) 471-483.
59. S.-W. Choi, M. Zennoyi, Y. Takanishi, H. Takezoe, T. Niori, J. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.***328** (1999) 185-192.

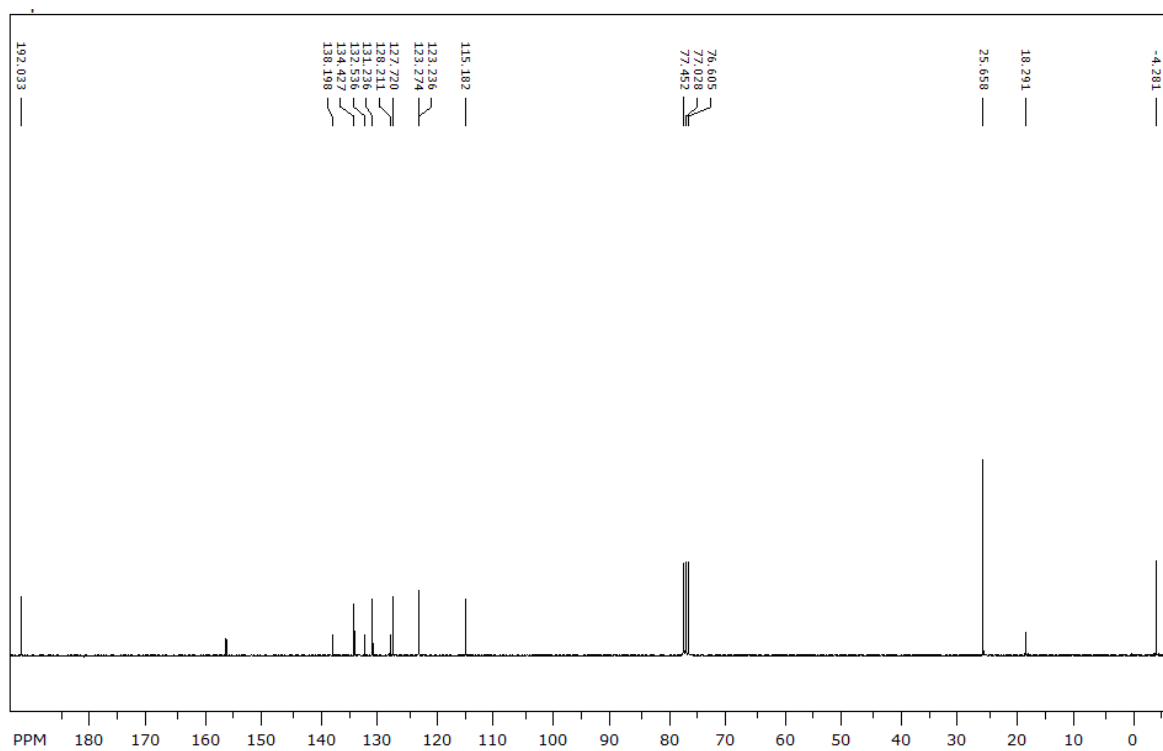
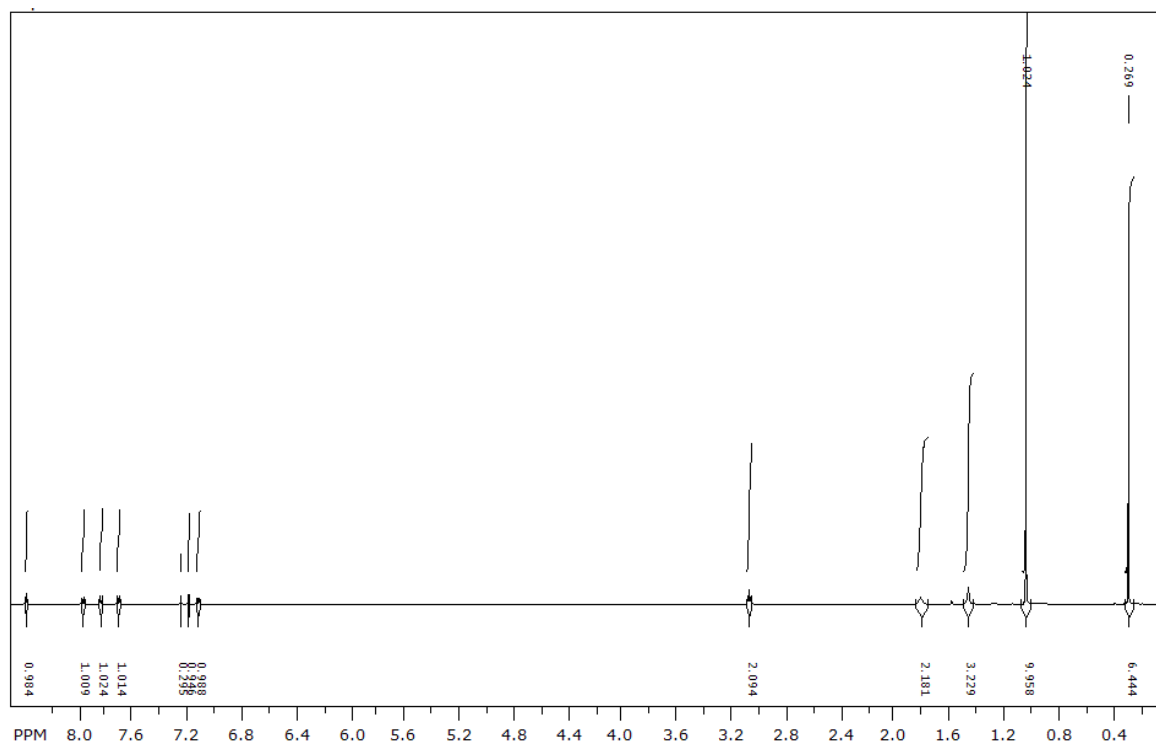
-
60. R. J. Mandle, E. J. Davis, S. A. Lobato, C.-C. A. Vol, S. J. Cowling, J. W. Goodby, *Phys. Chem.***16** (2014) 6907-6915.
61. T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.***6** (1996) 1231-1233.
62. M. Hird, J. W. Goodby, N. Gough, K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.***11** (2001) 2732-2742.
63. T. Ivšić, U. Baumeister, I. Dokli, A. Mikluešević, A. Lesac, *Liq. Cryst.***44** (2017) 93-105.

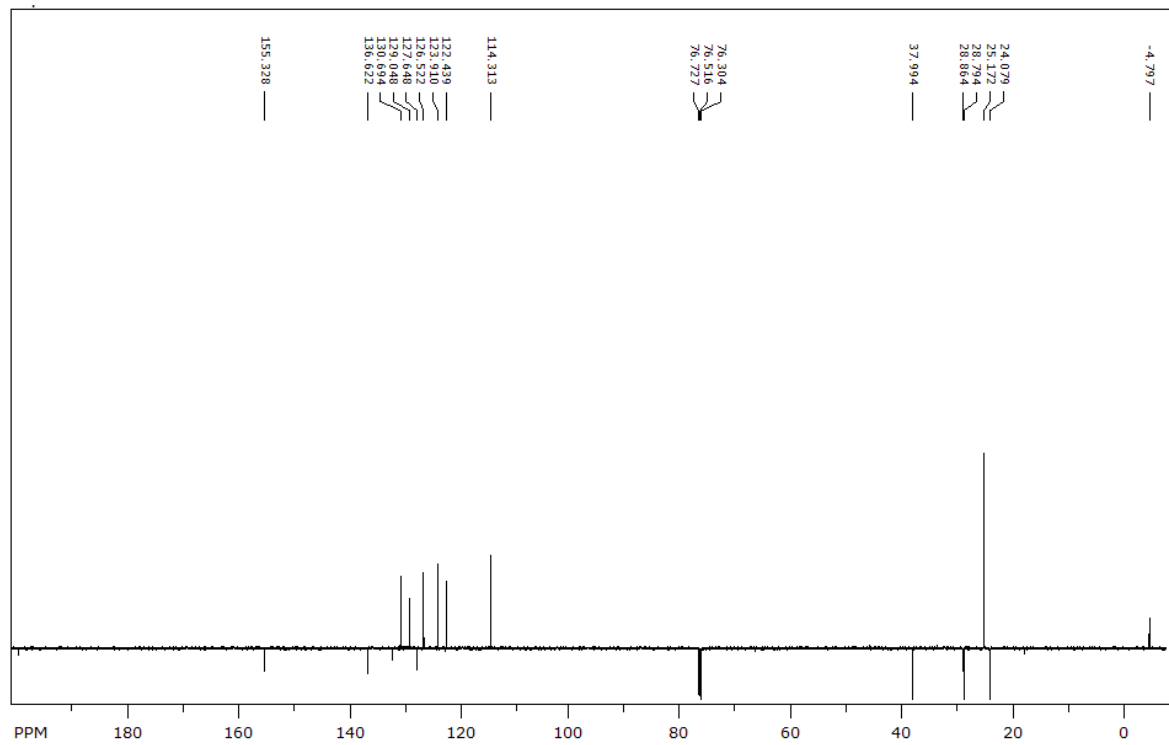
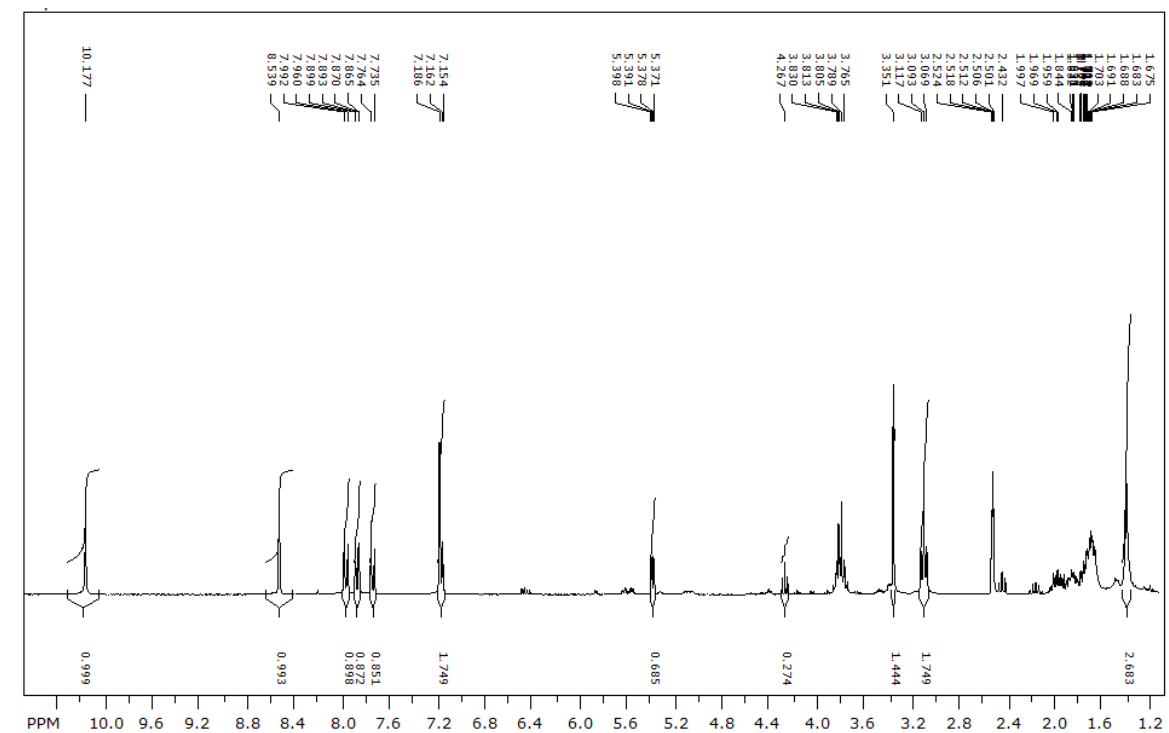
§ 8. DODATAK

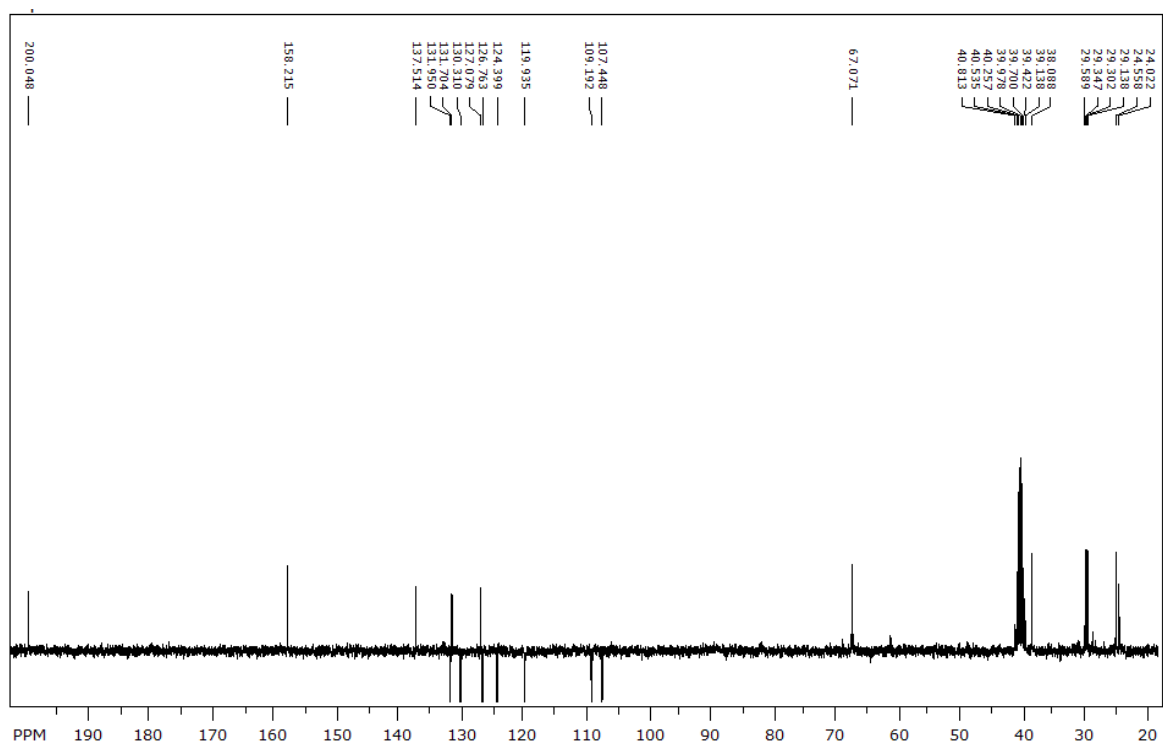
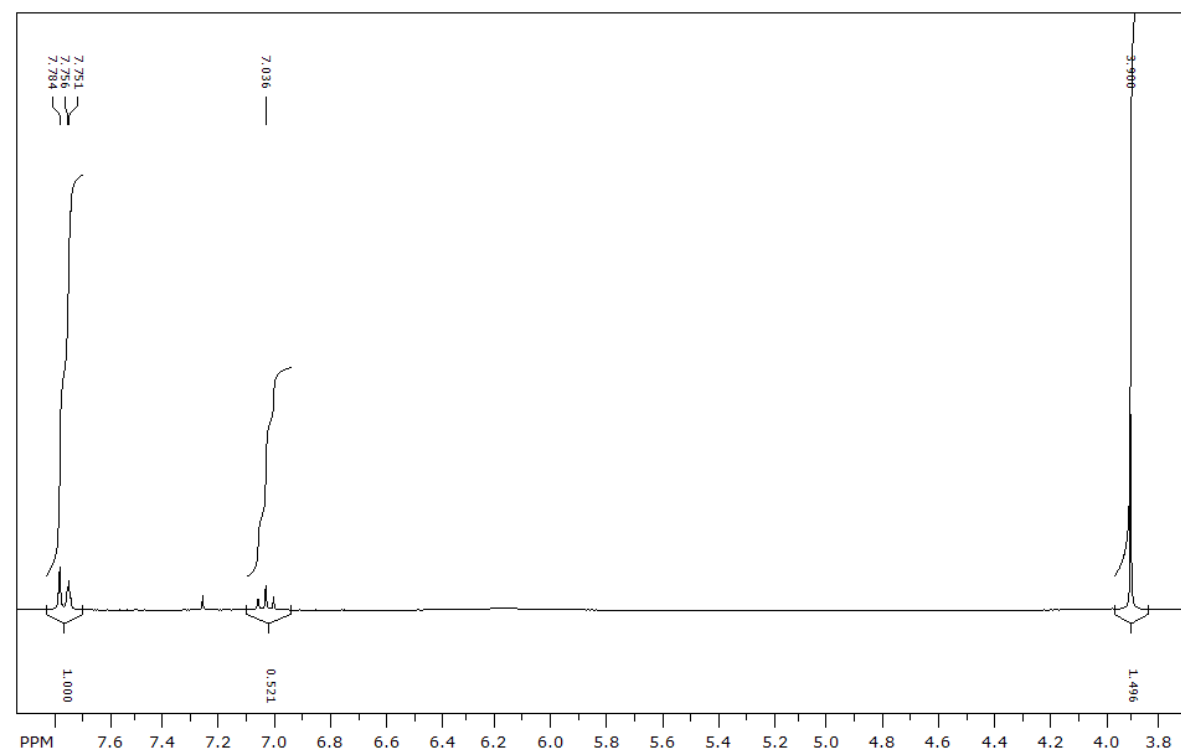
Dodatak 1. NMR spektri

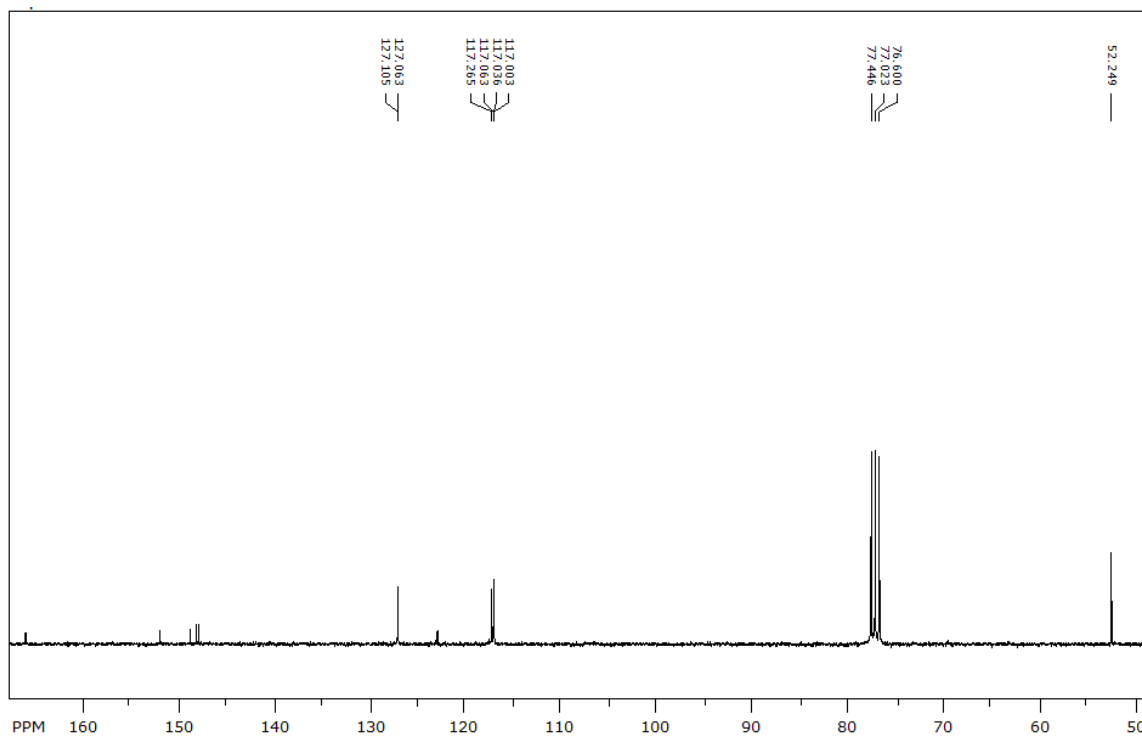
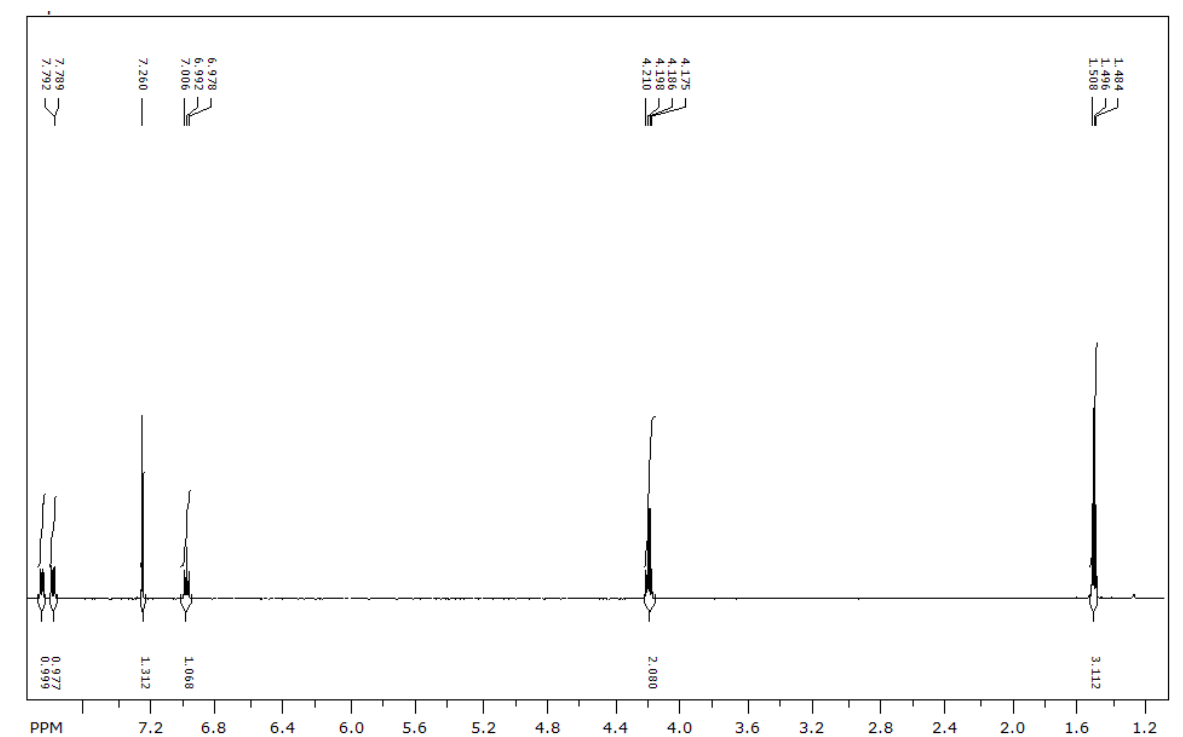


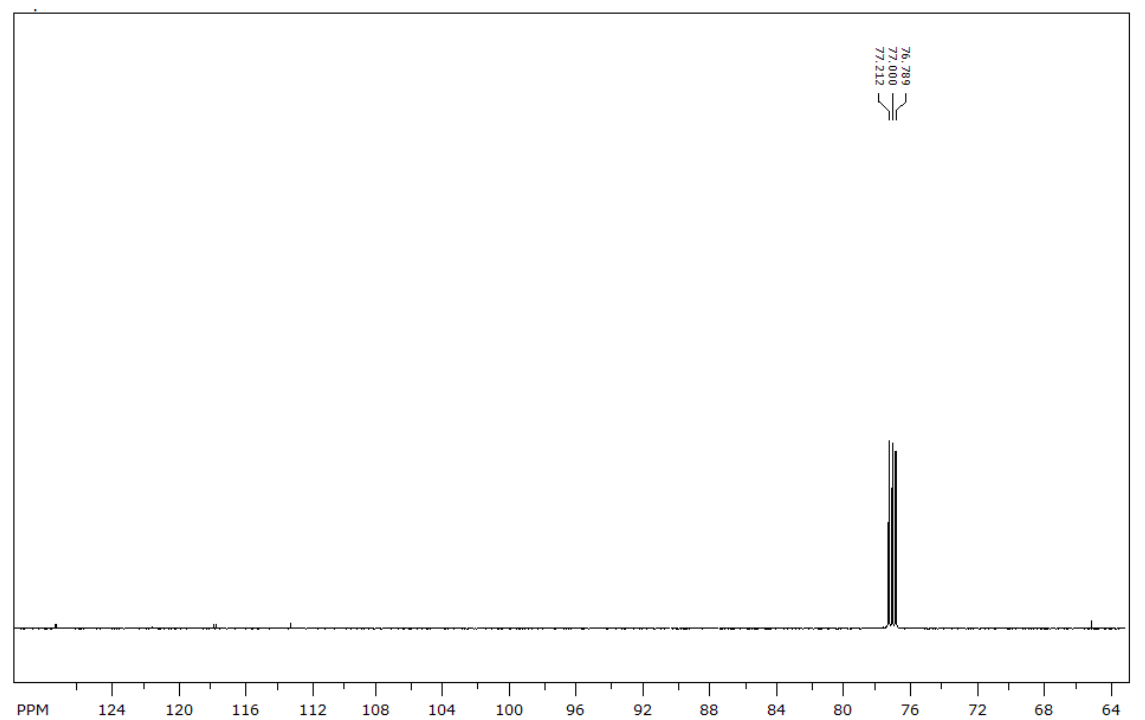
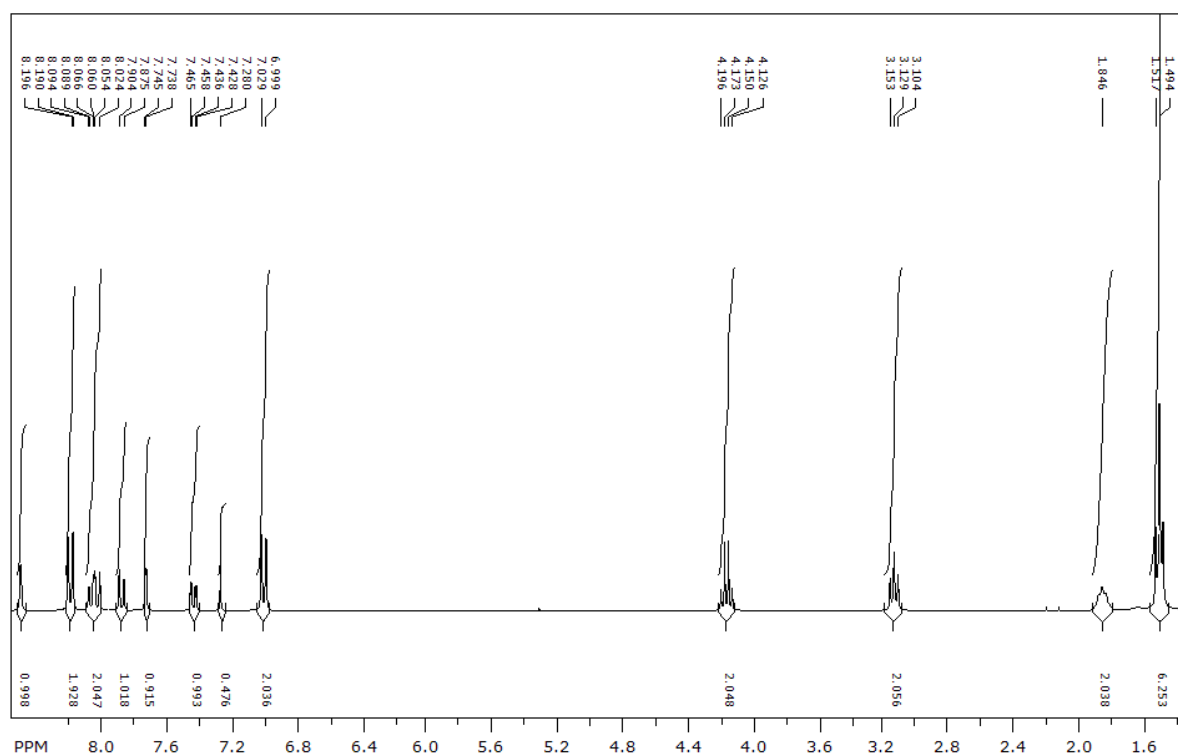
D1.1. ^1H NMR spektar spoja 1

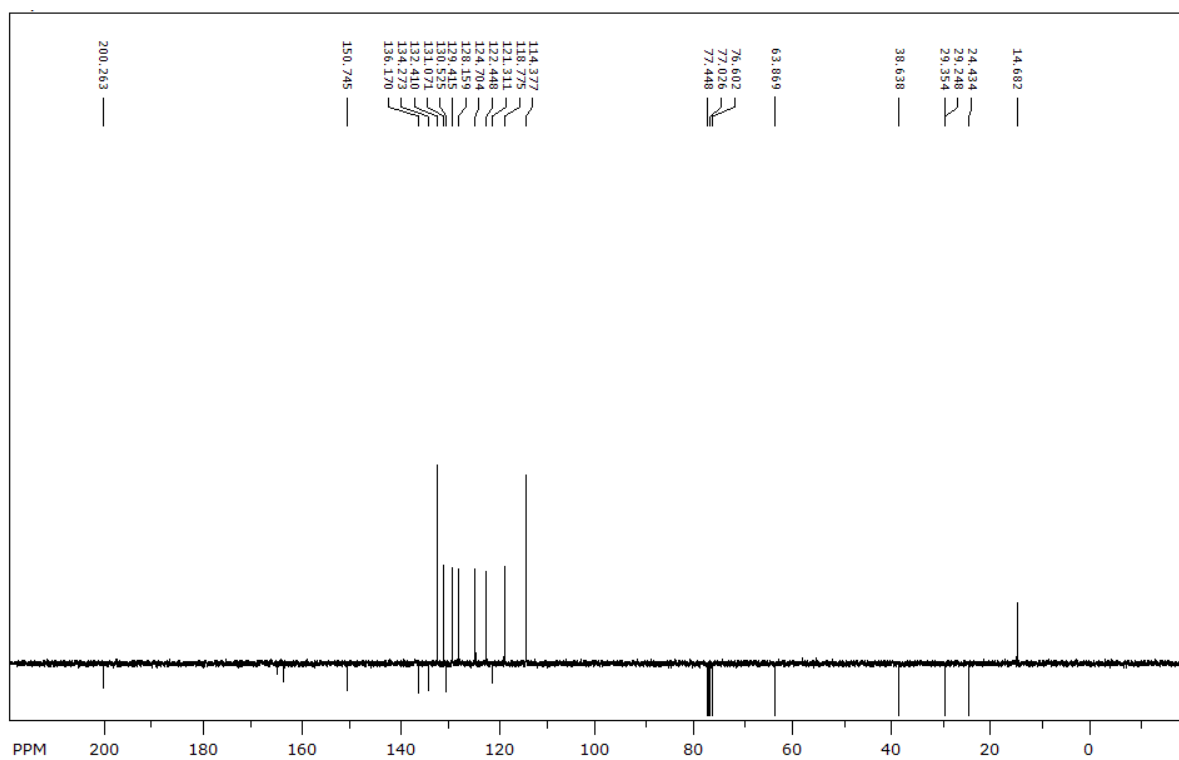
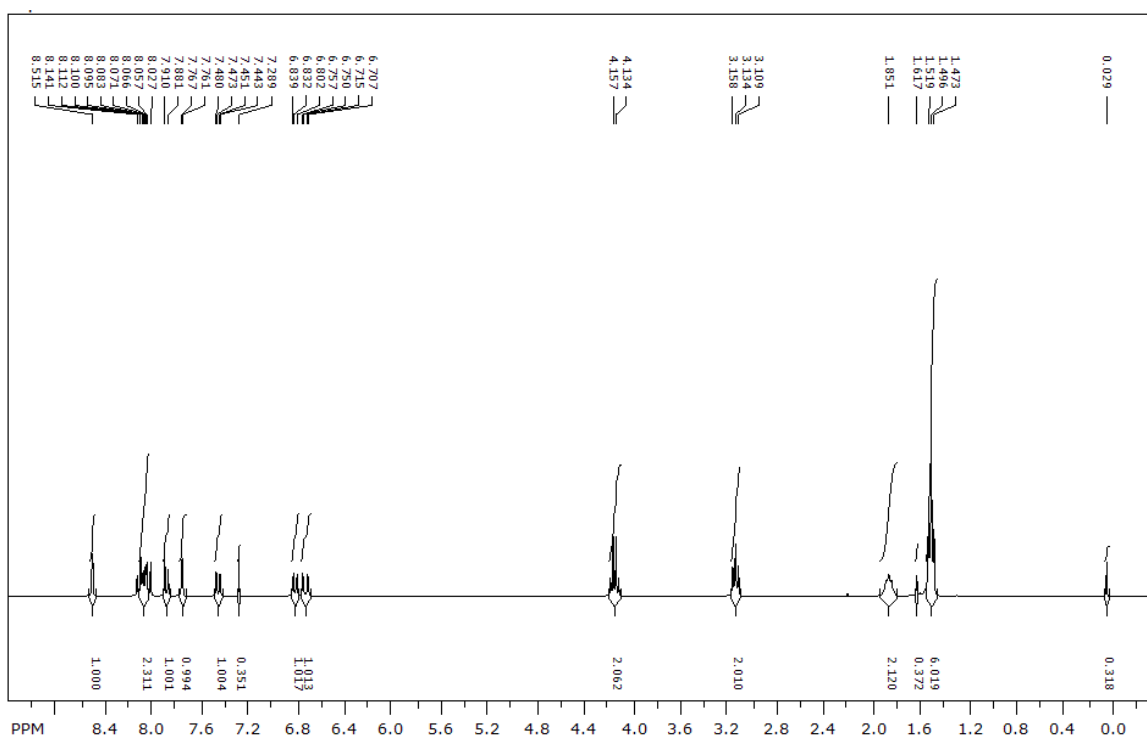
D1.2. ^{13}C NMR spektar spoja 1D1.3. ^1H NMR spektar spoja 3

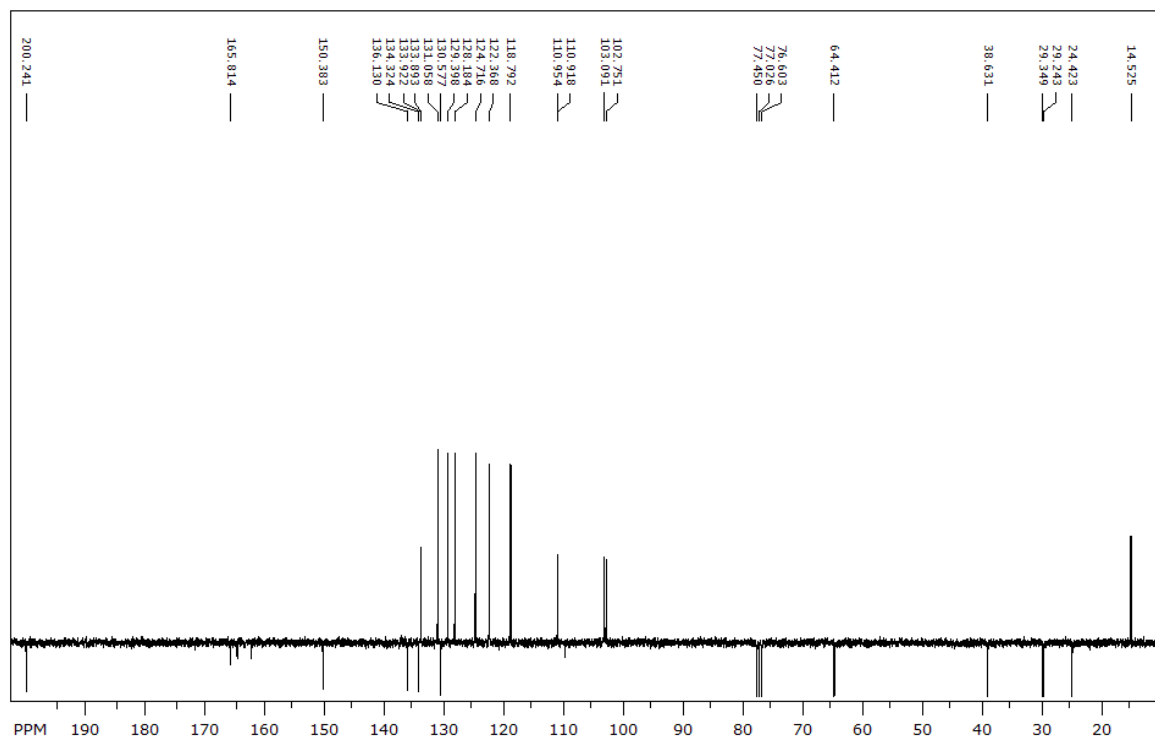
D1.4. ¹³C NMR spektar spoja 3D1.5. ¹H NMR spektar spoja 4

D1.6. ^{13}C NMR spektar spoja 4D1.7. ^1H NMR spektar spoja 5

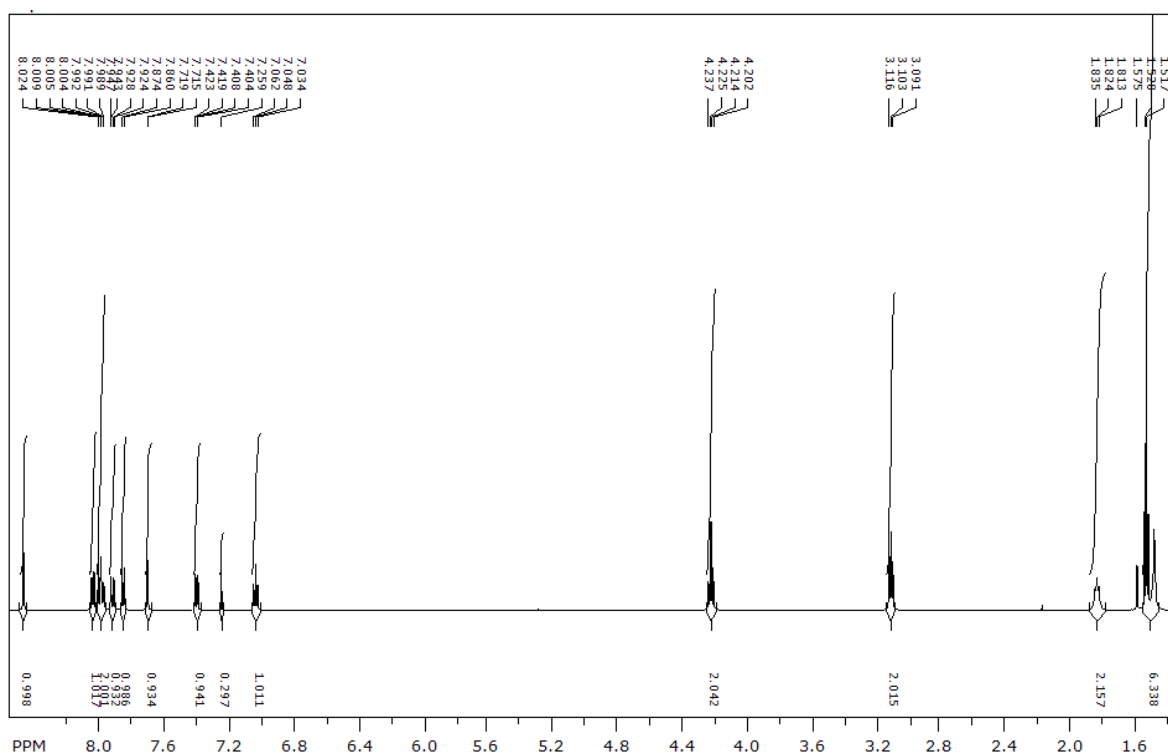
D1.8. ^{13}C NMR spektar spoja 5D1.9. ^1H NMR spektar spoja 7c

**D1.10.** ^{13}C NMR spektar spoja 7c**D1.11.** ^1H NMR spektar spoja 8a

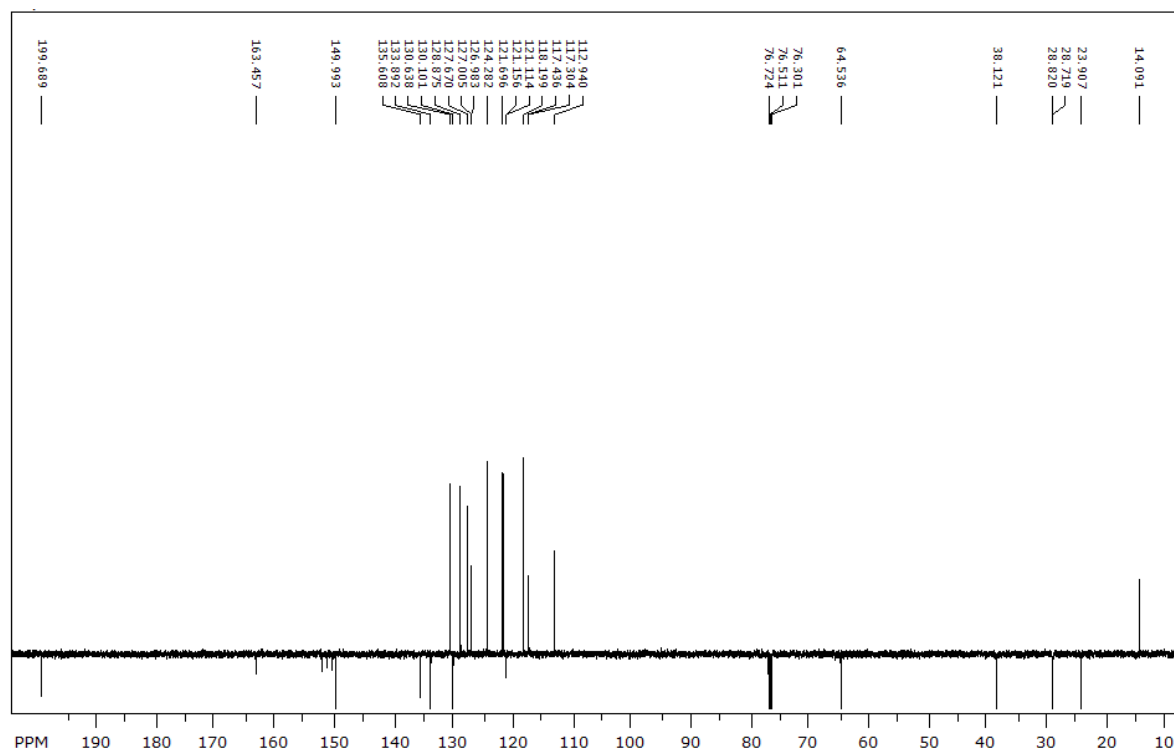
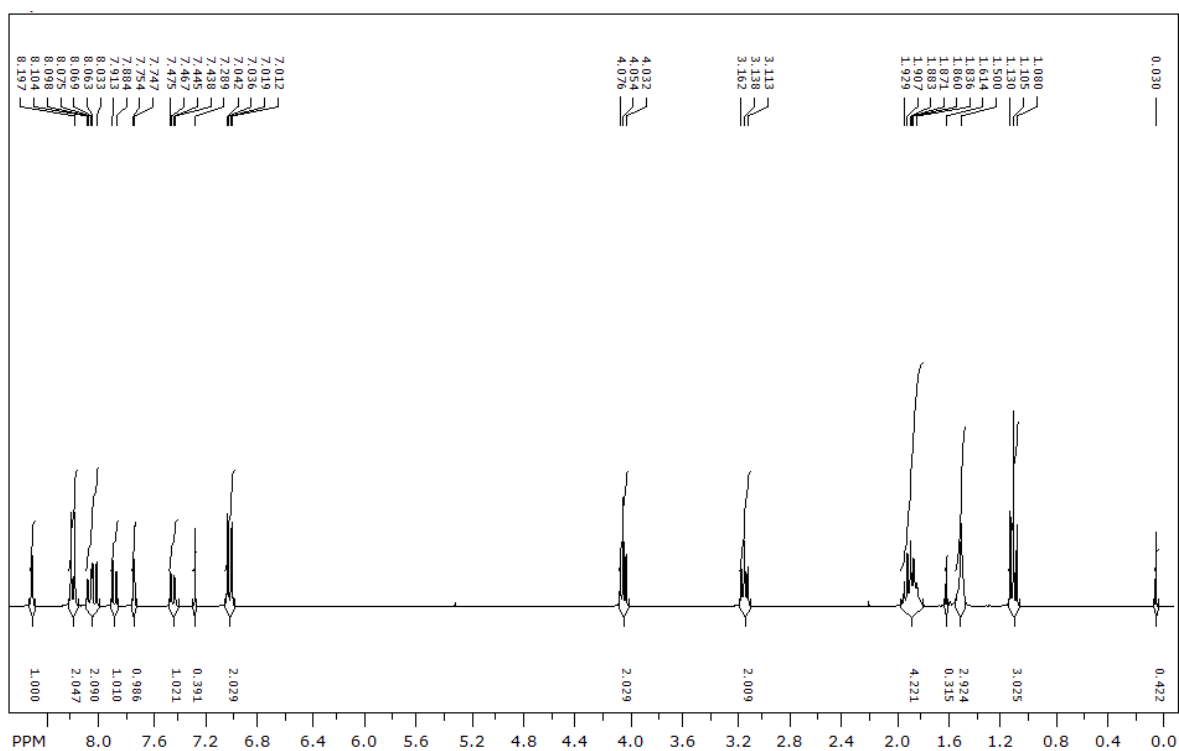
D1.12. ^{13}C NMR spektar spoja 8aD1.13. ^1H NMR spoja 8b

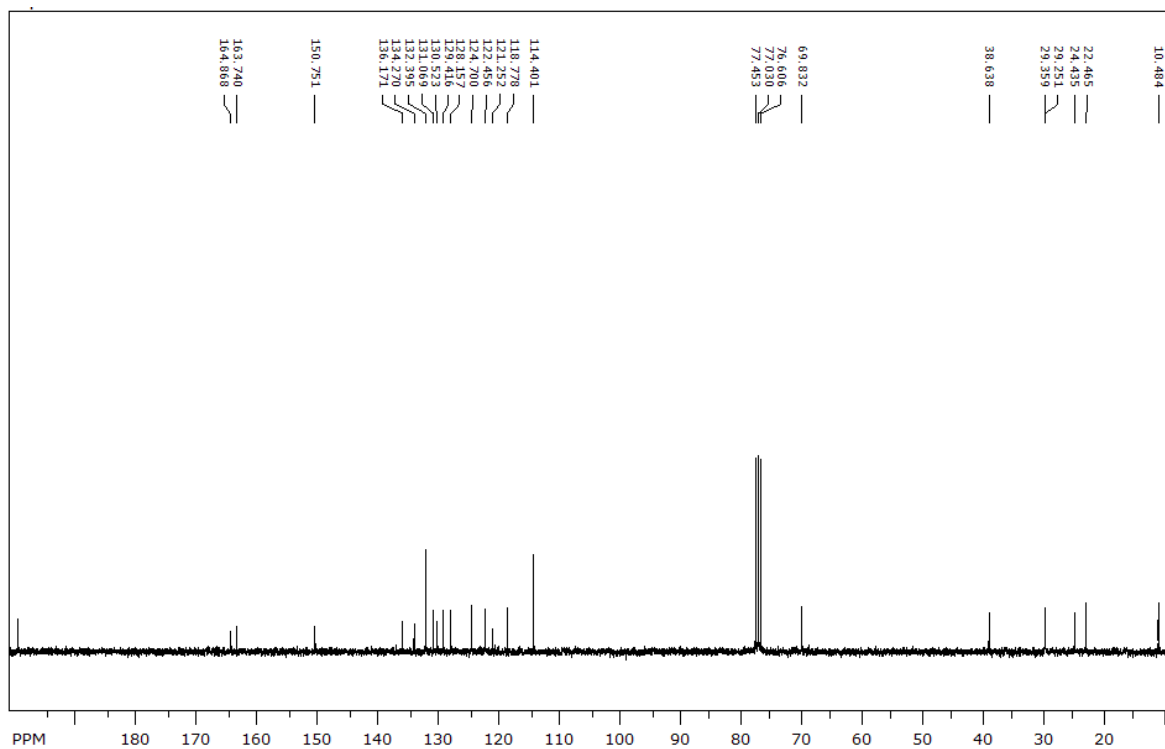
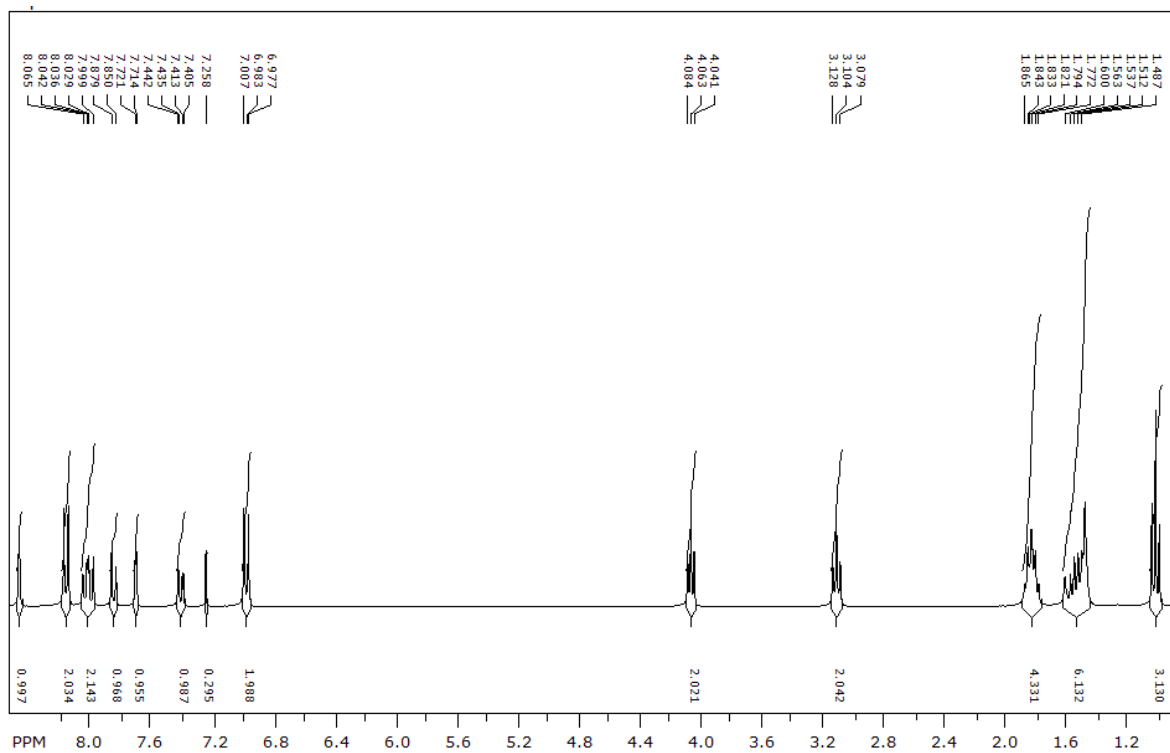


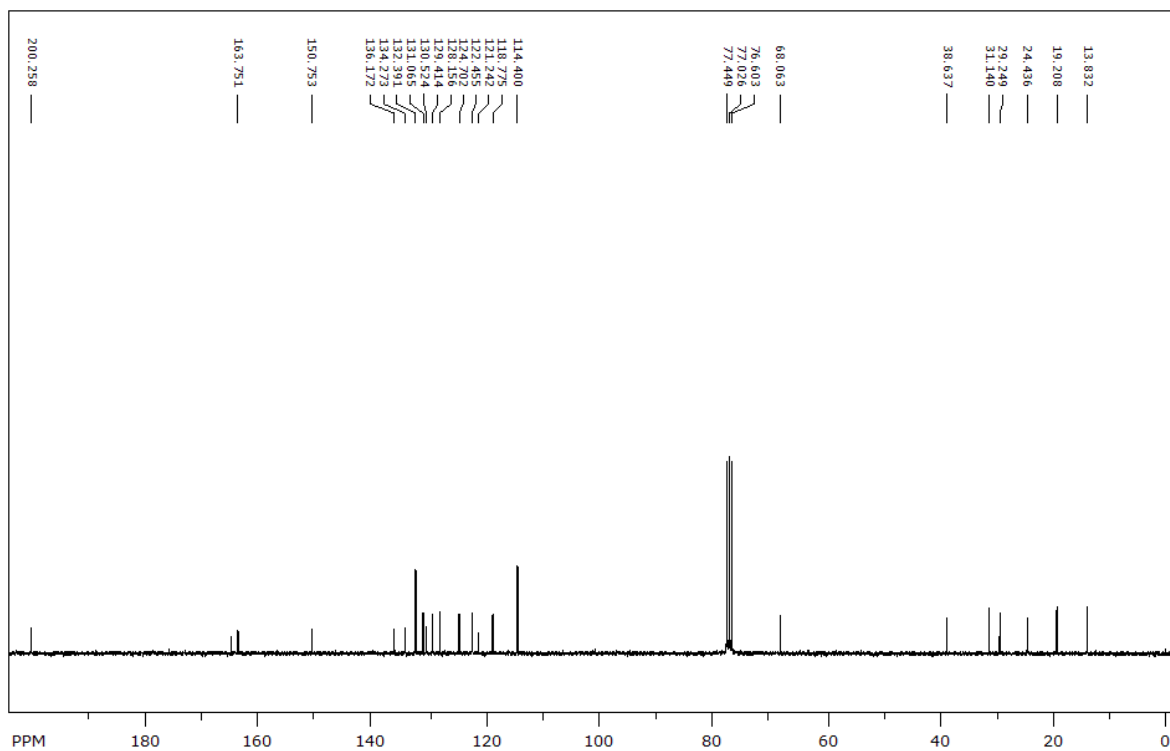
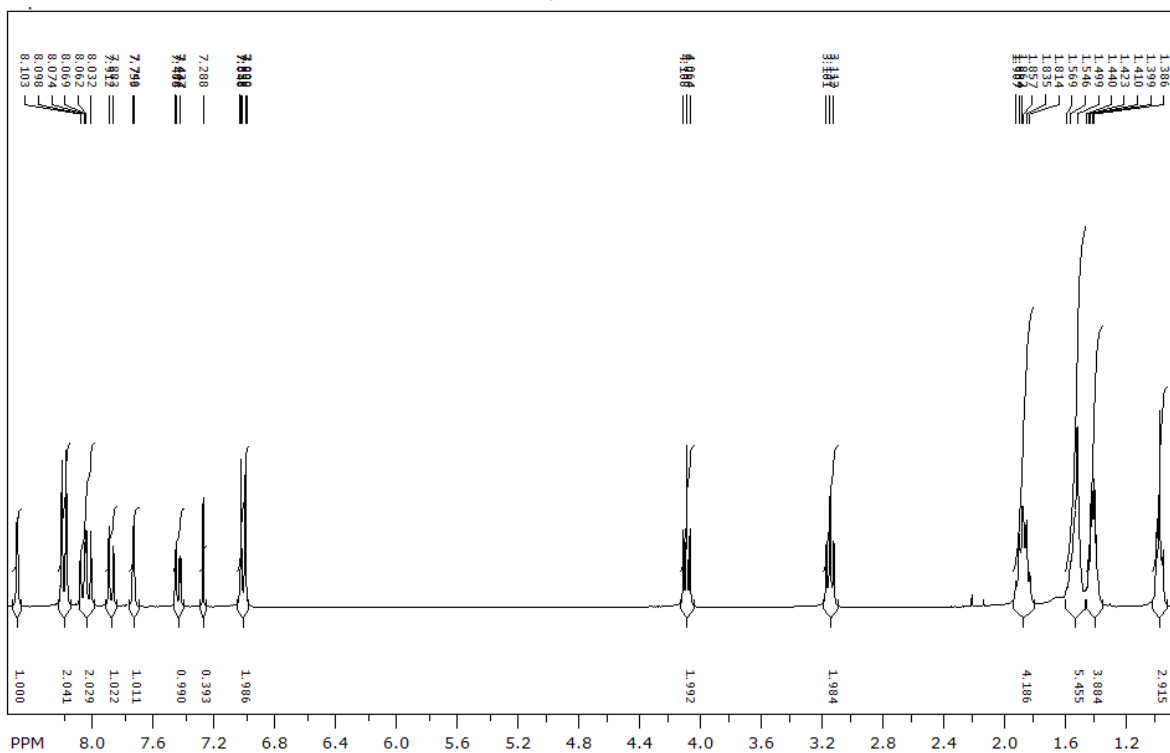
D1.14. ^{13}C NMR spektar spoja 8b

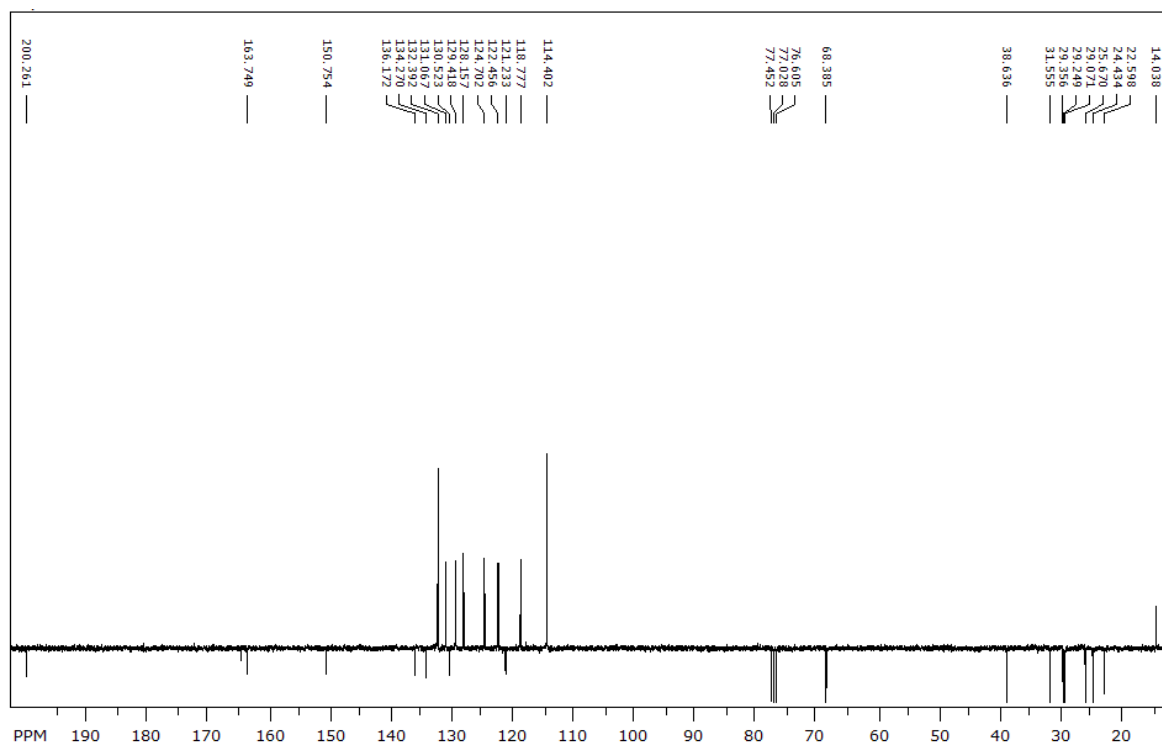
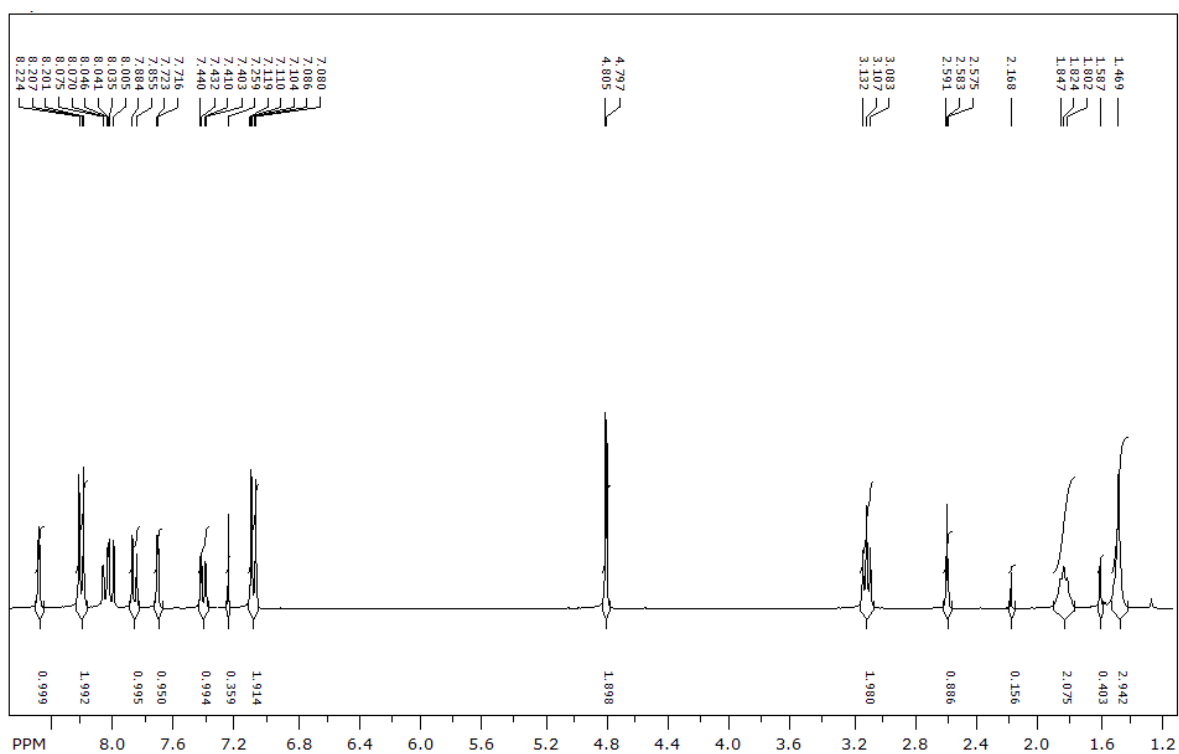


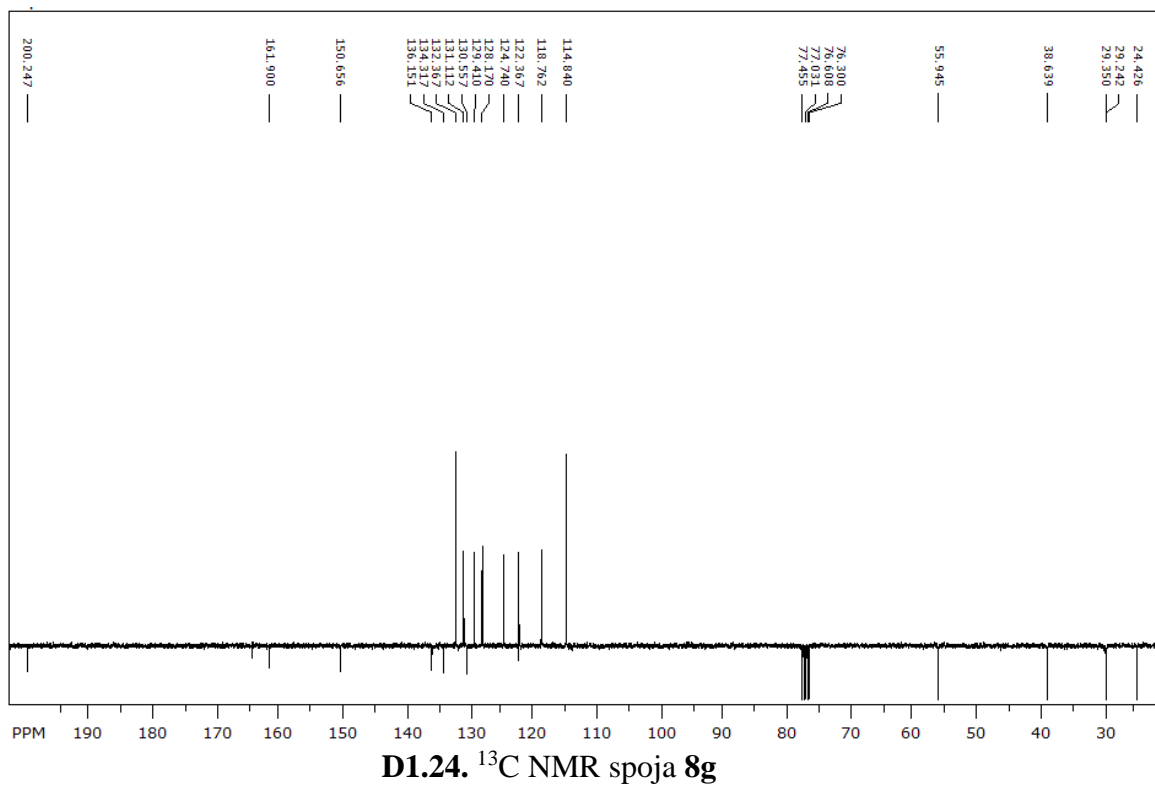
D1.15. ^1H NMR spektar spoja 8c

D1.16. ^{13}C NMR spektar spoja **8c**D1.17. ^1H NMR spektar spoja **8d**

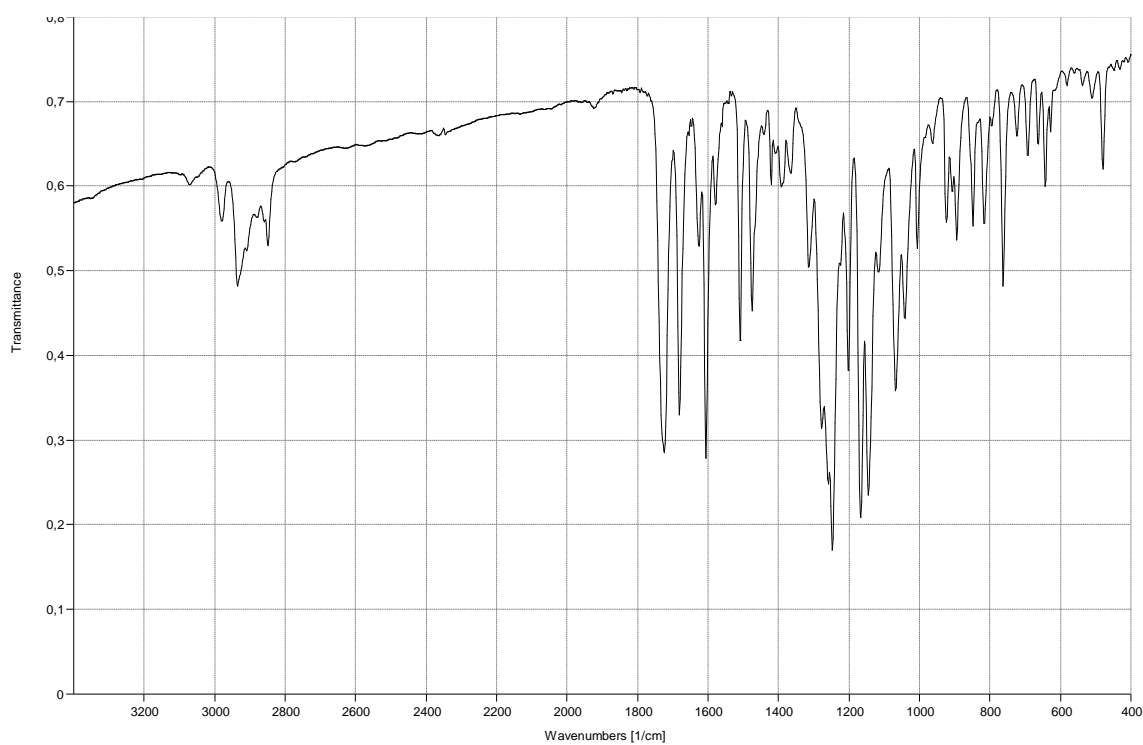
D1.18. ^{13}C NMR spektar spoja **8d**D1.19. ^1H NMR spektar **8e**

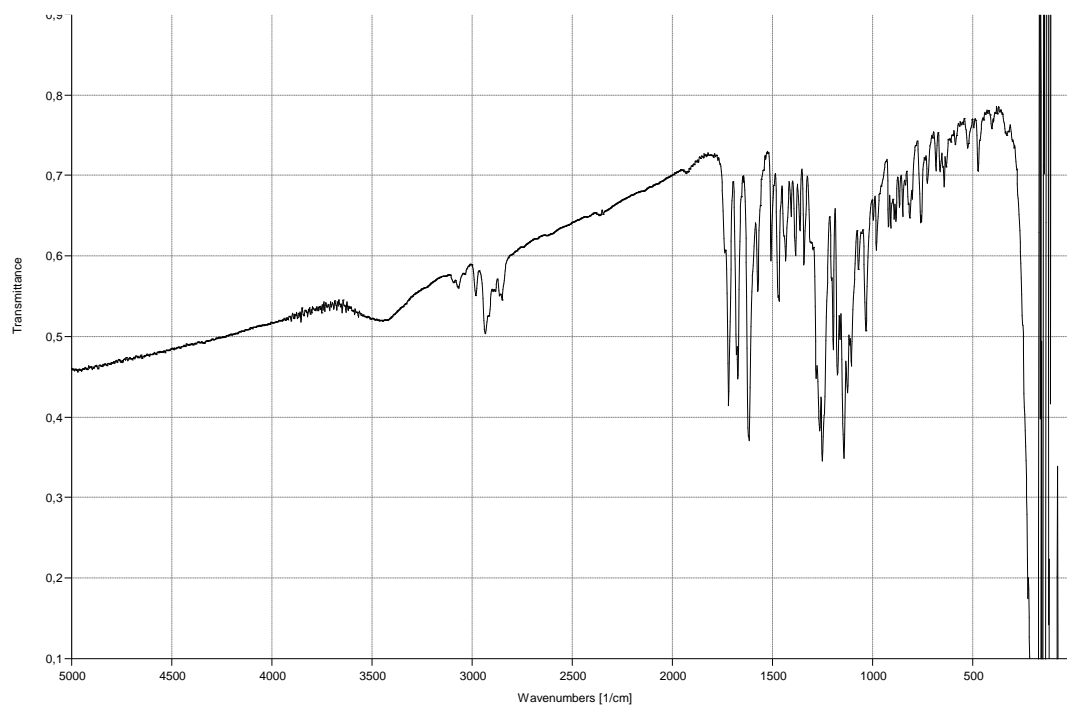
D1.20. ¹³C NMR spektar spoja 8eD1.21. ¹H NMR spektar spoja 8f

D1.22. ^{13}C NMR spektar spoja **8f**D1.23. ^1H NMR spoja **8g**

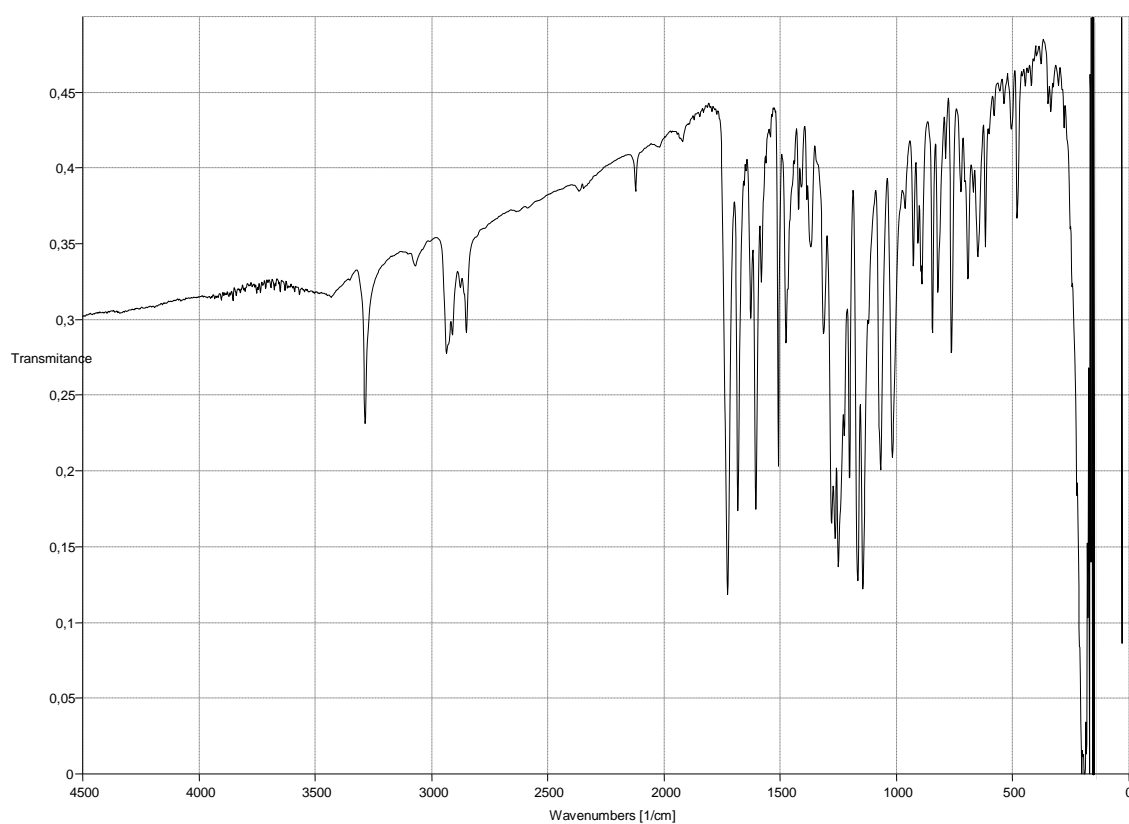


Dodatak 2. IR spektri



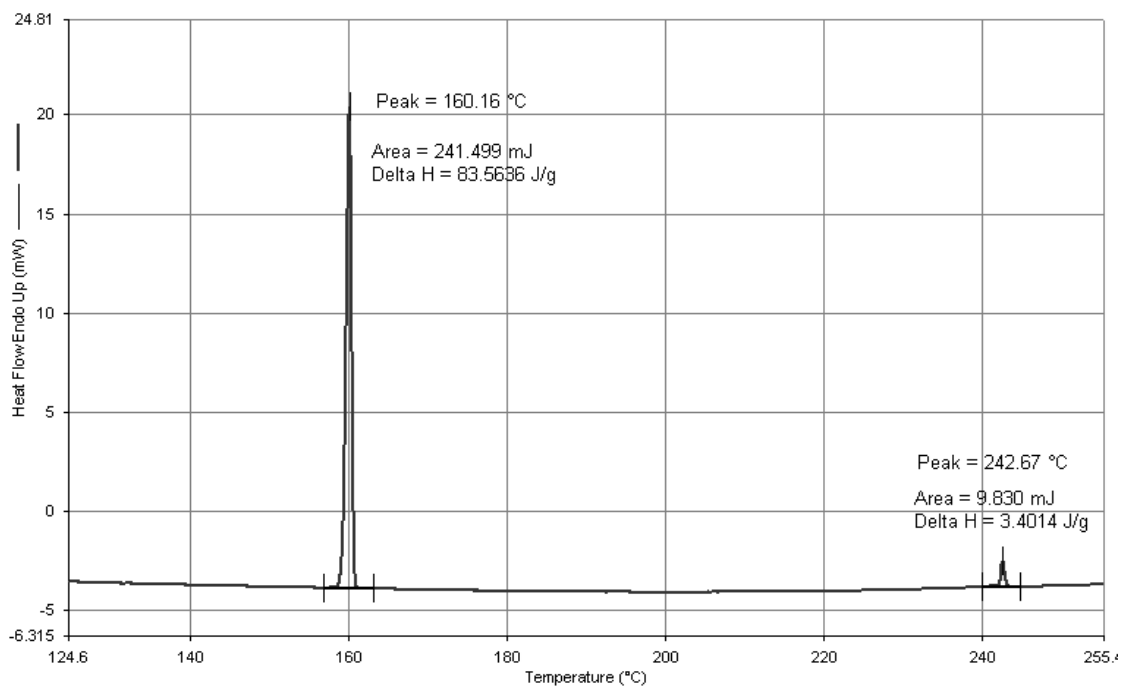
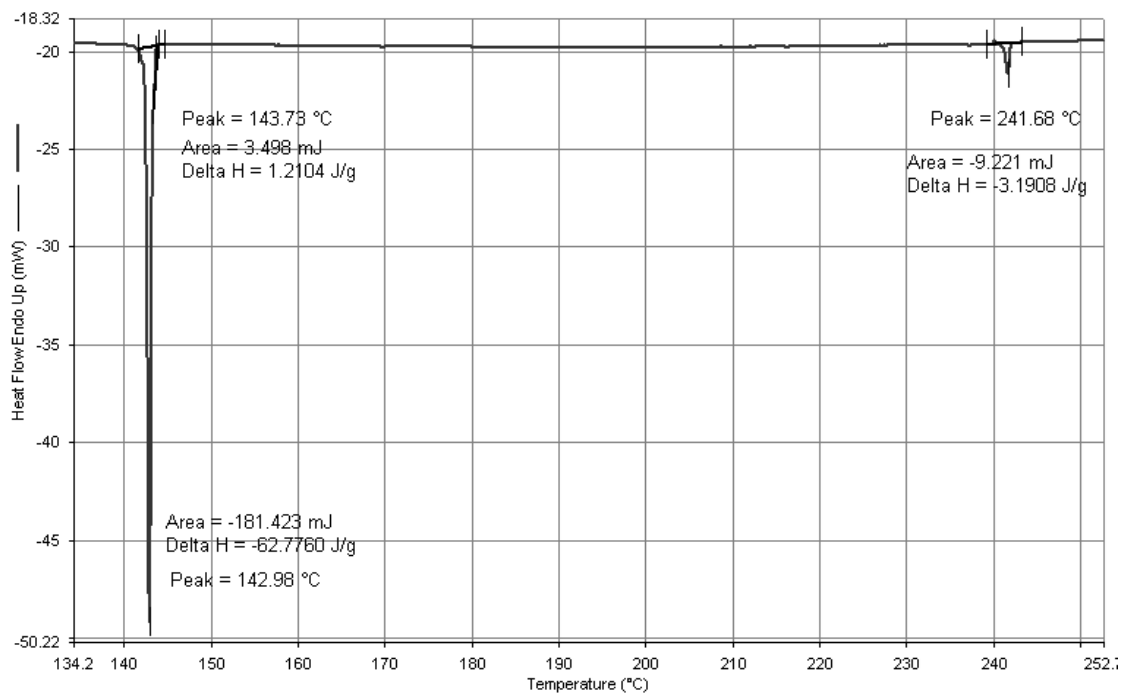


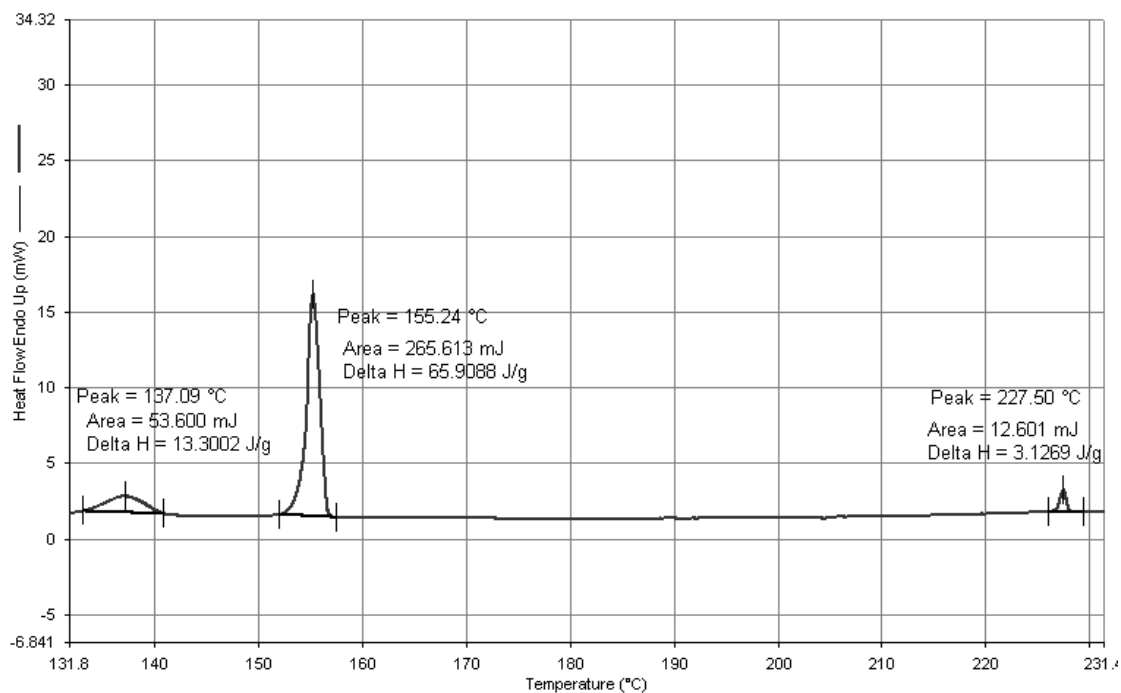
Slika D2.2. IR spektar spojeva 8b i 8c



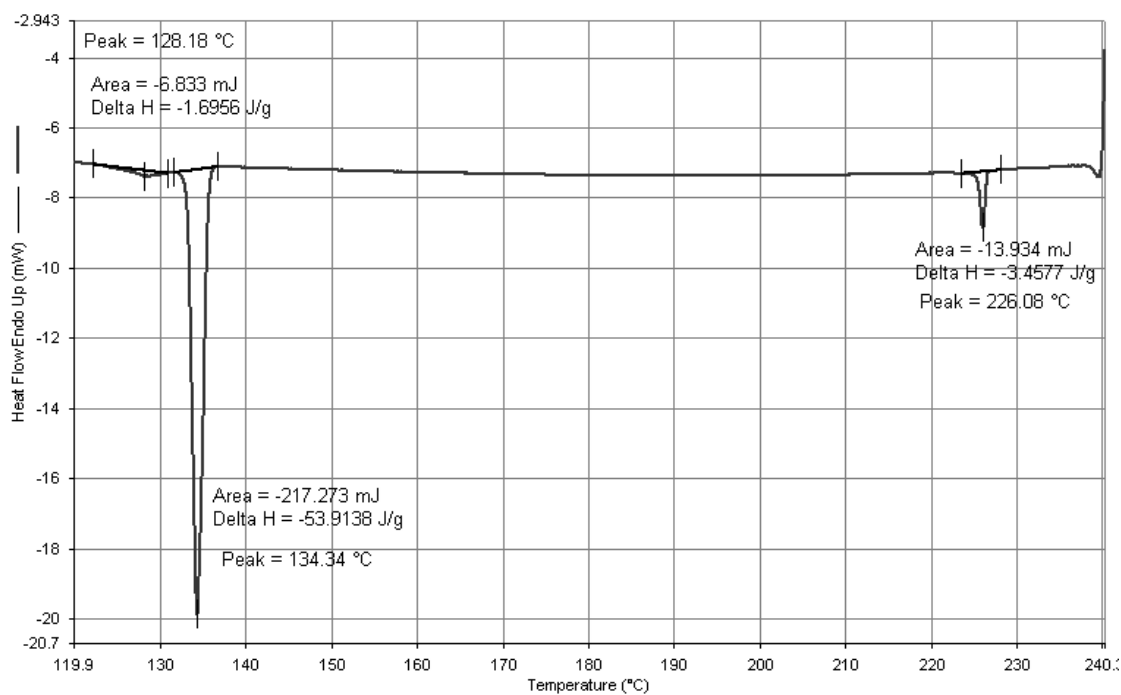
Slika D2.3. IR spektar spoja 8g

Dodatak 3. DSC termogrami

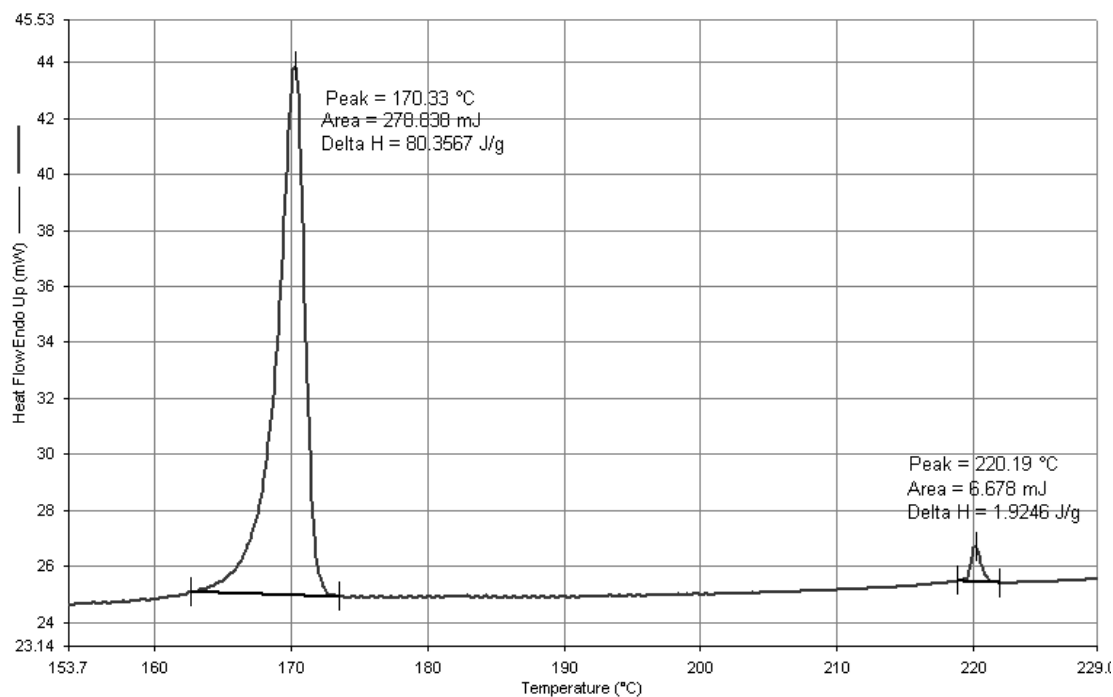
Slika D3.1. Termogram spoja **8a** u ciklusu grijanjaSlika D3.2. Termogram spoja **8a** u ciklusu hlađenja



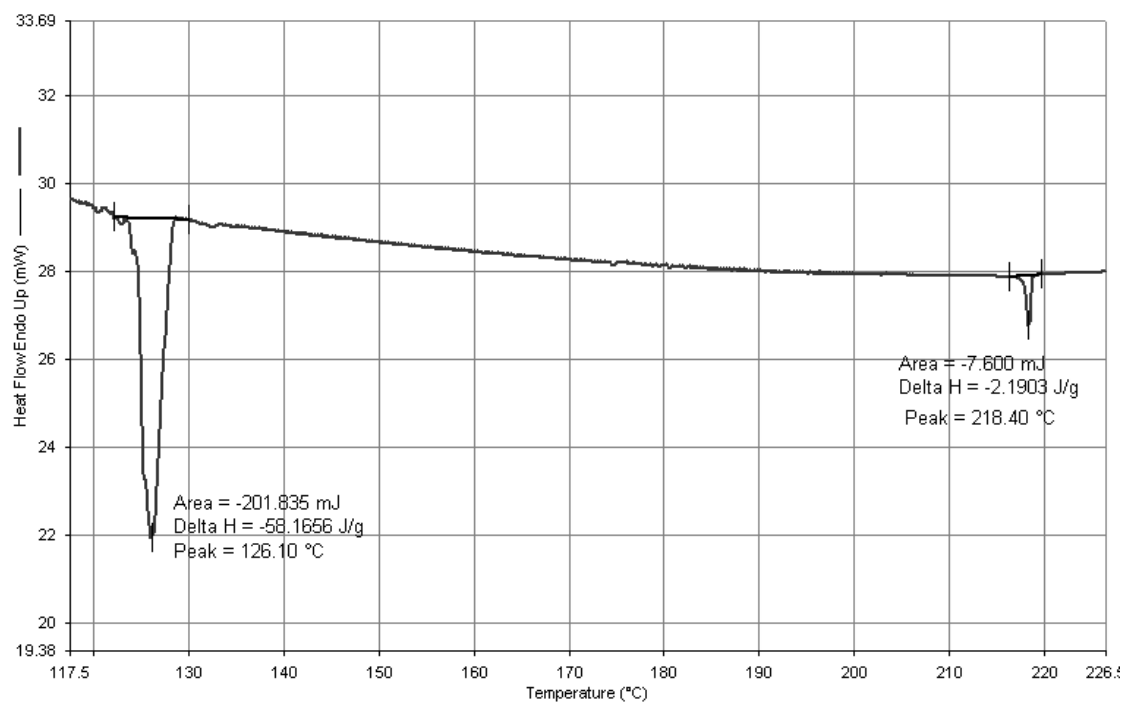
Slika D3.3. Termogram spoja 8b u ciklusu grijanja



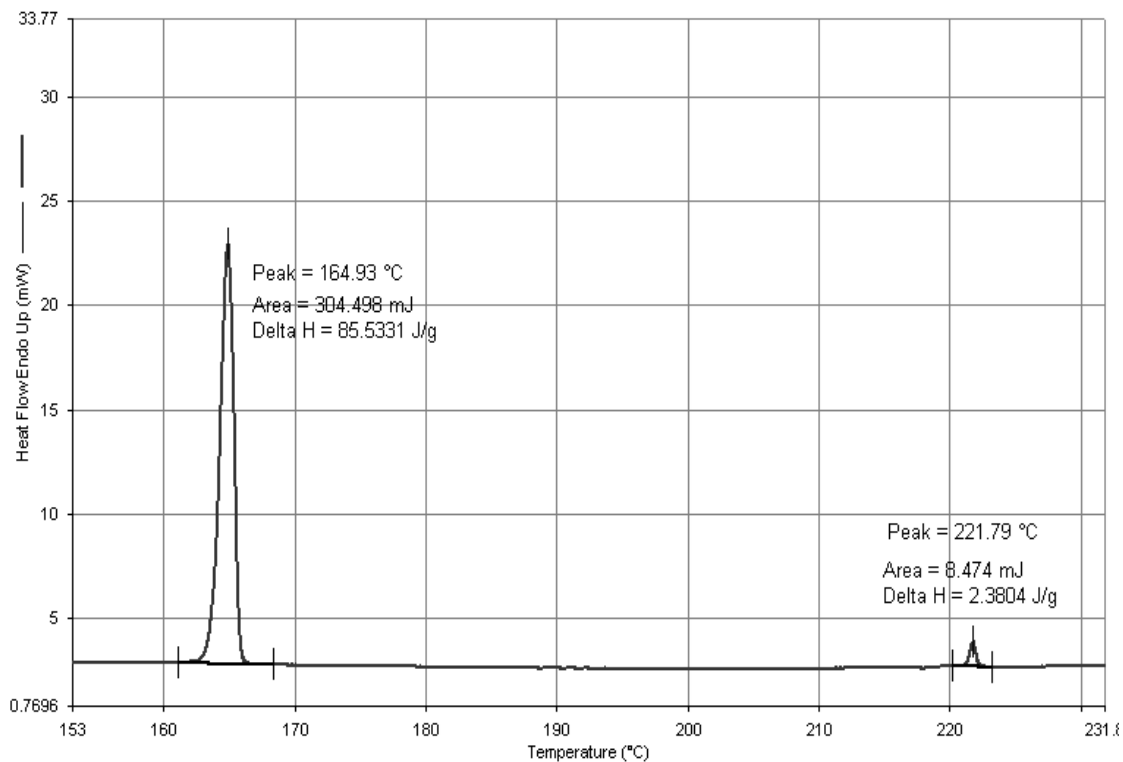
Slika D3.4. Termogram spoja 8b u ciklusu hlađenja



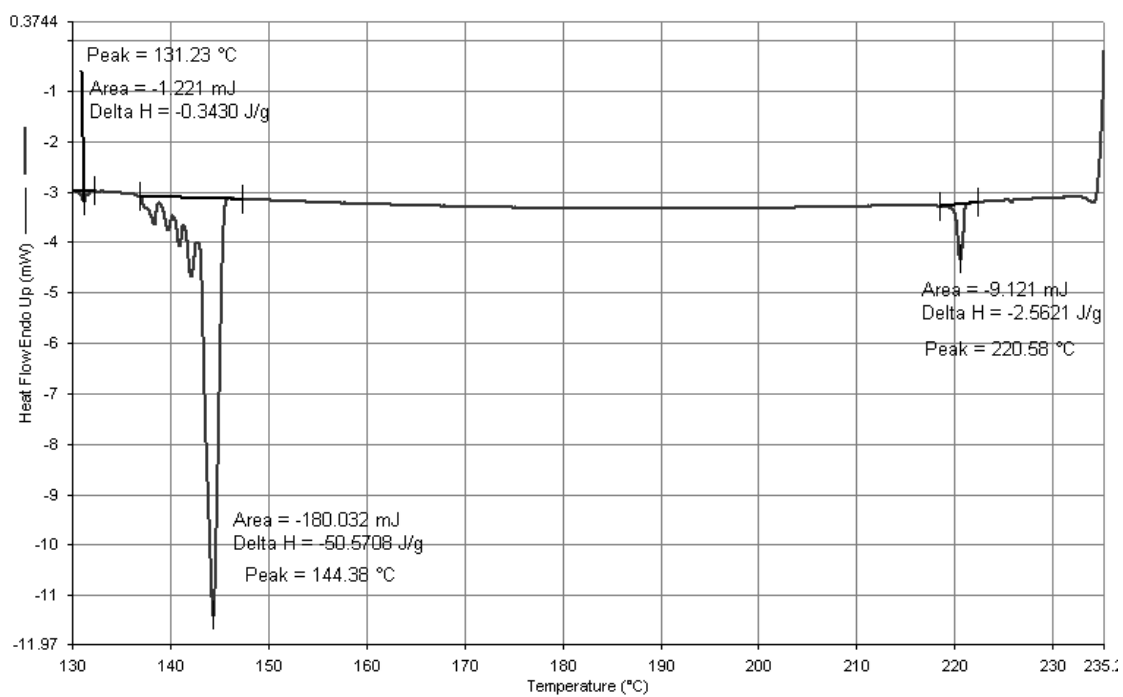
Slika D3.5. Termogram spoja 8c u grijanju



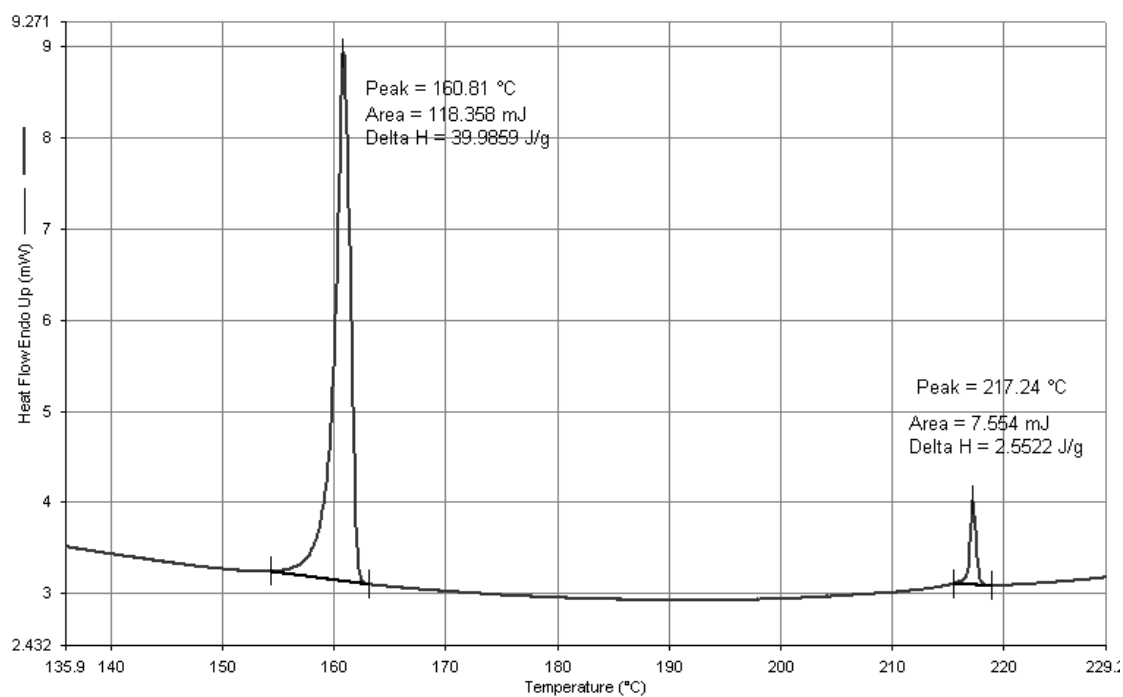
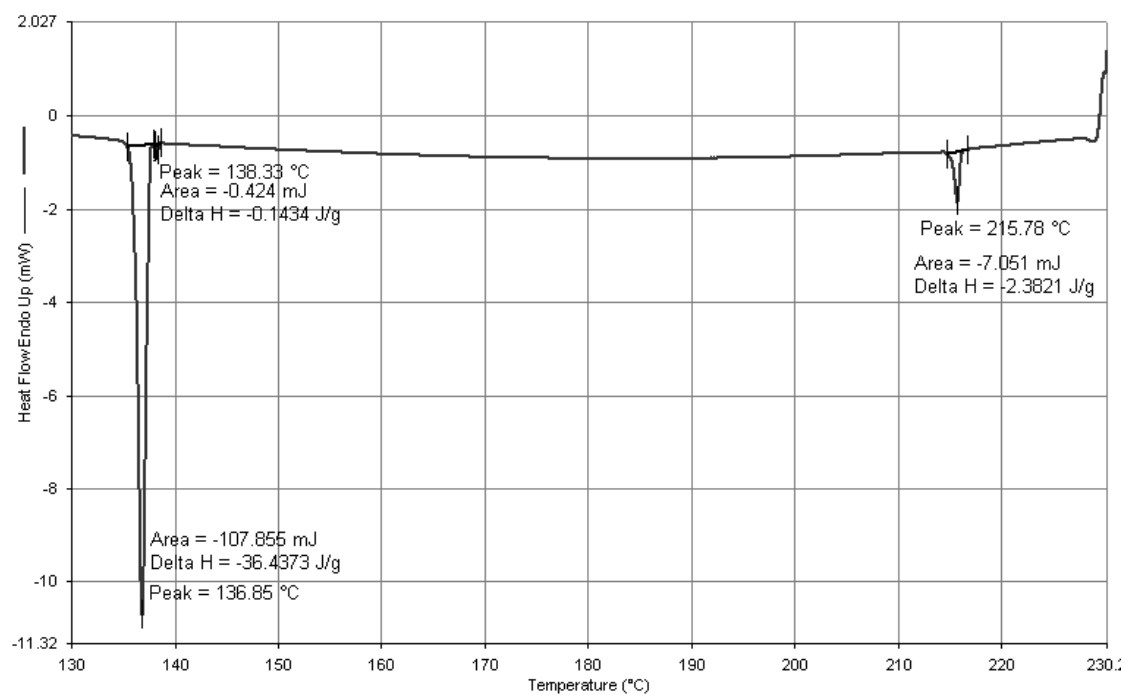
Slika D3.6. Termogram spoja 8c u hlađenju

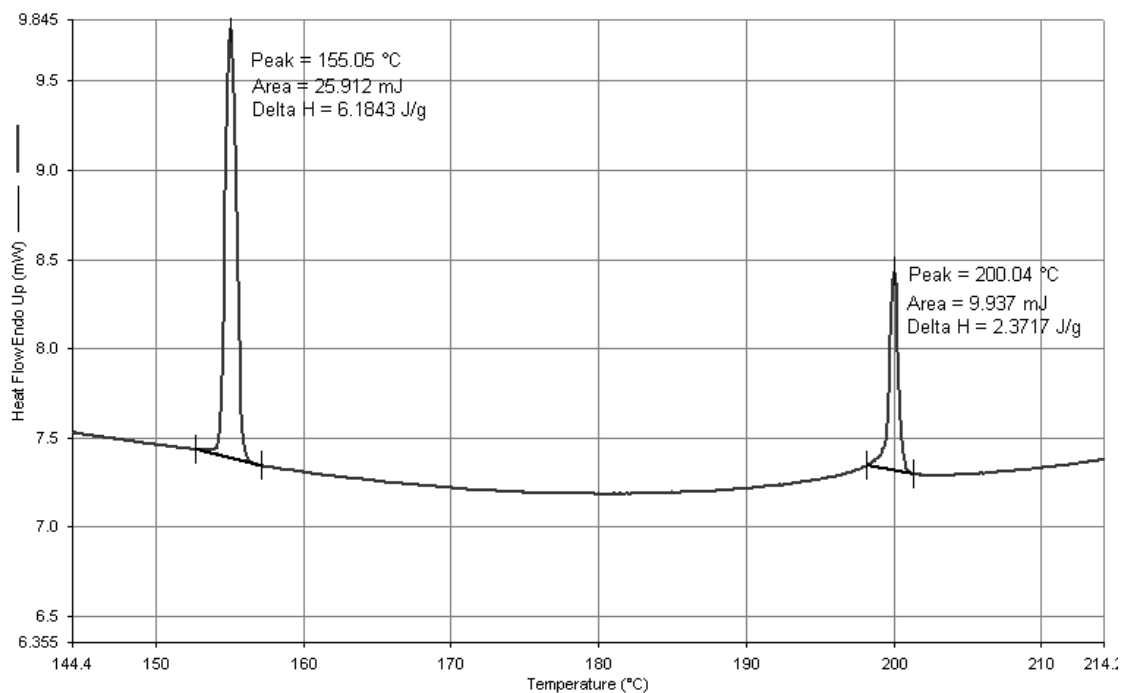


Slika D3.7. Termogram spoja 8d u ciklusu grijanja

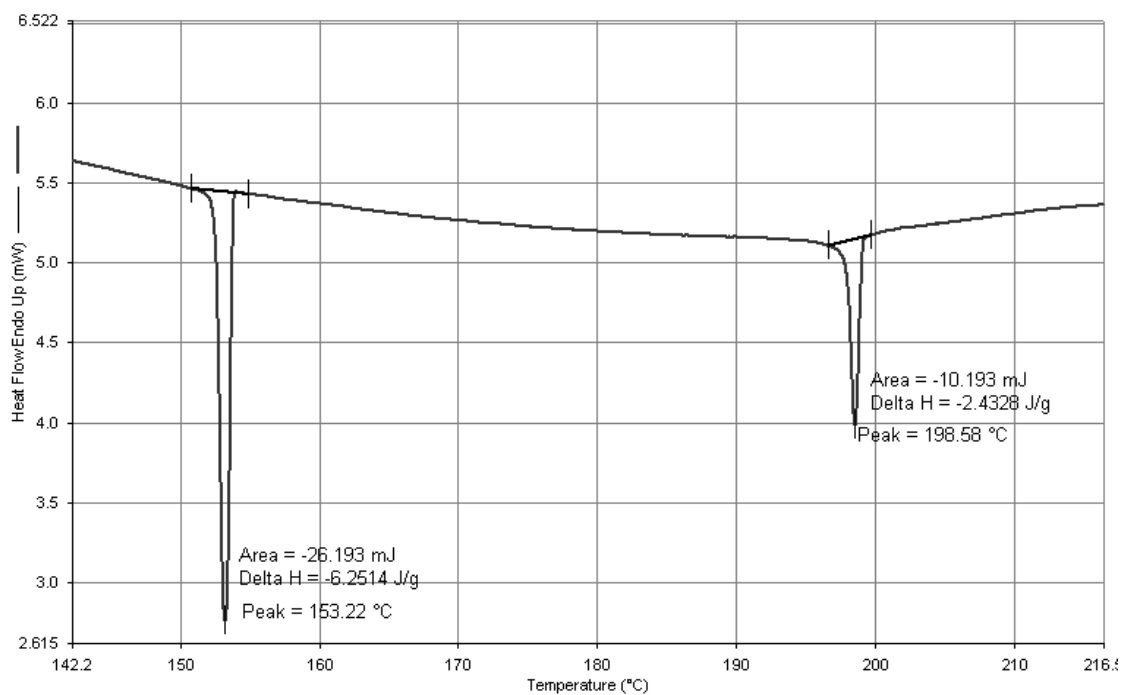


Slika D3.8. Termogram spoja 8d u ciklusu hlađenja

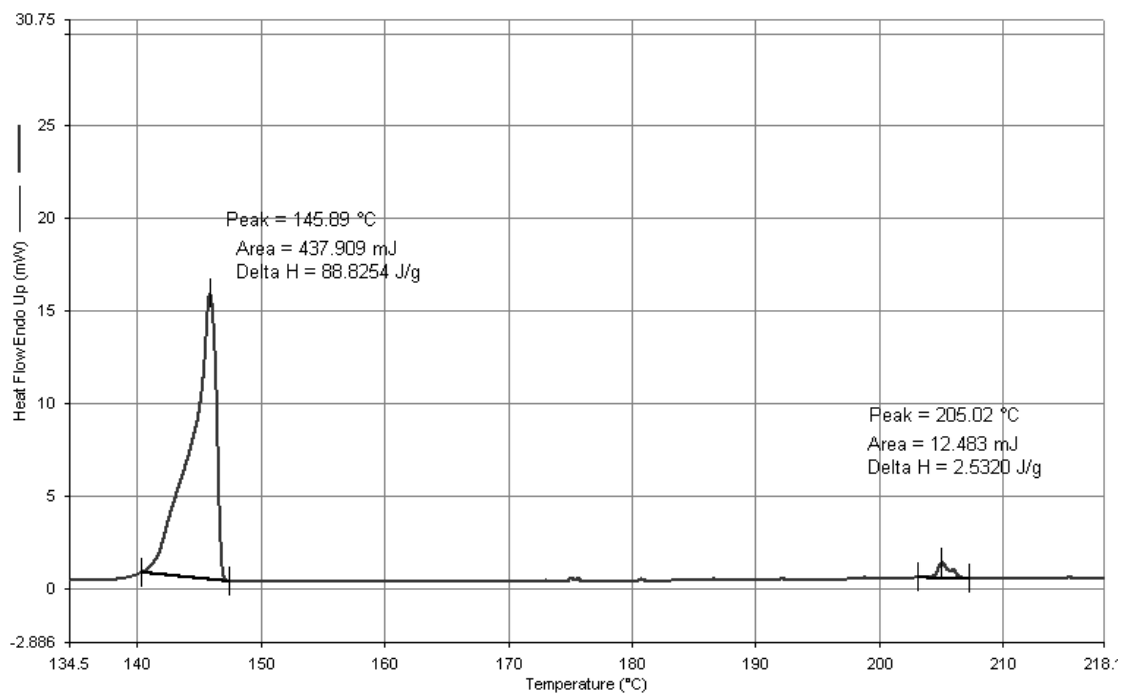
Slika D3.9. Termogram spoja **8e** u ciklusu grijanjaSlika D3.10. Termogram spoja **8e** u ciklusu hlađenja



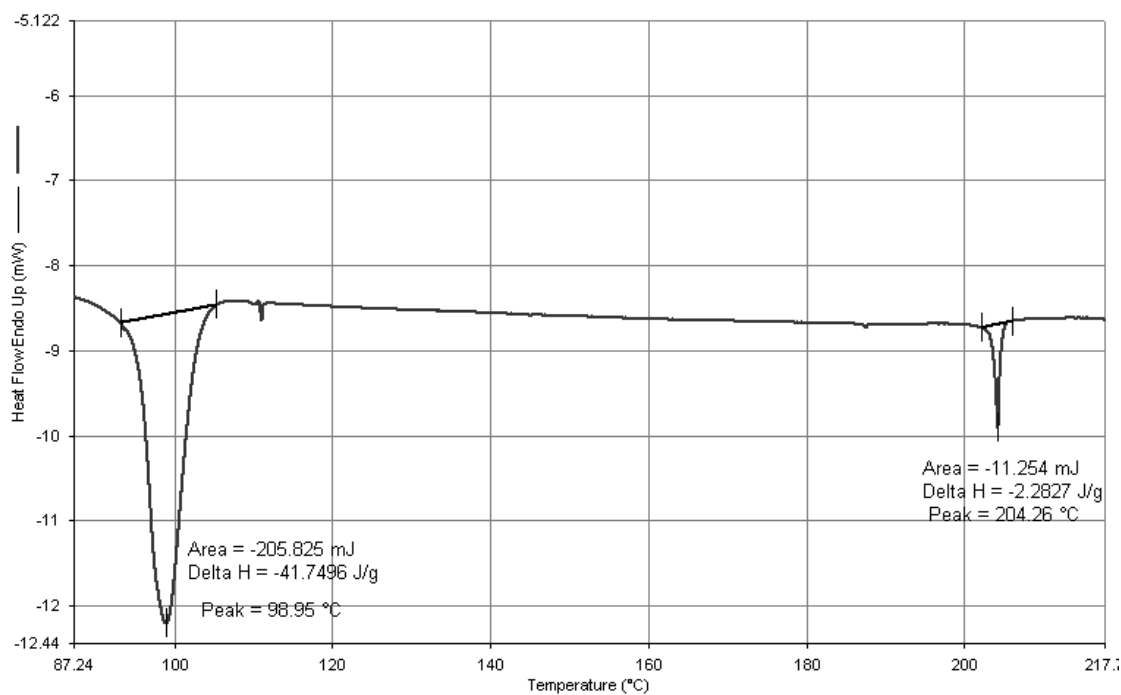
Slika D3.11. Termogram spoja 8f u ciklusu grijanja



Slika D3.12. Termogram spoja 8f u ciklusu hlađenja



Slika D3.13. Termogram spoja 8g u ciklusu grijanja



Slika D3.14. Termogram spoja 8g u ciklusu hlađenja

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Anđela Buljan

Datum i mjesto rođenja: 12. svibnja 1993., Sinj, Republika Hrvatska

Obrazovanje

2015.–2018. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Diplomski studij kemije, istraživački smjer, grane: analitička i organska kemija

2012.–2015. Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Preddiplomski studij kemije

Završni rad: Ispitivanje sposobnosti inhibicije AChE i određivanje antioksidacijske aktivnosti eteričnog ulja gorske metvice (*C. nepetoides* Jord.), mentor: doc. dr. sc. Mila Radan, neposredni voditelj: dr. sc. Franko Burčul

2008.–2012. Opća gimnazija Dinka Šimunovića, Sinj

2000.–2008. Osnovna škola Marka Marulića, Sinj

Sudjelovanje na projektima

2017. Članica volonterskog projekta Studentske sekcije HKD-a s ciljem popularizacije znanosti među djecom i mladima “Znanstvene čarolije”; BASF projekt

Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, PMF, Zagreb

Stručna praksa:

2014. Dalmacijavino Split d.o.o, Split

2017. Pliva Hrvatska d.o.o, Kontrola kvalitete, Laboratorij za tehnološku podršku i validaciju procesa, Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb