

Kémiai tárgyú PhD-tézisek a hazai egyetemeken

List of recent Ph.D. theses in chemistry at Hungarian Universities

Mátyus Edit

Új típusú banán alakú folyadékkristály molekulák mezomorfiája

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest
Szilárdtestfizikai és Optikai Kutató Intézet, Budapest
SE Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet, Budapest

2001



A folyadékkristály-kutatásnak egyik érdekes és ígéretes területét képviselik a 90-es évek óta ismert banán alakú (hajlított törzsű) folyadékkristályok: merőben új molekuláris tulajdonságaik révén a folyadékkristályok alkalmazásának új útjai nyíltak meg. Tulajdonságaik molekuláris szintű értelmezése ezért mind gyakorlati, mind elméleti szempontból fontossá vált. A hajlított törzsű molekulákra jellemző B típusú mezofázisokat elsőként az 1,3-fenilén-bisz-[4-(4-*n*-alkiloxifeniliminometil)benzoát] vegyületek körében figyelték meg. Az új típusú mezofázisok megjelenése és a molekulák szerkezete közötti lehetséges összefüggéseket leginkább e molekulák körében tanulmányozták.

A Szilárdtestfizikai és Optikai Kutató Intézetben 1997-ben kezdtük el a hajlított törzsű folyadékkristály molekulák előállítását és azok mezogén tulajdonságainak vizsgálatát. E projekt keretében kísérleti munkám célját, várhatóan folyadékkristály tulajdonsággal rendelkező új típusú hajlított törzsű molekulák előállítását és azok mezogénitását vizsgálata képezte. A tervezett molekulák merev törzsébe az ismert és részletesen tanulmányozott Schiff bázis szerkezeti elem helyett vinil-karboniloxi csoportot kívántam beépíteni. Az azometincsoportot tartalmazó vegyületek mezofázisai viszonylag magas hőmérsékleten jelennek meg, ami gyakorlati alkalmazhatóságukat jelentősen korlátozza.

Vegyületeimtől azt reméltük, hogy az analóg Schiff bázis származékoktól eltérően, mezofázisaik alacsonyabb hőmérsékleten és széles hőmérséklet-tartományban alakulnak ki. Az új vegyületek szerkezete és mezogén tulajdonsága közötti kapcsolatot is vizsgáltam, az alábbi szempontok szerint:

a) egy adott homológ soron belül az alkoxilánc, illetve a molekulatörzs miként befolyásolja a megjelenő fázis-szekvenciát;

b) egy adott homológ soron belül, a központi gyűrű szubsztitúciója hogyan befolyásolja a molekulák fázis-szekvenciáját. A mezofázisok tulajdonságai hogyan függnek a szubsztituensektől.

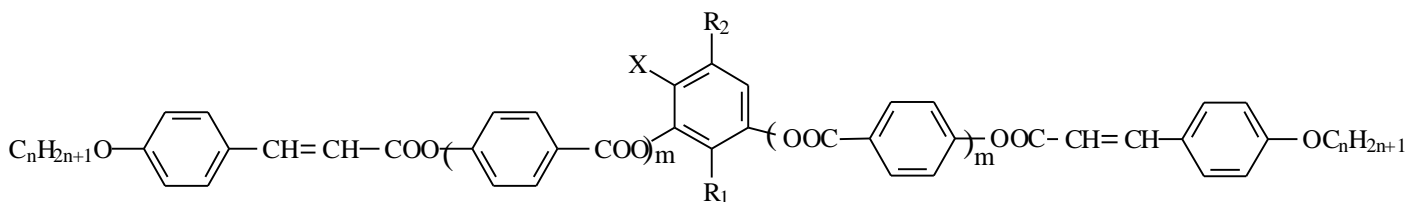
1. Molekulatervezés

Az ismert banán alakú molekulák többségének jellemző szerkezeti eleme a kétszeresen acilezett rezorcin központi gyűrű, összekötő csoportokként az azometincsoport és összesen legalább öt benzolgyűrű. A tervezett új, hajlított törzsű molekulák ezektől a molekuláktól az összekötő csoportokban, valamint a mezogén törzs szerkezetében különböznek. Az összekötő -N=CH- csoportokat -CH=CH-COO- csoportokkal helyettesítettem és a molekula mezogén törzsének hosszát csökkentettem. Ugyanakkor az új összekötő csoportok beépítésétől további előnyös intermolekuláris kölcsönhatásokat, a további észter csoportok, valamint sp^2 hibridállapotú szénatomok jelenlététől e molekulák fokozottabb optikai polarizálhatóságát, és így összességében mezofázisai stabilitása szempontjából az eddigieknél előnyösebb folyadékkristályokat is reméltem. A tervezett, ide **név** vegyületek általános képletét az 1. ábra szemlélteti.

2. Szintézis

Az **I** és **II** vegyületsaládok szintézise röviden az alábbiakban foglalható össze.

A **I** háromgyűrűs banán alakú vegyületeket rezorcin, 4-klórrezorcin, illetve 2-metilrezorcin acilezésével állítottam elő, acilező szerként a megfelelő 4-*n*-alkoxifahéjsavból oxalilkloriddal *in situ* képzett acilezőszert alkalmaztam ($n = 6-12, 16$). Az acilezési reakciót trietilamin jelenlétében,



1. ábra. A három (I) - és ötgyűrűs (II) vegyületek általános képlete ($m = 0$, illetve $m = 1$).

szobahőmérsékleten végeztem. A keletkezett nyerstekeket oszlopkromatográfiával és/vagy átkristályosítással tisztítottam.

A **II** ötgyűrűs hajlított törzsű molekulák előállításánál az első lépésben rezorcint, illetve a megfelelő monoszubsztituált

rezorcinszármazékot (4-klórrezorcín, 2-metilrezorcín, 5-metilrezorcín) 4-benziloxibenzoésav kloriddal acileztem. Ezután a benzil védőcsoportot katalitikus transzfer hidrogénezéssel eltávolítottam és így nyertem az új 1,3-*bisz*(4-hidroxibenzoát) vegyületeket, amelyeket a II ötgűrűs vegyületek szintézisének zárólépésében a megfelelő 4-alkoxifahéjsav származékkal acileztem. Az így kapott nyers végtermékeket ez esetben is oszlopkromatográfiával és/vagy átkristályosítással tisztítottam. Valamennyi új vegyület szerkezetét ^1H és ^{13}C nmr spektroszkópiával igazoltam.

3. A fahéjsav származékok mezomorfiája

A II ötgűrűs fahéjsav származékok folyadékkristály tulajdonságúak, ami jelentősen függ a molekula szerkezetétől.

3.1 A 4-klórrezorcín származékok

A 4-klórrezorcín származékok monotróp B_6 és enantiotróp nematikus (N) fázist mutatnak. A N fázis elektro-optikai vizsgálata alapján megállapítható, hogy e fázis makroszkópikus tulajdonságai a kalamitikus folyadékkristályok nematikus fáziséhoz hasonló. Ennek ellenére, azonban a rúd alakú molekulákkal nem, banán alakú molekulákkal homogén elegyet képez. Ez utóbbi tapasztalat a molekulák eltérő alakjával értelmezhető.

A 4-klórrezorcín vegyületek mezogenitása a terminális *alkoxilánc hosszának* változásával jelentősen nem módosul. Új mezofázisok nem jelennek meg, valamint e hosszváltozás a mezofázis hőmérséklet-tartományára nincs jelentős hatással.

Az *összekötő csoport* szerepének vizsgálatához a fahéjsav és az analóg Schiff bázis származékok fázisszekvenciáját hasonlítottam össze. Bár mindkét homológ sornál dőlt, szmektikus fázis alakul ki, a fahéjsav származékok esetében nem a poláros rendezettségű B_2 , hanem a beágyazott szerkezetű B_6 mezofázis jelenik meg. Ezért elmondható, hogy azonos B fázis megjelenéséhez, nem elegendő feltétel a hasonló molekula geometria, az eltérő csoportok jelenléte eltérő intermolekuláris kölcsönhatásokat és ez eltérő pakolódást is okozhat.

A *molekulatörzs 'hossz'-változása* a folyadékkristály tulajdonság szempontjából kritikus fontosságú lehet. A 4-klórrezorcín származékok mezogén törzsének hosszát csökkentve (1. ábra, $m = 0$), az így kapott I három benzolgyűrűs vegyületek nem mezogének.

3.2 A rezorcín származékok

A hajlított törzsű molekulák mezogenitása a központi gyűrű szerkezetétől is jelentősen függ. A gyűrű szubsztituense (X , R_1 , R_2 l. 1. ábra) módosíthatja a molekula geometriáját, ami fázisszekvenciájának jelentős változását eredményezheti.

A rövid ($n = 7, 8$) alkoxiláncú rezorcín származékoknál B_1 fázis alakul ki, ami nem jelenik meg a hosszabb alkoxiláncú vegyületeknél. Ebben a homológ sorban a folyadékkristály tulajdonság a hexadeciloxi származéknál figyelhető meg újra, ahol a B_5 , B_6 mezofázisok stabilizálódnak. E vegyületek fázisszekvenciájából az is kitűnik, hogy a mezogenitás, valamint a mezomorfia jelentősen függhet az *alkoxilánc hosszától*.

A 4-klórrezorcín és a rezorcín homológ sor fázisszekvenciáit és tulajdonságait összehasonlítva megállapítható, hogy e vegyületek mezomorfiája a módosítással jelentősen megváltozik. Míg a 4-klórrezorcín származékok esetében a legrendezetlenebb

mezofázis (N) alakul ki, addig a rezorcín származékok rendezett szmektikus (B_5) mezofázist mutatnak. Közös tulajdonságuk, hogy mindkét homológ sornál a B_6 fázis is megfigyelhető.

Az *összekötő csoport* cseréjével kialakított fahéjsav származékok mezomorfiája inkább eltérő a Schiff bázis származékokétól. Mindkét homológ sornál a rövid alkoxiláncú származékok B_1 fázist mutatnak, a B_2 mezofázis azonban a fahéjsav származékok esetében nem alakul ki.

A rezorcín származékoknál is a mezogén törzs hosszának csökkenésével a folyadékkristály tulajdonság megszűnik.

3.3 A 2-metilrezorcín és az 5-metilrezorcín származékok

A 2-metilrezorcín homológ sor csupán két utolsó tagja ($n = 12, 16$) folyadékkristály tulajdonságú, így a dodeciloxi származék monotróp, a hexadeciloxi származék enantiotróp B_6 fázist mutat. Tehát a terminális *alkoxilánc hosszának* növekedése a folyadékkristály tulajdonság megjelenését, valamint a B_6 mezofázis stabilizálódását eredményezi. Az 5-metilrezorcín származékoknál az ellenkező hatás figyelhető meg, az alkoxilánc hosszának növekedése a B_6 fázis megszűnéséhez vezet és a B_3 is csupán monotróp mezofázisként jelenik meg. E két homológ sor esetében megállapítható, hogy legalább egy dodeciloxi terminális alkoxilánc szükséges feltétele a mezogenitásnak.

Mindkét homológ sor esetében a *központi gyűrű* szubsztituciója a B_6 fázis mellett a B_3 fázis megjelenését eredményezi, a metilcsoport helyzetétől csupán a mezofázisok stabilitása függ.

A 2-metilrezorcín származékoknál a Schiff bázis analógokra jellemző B_2 mezofázis nem alakul ki, az 5-metilrezorcín származékok viszont a referens vegyületektől eltérően folyadékkristály tulajdonságúak. A 2-metilrezorcín vegyületek esetében a mezogén törzs hosszának csökkenésével a folyadékkristály tulajdonság nem jelenik meg.

4. Molekula modellezés

Molekula mechanika és dinamikai, ab iníció és szemiempirikus számításaink alátámasztják, hogy a banán alakú fahéjsav és Schiff bázis típusú vegyületek kétszeresen acilezett központi váza nem szükségszerűen planáris, következésképpen, nem valószínű, hogy a planaritás elengedhetetlen geometriai feltétele legyen a B mezofázisok megjelenésének.

Köszönöm Dr. Fodor Tamásné témavezetőmnek, az SZFKI Folyadékkristály Osztály tudományos főmunkatársának, hogy lehetővé tette munkám kivitelezését, és észrevételeit, amelyekkel segítségemre volt a dolgozat elkészítésében. Köszönettel tartozom Prof. Jánossy Istvánnak, Keszérű Katalinnak az SE Szerves Vegytani Intézetének a munkámhoz nyújtott segítségért. Köszönömprof. Fidy Juditnak, Dr. Blaskó Katalinnak a dolgozat megírásához nyújtott támogatást. Hálásan köszönöm férjemnek, Mátyus Péternek útmutató tanácsait, amelyekkel segítségemre volt a téma kidolgozásában és a dolgozat összeállításában. Köszönöm a Domus Hungarica Scientiarum et Artium, valamint az OTKA (F-29928) anyagi támogatását.

Edit Mátyus

Mesophase behaviour of new banana-shaped liquid crystals

Ph.D. Thesis, Eötvös Loránd University, Budapest,
Research Institute for Solid State Physics and Optics,
Budapest

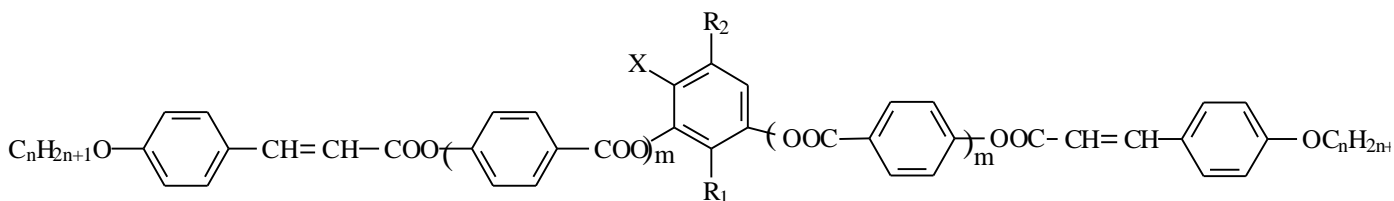
Institute of Biophysics and Radiation Biology,
Semmelweis University of Medicine, Budapest

2001

The influence of the molecular chirality on mesophase behavior and macroscopic structure is of major interest in liquid crystal research. From this point of view, chirality of the whole material is important, since the helical structure formed may lead to an electro-optic bistable switching. A similar ferroelectric switching was recently reported by Niori in a liquid crystalline phase (B_2) formed by bent core achiral molecules (so-called banana-shaped molecules). This new polymorphism has been observed typically and investigated thoroughly in 1,3-disubstituted benzene derivatives, each substituent of which characteristically possesses two additional 1,4-disubstituted phenyl groups tethered by a Schiff base moiety.

The aim of the present work was to synthesize novel compounds which incorporate the typical 1,3-disubstituted benzene central unit with additional phenyl groups tethered by $-C=C-COO-$ moieties instead of the usual $-C=N-$ groups. We expected that these compound could exhibit improved liquid crystalline properties, being geometrically closely related to known banana-shaped molecules, yet differing significantly from those compounds in their chemical structures. For this purpose, the introduction of *p*-alkoxycinnamoyl groups seemed to be particularly economic and straightforward. A structure-property relationship study on these novel classes of compound, was also thought to be an interesting aspect of our work; in this respect, three-, and five-ring compounds with various substituents were designed. Furthermore, we attempted to investigate the conformational behavior of diacylated resorcinols by theoretical methods.

1. Synthesis



1. scheme Molecular structure of three (I) - and five-ring (II) compounds ($m = 0$, or $m = 1$).

The synthesis of three-ring compounds was achieved by acylation of resorcinol, 4-chlororesorcinol and 2-methylresorcinol by the respective alkoxyacinnamic acid activated *in situ* with oxalyl chloride in the presence of triethylamine. The five-ring compounds were smoothly obtained from *p*-benzyloxybenzoic acid and resorcinol (or 4-chlororesorcinol, 2-methylresorcinol, 5-methylresorcinol, respectively) in three steps: *i*, acylation of resorcinol or substituted resorcinol with the protected benzoic acid; *ii*, removal of protecting group, and *iii*, acylation of 1,3-phenylene *bis*(4-hydroxybenzoates) or substituted 1,3-phenylene *bis*(4-hydroxybenzoates), respectively, with alkoxyacinnamic acid.

2. Mesophase behavior



All three-ring derivatives thus formed are crystalline solids exhibiting no mesomorphic properties. Moreover, the presence of methyl or chloro substituent at the 2- or 4-position, respectively, did not cause the appearance of mesophases.

Liquid crystalline phases were observed in the cases of five-ring derivatives. The 4-chlororesorcinol compounds exhibit an enantiotropic (both on heating and cooling) nematic phase within a wide range of temperatures, which was indicated by the Schlieren texture and the low transition enthalpy. On cooling from the isotropic liquid, a monotropic B_6 phase appeared under the nematic phase. The heptyloxy and octyloxy resorcinol derivatives do have B_1 mesophases, whereas the decyloxy, undecyloxy and dodecyloxy compounds do not exert liquid crystalline properties. Two mesophases, the B_6 and B_3 phases, are stabilized in the case of hexadecyloxy derivative.

The change of substituents on the central 1,3-phenylene unit (see scheme 1.) has generally been a successful concept to create new banana-shaped mesogens. We also identified a new polymorphism in substances bearing a methyl group in position-2 or -5, respectively, of the central benzene ring. The 2-methylresorcinols with short alkoxy substituents are crystalline solids exhibiting no mesomorphic properties. On increasing the

terminal chain length, however, the mesomorphic behavior reappears: the dodecyloxy derivative has a monotrop B₆ and the hexadecyloxy derivative has an enantiotropic B₆ phase. In case of 5-methyl derivatives, a new phase, namely the B₃-phase, could be detected; interestingly, the stability of this phase decreased with increasing terminal chain length.

All these results clearly indicate that liquid crystalline properties may be strongly dependent upon molecular structure in this class of compounds too. In particular, substituents of the central ring may exert a significant effect on type of mesophases, whereas mesogeneity could strongly be influenced by the structure of the mesogen moiety. Nevertheless, liquid crystalline properties may also be modified by terminal alkyl chains; in many cases, an optimal length can be found in this respect.

It can now be concluded that some novel banana-shaped molecules designed by rational approaches including molecular modeling and synthesized in a straightforward route were found to possess valuable properties. Moreover, these results may also be useful for better understanding structure-liquid crystalline property relationships, and thereby they may also open new ways for novel classes of compounds with improved properties.

Publications

1. K. Fodor-Csorba, S. Holly, **E. Szabó**, E. Gács-Biatz, A. Vajda, L. Bata, L.C. Chien, G. Galli: Synthesis and SmC* Properties of Chiral Liquid Crystalline Terephthalic Acid. *Liquid crystal*, **24(6)**, 861-869 (1998).
2. A. Vajda, **E. Szabó**, K. Fodor-Csorba, L. Bata: New Ferroelectric Mixtures of Liquid Crystalline ∞ -Halogen Carboxylates. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **339**, 95-110 (2000).
3. **E. Mátyus**, K. Keserű: Synthesis, characterization and theoretical considerations of a novel class of banana-shaped compounds with liquid crystal properties. *Theochem*, **543**, 89-98 (2001).
4. **Mátyus Edit**, Fodor Tamásné, Jákli Antal: A folyadékkristály-kutatás új irányvonala: banán alakú folyadékkristályok. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **107**, 227-233 (2001).