

FOLYADÉKKRISTÁLYOK SZINTÉZISE  
és  
VIZSGÁLATA

Doktori Értekezés

MOTIKA GÁBOR

József Attila Tudományegyetem

Szerves Kémiai Tanszék

S z e g e d

1981







## TARTALOM

|      |                                                                                                           |    |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.   | BEVEZETÉS                                                                                                 | 1  |
| 2.   | FOLYADÉKKRISTÁLYOK                                                                                        | 3  |
| 2.1. | A folyadékkristályokról általában                                                                         | 3  |
| 2.2. | A folyadékkristályok csoportosítása                                                                       | 4  |
| 2.3. | A folyadékkristályok felhasználása                                                                        | 8  |
| 3.   | ELMÉLETI RÉSZ                                                                                             | 10 |
| 3.1. | A szteránváz $3\beta$ szubsztituenseinek variálása                                                        | 12 |
| 3.2. | A szteránváz módosítása                                                                                   | 18 |
| 3.3. | A szteránváz $17\beta$ oldalláncának variálása                                                            | 23 |
| 4.   | CÉLKITÜZÉSEK                                                                                              | 26 |
| 5.   | KISÉRLETI RÉSZ                                                                                            | 28 |
| 5.1. | A vegyületek előállítása, azonosítása                                                                     | 28 |
| 5.2. | Tisztasági követelmények                                                                                  | 37 |
| 5.3. | Felhasznált eszközök                                                                                      | 38 |
| 6.   | EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELES                                                                                   | 40 |
| 6.1. | Szemponatok a fázisátmeneti sémák megadásához                                                             | 40 |
| 6.2. | Néhány tipikus DSC felvétel                                                                               | 44 |
| 6.3. | Az <u>N</u> -/alkoxi-karbonil-metil/- $3\beta$ -koleszteril-<br>uretánok homológ sora                     | 55 |
| 6.4. | Az <u>N</u> -/alkoxi-karbonil- <u>n</u> -propil/- $3\beta$ -kolesz-<br>teril-uretánok homológ sora        | 60 |
| 6.5. | Az <u>N</u> -/alkoxi-karbonil- <u>n</u> -pentil/- $3\beta$ -kolesz-<br>teril-uretánok homológ sora        | 66 |
| 6.6. | Az <u>N</u> -/alkoxi-karbonil- <u>n</u> -decil/- $3\beta$ -kolesz-<br>teril-uretánok homológ sora         | 71 |
| 6.7. | A kémiai szerkezet és a folyadékkristály<br>tulajdonságok kapcsolata az előállított<br>vegyületek körében | 77 |
| 6.8. | Tisztaság meghatározás Differential Scanning<br>Calorimeterrel                                            | 80 |
| 7.   | ÖSSZEFOGLALÁS                                                                                             | 88 |
| 8.   | IRODALOM                                                                                                  | 89 |



## 1. BEVEZETÉS

A "részben rendezett" szerves anyagok iránt az elmúlt években mind elméleti, mind gyakorlati szempontból fokozott érdeklődés nyilvánult meg. A folyadékkristályok e csoportnak talán legismertebb képviselői. Ezt a tényt jól reprezentálja a hatvanas évektől felgyorsult publikációs és szabadalmi tevékenység, ezen kívül számos nemzeti és nemzetközi konferencia, az 1975-től rendszeresen megjelenő ADVANCES IN LIQUID CRYSTALS monográfia, vagy a CHEMICAL ABSTRACT nemrég beindult témafigyelő szolgáltatása is.

A folyadékkristályok kutatása interdiszciplináris, a vegyületek szintézise a szerves kémiához, az előállított anyagok vizsgálata és a kapott eredmények értelmezése a szilártest-fizikához kapcsolódik.

Ez ideig nem áll rendelkezésünkre olyan általános érvényű összefüggés, mely a kémiai szerkezet és a folyadékkristályok tulajdonságai között kapcsolatot létesítene. Ismert az irodalomból néhány empirikus szabály, mely a folyadékkristály állapot megjelenését néhány szerkezeti tényezővel hozza kapcsolatba. Ezek az empirikus összefüggések csak a folyadékkristály állapot várható megjelenésére adnak utmutatást, arra, hogy konkrétan a folyadékkristályok milyen tu-



lajdonságuk lesznek, már semmilyen információval nem rendelkezünk. Tehát nem tudjuk előre megállapítani, még valószínűsíteni sem azt, hogy a koleszterikus, nematikus, szmektikus állapotok közül melyik, vagy melyek fognak felleépni, ezek monotrop, vagy enantiotrop jellegűek, milyen hőmérsékleten, milyen tulajdonságokkal fognak rendelkezni.

Vizsgálataink célja egyrészt az N-/alkoxi-karbonil-n-alkil/-3 $\beta$ -koleszteril-uretánok körében felleépő folyadékkristály állapotok meghatározása, másrészt a kémiai szerkezet és a folyadékkristályok tulajdonságai közötti kapcsolat megfigyelése volt.

A munka magában foglalja az N-/alkoxi-karbonil-n-alkil/-3 $\beta$ -koleszteril-uretánok négy homológ sorának, összesen 48 vegyületnek az előállítását. Vegyületeink tisztaságának ellenőrzésére az általánosan alkalmazott vékonyréteg kromatográfiás technika mellett a kalorimetrikus uton való ún. "abszolút tisztaság" meghatározási módszert is felhasználtuk. A folyadékkristály textura és a termodinamikai jellemzők meghatározását fűthető tárgyasztallal ellátott polarizációs mikroszkóppal és DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER-rel /DSC-vel/ végeztük. Ezen adatok felhasználásával megadtuk a folyadékkristály állapotokat és az átalakulásokat jellemző fázisátmeneti sémákat.



## 2. FOLYADÉKKRISTÁLYOK

### 2.1. A folyadékkristályokról általában

Általánosan ismert, hogy az anyagok három halmazállapotban fordulhatnak elő: szilárd, folyadék és gáz állapotban.

Az anyagoknak az a csoportja, melyek nem gömbszimmetrikus, hanem többnyire merev, hosszukás alakú molekulákból épül fel, rendelkezhet egy negyedik fázissal is, mely a folyadék és a szilárd fázis között helyezkedik el. 1888-tól kezdődően REINITZER és LEHMANN /1/ uttörőnek számító vizsgálatai megmutatták, hogy ebben a közbülső állapotban fellelhetők a részben szilárd, részben folyadék fázisra jellemző tulajdonságok, LEHMANN ezért nevezte el az ilyen állapottal rendelkező anyagokat "FLÜSSIGE KRISTALLE"-nak, folyékony kristályoknak, folyadékkristályoknak.

A folyadékkristályok mechanikai, reológiai tulajdonságai a folyadékokra, míg főként optikai viselkedésük tekintetében a kristályos szilárd anyagokra hasonlítanak. Meg kell azonban jegyezni azt, hogy a folyadékkristály fázis nem valamilyen egyszerű metastabil módosulat, amely a szilárd-folya-

dék fázisátmenet során keletkezik, és nem is egy amorf szilárd változat. A folyadékkristály fázis adott anyagösszetétel esetén meghatározott nyomás- és hőmérséklet tartományban fennálló termodinamikailag stabil állapot.

## 2.2. A folyadékkristályok csoportosítása

A folyadékkristály tulajdonság kialakulása - meghatározott molekula szerkezeti feltételek mellett - annak köszönhető, hogy valamely külső hatás a három dimenziós kristályszerkezetet nem egyszerre, hanem lépésenként rombolja le. A külső hatás természetétől függően a folyadékkristályokat két nagy csoportra oszthatjuk:

- a/ termotrop folyadékkristályok - ha a külső hatás termikus gerjesztés,
- b/ liotrop folyadékkristályok - ha a külső tényező egy másik anyag oldóhatása és a termikus gerjesztés.

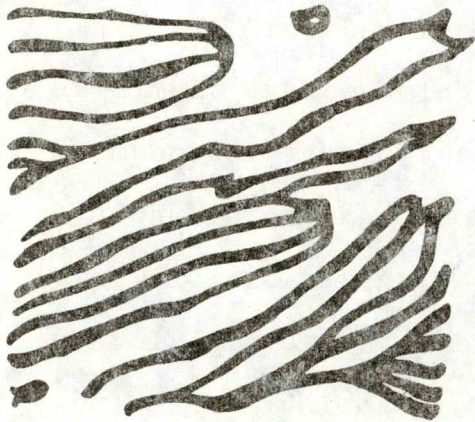
Az első esetben a hőmérséklet függvényében kapjuk meg a különböző rendezettséget mutató folyadékkristály állapotokat. Az utóbbi esetben viszont a hőmérséklet és az oldószer koncentrációja, mint két egyen-



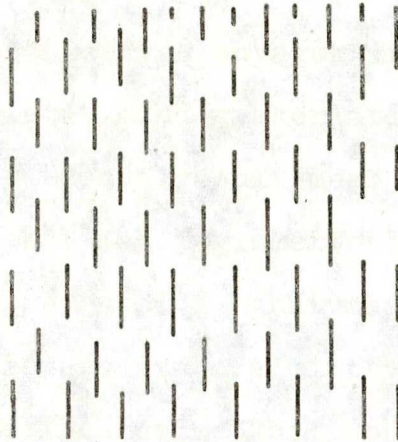
rangu változó jelöli ki azokat a tartományokat, ahol a folyadékkristály állapot, vagy állapotok lépnek /2/.

A továbbiakban csak a termotrop folyadékkristályokkal foglalkozunk, mivel az általunk vizsgált anyagok is ebbe az osztályba tartoznak. Ezek csoportosítását a folyadékkristály állapotban uralkodó növekvő rendezettség mértéke szerint végezhetjük, konkrétan a nematikus, koleszterikus, szmektikus sorrendben.

A nematikus elnevezés a görög  $\nu\eta\mu\alpha$  / fonal szóból ered, mely a polarizációs mikroszkópban megfigyelhető jellegzetes fonalas texturára utal /1. ábra/. Ezek a fonalak az anyag optikai homogenitásának megszakadását jelzik, a kristályoknál megfigyelhető diszlokáció analógja, ezért diszklinációs vonalaknak nevezzük. Ez az állapot hasonlít leginkább a folyadék fázishoz, ugyanis a molekulák tömegközéppontjai rendezetlenül helyezkednek el, akár csak az izotróp folyadékban, de létezik egy kitüntetett irány amelybe a molekulák hossz tengelye statisztikus szórással beáll /2. ábra/.



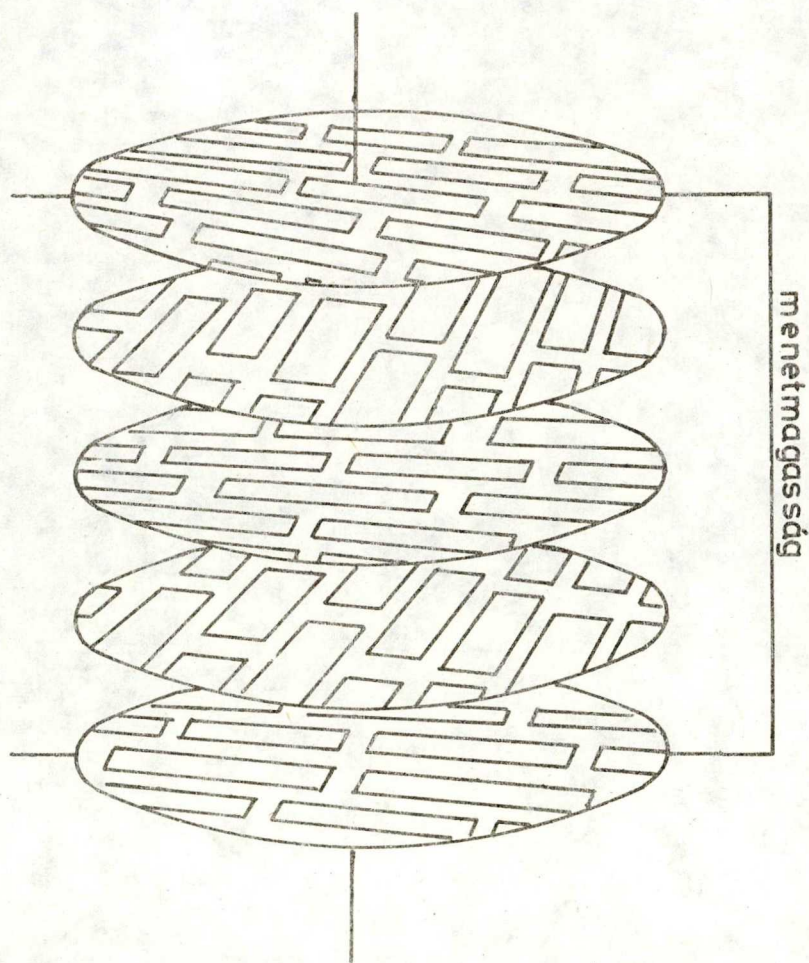
1. ábra



2. ábra

A koleszterikus mezofázis elnevezés onnan ered, amikor FRIEDEL /3/ 1922-ben az első osztályozást elvégezte, az összes ilyen folyadékkristály koleszterin származék volt. A molekulák elrendeződése síkokban történik, a síkokon belül irányrendezettség figyelhető meg. A szomszédos síkokban a molekulák tengelyei elfordulnak egymáshoz képest, így a szerkezet csavart, helikális lesz /3.ábra/.





3. ábra

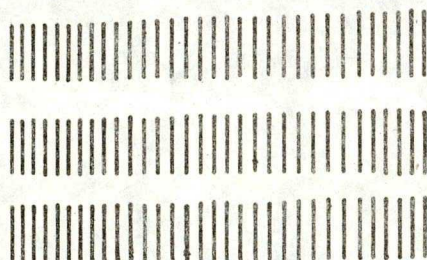
A mezofázis fontos jellemzője a molekulák teljes körbefordulásához szükséges menetmagasság. Anyagtól függően a hélix lehet jobb, vagy bal menetű.

A koleszterikus mezofázisnak több alcsoportja ismert, ezek közül az egyik az ún. "blue phase", mely a mikroszkópban megfigyelhető halvány kék szí-



néről kapta a nevét.

A szmektikus elnevezés a görög szappan /σμηγμα/ szóból ered, mivel először szappan oldatok esetén figyelték meg az állapotot. A fázisban a molekulák egymástól egyenlő távolságban lévő síkokban helyezkednek el. A molekulák tengelyei a síkokon belül statisztikusan egy irányban állnak /4. ábra/. A molekulák síkokon belüli elrendeződését is figyelembe véve több alcsoport származtatható, ugymint szmektikus-A, B, C, D, stb.



4. ábra

### 2.3. Folyadékkristályok felhasználása

A folyadékkristályok már a múlt században ismertek voltak, de sokáig csak laboratóriumi érdekesség számba mentek. Ez a helyzet az ötvenes évek-



től gyökeresen megváltozott, ami a számos új felhasználási, alkalmazási lehetőség feltárásával magyarázható. Ezek közül csak pár szóval a leglényegesebbekre, a termooptikai, kijelzéstechnikai és néhány kémiai alkalmazásra térünk ki.

A termooptikában azt a jelenséget használjuk fel, hogy a koleszterikus anyagok, illetve koleszterikus-nematikus keverékek színe hőmérsékletfüggő, adott hőmérséklethez meghatározott szín tartozik. A hőmérséklet intervallum, amelyben a színváltozás lejátszódik, a néhány tizedtől a tíz fokos nagyságrendig változhat az anyagtól függően. Ennek a jelenségnek számos orvosi és technikai alkalmazása ismert /5/.

A folyadékkristályokat tartalmazó megjelöltőknél /LC DISPLAY/ a fázist alkotó molekulák térbeli helyzete megváltoztatható elektromos, vagy mágneses térrel, ami az optikai tulajdonságok módosulásában jut kifejezésre. Az ilyen elektro-, magnetooptikai effektusok számos variációja ismert /6/.

A folyadékkristályokat a gázkromatográfiában is széleskörűen alkalmazzák, mint anizotrop megosztó folyadék fázist /7/.

Ugyyszólván az összes spektroszkópiai módszer /UV, IR, NMR/ esetében előnyösen felhasználhatók a nematikus és koleszterikus anyagok anizotrop oldó-



szerként /8/.

A folyadékkristályok oldószerként való felhasználásához a szintetikus szerves kémiában számos előnyös hatás fűződik /9/.

### 3. ELMÉLETI RÉSZ

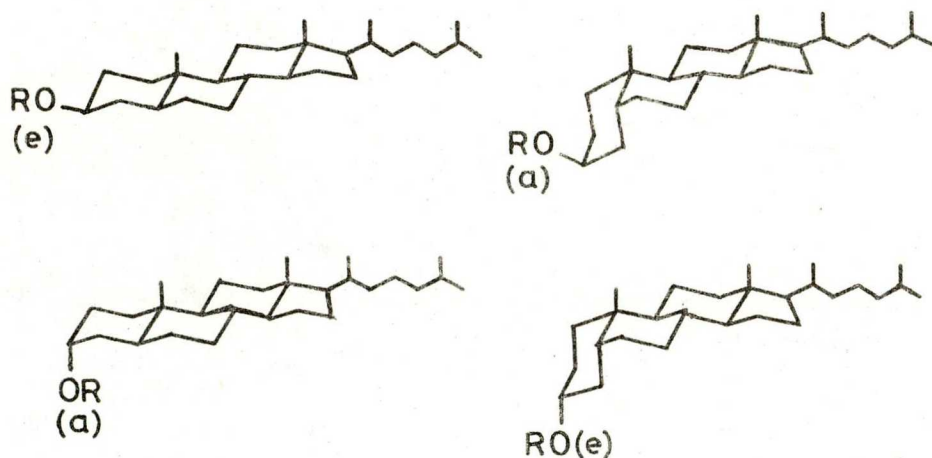
A kémiai szerkezet és a folyadékkristály tulajdonságok közötti kapcsolat feltárására számos vizsgálat irányult és irányul napjainkban is. Ezek közül csak azokat emeljük ki, melyek a koleszterikus folyadékkristályokra, ezen belül is ezek legnagyobb csoportjára, a szteránvázaz vegyületekre vonatkoznak. A kutatások három fő kérdés körül csoportosulnak:

- a/ a 3 $\beta$  szubsztituensek,
- b/ a szteránváz,
- c/ a 17 $\beta$  szubsztituensek

variációja, illetve megváltoztatása miképpen befolyásolja a fenti tulajdonságokat.

Szerkezeti okoknál fogva azokat a szteránvázaz vegyületeket, ahol az A / B / C / D gyűrűk nem végig transz-anellációjuak és azokat, ahol a 3-as, vagy 17-es helyzetben lévő szubsztituensek nem ek-

vatoriális állásuak, eleve kizárhatjuk a folyadék-kristályok köréből. Ha ugyanis cisz-helyzetű A/B gyűrűanelláció, vagy axiális csoportok találhatók a váz előbbi helyzeteiben, ez megakadályozza a molekulák síkokban való elrendeződését, ami szerkezeti feltétele a koleszterikus mezofázis kialakulásának. Ezt alátámasztja az a tény, hogy a koprosztanol származékoknál, vagy az epikolesztanol származékoknál nem találunk egyetlen folyadékkristály tulajdonsággal rendelkező vegyületet sem /I. képlet/ /10/.



I. képlet

Tehát a koleszterikus mezofázis kialakulása szempontjából a végig transz-gyűrűanelláció és

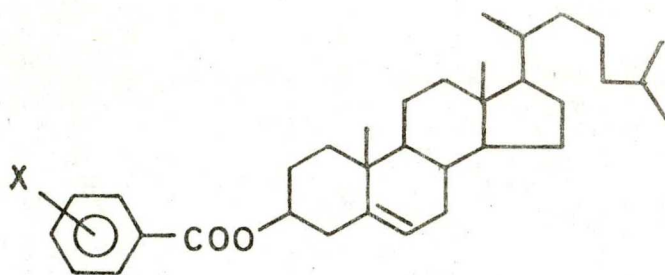


az ekvatoriális szubsztituensek alapvetően szükséges szerkezeti tényezők.

### 3.1. A szteránváz 3 $\beta$ szubsztituenseinek variálása

Mivel az első koleszterikus folyadékkristályok a koleszteril-benzoát és -acetát volt, érthető módon először a különböző koleszteril-észtereket állították elő és ezek tulajdonságait vizsgálták.

Az orto-, meta-, para-helyzetben különféleképpen szubsztituált koleszteril-benzoátok /II/ mind mutattak koleszterikus mezofázist /II.képlet/.



X = F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>

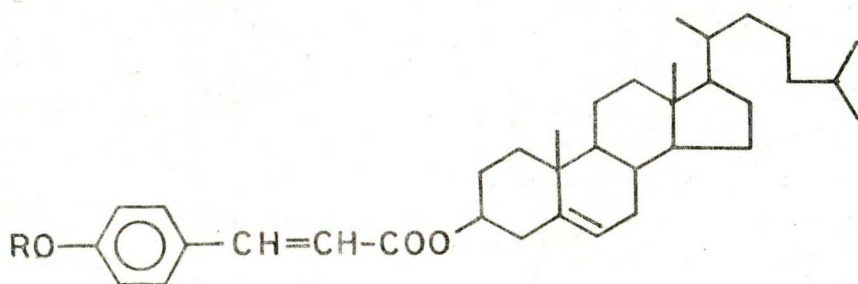
II. képlet

A para-n-alkoxi-benzoésav-koleszteril-ész-

terek homológ sorának első hat tagja koleszterikus, míg az összes többi az oktadecilszármazékig enantiotrop koleszterikus és szmektikus állapotokkal rendelkezett /12/.

Az orto-n-alkoxi-benzoészterek homológ sorából csak a metoxiszármazék mutatott koleszterikus állapotot, a többi nem volt mezomorf /13/. A koleszterikus mezofázis kialakulása szempontjából kedvezményezett, ha a nagy térkitöltésű szubsztituensek a molekulatengelyével azonos irányúak /terminális helyzetűek, para-pozíció/, mint ettől eltérő esetben /laterális helyzet, orto-, meta-pozíció/.

A transz-p-n-alkoxi-fahéjsav-koleszteril-észterek /14/ homológ sorát is előállították /III. képlet/.



$R = C_1 - C_{18}$  alkil

III. képlet

Az analóg szerkezetű p-n-alkoxi-benzoátoktól csak egy etenilénecsopottal különböztek, de ez a koleszterikus-szmeztikus fázisátmeneteket a sorozat minden tagjánál legalább 20°C-kal megemelte. Ettől eltekintve a fázisátmeneti hőmérsékletek változása mindkét esetben a lánc hosszúság növekedtével megegyező tendenciát mutatott.

A koleszterinnek anorganikus savakkal pl. HCl, HBr, HI képzett észterei is mind koleszterikus viselkedésűek voltak. A halogének csökkenő elektromnegativitásának sorrendjében emelkedett a feltisztulási pont hőmérséklete /15/.

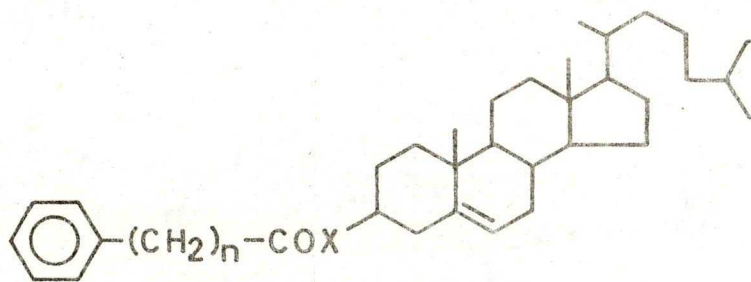
Ismertek az alifás karbonsavak /C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>/ koleszteril-észterei /16/. Az első két észter kivételével a feltisztulási pontok hőmérséklete csökken, a szmeztikus-koleszterikus átmenetek hőmérséklete először kissé növekszik, majd a dodecilszármazéktól fokozatosan csökken a lánc hosszal. A szmeztikus állapot csak a nonanoátoknál és magasabb homológoknál volt megfigyelhető.

A tiokoleszteril-észterek homológ soránál a megfelelő fázisátmeneti hőmérsékletek magasabbak voltak, mint az oxigén analógoknál /16/.

A koleszteril- $\omega$ -fenil-alkanoátok /17/ homológ soránál a feltisztulási pontok hőmérsékletei a



páros és páratlan szénatomszámú acilcsoportoknál két egymáshoz konvergáló hiperbola mentén helyezkednek el /IV.a. képlet/.



$n = 1-16$

a.  $X = O$

b.  $X = S$

IV. képlet

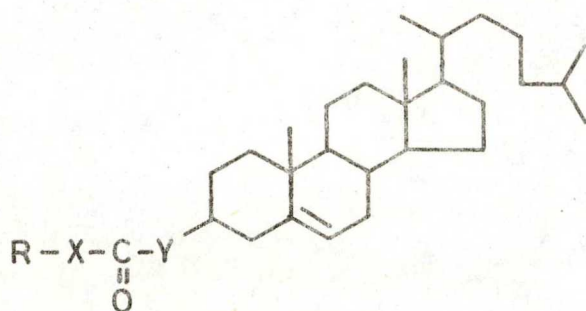
A páratlanok hőmérséklete mindig magasabb, a párosoké mindig alacsonyabb, de a köztük lévő különbség fokozatosan szűkül. A szmektikus-koleszterikus átmenetek azonban nem mutatják ezt a "páros-páratlan" szabályszerű viselkedést.

Az észtercsoport oxigén atomjának kén atomra történő cseréje nem eredményezett lényeges eltolódást a tulajdonságokban /IV.b. képlet/. A koleszteril- $\omega$ -fenil alkanoátokhoz hasonlóan itt is megfigyelhető a "páros-páratlan" szénatomszámú tagoknál a koleszterikus-izotrop átmenetek **hőmérsékleteinek**



az előbbihez hasonló alternáló lefutása /18/.

ELSER és munkatársai /19/ a koleszteril-n-alkil-karbonátokat állították elő /V.a. képlet/.



a.  $X=Y=O$

b.  $X=S, Y=O$

c.  $X=O, Y=S$

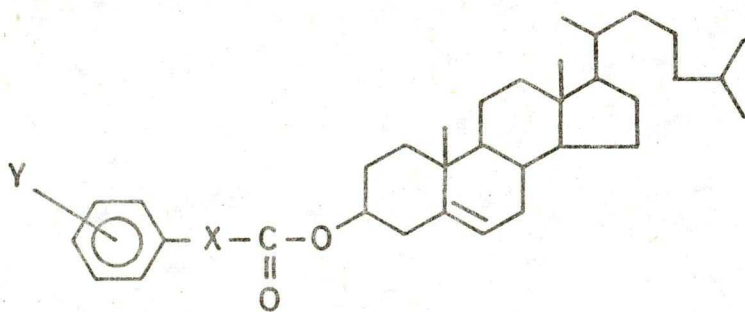
$R = C_1 - C_{20}$  alkil

V. képlet

A fázisátmeneti hőmérsékletek a koleszterikus-i-zotrop átmeneteknél fokozatosan csökkentek, a szmektikus-koleszterikus esetben a nyolcadik tagtól - ahol először megjelentek - fokozatosan emelkedő tendenciát mutattak. A koleszterikus mezofázist jellemző hőmérséklet intervallum jóval szélesebb volt, mint az alifás karbonsav-észter funkciót tartalmazó származékoknál.

A koleszteril-S-n-alkil-tiokarbonátok /V.b.

képlet/ és az S-koleszteril-n-alkil-tiokarbonátok /V.c. képlet/ viselkedése jóformán megegyezett a karbonátokéval /20,21/. Az alkoxi csoport tioalkil-lal, illetve a  $3\beta$  oxigén kénnel való kicserélése csak a szmektikus-koleszterikus átmenetek hőmérsékletét emelte meg jelentősen. A koleszterikus-izotrop átmenetek hőmérsékletei hozzávetőlegesen azonos szinten, megegyező tendencia szerint viselkedtek. Ismertek az orto-, meta-, para-helyzetben szubsztituált koleszteril-fenil-karbonátok és az O-koleszteril-fenil-karbamátok /VI. képlet/. E vegyületeknél a metaszármazékok termikus stabilitása volt a legkisebb. Az azonos helyzetben lévő különböző szubsztituensek hatása a mezofázisok kialakulására, illetve azok stabilitására nem mutatott tendencia jellegű összefüggést /22/.



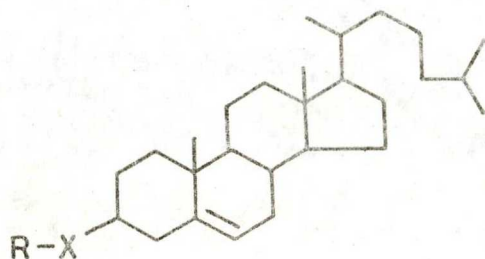
X = O, NH

Y = F, Cl, Br, I, Me, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, CN

VI. képlet



A koleszteril-éterek és a koleszteril-tio-éterek /VII.képlet/ folyadékkristály tulajdonságai olyan mértékben különböztek egymástól, hogy a két homológ sort nem lehetett egymással kapcsolatba hozni /23/.



$X = O, S$

VII. képlet

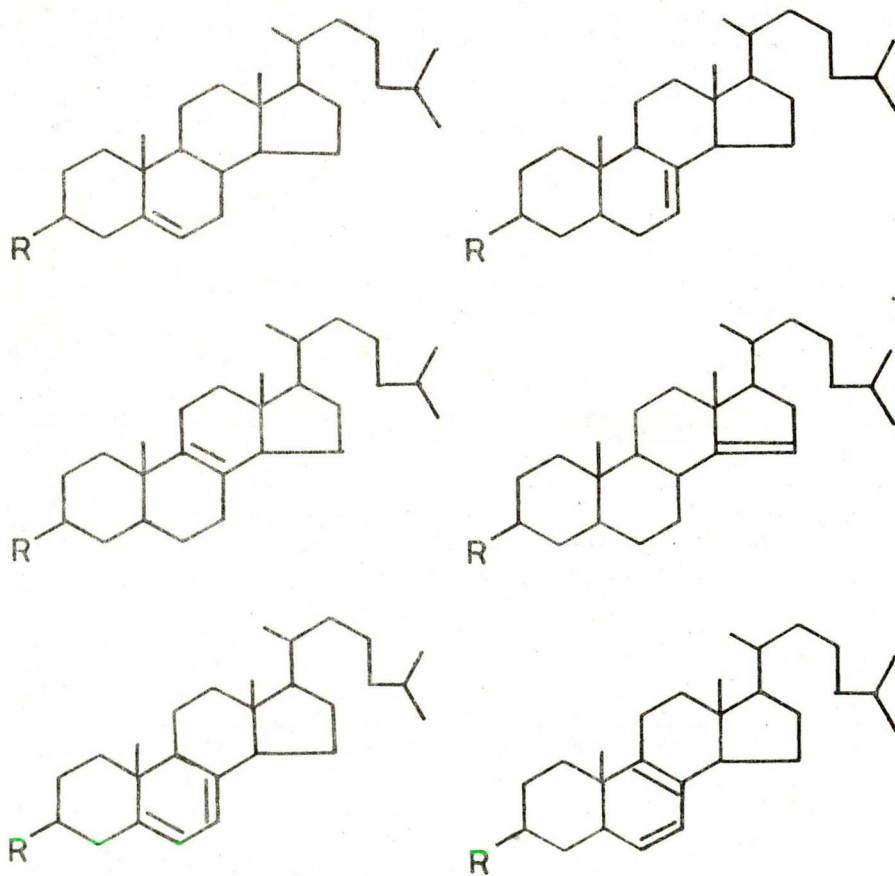
A fentieken túlmenően számos homológ sort állítottak elő és vizsgáltak meg a szerkezet-tulajdonság összefüggés tisztázása érdekében /24/.

### 3.2. A szteránváz módosítása

Ismertek a koleszteril-észterek, koleszteril- $\omega$ -fenil-alkanoátok, koleszteril-alkil-karboná-

tok és a koleszteril-S-alkil-tiokarbonátok telített, kolesztanol /5 $\alpha$ -kolesztán-3 $\beta$ -ol/ származékai is. A  $\Delta^5$  kettős kötés telítése mindegyik esetben a fázisátmeneti hőmérsékletek csökkenését eredményezte /25/.

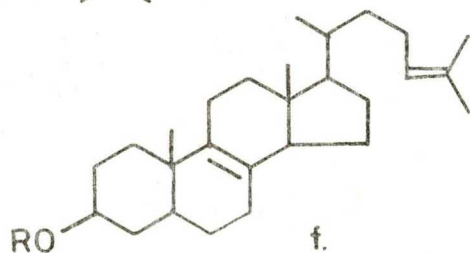
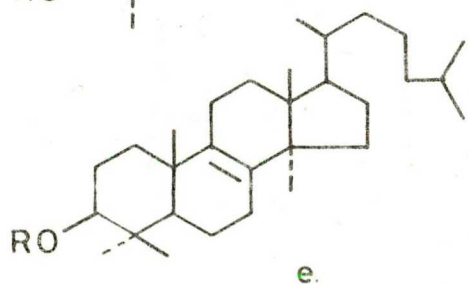
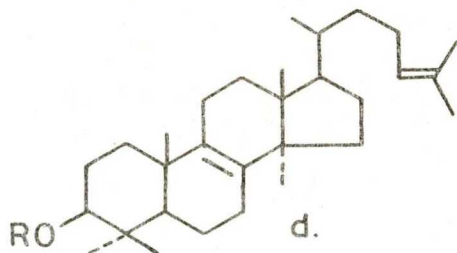
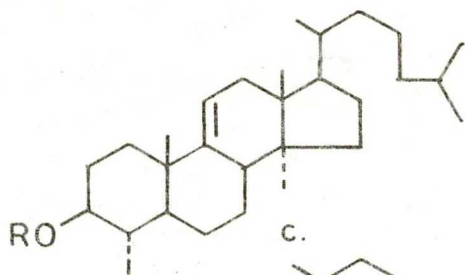
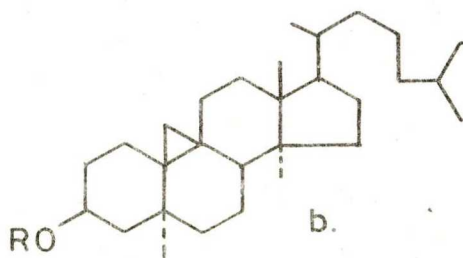
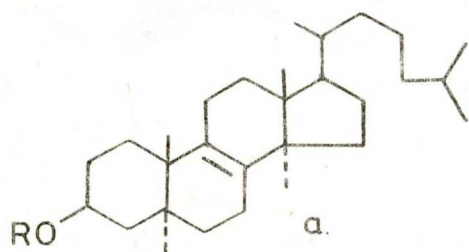
Vizsgálták azt, hogy a szteránváz kettős kötéseinek száma és helyzetei mennyiben befolyásolják a folyadékkristály tulajdonságok megjelenését a kolesztenol- és kolesztadienol-benzoátok /9/ esetében /VIII. képlet/.



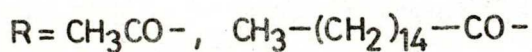
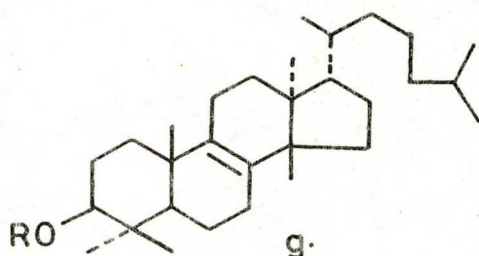
VIII. képlet

Azt találták, hogy a kettős kötések különböző helyei nem akadályozták a mezofázisok kialakulását, kivéve ha a  $\Delta^{14}$ -es helyzetben voltak. Ekkor ugyanis a D-gyűrű kiáll a többi gyűrű által meghatározott síkból.

ATALLAH és munkatársai /26/ szteroid és tri-terpén-észterek folyadékkristály tulajdonságait határozták meg /IX. képlet/.



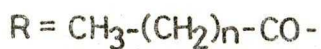
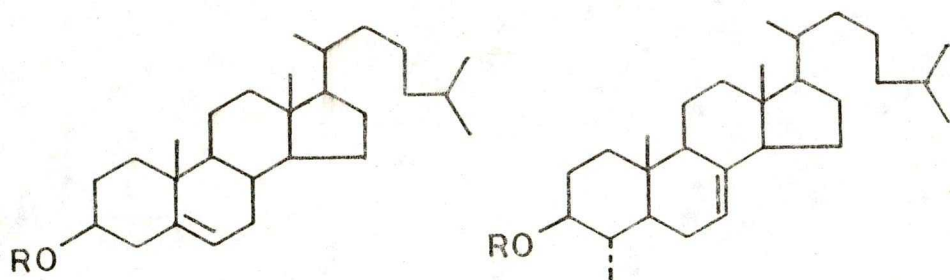




#### IX. képlet

A lanoszterol /d/, dihidrolanoszterol /e/, a 31-nordihidrolanoszterol /a/, a zimoszterol /f/ és a tirucallol /g/ acetátok és palmitátok nem mutattak folyadékkristályos tulajdonságokat. Feltételezték, hogy a  $\Delta^8$  kettős kötés a  $\Delta^{14}$  kettős kötéshez hasonlóan gátló tényező a mezomorf állapot kialakulása szempontjából.

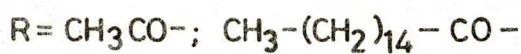
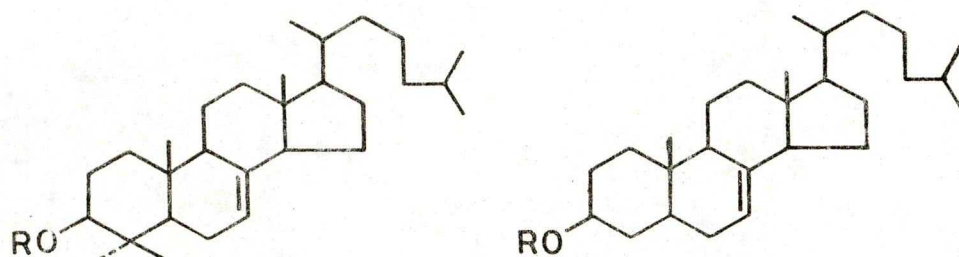
Ugyanezek a szerzők /27/ vizsgálták a lophe-nol /4 $\alpha$ -metil-5 $\alpha$ -koleszt-7-én-3 $\beta$ -ol/ rövid /C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>/ és hosszú /C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>/ szénatomszámu karbonsavak-kal képzett észtereit /X.képlet/.



X. képlet

Azt tapasztalták, hogy az így előállított vegyületek csak szmektikus mezofázist mutattak. Összehasonlítva ezeket a megfelelő koleszterin analógokkal, melyek koleszterikus, valamint koleszterikus-szmektikus állapotokkal rendelkeztek, valószínűsíthetjük azt, hogy a  $\Delta^7$  kettős kötés a szmektikus állapot kialakulását segíti elő.

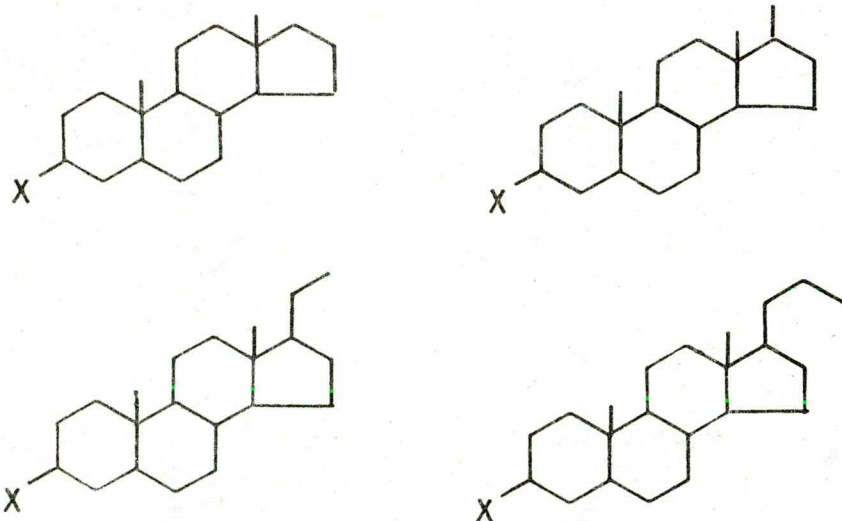
Ezt támasztja alá az is, hogy a 4,4-dimetil-5 $\alpha$ -koleszt-7-én-3 $\beta$ -il-palmitát és az 5 $\alpha$ -koleszt-7-én-3 $\beta$ -il-acetát és-palmitát is szmektikus állapotokkal rendelkezett /XI. képlet/.



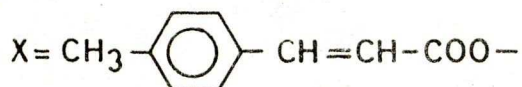
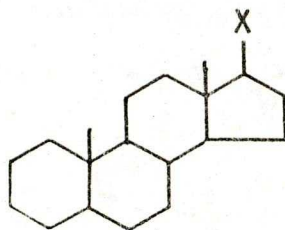
XI. képlet

### 3.3. A $17\beta$ -oldallánc variációja

MALTHETE és munkatársai /28/ a  $17\beta$ -alkil oldallánc fokozatos hosszabbításának a hatását vizsgálták a folyadékkristály tulajdonságokra az androsztán-származékok körében /XII. képlet/.



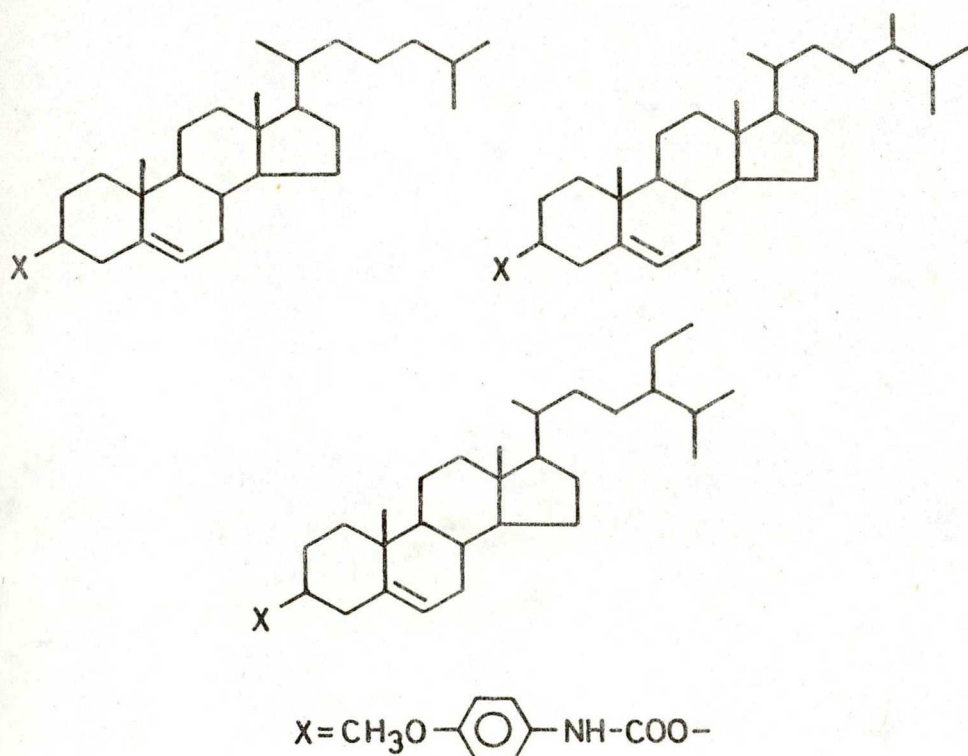




XII. képlet

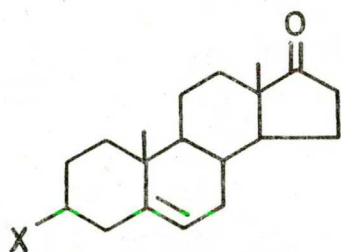
Arra az eredményre jutottak, hogy az oldallánc hosszával emelkedtek a vegyületek feltisztulási hőmérsékletei. Abban az esetben, ha az X szubsztituenst a 17-es helyzetben kapcsolták a vázhoz, mezofázis nem alakult ki.

VERBIT és munkatársai /29/ az N-para-metoxifenil-karbamidsav-szteroid-észter /koleszterol-, kampezterol-,  $\beta$ -szitoszterol-észter XIII. képlet/ származékokat állítottak elő és vizsgáltak. A szteroidok a 24-es helyzetű szénatomhoz kapcsolódó alkil-lánc hosszúságában különböztek. A lánchosszabbítás nem eredményezte a fizikai tulajdonságok előbbieik szerinti megváltozását.



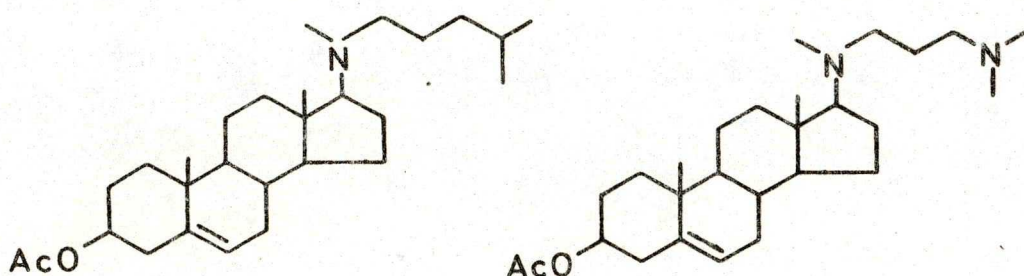
XIII. képlet

A  $17\beta$ -oldalláncot ketocsoportra felcserélve, az így kapott 5-androsztén- $3\beta$ -ol-17-on származék nem volt mezomorf /XIV. képlet/.



XIV. képlet

POHLMANN és munkatársai /30/ megállapították, hogy ha a szteránváz 20-as, valamint 20-as és 25-ös pozícióiban poláros csoport található /XV. képlet/, nem alakul ki mezomorf állapot.



XV. képlet

#### 4. CÉLKITÜZÉSEK

A munka magában foglalja:

- a./ az irodalomban eddig még nem ismert 3 $\beta$  helyzetben bifunkciós /észter, karbamát/ oldalláncot tartalmazó koleszterin származékok négy homológ sorának előállítását /XVI. képlet/;
- b./ az előállított vegyületek folyadékkristály állapotainak és jellemzőinek meghatározását fűthető tárgyasztallal ellátott polarizációs mikroszkóp-

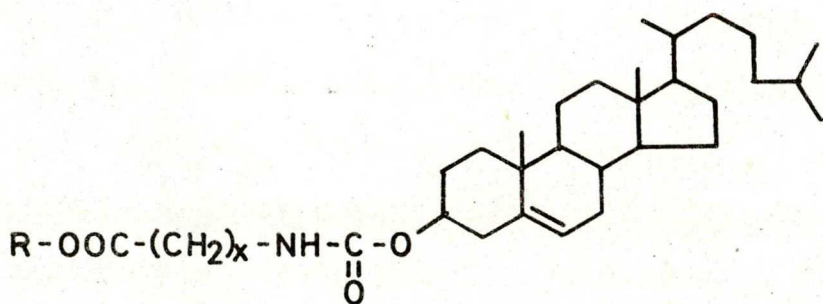




pal és DSC-vel /folyadékkristály textura, szelektív reflexió, fázisátmeneti hőmérsékletek, enantiotrop-monotrop viselkedés, esetenként kristályos polimorfia/;

c./ a homológ sorokon belül és a homológ sorok egymásközi viszonylatában megnyilvánuló kémiai szerkezet-folyadékkristály tulajdonságok közti kapcsolat megfigyelését;

d./ valamint néhány vegyület tisztaságának meghatározását kalorimetrikus módszerrel.



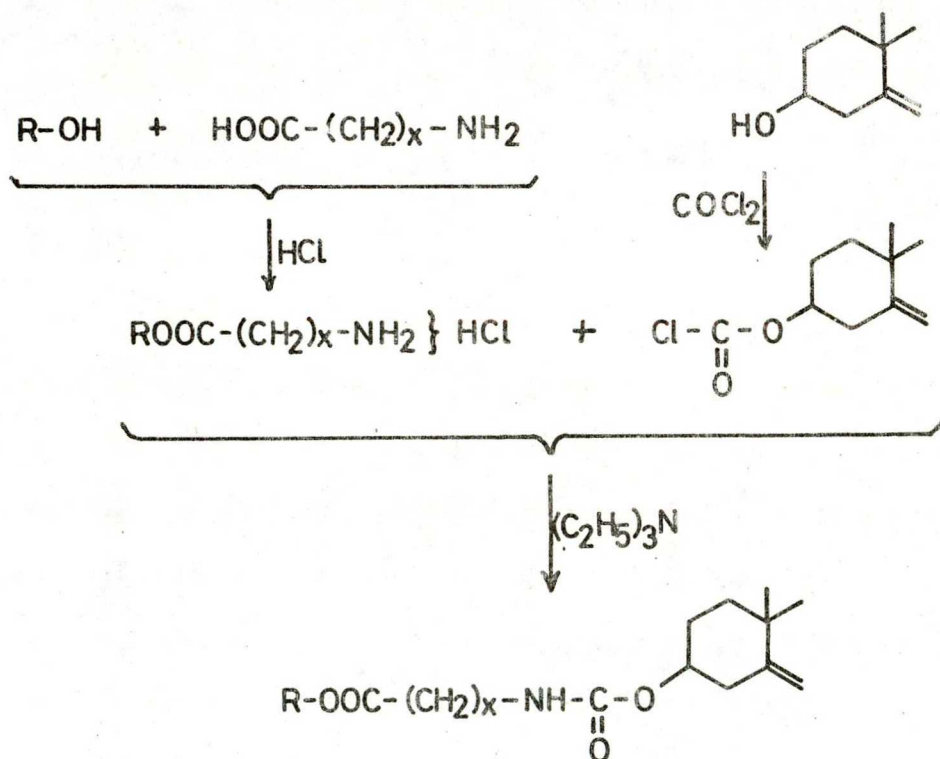
$R = C_1 - C_{2n}$ -alkil  $x = 1, 3, 5, 10$

XVI. képlet

## 5. KISÉRLETI RÉSZ

### 5.1. A vegyületek előállítása, azonosítása

Az N-/alkoxi-karbonil-n-alkil/-3 $\beta$ -koleszteril-uretánok előállítása [31] a megfelelő  $\alpha$ - $\omega$ -aminosav-észterek és a koleszteril-klór-hangyasav-észter reakciójával történt [5.ábra/.



$\text{R} = \text{C}_1 - \text{C}_{12}$  n-alkil,  $x = 1, 3, 5, 10$

5. ábra

A koleszteril-klór-hangyasav-észter előállítása koleszterinből benzolos oldaban foszfénnel történt. A glicin, a  $\gamma$ -amino-vajsav, az  $\epsilon$ -amino-kapronsav és a 11-amino-undekánsav alacsony szénatomszámú alkoholokkal  $/C_1-C_4/$  való észterezésénél oldószerként a megfelelő alkoholt használtuk. A magasabb analógoknál inert oldószerben, klór-benzolban valósítottuk meg az észterezést sósavgáz bevezetésével, az oldat refluxálása közben. Az előállított vegyületek elemanalízis eredményei összhangban voltak a feltételezett szerkezet alapján számolt értékekkel. Az infravörös-spektrum adatok is alátámasztották a vegyületek szerkezetét. A vegyületek fizikai állandóit és az analízis adatait a táblázatok tartalmazzák.

A vékonyréteg kromatográfiás vizsgálatokhoz Szilikagél G. /REANAL/ és Kieselgel HF<sub>254</sub> nach Stahl /MERCK/ adszorbenseket és Silufol /KAVALIER/ előhuzott lapokat használtunk. A fluoreszkáló lapokat UV-lámpa /HANOVIA/ segítségével figyeltük meg.

#### Az aminosav-észterek előállítása:

a./ 50 ml-es visszafolyó hűtővel, gázbevezető csővel felszerelt gömblombikba 0,01 mól aminosavat és



25 ml  $C_1-C_4$  alkoholt töltöttünk. Refluxálás közben sósavgázt vezettünk az oldatba. A reakció 6-8 óra alatt játszódott le. Bepárlás után a terméket acetonnal mostuk, majd infralámpa alatt szárítottuk. A nyeredék 80 % körüli volt.

b./ 0,02 mól  $C_5-C_{12}$  alkoholt, 0,01 mól aminosavat és 50 ml klór-benzolt töltöttünk a visszafolyó hűtővel és gázbevezető csővel felszerelt gömblombikba. Refluxálás közben sósavgázt vezettünk az oldatba 5-8 órán át. A reakcióelegyet vákuumban bepároltuk, acetonnal mostuk. Szükség esetén benzol-aceton elegyből átkristályosítottuk. A nyeredék 60 % körüli volt.

Mindkét esetben a reakció lefutását vékonyréteg kromatográfiásan ellenőriztük. A megfelelő futatórendszer a glicin- és a  $\gamma$ -amino-vajsav-észterek esetében a butanol:jégecet:víz=4:1:1, vagy a piridin:jégecet:víz:etil-acetát=20:6:11:60, míg az  $\epsilon$ -amino-kaprónsav- és a 11-amino-undekánsav-észterek esetében a kloroform:metanol=4:1 elegy bizonyult jobbnak. Előhívó reagensként minhidrint alkalmaztunk.

### A koleszteril-klór-hangyasav-észter előállítása

Keverővel, gázbevezető csővel ellátott lombikban 38,6 g /0,1 mól/ koleszterint oldottunk 350 ml abs. benzollal. Keverés közben foszgént vezettünk az oldatba mindaddig, míg a reakció teljesen végbement. A reakcióelegyet néhány órán át állni hagytuk szobahőmérsékleten, ezt követően nitrogént áramoltattunk a rendszeren át, az el nem reagált foszgén eltávolítása céljából. Az oldatot vízzel mostuk, izzított nátrium-szulfáton szárítottuk, majd vákuumban bepároltuk. A nyeredék 90 % volt.

Vékonyréteggként szilikagélt, futtatórendszerként 3 %-os acetón-benzol elegyet, előhívó reagensként 50 %-os foszforsav oldatot használtunk.

### N-/alkoxi-karbonil-n-alkil/-3 $\beta$ -koleszteril- uretánok előállítása

0,01 mól aminosav-észter-HCl, 50 ml abs. benzol és 0,02 mól trietil-amin elegyéhez erőteljes keverés közben 15-20 perc alatt adagoltunk 0,01 mól koleszteril-klór-hangyasav-észtert, mely 50 ml abs. benzolban volt oldva. A keverést 4-5 órán át folytattuk szobahőmérsékleten. A folyamatot vékonyréteg

kromatográfiásan követtük. Futtatórendszerként 5% aceton-benzol, 3% aceton-benzol, illetve 5% etil-acetát-hexán elegyet alkalmaztunk. A reakció befejeződése után a reakcióelegyet hideg, híg sósavval extraháltuk a trietil-amin eltávolítása céljából, majd vízzel neutrálisra mostuk. A benzolos fázist izzított nátrium-szulfáton szárítottuk, vákuumban szárazra pároltuk. Az így kapott nyersterméket 100 g II. aktivitású neutrális alumínium-oxid oszlopon benzolos, vagy benzol-petroléteres eluálással tisztítottuk. Az elválasztást vékonyréteg kromatográfiásan ellenőriztük. A megfelelő frakciókat egyesítettük, majd vákuumban szárazra pároltuk és aceton-benzol, metanol-benzol, vagy etil-acetát-benzol elegyből kristályosítottuk. A nyeredék 50-60 % volt.



N-/alkoxi-karbonil-metil/-3 $\beta$ -koleszteril-  
uretánok

|      | Összeg<br>képlet   | Molekula<br>súly | Analízis           |                    |
|------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|
|      |                    |                  | Talált             | Számított          |
| 1/1  | $C_{31}H_{51}NO_4$ | 501,73           | C=74,25<br>H= 9,86 | C=74,21<br>H=10,25 |
| 1/2  | $C_{32}H_{53}NO_4$ | 515,75           | C=73,69<br>H=10,18 | C=74,52<br>H=10,36 |
| 1/3  | $C_{33}H_{55}NO_4$ | 529,78           | C=73,90<br>H=10,31 | C=74,81<br>H=10,46 |
| 1/4  | $C_{34}H_{57}NO_4$ | 543,80           | C=74,52<br>H=10,74 | C=75,09<br>H=10,57 |
| 1/5  | $C_{35}H_{59}NO_4$ | 557,83           | C=75,15<br>H=11,00 | C=75,35<br>H=10,66 |
| 1/6  | $C_{36}H_{61}NO_4$ | 571,86           | C=74,12<br>H=10,49 | C=75,61<br>H=10,75 |
| 1/7  | $C_{37}H_{63}NO_4$ | 585,88           | C=75,52<br>H=11,00 | C=75,85<br>H=10,84 |
| 1/8  | $C_{38}H_{65}NO_4$ | 599,91           | C=75,95<br>H=10,77 | C=76,07<br>H=10,92 |
| 1/9  | $C_{39}H_{67}NO_4$ | 613,93           | C=76,06<br>H=11,20 | C=76,29<br>H=11,00 |
| 1/10 | $C_{40}H_{69}NO_4$ | 627,96           | C=76,82<br>H=10,06 | C=76,50<br>H=11,08 |
| 1/11 | $C_{41}H_{71}NO_4$ | 642,02           | C=76,40<br>H=10,98 | C=76,70<br>H=11,15 |
| 1/12 | $C_{42}H_{73}NO_4$ | 656,01           | C=76,46<br>H=11,08 | C=76,89<br>H=11,22 |

N-/alkoxi-karbonil-n-propil/-3 $\beta$  -koleszteril-  
uretánok

|      | Összeg<br>képlet                                | Molekula<br>súly | Analízis           |                    |
|------|-------------------------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|
|      |                                                 |                  | Talált             | Számított          |
| 3/1  | C <sub>33</sub> H <sub>55</sub> NO <sub>4</sub> | 529,78           | C=74,45<br>H=10,48 | C=74,81<br>H=10,46 |
| 3/2  | C <sub>34</sub> H <sub>57</sub> NO <sub>4</sub> | 541,90           | C=76,54<br>H=10,03 | C=75,09<br>H=10,57 |
| 3/3  | C <sub>35</sub> H <sub>59</sub> NO <sub>4</sub> | 557,83           | C=74,95<br>H=10,66 | C=75,35<br>H=10,66 |
| 3/4  | C <sub>36</sub> H <sub>61</sub> NO <sub>4</sub> | 571,86           | C=75,92<br>H=10,50 | C=75,61<br>H=10,75 |
| 3/5  | C <sub>37</sub> H <sub>63</sub> NO <sub>4</sub> | 585,88           | C=75,10<br>H=10,67 | C=75,85<br>H=10,84 |
| 3/6  | C <sub>38</sub> H <sub>65</sub> NO <sub>4</sub> | 599,91           | C=75,87<br>H=10,81 | C=76,07<br>H=10,92 |
| 3/7  | C <sub>39</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>4</sub> | 613,93           | C=75,60<br>H=11,20 | C=76,29<br>H=11,00 |
| 3/8  | C <sub>40</sub> H <sub>69</sub> NO <sub>4</sub> | 627,96           | C=78,95<br>H=11,27 | C=76,50<br>H=11,08 |
| 3/9  | C <sub>41</sub> H <sub>71</sub> NO <sub>4</sub> | 642,03           | C=75,90<br>H=11,08 | C=76,70<br>H=11,15 |
| 3/10 | C <sub>42</sub> H <sub>73</sub> NO <sub>4</sub> | 656,01           | C=76,76<br>H=11,07 | C=76,89<br>H=11,22 |
| 3/11 | C <sub>43</sub> H <sub>75</sub> NO <sub>4</sub> | 670,08           | C=76,86<br>H=11,48 | C=77,08<br>H=11,28 |
| 3/12 | C <sub>44</sub> H <sub>77</sub> NO <sub>4</sub> | 684,11           | C=76,98<br>H=11,40 | C=77,25<br>H=11,34 |

N-/alkoxi-karbonil-n-pentil/-3 $\beta$  -koleszteril-  
uretánok

|      | Összeg<br>képlet   | Molekula<br>súly | Analízis           |                    |
|------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|
|      |                    |                  | Talált             | Számított          |
| 5/1  | $C_{35}H_{59}NO_4$ | 557,87           | C=75,70<br>H=10,91 | C=75,35<br>H=10,66 |
| 5/2  | $C_{36}H_{61}NO_4$ | 571,90           | C=75,57<br>H=10,70 | C=75,61<br>H=10,75 |
| 5/3  | $C_{37}H_{63}NO_4$ | 585,92           | C=75,63<br>H=10,76 | C=75,85<br>H=10,84 |
| 5/4  | $C_{38}H_{65}NO_4$ | 599,95           | C=75,90<br>H=11,10 | C=76,07<br>H=10,93 |
| 5/5  | $C_{39}H_{67}NO_4$ | 613,97           | C=76,02<br>H=11,10 | C=76,29<br>H=11,00 |
| 5/6  | $C_{40}H_{69}NO_4$ | 628,00           | C=76,47<br>H=11,04 | C=76,50<br>H=11,07 |
| 5/7  | $C_{41}H_{71}NO_4$ | 642,03           | C=76,55<br>H=11,22 | C=76,70<br>H=11,15 |
| 5/8  | $C_{42}H_{73}NO_4$ | 656,05           | C=76,78<br>H=11,26 | C=76,90<br>H=11,22 |
| 5/9  | $C_{43}H_{75}NO_4$ | 670,08           | C=77,21<br>H=11,16 | C=77,08<br>H=11,28 |
| 5/10 | $C_{44}H_{77}NO_4$ | 684,11           | C=77,35<br>H=11,27 | C=77,25<br>H=11,34 |
| 5/11 | $C_{45}H_{79}NO_4$ | 698,13           | C=77,59<br>H=11,28 | C=77,42<br>H=11,41 |
| 5/12 | $C_{46}H_{81}NO_4$ | 712,16           | C=77,36<br>H=11,57 | C=77,58<br>H=11,46 |

n-/alkoxi-karbonil-n-decil/-3 $\beta$ -koleszteril-  
uretánok

|       | Összeg<br>képlet   | Molekula<br>súly | Analízis           |                    |
|-------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|
|       |                    |                  | Talált             | Számított          |
| 10/1  | $C_{40}H_{69}NO_4$ | 627,96           | C=75,72<br>H=10,86 | C=76,50<br>H=11,07 |
| 10/2  | $C_{41}H_{71}NO_4$ | 642,03           | C=77,04<br>H=11,05 | C=76,70<br>H=11,15 |
| 10/3  | $C_{42}H_{73}NO_4$ | 656,05           | C=75,62<br>H=11,26 | C=76,90<br>H=11,22 |
| 10/4  | $C_{43}H_{75}NO_4$ | 670,08           | C=76,95<br>H=11,04 | C=77,08<br>H=11,28 |
| 10/5  | $C_{44}H_{77}NO_4$ | 684,11           | C=76,50<br>H=11,01 | C=77,25<br>H=11,34 |
| 10/6  | $C_{45}H_{79}NO_4$ | 698,13           | C=77,61<br>H=11,67 | C=77,42<br>H=11,41 |
| 10/7  | $C_{46}H_{81}NO_4$ | 712,16           | C=77,33<br>H=11,78 | C=77,58<br>H=11,46 |
| 10/8  | $C_{47}H_{83}NO_4$ | 726,19           | C=77,10<br>H=11,68 | C=77,74<br>H=11,52 |
| 10/9  | $C_{48}H_{85}NO_4$ | 740,22           | C=77,41<br>H=11,50 | C=77,89<br>H=11,57 |
| 10/10 | $C_{49}H_{87}NO_4$ | 754,24           | C=79,87<br>H=11,43 | C=78,03<br>H=11,63 |
| 10/11 | $C_{50}H_{89}NO_4$ | 768,27           | C=77,77<br>H=11,40 | C=78,17<br>H=11,68 |
| 10/12 | $C_{51}H_{91}NO_4$ | 782,30           | C=77,99<br>H=11,76 | C=78,30<br>H=11,72 |



## 5.2. Tisztasági követelmények

Általában elmondhatjuk, hogy a szennyeződés jelenléte megváltoztatja az anyag mérhető fizikai, kémiai paramétereit. Mivel az anyagok többnyire szennyezettek, a mérések összehasonlíthatósága, reprodukálhatósága miatt, sőt egyáltalán eredményeink megbízhatóságának ellenőrzése érdekében szükségünk van a szennyezőanyag tartalom ismeretére.

Különösen áll ez a folyadékkristályokra, melyek fázisátmeneteire nagyon kis szennyeződés is durva hatással lehet /32/. Ez a hatás főként a mezofázis átmenetek elcsuszásában, többnyire az átmeneti hőmérsékletek lecsökkenésében, illetve az egyes fázisátalakulások elhúzódásában jelentkezik. A fázisátmeneti hőmérséklet csökkenése már néhány tized százaléki szennyezőanyag hatására is elérheti az 1-2 fokot.

A szennyezőanyagok nagy hatással vannak a kristályos polimorfiát mutató folyadékkristályok kristályos-kristályos átmeneteire. Itt a hatás inkább az átmenetek elcsuszásában, mint kiszélesedésében jelentkezik és megfigyelhető az egyes szilárd módosulatok metastabillá válása is /33/.

Az előállított vegyületeket minden esetben

oszlopkromatográfiásan és átkristályosítással tisztítottuk. Az anyagok vékonyréteg kromatogramján szennyeződésre utaló foltot sem vegyszeres előhíváskor, sem UV-lámpa alatt detektálni nem lehetett.

A DSC-felvételek eredményeiből a van't HOFF egyenlet alapján meghatározható az anyag tisztasága. Ezt mint független módszert, homológ soronként egy anyag esetében felhasználtuk mintáink tisztaságának ellenőrzésére. A vizsgálat részletes ismertetése a 6.5. pontban található.

### 5.3. Felhasznált eszközök

A folyadékkristály texturák azonosításához fűthető tárgyasztallal ellátott AMPLIVAL POL-U /CARL ZEISS JENA/ típusu polarizációs mikroszkópot használtunk. ILMGLAS típusu 18x18 mm-es tárgylemezeket krómkén-savas és ezt követően desztilláltvizes mosással tisztítottuk meg.

A kalorimetrikus vizsgálatokat PERKIN-ELMER DSC-2 típusu kaloriméterrel végeztük, melyhez egy INTRACOOILER I. típusu hűtőgép és egy PE-56 típusu rekorder csatlakozott. A készülék mintatartó részét nitrogén atmoszférájú "DRY BOX" védte a levegő víz-

gőztartalmától. Hőátadó közegként egyenletes áramlásu nagytisztaságu, vizmentes nitrogént használtunk, melynek belépő nyomása 1,2 atm. volt.

A hőmérséklet hitelesítést kétszer desztilláltvizzel és standard /nagytisztaságu/ indiummal végeztük el. A hűtési és fűtési sebesség általában  $0,166 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  / $10 \text{ K perc}^{-1}$ / volt, de szükség esetén ennél kisebb, vagy nagyobb sebességeket is használtunk. A fázisátmeneti hőmérsékleteket grafikus uton határoztuk meg, melyek  $\pm 0,5 \text{ K}$  reprodukálhatóságuk voltak. A tisztaságvizsgálatok esetén a fűtési sebesség  $5,16 \times 10^{-3} \text{ K s}^{-1}$ , illetve  $1,03 \times 10^{-2} \text{ K s}^{-1}$  / $0,31, 0,62 \text{ K perc}^{-1}$ / volt, a rekorder legnagyobb -  $4 \text{ mm s}^{-1}$  sebessége mellett. A minták súlya a tisztaságvizsgálatok esetén 0,200-1,000 mg, míg egyébként 1-6 mg között változott. A szükséges integrálásokat planiméterrel végeztük el. A bemérések SARTORIUS MPR-5 típusu analitikai mikromérlegen történtek. Mindegyik anyagról legkevesebb két párhuzamos felvételt készítettünk.

## 6. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELES

### 6.1. Szempontok a fázisátmeneti sémák megadásához

A fázisátmeneti sémákat a DSC és polarizációs mikroszkópos vizsgálatok, tehát az adott átalakulást kísérő termikus- és optikaiváltozások együttes adatainak figyelembevételével állapítottuk meg.

A DSC-felvételekből csak azt lehet megmondani, hogy egy adott hőmérsékleten valamilyen fázisátalakulás történt. Azt, hogy milyen folyadékkristály állapotok átalakulásai voltak ezek, csak a DSC-eredményekből konkrétan megmondani nem lehet. Bizonyos támpontot azonban ad az értékeléshez az, hogy a fázisátalakulások sorrendje jól definiált, a kiindulási és a végállapot egyértelműen meghatározott, valamint a fázisátmeneti entalpiák nagysága is kapcsolatba hozható az adott átalakulással.

Tudjuk azt, hogy a hőmérséklet emelkedésével a folyadékkristály állapotok a  $S_E$ ,  $S_B$ ,  $S_C$ ,  $S_D$ ,  $S_A$ , N/Ch/, I sorrendben követik egymást. Ebből a sorrendből egyes fázisok kimaradhatnak - ha az anyag nem rendelkezik mindegyik változattal - de ez az egymásutánosság a megmaradt állapotok vonatkozásában is fennmarad.



A kiindulási állapot mint kristályos, a vég-  
állapot, mint izotrop folyadékfázis biztos pontja a  
fázisátmeneti sémáknak.

Az entalpiaváltozások nagysága tendenciájá-  
ban az előbbi sorrendben csökken, a legnagyobb ental-  
piaváltozás mindig a kristályos-mezomorf átmenetet  
képviseli, a mezomorf-mezomorf átmenetek ennél kisebbek,  
de ezek a mezomorf-izotrop átmeneteknél mindig  
nagyobbak.

Különbséget kell tennünk az egyes fázisátme-  
netfajták között is. Az elsőrendű fázisátmenetek so-  
rán a kémiai potenciál nyomás - és hőmérséklet - füg-  
gése ugrásszerűen változik és ennek egyértelmű követ-  
kezménye, hogy a folyamat entalpiaváltozással jár. A  
másodrendű fázisátmenetek viszont entalpiaváltozás  
nélkül játszódnak le. A folyadékkristály fázisátala-  
kulások döntő többsége, úgy mint a kristályos-szme-  
tikus, kristályos-nematikus /koleszterikus/, szmekti-  
kus-nematikus /koleszterikus/, szmektikus, nematikus,  
/koleszterikus/-izotróp átmenetek mindig elsőrendűek.  
Az ugynevezett "üvegesedési" átmenetek mindig másod-  
rendűek /34/.

A fűthető tárgyasztallal ellátott polarizáci-  
ós mikroszkópos vizsgálattal a folyadékkristály álla-  
potokat a jellegzetes texturájuk alapján azonosítottuk.



Ezt megkönnyítette, hogy rendelkezésünkre állt a folyadékkristály texturák színes fényképfelvételeinek gyűjteményét tartalmazó kézikönyv /35/. Néhány esetben problémát jelentett az, hogy mivel mikroszkópunk tárgyasztala nem volt hűthető, az alacsony hőmérsékleten lejátszódó átmeneteket nem tudtuk megfigyelni. Ilyen esetben csak a DSC-felvételekre alapozva azonosítottuk az állapotokat.

Ismert, hogy a szerves vegyületek bizonyos csoportjaiban, többek közt a szteroidok körében különösen gyakran fordul elő a polimorfia jelensége /36/. A kristályos-kristályos polimorf változatok nagy száma megnehezítette és hosszabbá tette vizsgálatainkat. Ezért ahol 3-4-nél több polimorf átmenetet találtunk, ezek egymáshoz való kapcsolatát konkrétan nem határoztuk meg, egyrészt az előbb említett okoknál fogva, másrészt mivel ez nem is tartozott célkitűzéseink közé. A polarizációs mikroszkóppal az egyes polimorf átalakulásokat általában sokkal nehezebb megfigyelni, mint a folyadékkristályok mezomorf átalakulásait, ugyanis a textura megváltozása kicsi, alig észrevehető. A DSC-vel azonban ezek az átalakulások jól detektálhatók.

A kristályos polimorf módosulatok száma az első felfűtési ciklus után többnyire csökken, ugyan-

is az oldószerből kristályosodott formák a második és további fűtési ciklusokban már nem jelentek meg, csak az olvadékból kristályosodott formák.

Az enantiotrop és monotrop állapotváltozásokat könnyen el lehet különíteni, mind DSC-vel, mind polarizációs mikroszkóppal. A monotrop állapotok ugyanis csak egy irányból – izotrop folyadékállapotból hűtéssel –, míg az enantiotrop állapotok két irányból – kristályos állapotból fűtéssel, izotrop folyadékállapotból hűtéssel is elérhetők.

Célkitűzésünknek megfelelően meghatároztuk az előállított vegyületek folyadékkristály állapotait, az ezeket jellemző hőmérsékleteket és az átalakulások irányait. Az eredményeket az általánosan használt fázisátmeneti sémákkal adtuk meg. A sémákon a fűtési irányokat folytonos, a hűtést szaggatott vonallal jelöltük. A termosztálás alatt bekövetkezett változásokat pontozott vonal mutatja. Az alkalmazott rövidítések jelentése a következő:

I = izotrop folyadék

Ch = koleszterikus mezofázis

$S_A, S_C$  = szmektikus-A, vagy C állapot

$S_X$  = közelebbről nem azonosított szmektikus változat

$C_I, C_{II}, C_{III}$  = kristályos módosulatok

## 6.2. Néhány tipikus DSC-felvétel

A DSC-vel történt vizsgálatok alapvető szerepet játszottak a fázisátmeneti sémák megadásában. Ezért indokoltnak találtuk azt, ha nem is mind a 48 anyagnak, de ezek közül néhány tipikusnak a termogramját illusztrálásképpen bemutassuk.

Az elsőrendű fázisátmeneteket csucsként jelzik a termogramon, az endoterm átmenetek felfelé, az exoterm átmenetek lefelé mutatnak. A felvételek kezdetén, valamint végén egy-egy tranziens szakasz található, ami az egyenletes fűtési, illetve hűtési sebesség felvételét jelzi. Az ábrákon alkalmazott rövidítések részben megegyeznek a sémákon alkalmazottakkal, másrészt a hőmérsékleti intervallumokat, a hőátadás irányát /fűtés, hűtés/ és készüléki jellemzőket reprezentálják:

F = fűtés

H = hűtés

HR, CR = fűtési, hűtési sebesség

E = érzékenység

S = papirsebesség

A 6. ábrán az 1/11 anyag egyszerű olvadási /F 1/ és kristályosodási /H 1/ folyamatát láthatjuk, mely előbbi éles endoterm csucsként, míg ez utóbbi

elhúzódó exoterm átmenetként jelentkeznek.

A 7. ábrán az 1/1 anyag felvétele látható, mely monotrop  $S_A$  átmenettel jellemezhető. Fűtésben /F 1/ csak a 436,5 K-nél endoterm, hűtésben a 410 K-nél és a 406 K-nél is megjelenő exoterm átmenet figyelhető meg. Ez utóbbiak közül a 410 K-nél jelentkező az  $I-S_A$ , míg a 406 K-nél jelentkező a  $S_A-C$  átmenetnek felel meg. Látható továbbá az, hogy a nagyobb entalpiaváltozás a kristályos állapotba való visszatérést jelenti, ennél jóval kisebb az izotrop-mezofázis átmenet entalpiaváltozása.

A 8. ábra a 3/7 vegyület termogramját mutatja. Az első fűtésnél /F 1/ egy C-I átmenet található. A hűtésekor jelentkező kis csúcs az I-Ch változásnak felel meg. Tovább hűtve az anyagot kristályosodás nem figyelhető meg. Az ezt követő második fűtésben /F 2/ visszacapjuk a Ch-I átmenetet. A mintát 280 K-en hosszabb ideig termosztálva végbemegy a kristályosodás a Ch-C átmenet. A további megismételt fűtésre és hűtésre az előzőekkel megegyező átmeneteket találtunk.

A 9. ábrán a 3/5 anyag felvétele látható. Az első fűtési ciklusban /F 1/ a C-I átmenet detektálható. Az ezt követő hűtésre /H 1/ megkapjuk az I-Ch átmenetet. A megismételt fűtésre /F 2/ a Ch-I átmenetet visszacapjuk és ezt követően kristályosodik ki



az anyag /exoterm csucs/, majd magasabb hőmérsékleten megolvad /endoterm csucs/. A fűtéskor jelentkező

Ch-I átmenet kinagyítva a /F 2/ görbe felett található. Hosszabb ideig termosztálva 280 K-en a mintát, a kristályosodás lejátszódik, amit jól mutat a /F 3/ fűtési felvétel, ami megegyezik /F 1/ felvétellel.

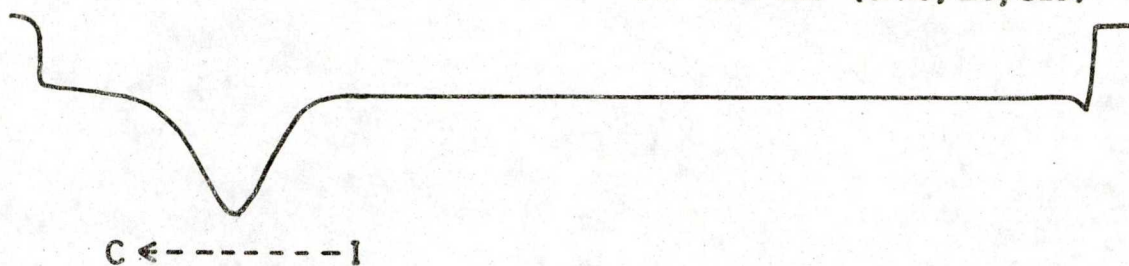
A 10. ábrán az 5/1 anyag termogramja látható. Az első felfűtésnél /F 1/ a C-I átmenetet találjuk 359 K-nél, visszahűtéskor /H 1/ az I-Ch-S<sub>C</sub> átmenetek követik egymást. A minta 260 K-ig hűtve nem kristályosodik. A 260 K-ről induló fűtés /F 3/ esetén 299 K-nél, illetve 318 K-nél exoterm csucsek figyelhetők meg, melyek a S<sub>C</sub>-C<sub>II</sub> és a C<sub>II</sub>-C<sub>III</sub> átmenetekhez rendelhetők. A magasabb hőmérsékletek felé haladva a C<sub>III</sub>-S<sub>C</sub>, majd a Ch és I állapotokat jelző csucsek jelennek meg. Ha 280-285 K-en rövid ideig /10-20 perc/ termosztálunk, melyet a /F 2/ fűtés követ, akkor csak a S<sub>C</sub>-C<sub>III</sub>-S<sub>C</sub> átmenteket kapjuk meg, a Ch, I állapotokon kívül, melyek mindig megjelennek. Hosszabb ideig termosztálva a mintát az előbbi csucsek növekedése figyelhető meg, ha legalább 2-4 órán át folytatjuk a termosztálást, akkor a C<sub>III</sub>-S<sub>C</sub> átmenet lesz csak detektálható.

A 11. ábrán az 5/11 anyag felvételét mutat-

juk be. Az első felfűtésnél /F 1/ a C-I átalakulás megy végbe. A visszahűtéskor /H 1/ a I-S<sub>A</sub> átmenet mutatkozik. A második felfűtés /F 2/ során 300 K-nél jelentkező exóterm átmenet látszik, ami nem más, mint a S<sub>A</sub>-C<sub>II</sub> átalakulás, melyet további fűtéskor követ a C<sub>II</sub>-S<sub>A</sub> és a S<sub>A</sub>-I folyamat. Ha visszahűtés-kor 290 K-en megállunk és termosztálunk, akkor a S<sub>A</sub>-C<sub>II</sub> átmenet 10-15 perc alatt lejátszódik. Erre bizonyíték a 290 K-ről induló fűtés /F 3/, amikor is a 300 K-nél lejátszódó S<sub>A</sub>-C<sub>II</sub> átmenet már nem lesz megfigyelhető, mivel ez a termosztálás alatt lejátszódt.

A 12. ábrán a 10/1 anyag termogramja látható. Az első felfűtés-kor megjelennek a C<sub>I</sub>-/I/-C<sub>II</sub>-Ch-I fázisátmenetek. Hűtés-kor /H 1/ az I-Ch-C<sub>III</sub> átmenetek játszódnak le. A második felfűtés-kor /F 2/ a C<sub>III</sub>-/-I/-C<sub>IV</sub>-C<sub>II</sub> kristályos átmenetek jelennek meg, melyek sorban endoterm, exoterm, exoterm hőszinezetűek. A C<sub>II</sub>-től ismétlődnek az első felfűtés-kor /F 1/ megjelent állapotok. Ez a C<sub>II</sub>-ből kiinduló, majd később ugyanoda visszatérő fázisátmeneti sor ciklikus üzemmódban tetszőleges számban megismételhető.

H1 390-320 (CR10, E5, S20)



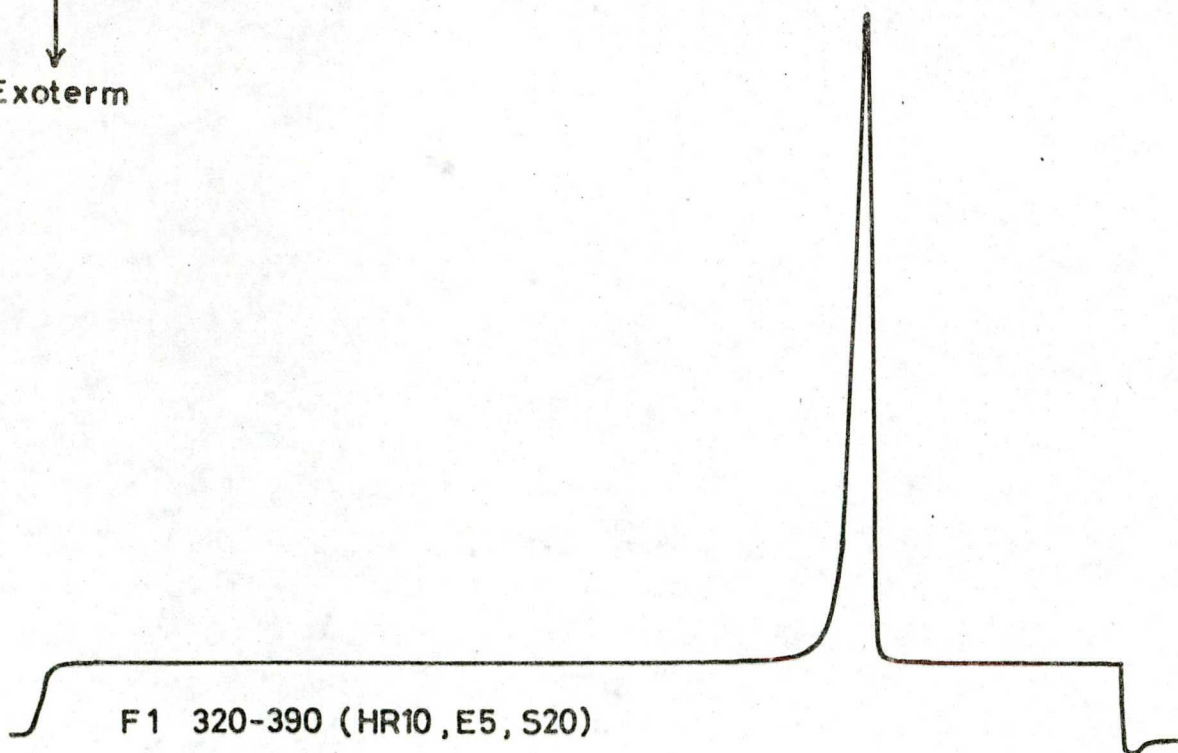
Endotherm

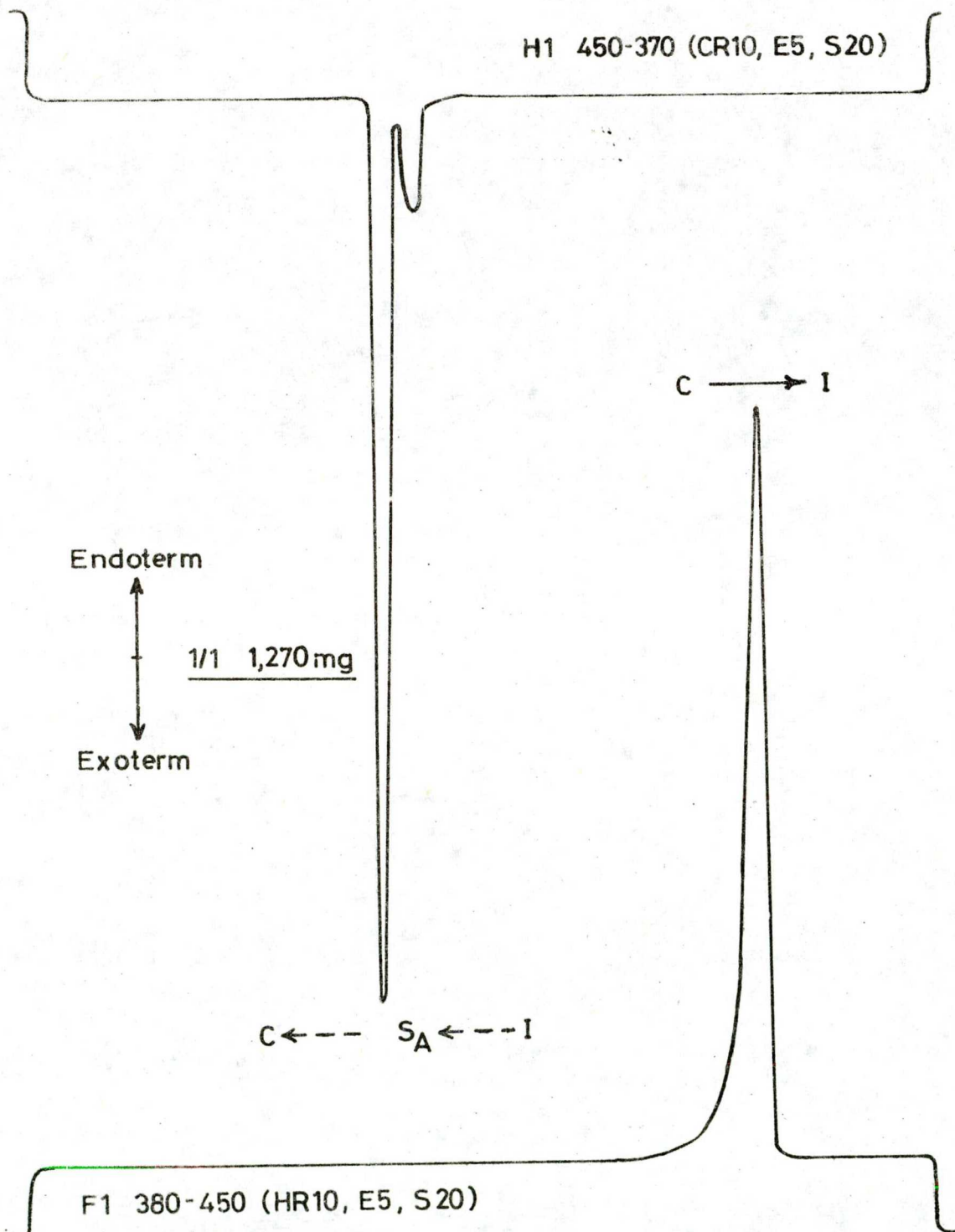


1/11 1,005 mg

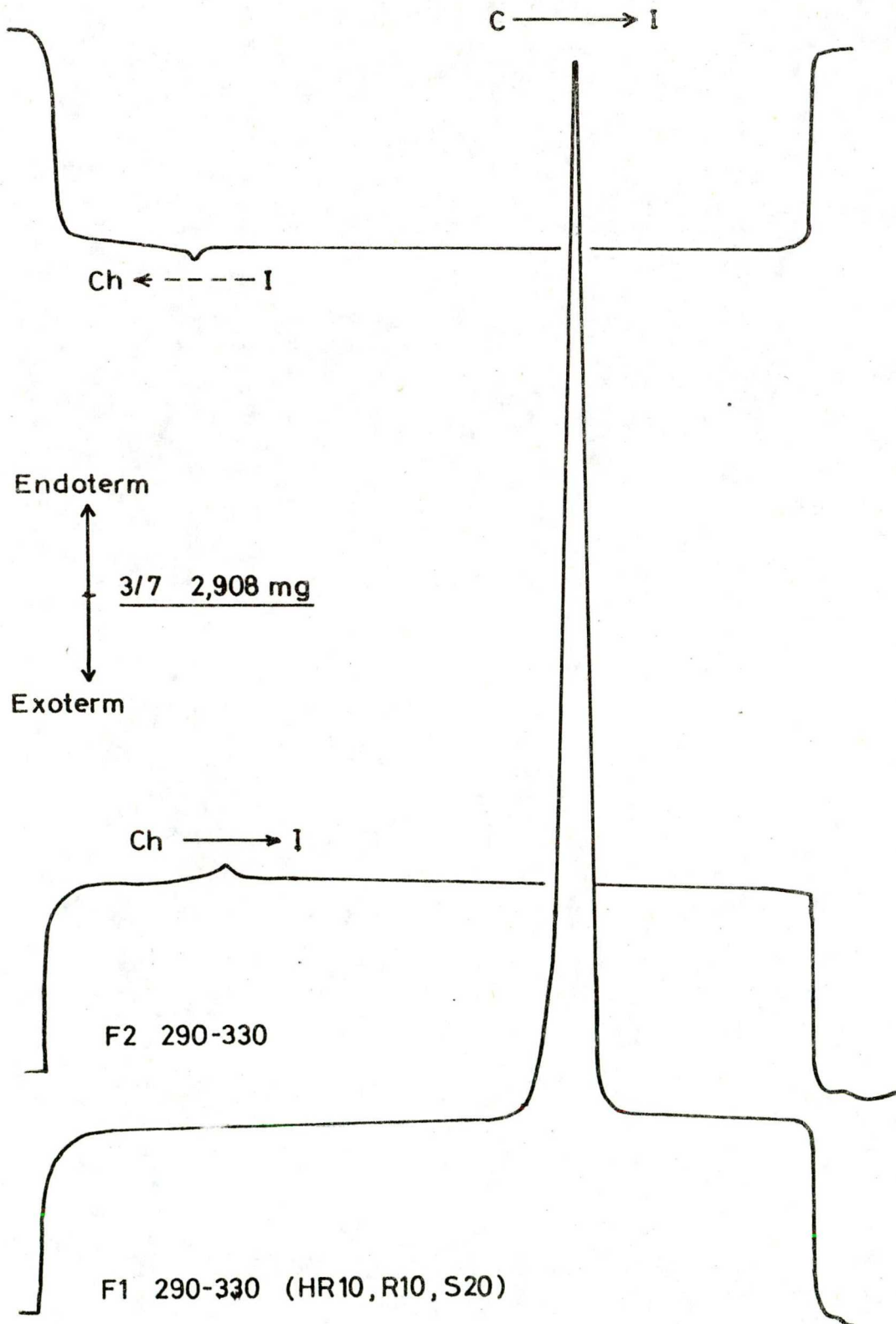
Exotherm

C → I

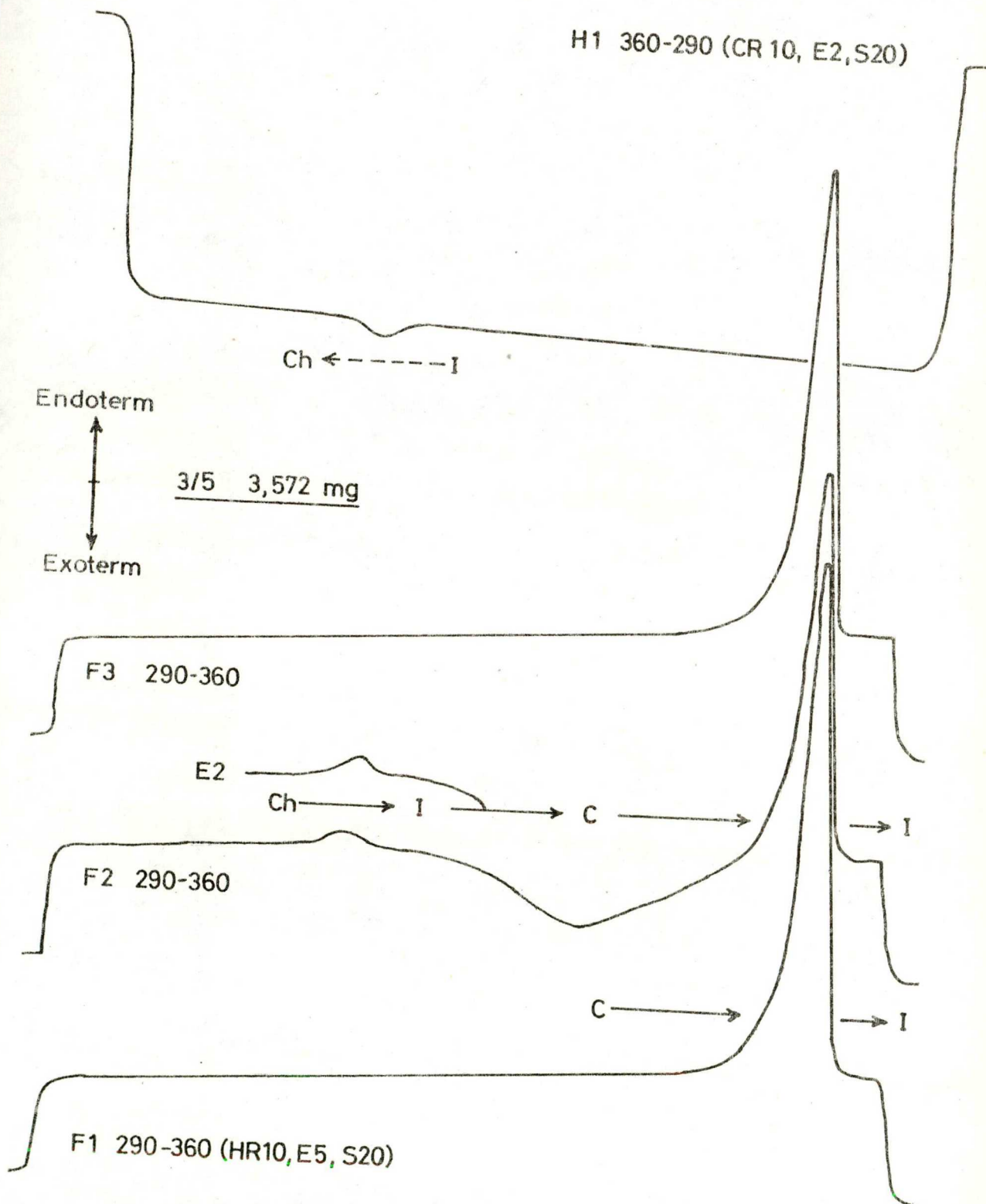




H1 330-290 (CR10, E10, S20)

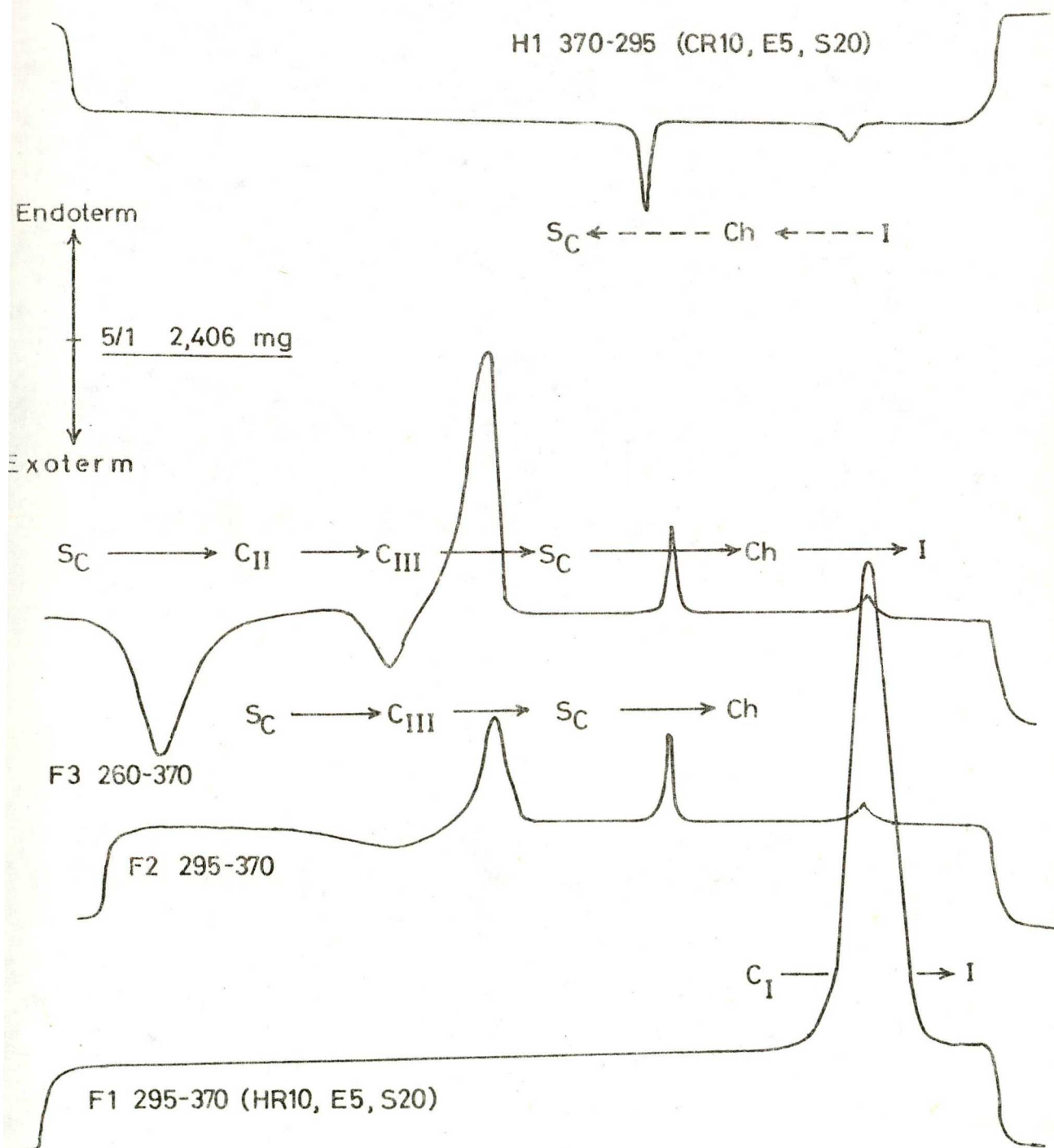


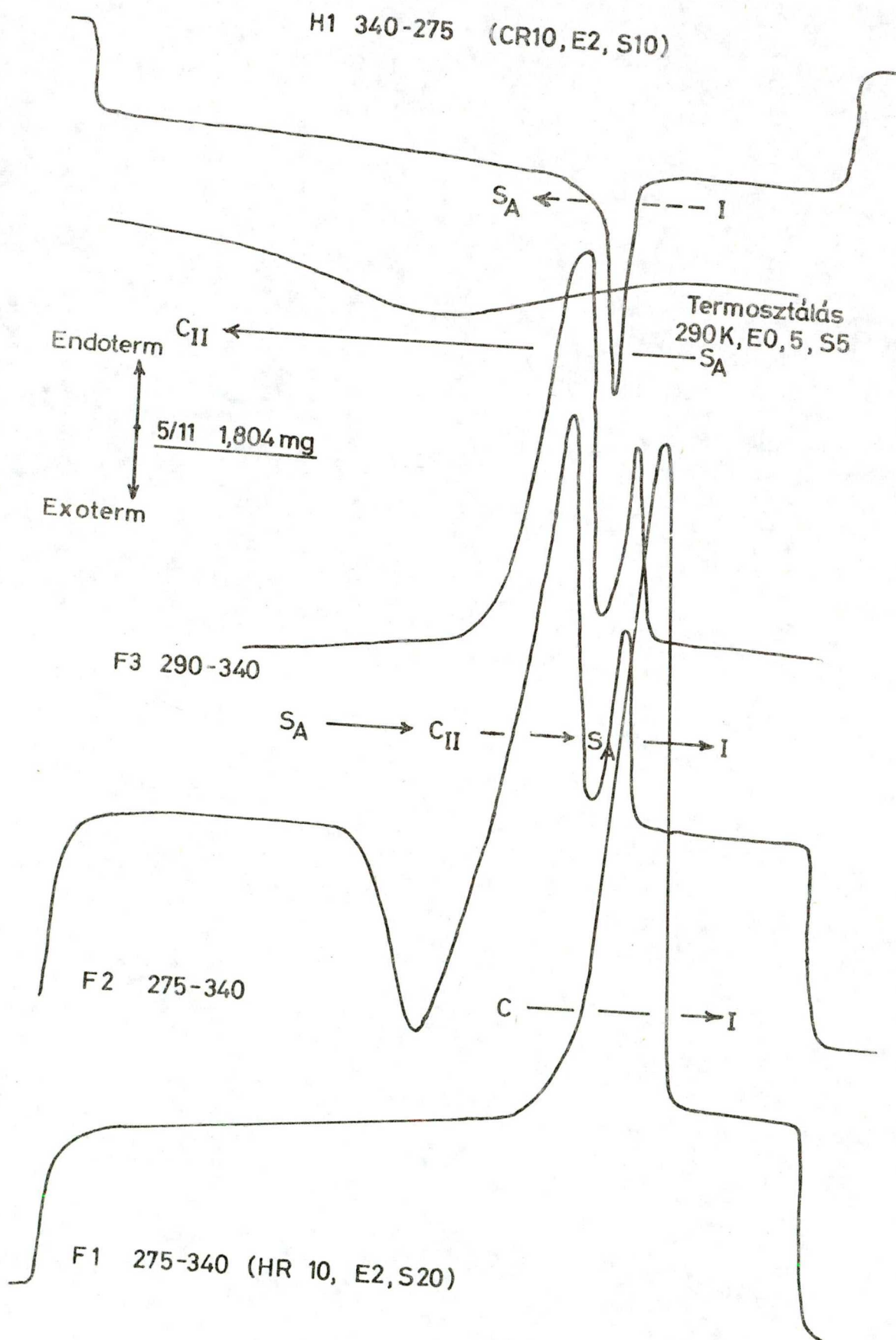




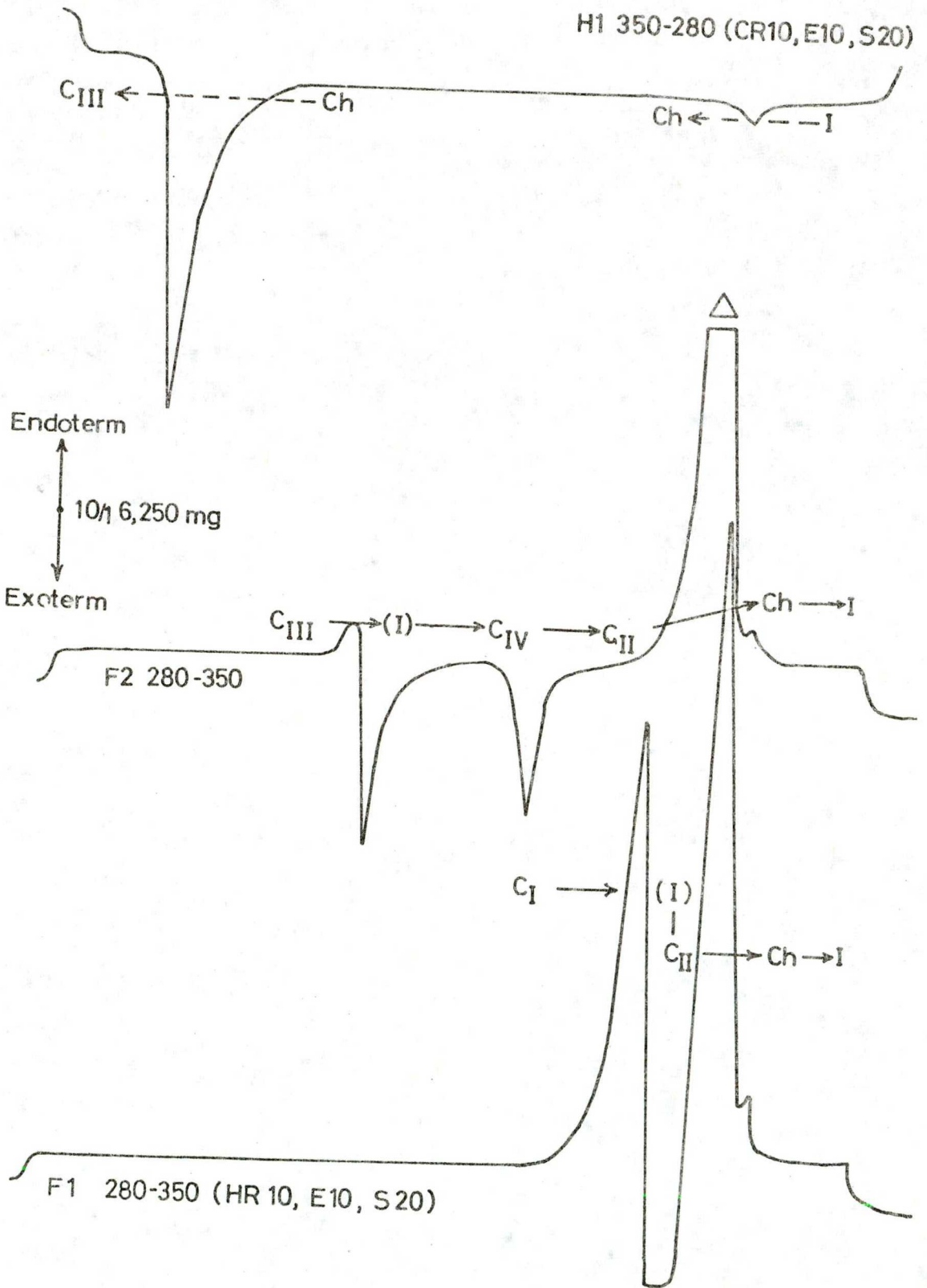
9. ábra







11. ábra



12. ábra

### 6.3. Az N-/alkoxi-karbonil-metil/-3 $\beta$ -koleszteril- uretánok homológ sora

A vegyületek fázisátmeneti sémáit a 13. ábra mutatja. Az 1/1 és az 1/2 vegyületek monotrop szmektikus-A állapotokkal rendelkeztek. Mindkét esetben a szmektikus-A állapotot jellemző hőmérséklet intervallum csak néhány fokos volt.

Az 1/3 és az 1/4 vegyületek monotrop koleszterikus és szmektikus állapotokat mutattak. Az előbbinél szmektikus-A állapotot azonosítottunk, míg az utóbbinál nem volt biztonsággal eldönthető, melyik szmektikus változat fordult elő. Az 1/3 származékot izotrop folyadékból hűtve először a "blue phase" jelent meg, ezt követően egy szintelen, majd egy szelektív reflexióval rendelkező állapoton át jutottunk a szmektikus szerkezetbe. A hőmérsékleti határok az előbbi sorrendben 366, 361, 348 és 340 K-nek adódtak. Az 1/4 vegyület nem mutatott szelektív reflexiót.

Az 1/5 vegyületnél két kristályos állapotot találtunk. A koleszterikus és szmektikus állapotok monotropok voltak. A kristályosodás 250 K-ig hűtve nem történt meg, csak több hetes 290 K-en való termosztálás után.

Az 1/6 és az 1/7 származékoknál monotrop ko-



leszterikus állapot jelentkezett. Szelektív reflexió nem volt megfigyelhető. A koleszterikus állapotból néhány órás 290 K-en való termosztálás után kaptuk vissza a kristályos módosulatot.

Az 1/8 vegyületnél szintén monotrop koleszterikus állapotot figyeltünk meg, itt is jelentkezett az un. "blue phase". A kristályosodáshoz 290 K-en kb. 8-10 óra termosztálás volt szükséges.

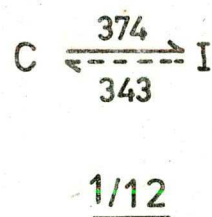
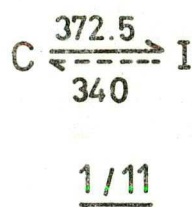
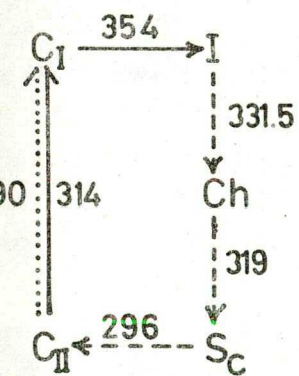
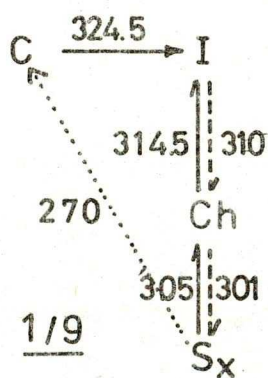
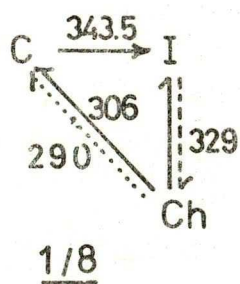
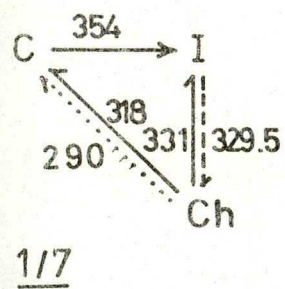
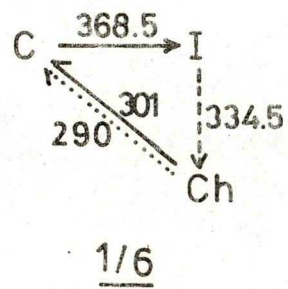
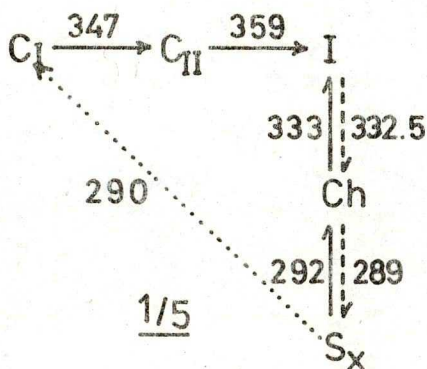
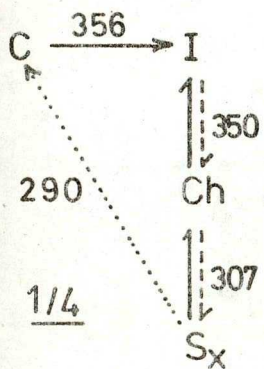
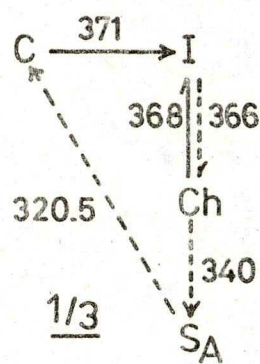
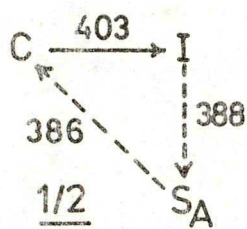
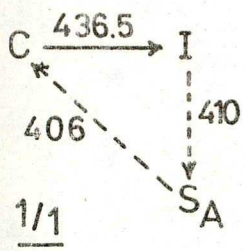
Az 1/9 és az 1/10 vegyületek monotrop koleszterikus és szmektikus állapotokkal rendelkeztek. Az utóbbi származéknál szmektikus-C állapot volt azonosítható, valamint két kristályos módosulatot figyeltünk meg.

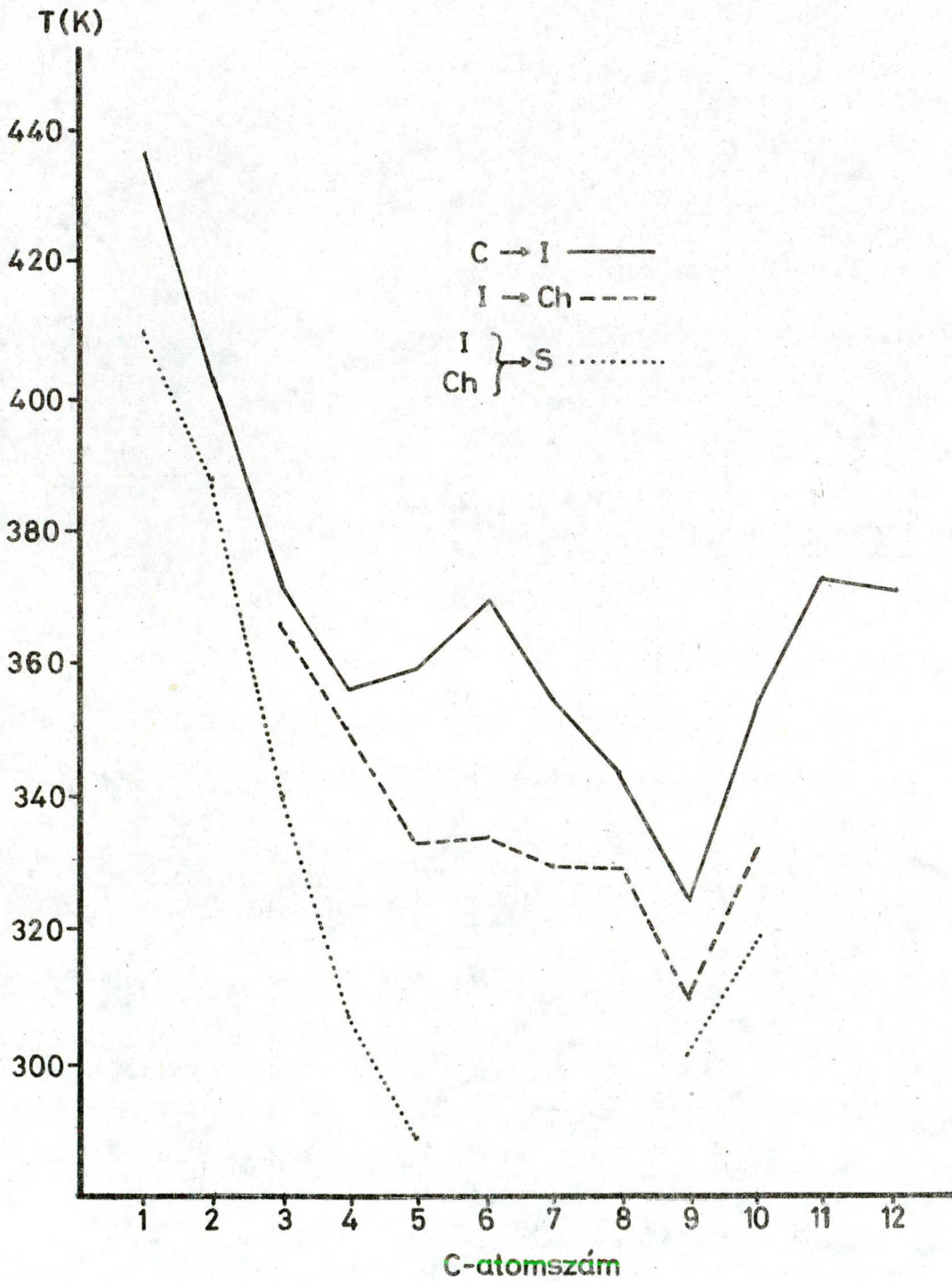
Az 1/11 és 1/12 vegyületek nem mutattak folyadékkristály tulajdonságot, csak egy egyszerű olvadási, kristályosodási folyamat volt megfigyelhető.

Az 1/1-1/12 vegyületek fázisátmeneti hőmérsékleteit az alkoxicsoport szénatom számának függvényében ábrázolva a 14. ábra mutatja. A kristályos-izotrop átmenetek hőmérsékletei az 1/4 és 1/9 esetében lokális minimumot, 1/6 esetében pedig maximumot mutatott /csak a C<sub>I</sub> módosulatok vonatkozásában/. A koleszterikus állapotot jellemző hőmérsékletek 1/3-1/5-ig erősen csökkentek, ezt követően hozzávetőleg azonos szinten mozgtak, majd 1/9-nél minimumot mutat-

tak. A szmektikus állapotot jellemző hőmérsékletek  $1/1$ - $1/5$ -ig meredeken csökkentek, majd  $1/9$  és  $1/10$  esetén jelentek meg újból, de már emelkedő tendenciával. Feltűnő, hogy az  $1/9$  vegyület esetében a kristályos-izotrop, izotrop-koleszterikus, koleszterikus-szmektikus átmenetekenél hőmérsékleti minimum jelentkezett.

Összefoglalva elmondható, hogy a homológ sorban az  $1/11$  és  $1/12$  vegyületek nem mutattak mezomorf állapotot, az  $1/1$  és  $1/2$  monotrop szmektikus-A állapottal, az  $1/6$ ,  $1/7$ ,  $1/8$  monotrop koleszterikus, az  $1/3$ ,  $1/4$ ,  $1/5$ ,  $1/9$ ,  $1/10$  monotrop koleszterikus és szmektikus állapotokkal rendelkeztek. Az  $1/5$  és  $1/10$  esetében két kristályos polimorf változat is megjelent.





14. ábra

6.4. Az N-/alkoxi-karbonil-n-propil/-3 $\beta$ -koleszteril  
uretánok homológ sora

A vegyületek fázisátmeneti sámaít a 15. ábra mutatja. A 3/1 vegyület enantiorop szmektikus-A állapottal rendelkezett. A szmektikus-A állapot 250 K-ig hűtve nem kristályosodik ki, de kb. 48 óra alatt 290 K-en termosztálva az anyag visszajutott a kristályos módosulatba.

A 3/2 vegyület nem mutatott folyadékkristályos állapotot, csak egy sima olvadást, majd hűtésekor kristályosodást.

A 3/3 vegyület monotrop koleszterikus állapottal rendelkezett, szelektív reflexió nélkül.

A 3/4 vegyületnek két kristályos módosulata volt. Izotrop állapotból kiindulva hűtésben koleszterikus mezofázis jelent meg, mely szelektív reflexiót mutatott, ezt követően a további hűtéskor egy közelebbről nem azonosított szmektikus állapotot kaptunk. A második és az ezt követő fűtési ciklusokban a C<sub>I</sub> állapot nem jelent meg, csak a C<sub>II</sub> módosulat. A kristályosodás itt is gátolt, 250 K-ig megmarad a koleszterikus állapot, de több napig 280 K-en termosztálva, az anyag kikristályosodott.

A 3/5 származék monotrop koleszterikus mezo-





fázist mutatott. Szelektív reflexió nem volt, csak a "blue phase" jelent meg.

A 3/6 vegyület hasonlóan a 3/4-hez két kristályos módosulattal rendelkezett, itt viszont nem csak az első, hanem az azt követő fűtési ciklusokban is megjelent mindkét kristályos módosulat. 250 K-ig hűtve kristályosodás nem volt megfigyelhető, csak hosszabb 290 K-en való termosztálás után.

A 3/7 anyag monotrop koleszterikus állapotot mutatott, a kristályos módosulat eléréséhez itt is hosszabb termosztálásra volt szükség.

A 3/8 vegyület szinte teljesen megegyező viselkedésű a 3/6-tal, itt is két polimorf módosulat és egy koleszterikus állapot található, mely nehezen kristályosodott ki.

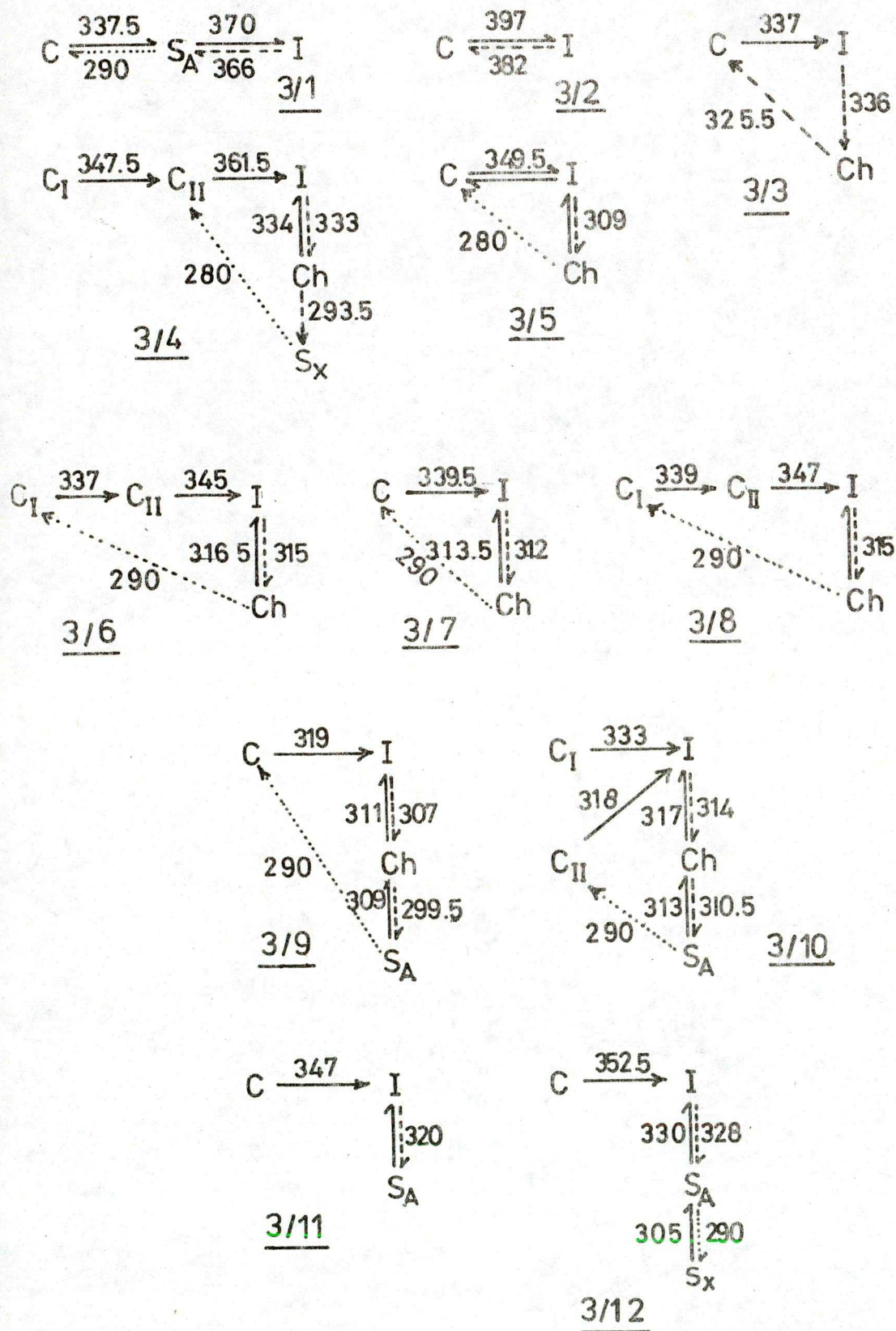
A 3/9 és 3/10 származékok megegyeztek abban, hogy mindkettőnél koleszterikus és szmektikus-A állapotok jelentek meg hűtésben. A 3/10 esetében két kristályos módosulat volt található, melyek közül a  $C_I$  csak az első fűtési ciklusban jelent meg, ezt követően már nem. Mindkét esetben a koleszterikus állapot szelektív reflexiót mutatott.

A 3/11 vegyület csak szmektikus-A állapottal rendelkezett. A szmektikus állapotból több hónap alatt sem keletkezett kristályos módosulat.

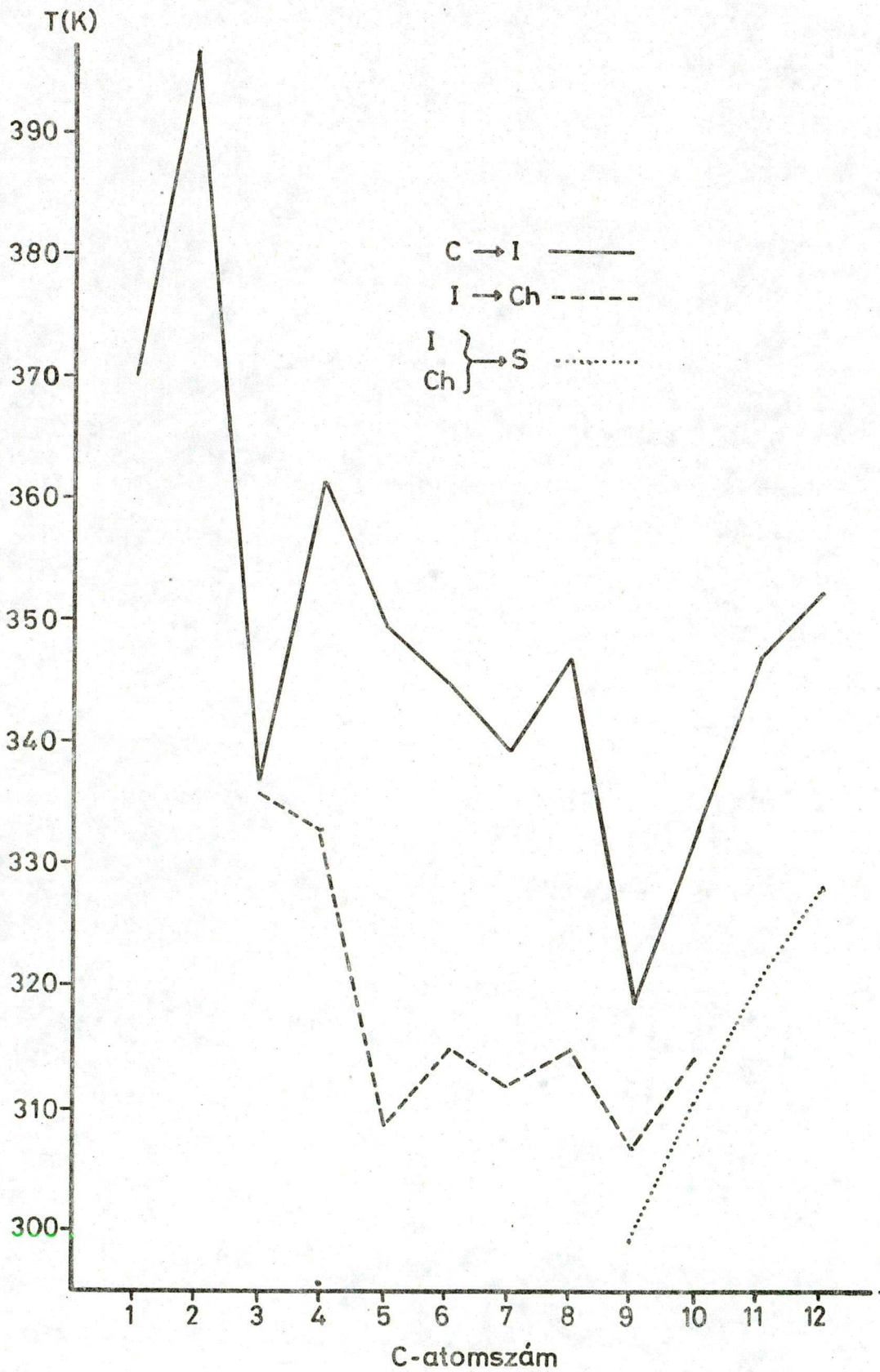
A 3/12 vegyület két szmektikus állapottal rendelkezett. A magasabb hőmérsékletű változat szmektikus-A, míg az alacsonyabb hőmérsékleten megjelent közelebbről nem azonosított módosulat volt. A szmektikus-A szerkezetből minimum 4 óra 290 K-en való termosztálással jutottunk vissza a kiindulási kristályos módosulatba.

A 3/1-3/12 vegyületek fázisátmeneti hőmérsékleteit az alkoxicsoport szénatomszámának függvényében ábrázolva a 16. ábrát kaptuk. A grafikonból látható, hogy a kristályos-izotrop átmenetek hőmérsékletei a 3/3, 3/7, 3/9 vegyületek esetén helyi minimumot mutattak, a 3/2 esetén viszont kiemelkedően magas volt /csak a  $C_I$  módosulatok figyelembevételével/. A koleszterikus állapot először 3/3-nél jelent meg és 3/10-ig tartott. A koleszterikus állapot alatt 3/4, 3/9, 3/10 esetében szmektikus állapotot is találtunk. A szmektikus-A állapotot jellemző hőmérsékletek 3/9-től 3/12-ig monoton nőttek. A koleszterikus állapotot jellemző hőmérsékletek lefutása cikcakkos, egy magasabb és egy alacsonyabb követi egymást, helyi minimumot a 3/5, 3/7, 3/9 származékoknál találtunk. Egy esetben ez a minimum egybeesett a kristályos-izotrop átmenetek minimumával.

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy a homológ sorban a 3/2 vegyület nem volt folyadékkristály tulajdonságú, a 3/1 vegyület enantiotrop szmektikus-A, a 3/11 és 3/12 monotrop szmektikus, a 3/3, 3/5, 3/6, 3/7, 3/8 származékok monotrop koleszterikus, a 3/4, 3/9, 3/10 monotrop koleszterikus és szmektikus állapotokkal rendelkeztek.



15. ábra



16. ábra



6.5. Az N-/alkoxi-karbonil-n-pentil/-3 $\beta$ -koleszteril-  
uretánok homológ sora

A vegyületek fázisátmeneti sémáit a 17. ábra mutatja. Az 5/1 vegyület koleszterikus és szmektikus-C állapotokkal rendelkezett. A  $C_I$ -I átmenet csak az első fűtési ciklusban jelentkezik, ezt követően már nem. A szmektikus-C állapotot 260 K-ig hűtve nem kristályosodott ki, de ha 280 K-en termosztáltuk kb. 2-4 órán át, akkor a  $C_{III}$  állapotba jutottunk. Az  $S_C$ - $C_{II}$ - $C_{III}$  átmenetek a 260 K-ről induló fűtés esetén jelentkeztek két exoterm csucs formájában 299 és 318 K-nél.

Az 5/2 vegyület monotrop koleszterikus állapottal rendelkezett, melyet szinte közvetlenül követett a kristályos állapot hűtésekor.

Az 5/3 vegyület monotrop koleszterikus és több kristályos polimorf állapottal rendelkezett. A  $C_{II}$ - $C_I$  közötti átmenet 260 K-ig való hűtés esetén, vagy több napos 290 K-en való termosztálás alatt sem ment végbe. Fűtéskor azonban egy exoterm, majd egy endoterm állapoton át visszajutottunk a kiindulási  $C_I$  állapotba.

Az 5/4, 5/5, 5/6, 5/7 vegyületek monotrop koleszterikus állapotokkal rendelkeztek. Az 5/4, 5/6, 5/7 esetén 8-10 órás 290 K-en való termosztálás ered-

ményeként jutottunk csak vissza a kiindulási állapotba. Az 5/5 vegyület esetén a 290 K-en való termosztálás időtartamától függően 2-4 endoterm és egy exoterm fázisátmenetet találtunk. Ez utóbbi 8-10 óra alatt 290 K-en is lejátszódott.

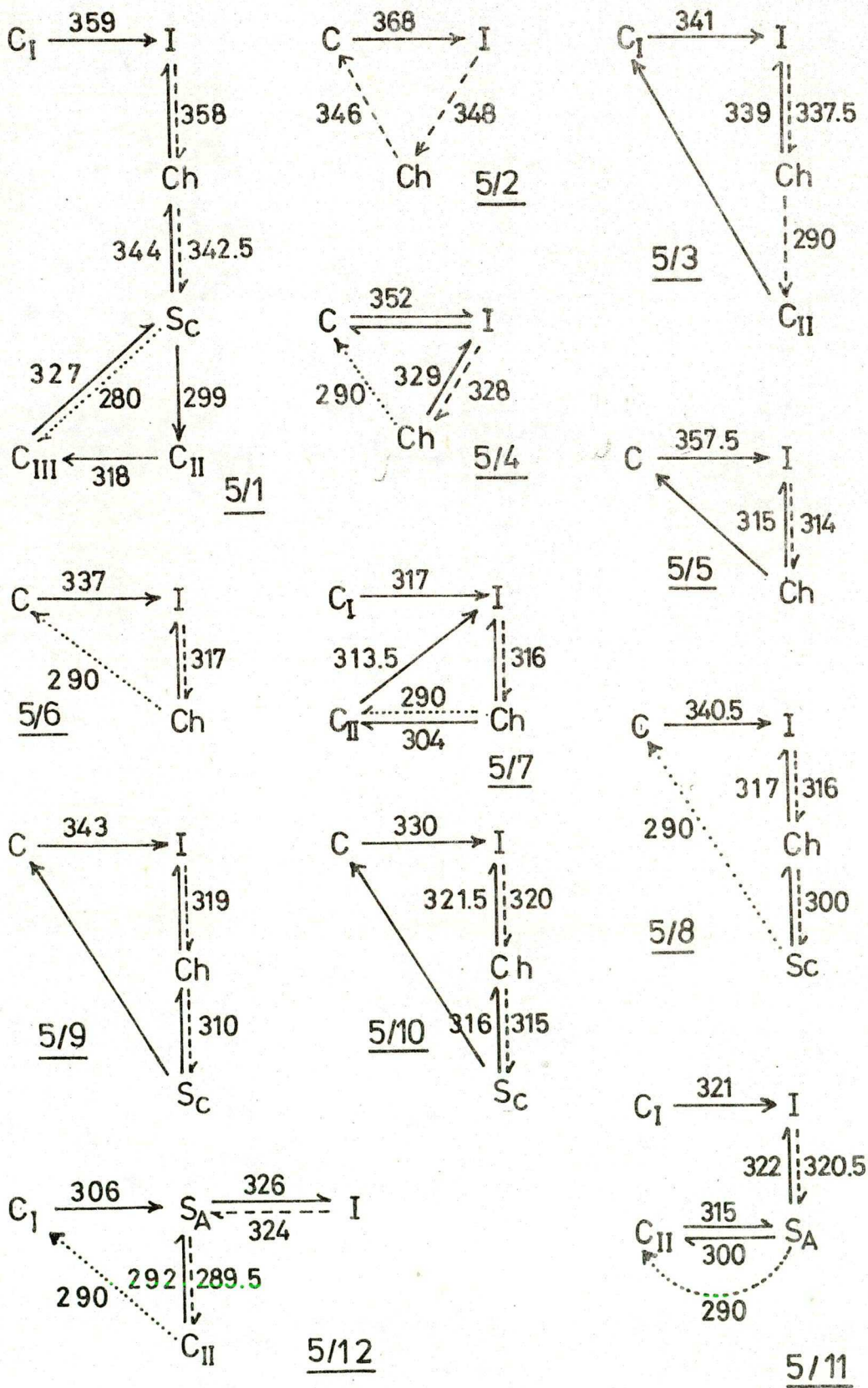
Az 5/8, 5/9, 5/10 vegyületek koleszterikus és szmektikus-C állapotokkal rendelkeztek. A szmektikus-C állapotból 8-10 órás termosztálás után egy közelebbről nem azonosított módosulathoz jutottunk az 5/9, 5/10 vegyületeknél, mely az ezt követő fűtéskor 297,5, illetve 312 K-nél endoterm fázisátmenetként jelentkezett.

Az 5/11 és 5/12 vegyület az előzőekhez hasonlóan szintén egy olyan csoportot alkotott, mely egymásra nagyon hasonlít, de a többitől jelentősen különbözött, ugyanis mindkét vegyület mutatott szmektikus-A állapotot szemben az összes többivel, melyek nem rendelkeztek ezzel a mezofáziával. Az 5/11-nél hűtésben nem kaptuk meg a szmektikus-A kristályos átmenetet, de 290 K-en kb. 30 perc alatt lejátszódott, vagy fűtésben exoterm csucsként 300 K-nél jelentkezett.

Az előállított vegyületek fázisátmeneti hőmérsékleteit az alkoxicsoport szénatomszámának függvényében ábrázolva a 18. ábrát kaptuk. A grafikonon

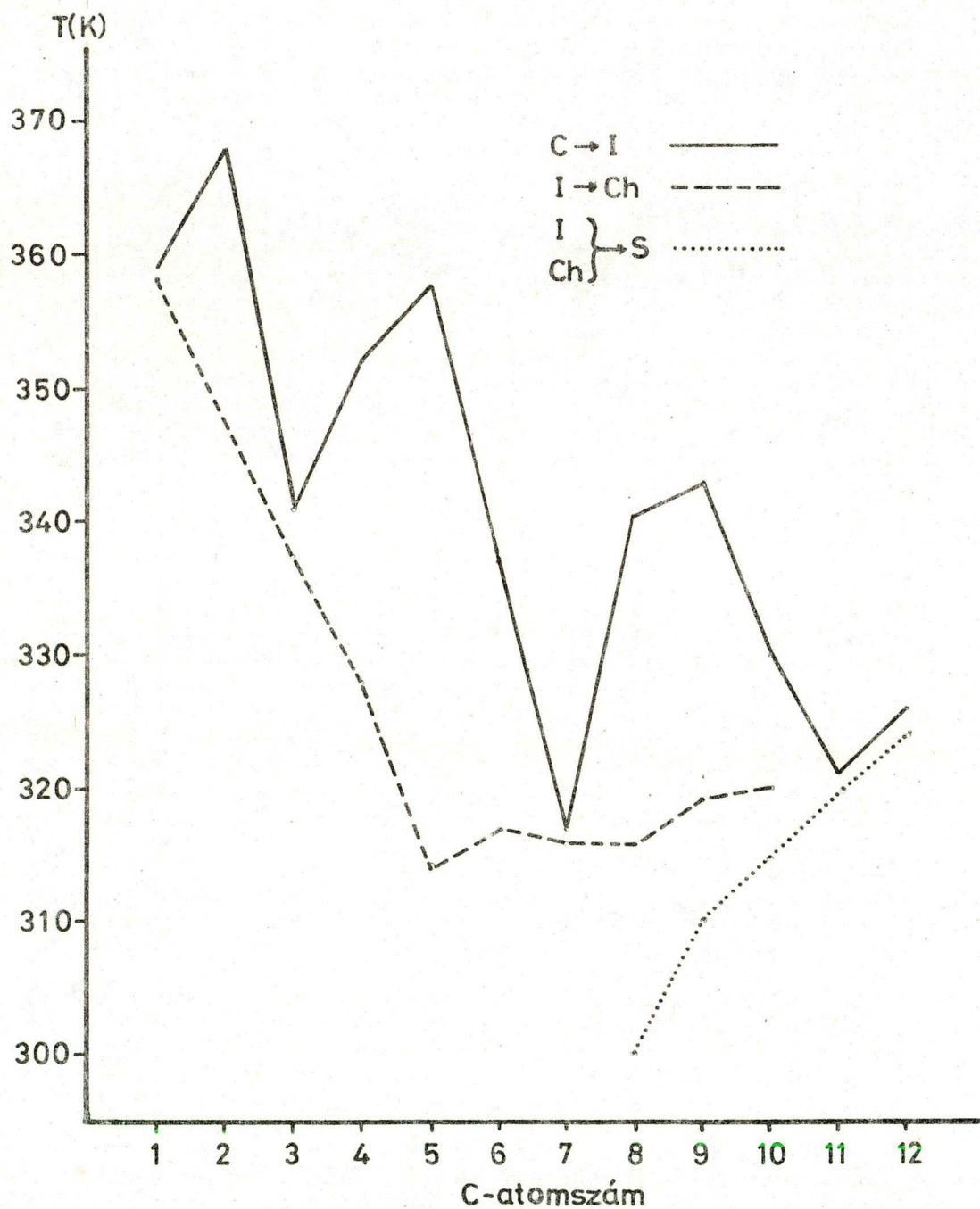
látható, hogy az izotrop-koleszterikus átmeneteket jellemző hőmérséklet az 5/1 vegyülettől az 5/5 vegyületig rohamosan csökkent és ezután mérsékelten emelkedett. A koleszterikus-szmektikus átmenetek hőmérsékletei a szénatomszám növekedtével a 3/8 vegyülettől fokozatosan emelkedtek. A szmektikus-A mezofázis csak a sorozat két utolsó tagjánál jelent meg.

Összefoglalva elmondható, hogy az 5/1, 5/8, 5/9, 5/10 vegyületek koleszterikus és szmektikus-C, az 5/2, 5/3, 5/4, 5/5, 5/6 és az 5/7 vegyületek csak koleszterikus, míg az 5/11 és 5/12 vegyületek csak szmektikus-A mezofázissal rendelkeztek.



17. ábra





18. ábra



## 6.6. Az N-/alkoxi-karbonil-n-decil/-3 $\beta$ -koleszteril- uretánok homológ sora

A vegyületek fázisátmeneti sémáit a 19. ábra mutatja. A 10/1 és 10/2 vegyületek csak koleszterikus mezofázisokkal rendelkeztek. Az előbbi az enantiotrop, az utóbbi viszont a monotrop tipushoz tartozott. A 10/1 vegyületnél a  $C_I$ -/I/- $C_{II}$  és a  $C_{III}$ -/I/- $C_{IV}$ , illetve a 10/2 származéknál a  $C_{II}$ -/I/- $C_{III}$  kristályos polimorf átmenetek voltak megfigyelhetők. A zárójelben feltüntetett izotrop állapot azt kívánja szimbolizálni, hogy az átalakulás csak ezen az állapoton át játszódott le. Mikroszkópos megfigyeléskor a minta láthatóan megolvadt és ezután szinte azonnal kristályosodott. Természetesen ez a folyamat DSC-vel is követhető volt. A 10/1 vegyületnél csak az első felfűtésnél jelentkezett a  $C_I$  módosulat, az ezt követő fűtési ciklusokban már nem volt detektálható.

A 10/3 származék nem mutatott folyadékkristály állapotot, csak két kristályos módosulata volt.

A 10/4 anyag esetében koleszterikus és szmektikus-C állapotokat találtunk. Ezenkívül két kristályos módosulat is megfigyelhető volt.

A 10/5 vegyületnél ugyanez igaz, de eggyel több

kristályos módosulat jelentkezett, mint 10/4-nél. .  
A koleszterikus állapotban a "blue phase" volt megfigyelhető.

A 10/6 és 10/7 vegyületek tulajdonságai jóformán teljesen megegyeztek. Mindkét esetben koleszterikus állapotot szelektív reflexióval és szmektikus-C változatot találtunk. A 290 K-en való termosztálás idejétől függően, ami kb egy nap, illetve egy hét volt, a  $C_I$ , vagy  $C_{II}$  módosulatokhoz jutottunk.

A 10/8 vegyületnél ugyancsak koleszterikus - szelektív reflexióval - és szmektikus-C állapotokat találtunk. A szmektikus-C állapotból a kristályosodás gátolt volt, 290 K-en hozzávetőlegesen egy hétre volt szükség az átmenet végbemeneteléhez.

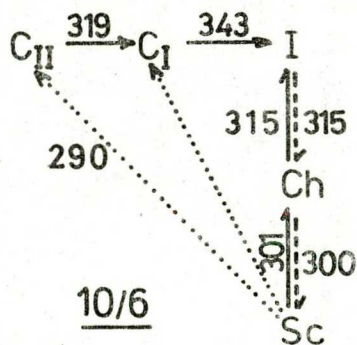
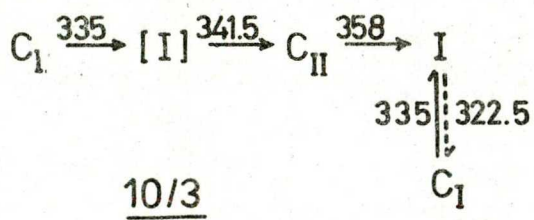
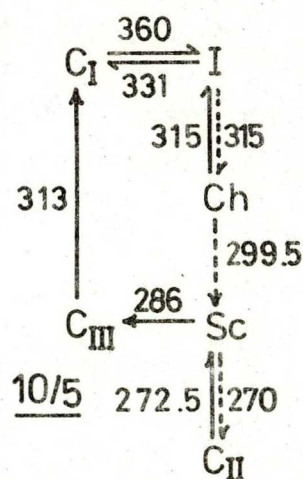
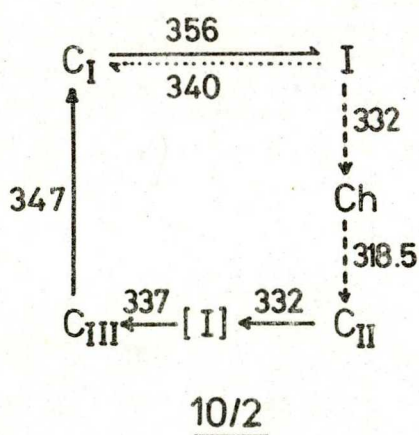
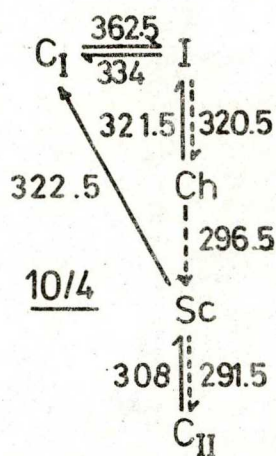
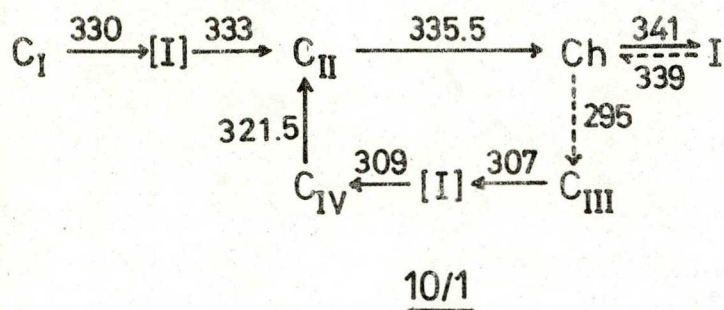
A 10/9 vegyületnél a 10/1-gyel analóg módon jelent meg a  $C_I$ -/I/- $C_{II}$  polimorf átmenet. Mindemellett koleszterikus - szelektív reflexióval - és szmektikus-C állapotokat találtunk.

A 10/10, a 10/11 és 10/12 vegyületeknél is fellelhetők voltak a monotrop koleszterikus és szmektikus-C állapotok. Az izotrop-koleszterikus-szmektikus-C fázisátmenetek hőmérsékletei itt is nagyon közel estek egymáshoz.

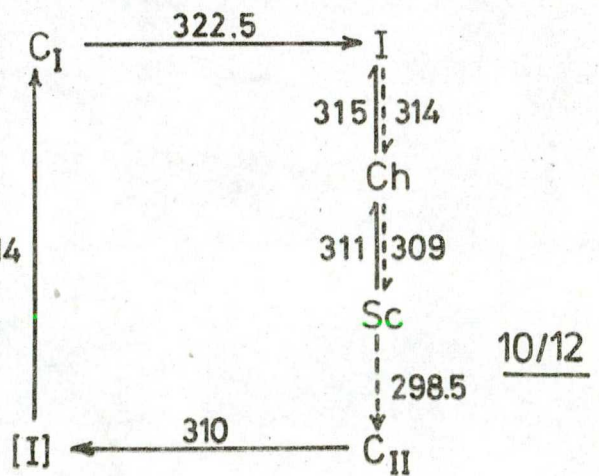
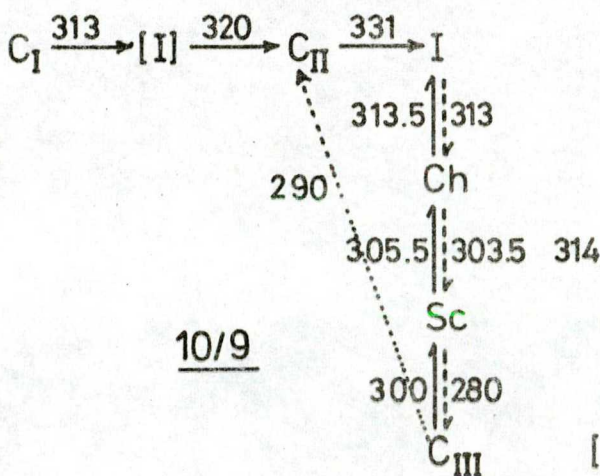
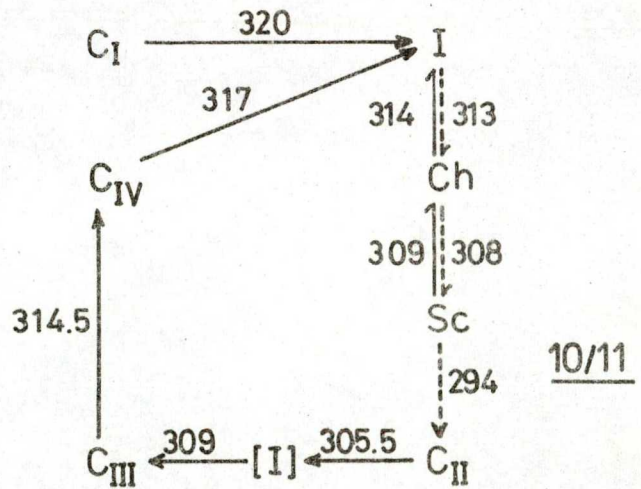
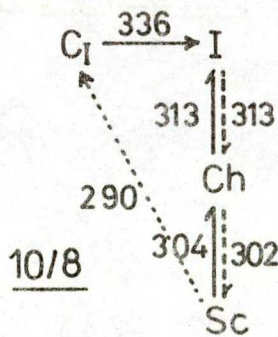
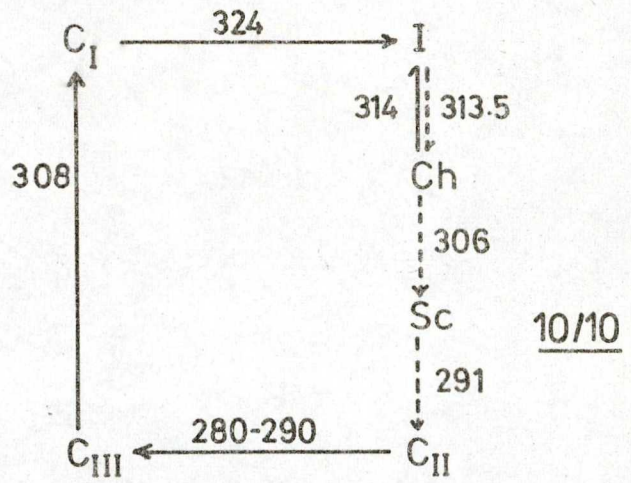
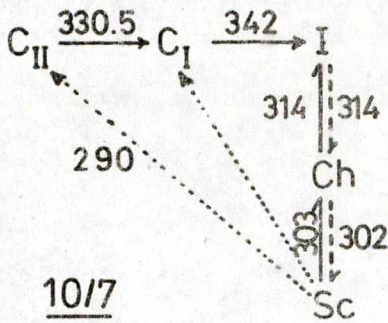
A 10/1-10/12 vegyületek fázisátmeneti hőmérsékleteit az alkoxicsoport szénatomszámának függvé-

nyében a 20. ábra mutatja. A grafikonból látható, hogy az izotrop-koleszterikus átmenetek hőmérsékletei fokozatosan csökkentek, majd a 10/4 származékától a magasabb homológok felé haladva hozzávetőlegesen azonos szinten maradtak. A koleszterikus-szmeztikus-C átmenetek hőmérsékletei az előbbi határnál jelentek meg először és a 10/12-ig fokozatosan növekedtek. Így a koleszterikus állapotot jellemző hőmérsékleti intervallum fokozatosan szűkül.

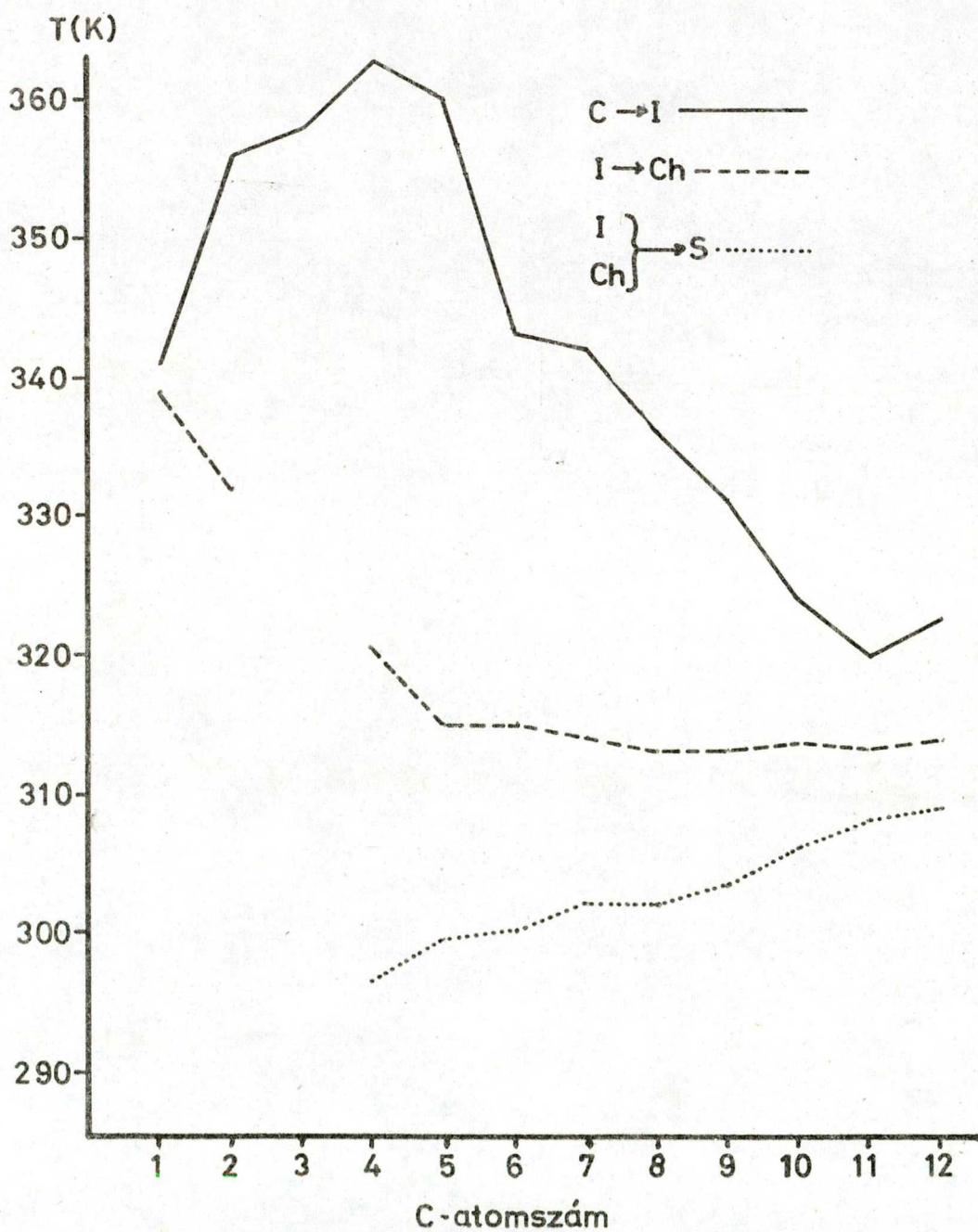
Összefoglalva elmondható, hogy a 10/3-as nem volt folyadékkristály tulajdonságu, a 10/1 enantio - trop koleszterikus, a 10/2 monotrop koleszterikus, míg a többi vegyület monotrop koleszterikus és szmeztikus-C állapotokkal rendelkezett. A szmeztikus mezofázisok közül csak a szmeztikus-C változat fordult elő.



19. ábra







20. ábra

### 6.7. A kémiai szerkezet és folyadékkristály tulajdonságok kapcsolata az előállított vegyületek körében

Az előállított vegyületek kémiaailag, szerkezetileg nagyon közel állnak egymáshoz. A vegyületek négy homológ sort alkotnak /ugymint 1/1-12, 3/1-12, 5/1-12, 10/1-12/. A homológ sorok között a különbség csak a két jellemző kötési rendszer, nevezetesen az észter és karbamát közötti távolságban van, ami az előbbi sorrendben egy, három, öt és tíz  $-CH_2-$  csoport hosszával egyezik meg.

Fentiek figyelembevételével vegyületeinknél a "szerkezet-tulajdonság" kapcsolat megfigyelésére az alábbi lehetőségek adódtak:

- a./ a homológ soron belüli vegyületek összehasonlítása, a növekvő hosszúságú alkoxi-csoport hatásának megfigyelése, /a 6.3, 6.4, 6.5, 6.6 pontokban ismertetésre került/;
- b./ az azonos alkoxi szubsztituenseket tartalmazó vegyületek, vagyis a homológ sorok megfelelő tagjainak összehasonlítása;
- c./ a megegyező molekulaszúlyú vegyületek - azon származékok, melyek a szteránváz 3  $\beta$  szénatomjához azonos hosszúságú oldalláncal kapcsolódnak - összehasonlítása.

A homológ sorok összehasonlításánál elmondható az, hogy a  $3/3$ ,  $5/3$ ,  $10/3$  vegyületek /propiloxiszármazékok/ a kristályos-izotrop átmenet hőmérséklete tekintetében helyi minimumot mutatnak. Ugyanigy a  $3/7$ ,  $5/7$  vegyületek /heptiloxiszármazékok/, valamint az  $1/9$ ,  $3/9$  tagoknál /noniloxiszármazékok/ találunk hőmérsékleti minimumot. Az izotrop-koleszterikus átmenetek hőmérséklete az  $1/5$ ,  $3/5$ ,  $5/5$  vegyületeknél /pentiloxiszármazékok/ mutat minimumot, a  $10/5$  vegyületnél viszont ugyanitt töréspont található. Ugyanigy hőmérsékleti minimumtalálható az  $1/7$  /heptiloxiszármazéknál / , valamint az  $1/9$ ,  $3/9$  /noniloxiszármazékok/ izotrop-koleszterikus átmeneteinél.

A szmektikus állapotokat az  $1/1$ - $1/5$ , illetve az  $1/9$ - $1/10$  vegyületeknél, a  $3/9$ - $3/12$ , az  $5/8$ - $5/12$  és a  $10/4$ - $10/12$  vegyületeknél találtunk. Az 1. sorozat esetén a hőmérsékletek  $1/1$ - $1/5$ -ig monoton csökkennek, majd  $1/9$ ,  $1/10$  esetén, ahol újból megjelenik a szmektikus állapot, monoton emelkedik. Hasonló emelkedés figyelhető meg a  $3/9$ - $3/12$  vegyületeknél. Az 5. sorozatban a szmektikus állapot már egy taggal előbb jelentkezik,  $3/8$ - $3/12$ , de a növekvő tendencia itt is az előbbihez hasonló. A 10. sorozatban már a  $10/4$  vegyülettől kezdődően találunk szmektikus állapotot.





kat a hőmérséklet növekedése a 10/4-10/12 sorrendben viszont már kisebb, mint az előbbieknél.

Figyelemre méltó, hogy a propiloxi-, pentiloxi-, heptiloxi-, noniloxiszármazékok előtt és után a jellemző fázisátmeneti hőmérsékletek megváltoztak. Többségükben minimumot találtunk az előbbi helyeken, de egy állapot megszűnése, vagy jelentkezése is gyakran ugyanitt figyelhető meg.

Az azonos molekulaszulý változatok között jellemzőnek mondható összefüggést nem találtunk. Így pl. az 1/11 monotrop szmektikus-A állapottal, a 3/9 monotrop koleszterikus és szmektikus-A állapotokkal, az 5/7 származék monotrop koleszterikus állapottal és két kristályos változattal, a 10/2 monotrop koleszterikus állapottal és három kristályos változattal rendelkezik. A hőmérsékleti határokat illetően sem figyelhető meg hasonlóság, sem az előbbi példánál, sem hasonló módon kapcsolatba hozható vegyületeknél.

Vegyületeink kedvezően felhasználhatók több komponensű - a termográfiában alkalmazott - keverékek készítéséhez. Mivel anyagaink közül sok különösen nehezen kristályosodik, ez a körülmény is indokolhatja előbbi felhasználásukat. Ilyen célra a legkedvezőbb tulajdonságokkal rendelkeznek mind a négy

homológ sorból a propiloxitól a noniloxiig terjedő származékok, melyek ezen tulmenően a legalacsonyabb fázisátmeneti hőmérsékleteket mutatták.

#### 6.8. Tisztaság meghatározása differential scanning calorimeter-rel

Mintáink vizsgálatát kalorimetrikusan végeztük, kézenfekvőnek látszott kihasználni azt a lehetőséget, hogy a fázisátmeneti vizsgálatokkal párhuzamosan anyagaink tisztaságára vonatkozóan is következtetéseket vonjunk le. Az 5.5. részben részletesen ismertettük azt, hogy a szennyező anyag tartalom miként módosítja a folyadékkristály tulajdonságokat. A kromatográfiás vizsgálatok mellett, melyből csak azt állapíthattuk meg, hogy anyagaink vékonyrétegen egysegiesnek mutatkoznak, tehát kromatográfiásan tiszták, hasznosnak tűnt a fenti módon egy független módszerrel is meghatározni a tisztasági paramétereket.

A szennyezők hatására bekövetkező olvadáspont csökkenés már régóta ismert jelenség, az olvadáspont mérés általánosan használt módszer a szintetikus kémiában, s az olvadáspontot mint jól definiált fizikai mennyiséget gyakran kapcsolatba hozzák az anyagok tiszt-



taságával. A szokásos olvadáspont mérés ilyen célú felhasználáshoz azonban ismerni kellene a teljesen tiszta anyag olvadáspontját, ami pl. új anyagok esetén nem hozzáférhető. Ilyenkor általában valamilyen alkalmas módszerrel /átkristályosítás, desztillálás, stb./ addig tisztítják az anyagot, amíg olvadáspontja nem változik. Ez a megoldás viszont nem feltétlenül jó, ugyanis ha meggondoljuk anyagaink általában azért szennyezettek, mert nem tudjuk valamilyen adott módon tovább tisztítani őket.

Az ún. "abszolút tisztasági vizsgálati" módszer segítségével azonban szennyezett anyagot használva méréseinkhez meg tudjuk mondani mekkorának kellene lenni a tiszta anyag olvadáspontjának, illetve mekkora a szennyező anyag tartalom /37/. A módszer elméleti alapját a van't Hoff összefüggés adja meg, mely általános alakja a következő:

$$T_{y'_i} = T_0 - A \frac{x_2}{y'_i}$$

ahol  $T_{y'_i}$  az olvadás közbeni pillanatnyi minta hőmérséklet,  $y'_i$  az előbbi hőmérsékletig megolvadt minta tömegének az össztömeghez való aránya, "A" pedig ismert mennyiségekkel kifejezhető arányossági tényező:

$$A = \frac{R \times T_0^2}{\Delta H}$$

ahol  $R$  a gázállandó /értéke  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mól}^{-1}/$ ,  $\Delta H$  pedig az olvadáshő  $/\text{J mól}^{-1}/$ .  $T_0$  a tiszta anyag olvadáspontját,  $x_2$  a szennyező anyag koncentrációját jelöli. Továbbá

$$y_1 + y_2 + \dots y_i = Y \quad \text{és}$$

$$y'_i = \frac{y_i}{Y}$$

ahol  $Y$  a minta össztömege,  $y_1, y_2, y_i$  a  $T_{y_1}, T_{y_2}, T_{y_i}$  hőmérsékletig megolvadt minta tömege. Az egyenletből következik, ha  $T_{y_i}$  értékeket az  $1/y'_i$  függvényében ábrázoljuk, akkor egyenest kell kapnunk. Ha az egyenest az  $1/y'_i = 0$  értékig extrapoláljuk, a tengely metszet megadja  $T_0$  értékét /21. ábra/. A  $\Delta H$  olvadáshő ismeretében /mely meghatározásához szintén nincs szükség tiszta anyagra/ az egyenlet megoldhatóvá válik  $x_2$ -re, azaz a szennyező anyag tartalomra.

A DSC-készülék működési elvéből adódóan /38/ a minta olvadásakor detektált csucs alatti terület arányos az anyag olvadáshőjével a következő egyenlet értelmében /22. ábra/.

$$\Delta H = K \frac{T \times E}{Y \times S}$$

ahol  $\Delta H$  az olvadáshő,  $T$  a csucs alatti terület,  $Y$  a minta tömege,  $S$  a papír sebesség,  $E$  az érzékenység.

A "K" készülékállandó meghatározható egy tiszta és pontosan ismert olvadáshővel rendelkező anyag termogramjából. Ilyen anyagoknak általában az indiumot /tisztaság 99,999 %/ szokták használni, ami egyben a hőmérséklet hitelesítő anyag szerepét is betölti / $\Delta H_{\text{indium}} = 3264,15 \text{ J mol}^{-1}$ / / 38/.

Igy az egyenlet megoldásához - a tisztaság meghatározásához - szükséges valamennyi adattal rendelkezünk. A módszer érvényessége csak bizonyos feltételek esetén áll fenn, nevezetesen /39/:

- a./ az átalakulás kvázisztatikusan történik, vagyis az olvadék mindig termikus egyensúlyban van a szilárd fázissal. Ezt megközelítendő a készülék legalacsonyabb fűtési sebességeit választottuk mérésünkhöz, nevezetesen az  $5,16 \times 10^{-3} \text{ K s}^{-1}$ , illetve az  $1,03 \times 10^{-2} \text{ K s}^{-1}$ -et,
- b./ a folyadékkristály és a szennyező anyag ideális oldatot alkot a folyadék fázisban /érvényes a RAOULT-törvény/,
- c./ a szennyező anyag nem oldódik a szilárd fázisban.

A 23. ábrán az 5/9 vegyület  $T_{y_i} - 1/y_i$  grafikonja van ábrázolva. Látható, hogy a várt egyenes helyett a függvény görbülettel rendelkezik /szaggatott vonal/. Az irodalomban /40/ ezt azzal magyarázzák, hogy a szennyező anyag az olvadáspontot több fokos tartománnyá nyújtja, aminek az a következménye, hogy a DSC-görbe /csucs/ kezdete az alapvonalba mosódik és az integrálás kezdő pontja nem tűzhető ki egzaktul. E miatt a részben szubjektív, részben kétszüléki ok miatt a megolvadt frakcióval arányos területek számításánál egy "a" értékkel kevesebbet mérünk. A valódi frakciókat tehát a következő képpen kell számolni:

$$y_i' = \frac{y_i + a}{Y + a}$$

így az egyenletünk alapja a következő képpen módosul:

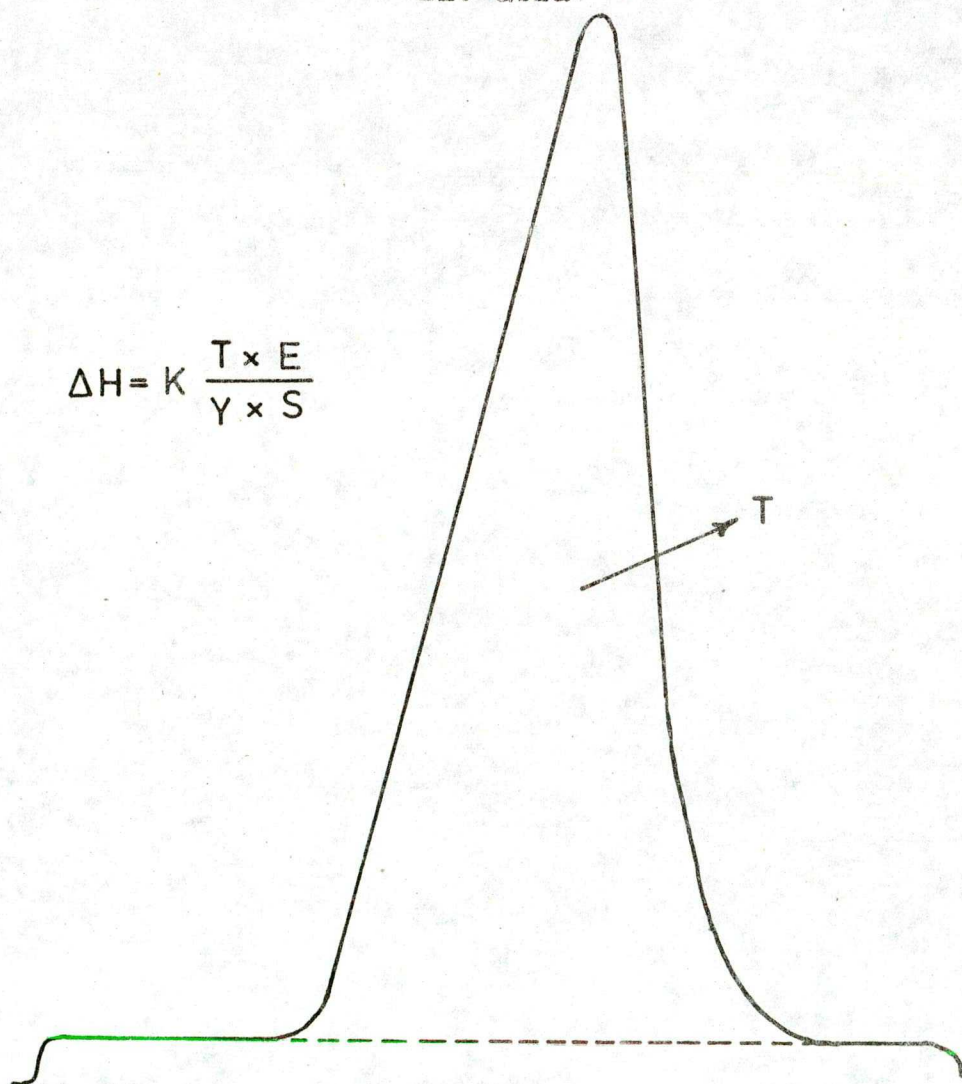
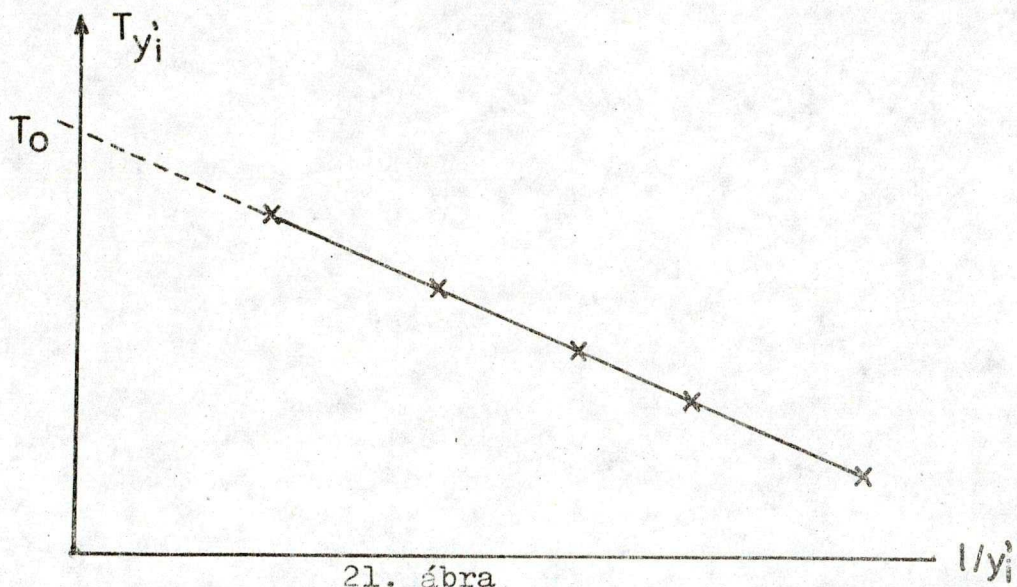
$$T_{y_i'} = T_0 - \frac{R \times T_0^2 \times X_2}{\Delta H} \times \frac{Y + a}{y_i' + a}$$

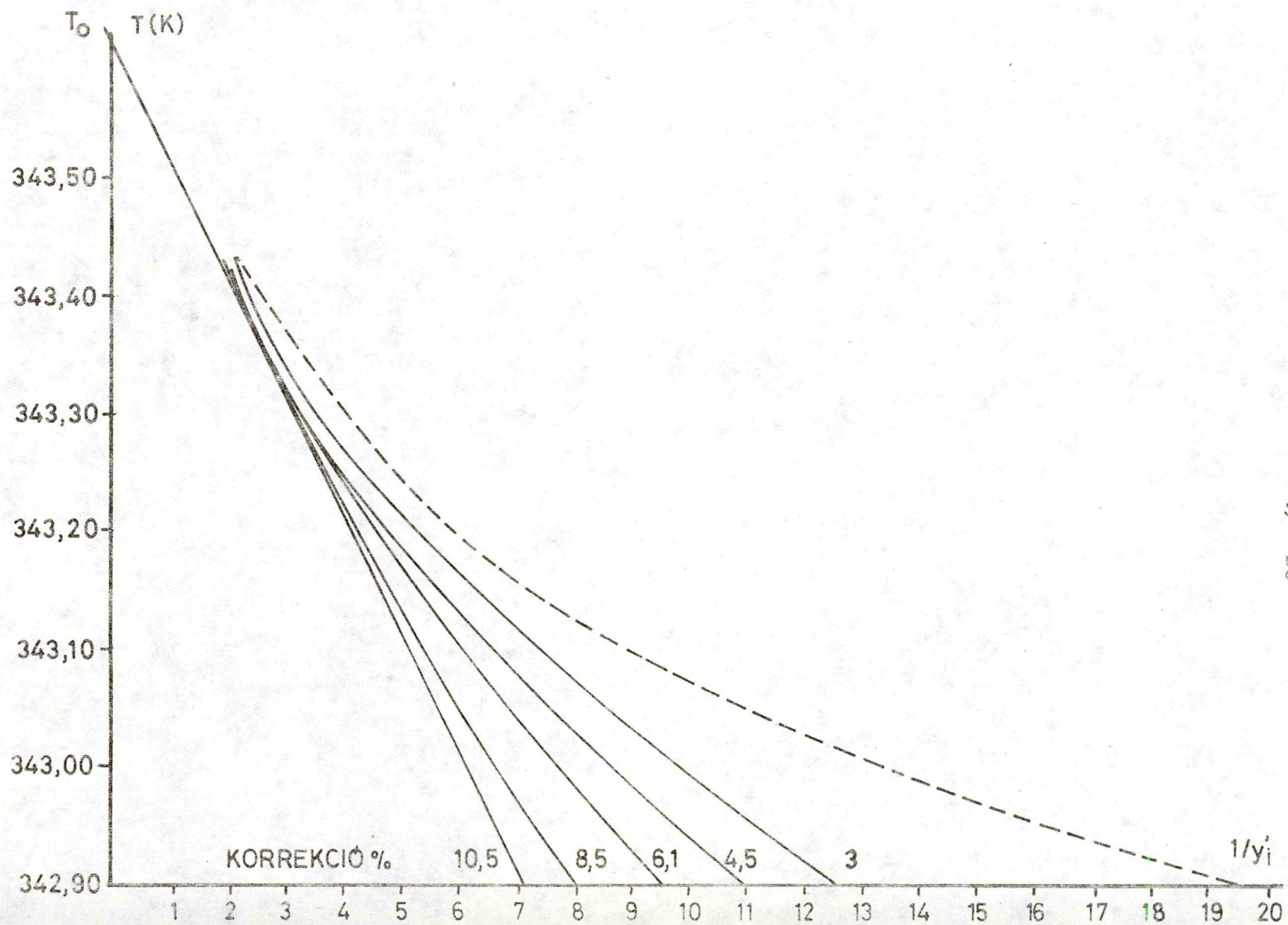
Az ismeretlen "a" érték meghatározására egy szukceszív aproximációs módszert szokás alkalmazni, megkeresik azt a számot, mellyel a görbület minimalizálható. Az irodalomban /41/ az összterület 2-15 %-a között változik "a" értéke. Ez az érték pl. az 5/9 ve-

gyületünk esetében 10,5 %-os korrekciónak adódott /23. ábra/. Fentiek alapján a számítást elvégezve az 5/9 vegyületünk tisztasága 99,62 mól %-nak adódott. Mivel csak szurópróbaszerűen akartuk alkalmazni a módszert anyagaink tisztaságának ellenőrzésére, valamint számítógépes kiértékelő rendszer hiján -  $y_1$  értékek meghatározása grafikus integrálással lassu és nehézkes - mindegyik homológ sorból csak egy anyag tisztaságát határoztuk meg, melyek a következő értékeknek adódtak:

|       |   |             |
|-------|---|-------------|
| 1/12  | = | 99,74 mól % |
| 3/7   | = | 99,46 mól % |
| 5/9   | = | 99,62 mól % |
| 10/11 | = | 99,67 mól % |







23. ábra



## 7. ÖSSZEFOGLALÁS

- 1./ A kémiai szerkezet és a folyadékkristály tulajdonságok közötti kapcsolat megismerése érdekében előállítottuk az N-/alkoxi-karbonil-n-alkil/-3 $\beta$ -koleszteril-uretánok négy homológ sorának 48 tagját. A vegyületeket a megfelelő aminosav-észterek és koleszteril-klór-hangyasav-észter reakciójával nyertük;
- 2./ Az előállított vegyületeket oszlopkromatográfiával és kristályosítással tisztítottuk. Az anyagok tisztaságát vékonyréteg kromatográfiával és a klasszikus krioszkopikus módszer DSC-re való adaptálásával un. "abszolút tisztaságvizsgálati mód" segítségével végeztük;
- 3./ A folyadékkristály texturákat fűthető tárgyasztallal ellátott polarizációs mikroszkóppal, a jellemző termodinamikai adatokat DSC-készülékkel határoztuk meg;
- 4./ A vizsgálatok együttes adatai alapján megadtuk a vegyületek fázisátmeneti sémáit, melyek egyértelműen jellemzik a mezomorf állapotokat;
- 5./ A nyert adatok alapján tendenciajellegű összefüggések megállapítására nyílt lehetőség.

8. IRODALOM

1. REINITZER F.  
Monatsh. Chem. 2, 435 /1888/  
  
LEHMANN O.  
Z. Phys. Chem. 4, 462 /1889/
2. BROWN G.H., WOLKEN J.J.  
Liquid Crystals and Biological Structures  
Academic Press, New York 1979.
3. FRIEDEL G.  
Ann. Phys. /Leipzig/ 18, 273 /1922/
4. STEGMAYER H., BERGMANN K.  
Liquid Crystals of One- and Two- Dimensional Order  
Springer-Verlag Berlin 1980. 161.
5. DELIK F.  
Kontakt Termográfia  
Medicina Könyvkiadó 1980.  
  
MATKOVICS B., KELEMEN J., MARFFY F.  
A Biológia Aktuális Problémái 16. 159.  
Medicina Könyvkiadó 1979.  
  
ELSER W., ENNULAT R.D.  
Advances in Liquid Crystals Vol. 2. 152.  
Academic Press, New York 1976.
6. KALLARD T.  
Liquid Crystal Devices  
Optosonic Press, New York 1973.
7. GRAY G.W., WINSOR P.A.  
Liquid Crystals and Plastic Crystals Vol. 1.  
Ellis Horwood Ltd., Chichester 1974.
8. KELKER H., HATZ R.  
Handbook of Liquid Crystals  
Verlag Chemie, Weinheim 1980.
9. BACON W.E.  
Liquid Crystals, Proceedings of the International Conf.  
Bangalore, Parmana supplement. 1973. 455.



- ESKENAZI C., NICOUD J.F., KAGAN H.B.  
J. Org. Chem. 44, 995 /1979/
10. WIEGAND C.  
Z. Naturforsch. B. 4, 249 /1949/
11. DAVE J.S., VORA R.A.  
Indian. J. Chem. 11, 19 /1973/  
  
AGÓCS P.M., MOTIKA G., SZABÓ J.A., ZOLTAI A.I.  
Acta Phys. et Chem. /Szeged/ 25, 173 /1979/
12. DAVE J.S., VORA R.A.  
Liquid Crystals and Ordered Fluids  
Plenum Press, New York 1970. 477.
13. SZABÓ J.A., ZOLTAI A.I., MOTIKA G., AGÓCS P.M.,  
MIKLÓS F.  
Acta Phys. et Chem. /Szeged/ 25, 167 /1979/
14. DAVE J.S., VORA R.A.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 14, 319 /1971/
15. LEDER L.B.  
J. Chem. Phys. 55, 2649 /1971/
16. ENNULAT R.D.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 8, 247 /1969/
17. ENNULAT R.D., BROWN A.J.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 12, 367 /1971/
18. ELSEER W., POHLMANN J.L.W., BOYD P.R.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 15, 175 /1971/
19. ELSEER W., POHLMANN J.L.W., BOYD P.R.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 20, 77 /1973/
20. ELSEER W., ENNULAT R.D.  
J. Phys. Chem. 74, 1545 /1970/
21. ELSEER W.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 8, 219 /1969/



22. AGÓCS P.M., MOTIKA G., SZABÓ J.A., ZOLTAI A.I.  
Vegyészkonferencia előadásvázlatok 125.  
Sopron 1979.
- AGÓCS P.M., MOTIKA G., SZABÓ J.A., ZOLTAI A.I.  
Advances in Liquid Crystal Research and Applications  
Pergamon Press, Oxford 1980. 1039.
23. SZABÓ J.A., ZOLTAI A.I., AGÓCS P.M., MOTIKA G.  
Vegyészkonferencia előadásvázlatok 123.  
Sopron 1979.
- SZABÓ J.A., ZOLTAI A.I., AGÓCS P.M., MOTIKA G.  
Advances in Liquid Crystal Research and Applications  
Pergamon Press, Oxford 1980. 1049.
24. DEMUS D., DEMUS H., ZASCHKE H.  
Flüssige Kristalle in Tabellen  
VEB. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie  
Leipzig 1974.
25. NORTH B.E., SHIPLEY G.G., SMALL D.M.  
Biochim. Biophys. Acta 424, 376 /1979/
- ELSER W., POHLMANN J.L.W., BOYD P.R.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 15, 175 /1971/
- ENNULAT R.D.  
Analytical Calorimetry Vol. 1. 219.  
Plenum Press, New York 1968.
- ELSER W.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 8, 219 /1968/
26. ATALLAH A.M., NICHOLAS H.J.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 18, 339 /1972/
27. ATALLAH A.M., NICHOLAS H.J.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 18, 321 /1972/
28. MALTHETE J., BILLARD J., JACQUES J.  
Bull. Soc. Chim. France 1199 /1974/



29. VERBIT L., LORENZO G.A.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 6, 329. /1970/
30. POHLMANN J.L.W., ELSER W., BOYD P.R.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 13, 243 /1971/  
  
POHLMANN J.L.W., ELSER W., BOYD P.R.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 13, 255 /1971/  
  
POHLMANN J.L.W., ELSER W., BOYD P.R.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 13, 271 /1971/
31. MOTIKA G., AGÓCS P.M., SZABÓ J.A., ZOLTAI A.I.  
Acta Phys. et Chem. /Szeged/ 26, 71 /1980/  
  
AGÓCS P.M., MOTIKA G., SZABÓ J.A., ZOLTAI A.I.  
Acta Phys. et Chem. /Szeged/ nyomás alatt
32. VOGEL M.J., BARRAL E.M., MIGNOSA C.P.  
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 5, 49 /1971/
33. SZABON J., BATA L., PINTÉR K.  
KFKI. Report 78-22 /1978/
34. BRENNAN W.P.  
Thermal Analysis Applications Study 7.  
Instrument Division, Perkin-Elmer Corp. 1973.  
Norwalk, Connecticut
35. DEMUS D., RICHTER L.  
Textures of Liquid Crystals  
VEB. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie  
Leipzig 1978.
36. KUHNERT-BRANDSTÄTTER M.  
Öst. Apoth. Ztg. 13, 297 /1959/
37. STURTEVANT J.M.  
Physical Methods of Organic Chemistry Part. 1. 602.  
Interscience Publ. Inc. New York 1959.
38. DSC-2 Gépkönyv /Instrument Division, PERKIN-ELMER CORP./  
Norwalk, Connecticut



39. BARRAL E.M., DILLER R.D.  
Thermochim. Acta 1, 509 /1970/
40. Thermal Analysis Newsletter No. 5, 6.  
Instrument Division, PERKIN-ELMER CORP.  
Norwalk, Connecticut
41. MARTI E.E.  
Thermochim. Acta 5, 173 /1972/



Köszönetemet fejezem ki Dr. BARTÓK MIHÁLY tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy az általa vezetett intézetben lehetővé tette doktori dolgozatom elkészítését.

Köszönetet mondok Dr. AGÓCS PÁL egyetemi adjunktusnak, témavezetőmnek a munkám során nyújtott elméleti és gyakorlati segítségéért, Dr. SZABÓ JÓZSEF egyetemi adjunktusnak és ZOLTAI ATTILA tudományos munkatársnak a dolgozat átnézéséért és hasznos tanácsaiért, továbbá Dr. SZABON JÁNOS tudományos főmunkatársnak a DSC-módszer elsajátításában nyújtott támogatásáért.

Köszönettel tartozom Dr. BOZÓKI GIZELLA tudományos munkatársnak az analízisek elvégzéséért és GAJDACSI ANDRÁS mechanikusnak a gyakorlati kivitelezésben nyújtott sokoldalú segítségéért.

