



Wpływ długości łącznika alkilowego oraz podstawienia atomami fluoru na charakter widm w podczerwieni chiralnych estrów ciekłokrystalicznych

ANNA DRZEWICZ, MARZENA TYKARSKA, MAGDALENA ŻUROWSKA

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa,
anna.drzewicz@wat.edu.pl; marzena.tykaraska@wat.edu.pl; magdalena.zurowska@wat.edu.pl

Streszczenie. Dla szeregu trójpierścieniowych estrów ciekłokrystalicznych różniących się budową łańcucha alkilowego, podstawieniem pierścienia benzenowego atomami fluoru, a także typem struktury helikoidalnej w chiralnej fazie smektycznej C_A o właściwościach antyferroelektrycznych zarejestrowano widma w podczerwieni. Zaobserwowano wpływ budowy molekularnej na przesunięcie pasm pochodzących od grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu.

Słowa kluczowe: ciekłe kryształy, struktura helikoidalna, chiralna faza smektyczna C_A , ciekłokrystaliczna faza antyferroelektryczna, spektroskopia w podczerwieni

DOI: 10.5604/01.3001.0010.5391

1. Wstęp

Podstawowymi parametrami charakteryzującymi strukturę helikoidalną chiralnych faz ciekłokrystalicznych jest skok helisy oraz jej skrętność. Skok helisy to odległość, na której dyrektor \hat{n} dokonuje obrotu o 360° przy przejściu do kolejnych warstw ciekłokrystalicznych. Znajomość wielkości tego skoku jest ważna z punktu widzenia właściwości elektrooptycznych materiału ciekłokrystalicznego, a co za tym idzie, możliwości jego wykorzystania w wyświetlaczach [1-3]. Kolejnym parametrem charakteryzującym strukturę helikoidalną jest skrętność helisy. Struktura helikoidalna jest prawoskrętna, jeżeli dyrektor przy przejściu do kolejnych warstw obraca się zgodnie ze wskazówkami zegara, a lewoskrętna — gdy przeciwnie.

Znane są trzy typy zależności skoku helisy w funkcji temperatury występujące dla chiralnej fazy smektycznej C_A o właściwościach antyferroelektrycznych, która w dalszej części pracy będzie krótko nazywana fazą antyferroelektryczną. Wartość skoku helisy może rosnąć wraz ze wzrostem temperatury dla struktury prawoskrętnej, może maleć wraz ze wzrostem temperatury dla struktury lewoskrętnej, a także może charakteryzować się obiema wcześniejszymi zależnościami odpowiednio dla niższych i wyższych temperatur, wykazując jednocześnie zjawisko inwersji skrętności helisy [4-7].

Do wyznaczania skrętności helisy chiralnych smektycznych ciekłych kryształów służy metoda polarymetryczna. Homeotropowo uporządkowany materiał ciekłokrystaliczny umieszcza się między dwoma skrzyżowanymi polaryzatorami. Zaciemnienie obrazu lub pojawienie się minimum transmitancji przy obrocie analizatora zgodnie z ruchem wskazówek zegara świadczy o strukturze prawoskrętnej helisy. Sytuacja odwrotna tworzy helisę lewoskrętną [8-10].

Zgodnie z teorią Graya i McDonnell [11] skrętność helisy zależy od konfiguracji absolutnej chiralnego atomu węgla oraz od jego położenia w stosunku do sztywnego rdzenia cząsteczki. Teoria ta nie do końca sprawdza się dla chiralnej smektycznej fazy ciekłokrystalicznej. W obrębie jednego szeregu homologicznego związku posiadające w swej strukturze chiralny atom węgla o tej samej konfiguracji absolutnej oraz znajdujący się w tej samej odległości od sztywnego rdzenia, a różniące się długością terminalnego łańcucha niechiralnego i/lub podstawieniem pierścienia benzenowego wykazują zróżnicowaną zależność parametrów struktury helikoidalnej od temperatury w obrębie jednej fazy ciekłokrystalicznej [2, 6, 12]. Zjawisko zmiany skrętności helisy jest spowodowane dwuosiowością chiralnych molekuł i kształtem molekularnym związku ciekłokrystalicznego [13]. Jako przyczynę zmiany skrętności helisy w obrębie danej fazy wielu autorów podaje występowanie różnych konformerów danego związku, które determinują różną skrętność helisy, a ich stężenie może zmieniać się wraz z temperaturą [14-16].

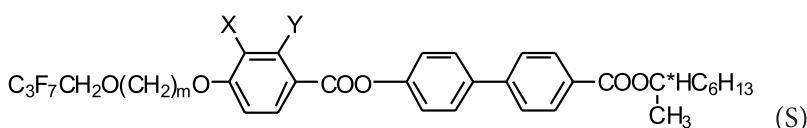
Fourierowska spektroskopia w podczerwieni jest szeroko wykorzystywana w analizie struktur związków ciekłokrystalicznych [17-19]. Informacji dostarczają intensywność, położenie oraz kształt pasm widm IR [20]. Cechy pasm zależą także od oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w związku w danej fazie ciekłokrystalicznej [21-23]. Oddziaływania te są różne dla różnych konformerów tego samego związku. Spektroskopia w podczerwieni umożliwia potwierdzenie istnienia różnych konformerów. W literaturze znaleźć można wiele przykładów wykorzystania spektroskopii IR do analizy zmian konformacyjnych w trakcie przemian fazowych [24-28]. Celem niniejszej pracy była analiza struktur konformacyjnych w związkach ciekłokrystalicznych charakteryzujących się różną skrętnością helisy w fazie antyferroelektrycznej, czyli SmC_A^* .

W niniejszym artykule przedstawiono analizę widm IR związków ciekłokrystalicznych techniką ATR oraz ich roztworów w CCl_4 . Przedmiotem badań były

chiralne estry ciekłokrystaliczne tworzące fazy smektyczne: ferroelektryczną SmC^* i antyferroelektryczną SmC_A^* , posiadające w swej strukturze trzy pierścienie benzenowe oraz zakończone grupami terminalnymi: 1-metyloheptyloksykarbonylową oraz 1-(1,1,1-trifluorometylo)-heptyloksykarbonylową. Związki te różniły się długością łącznika alkilowego oraz obecnością atomów fluoru w pierścieniu benzenowym.

2. Część doświadczalna

Przedmiotem badań był szereg homologiczny 3FmXPmY (3F oznacza grupę C_3F_7 , m to liczba grup metylenowych w niechiralnym łańcuchu terminalnym zmieniająca się od 2 do 7, X oraz Y to atom wodoru lub fluoru w pierścieniu benzenowym) o strukturze przedstawionej na rysunku 1. Związki różniły się długością łańcucha alifatycznego oraz sposobem podstawienia pierścienia benzenowego przez atomy fluoru: brak podstawienia (HPhH), podstawienie w pozycji 3 (HPhF), w pozycji 2 (FPhH) lub w obu tych pozycjach (FPhF).



Rys. 1. Wzór ogólny chiralnego estru ciekłokrystalicznego, gdzie $m = 2-7$; $X = \text{H}$ lub F ; $Y = \text{H}$ lub F [29]

Temperatury przejść fazowych dla poszczególnych związków oraz charakter ich struktury helikoidalnej wyznaczony metodą spektrofotometryczną wykorzystującą zjawisko selektywnego odbicia światła zostały opisane w pracy [29]. W tabeli 1 podano skrętności helisy oraz temperatury inwersji skrętności helisy badanych związków.

TABELA 1

Charakter struktury helikoidalnej oraz temperatury inwersji skrętności helisy dla badanych związków

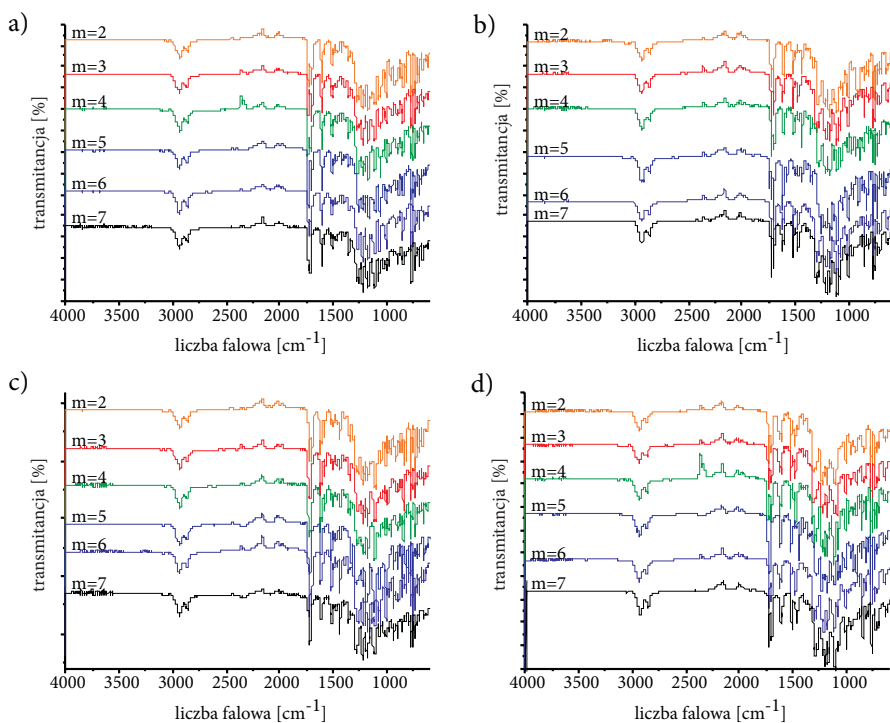
HPhH	(+)(-)/(i)	T [°C]	HPhF	(+)(-)/(i)	T [°C]	FPhH	(+)(-)/(i)	T [°C]	FPhF	(+)(-)/(i)	T [°C]
3F2	(+)	-	3F2	(+)	-	3F2	(+)	-	3F2	(+)	-
3F3	(+)	-	3F3	(+)	-	3F3	(+)	-	3F3	(+)	-
3F4	(+)	-	3F4	(-)	-	3F4	(+)	-	3F4	(+)	-
3F5	(i)	112	3F5	(i)	52	3F5	(i)	105	3F5	(i)	94
3F6	(-)	-	3F6	(-)	-	3F6	(-)	-	3F6	(-)	-
3F7	(i)	50	3F7	(-)	-	3F7	(i)	64	3F7	(i)	40

(+)(-)/(i) — skrętność helisy, odpowiednio prawoskrętna, lewoskrętna oraz inwersja skrętności helisy, T [°C] — temperatura inwersji skrętności helisy w °C

Pomiary widm w podczerwieni techniką ATR wykonano za pomocą spektrometru Nicolet iS10 Spectrometer Thermo Scientific. Widma mierzone były w zakresie $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ z liczbą skanów 32 i rozdzielczością 4 cm^{-1} . Przed każdym pomiarem próbki rejestrowano pomiar tła. Pomiary wszystkich widm wykonano w temperaturze pokojowej, dla związków będących w fazie krystalicznej. Do pomiarów widm w podczerwieni techniką w roztworze użyto CCl_4 . Stężenie badanych roztworów wynosiło $0,01\text{ mol/dm}^3$. Kuweta do badania roztworów była zbudowana z okienek wykonanych z CaF_2 , grubość kuwety wynosiła $0,5\text{ mm}$. Wszystkie badane związki dobrze rozpuszczały się w rozpuszczalniku. Pomiary wykonywano w zakresie $4000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

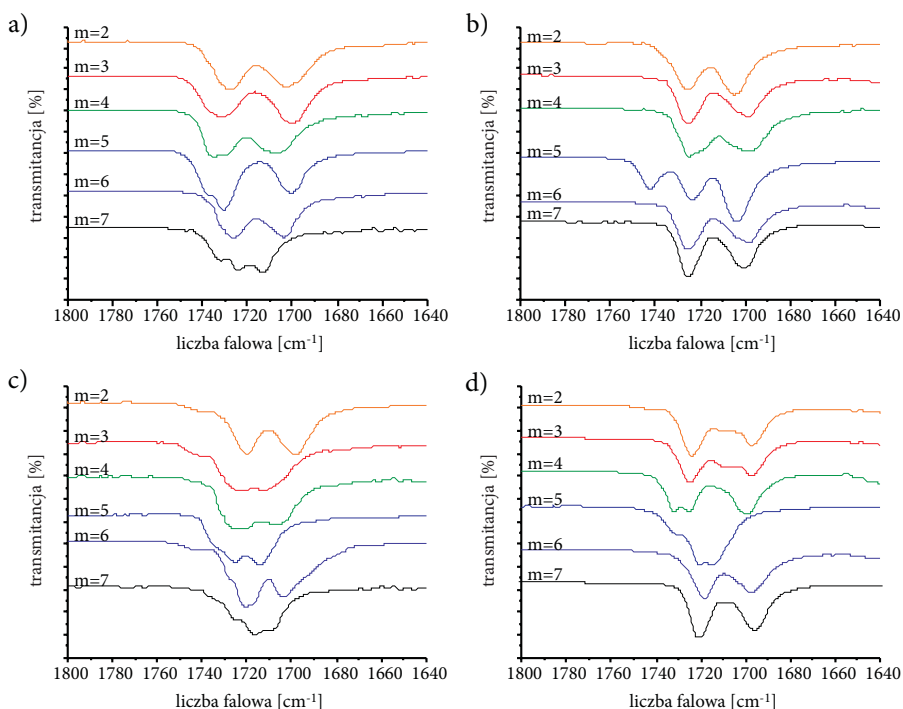
3. Wyniki pomiarów

Widma w podczerwieni wykonane techniką ATR dla badanych chiralnych estrów ciekłokrystalicznych zostały przedstawione na rysunku 2.



Rys. 2. Widma w podczerwieni wykonane techniką ATR dla układów:
a) HPhH; b) HPhF; c) FPhH; d) FPhF

Szczególną uwagę zwrócono na zakres występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań grup karbonylowych. Przy około 1720 cm^{-1} występuje pasmo od drgań grupy karbonylowej znajdującej się pomiędzy pierścieniem benzenowym a terminalnym łańcuchem chiralnym, natomiast przy około 1740 cm^{-1} pojawia się pasmo od drgań grupy karbonylowej położonej pomiędzy pierścieniami benzenowymi. Widma w podczerwieni wykonane techniką ATR dla badanych związków w tym zakresie zostały przedstawione na rysunku 3.



Rys. 3. Widma w podczerwieni wykonane techniką ATR dla układów: a) HPhH; b) HPhF; c) FPhH; d) FPhF w zakresie odpowiadającym drganiom grup karbonylowych

3.1. Wpływ długości łańcucha alkilowego

Na rysunku 3a zostały przedstawione widma związków z niepodstawionym pierścieniem benzenowym w zakresie występowania drgań od grup karbonylowych. W temperaturze pokojowej tylko związek o sześciu grupach metylenowych w terminalnym łańcuchu alkilowym charakteryzuje się lewoskrętną strukturą helikoidalną. Pozostałe związki posiadają prawoskrętną helisę. Widoczny jest wpływ długości łańcucha alkilowego na położenie pasma absorpcji pochodzącego od grupy karbonylowej znajdującej się pomiędzy pierścieniami benzenowymi.

Dla związków o strukturze prawoskrętnej pasmo to ulega przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych w niechiralnym łańcuchu alkilowym. Natomiast dla związku o lewoskrętnej helisie pasmo pojawia się przy niższych wartościach liczb falowych w stosunku do pozostałych.

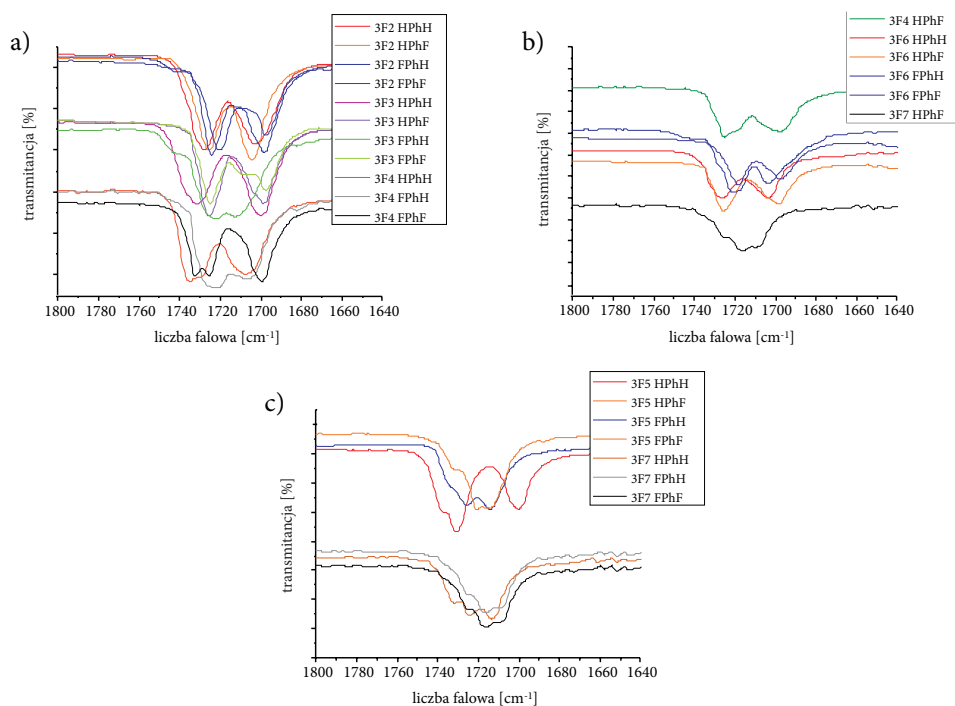
Widma w podczerwieni uzyskane dla związków, w których pierścień benzenowy podstawiono atomem fluoru w pozycji 3, znajdują się na rysunku 3b. Związki o najmniejszej liczbie grup metylenowych w łańcuchu alkilowym (dwa i trzy) mają prawoskrętną strukturę helikoidalną w temperaturze pokojowej. Pozostałe związki z tego układu charakteryzują się lewoskrętną helisą. Również w tym układzie pasmo pochodzące od drgań grupy karbonylowej znajdującej się w sztywnym rdzeniu ulega przesunięciu w kierunku większych lub mniejszych wartości liczb falowych odpowiednio dla związków o helisie prawo- i lewoskrętnej. Dla związku zawierającego pięć grup metylenowych ($m = 5$) zaobserwowano najwyraźniejszy efekt rozszczepienia pasm. Tak silne rozszczepienie pasm w tym obszarze może być spowodowane niską temperaturą topnienia tego związku, w związku z czym pomiar mógł być przeprowadzony w fazie SmC_A^* , a nie w fazie krystalicznej, jak to miało miejsce dla pozostałych związków.

Analogiczną sytuację jak w przypadku związków układu HPhF zaobserwowano dla związków z podstawionym w pozycji 2 pierścieniem benzenowym przez atom fluoru, których widma przedstawiono na rysunku 3c. Wszystkie związki (poza związkiem posiadającym sześć grup metylenowych w niechiralnym łańcuchu) cechują się prawoskrętną helisą w temperaturze pokojowej. Pasma absorpcji od tej grupy karbonylowej, która znajduje się dalej od chiralnego łańcucha, ulega przesunięciu w zależności od długości alkilowego łańcucha i typu skrętności helisy.

Widma związków posiadających w swej strukturze pierścień benzenowy podstawiony dwoma atomami fluoru zostały pokazane na rysunku 3d. Podobnie jak w poprzednim układzie jedynie związek z sześcioma grupami metylenowymi w łańcuchu alkilowym charakteryzuje się lewoskrętną helisą w temperaturze pokojowej. Tylko dla tego związku pasmo absorpcji od grupy karbonylowej znajdującej się pomiędzy pierścieniami benzenowymi pojawia się przy mniejszych wartościach liczb falowych. Dla pozostałych związków o helisie prawoskrętnej pasmo to ulega przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych w zależności od długości łącznika metylenowego.

3.2. Wpływ rodzaju struktury helikoidalnej

Na rysunku 4a przedstawiono widma w podczerwieni wykonane techniką ATR dla związków o prawoskrętnej helisie w zakresie występowania pasm pochodzących od drgań grup karbonylowych. Widma związków posiadających w swej strukturze niepodstawiony pierścień benzenowy oraz podstawiony atomem fluoru



Rys. 4. Widma w podczerwieni wykonane techniką ATR w zakresie odpowiadającym drganiom grup karbonylowych dla związków o strukturze: a) prawoskrętnej; b) lewoskrętnej; c) z inwersją skrętności helisy

w pozycji 2 są do siebie podobne, tak samo jak widma związków z pierścieniem benzenowym podstawionym atomem fluoru w pozycji 3 oraz w obu pozycjach. Dla związków posiadających taką samą liczbę grup metylenowych w łańcuchu alkilowym pasma absorpcji od grupy karbonylowej znajdującej się pomiędzy pierścieniami benzenowymi ulegają przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych, gdy w związku występuje podstawiony fluorami pierścień benzenowy.

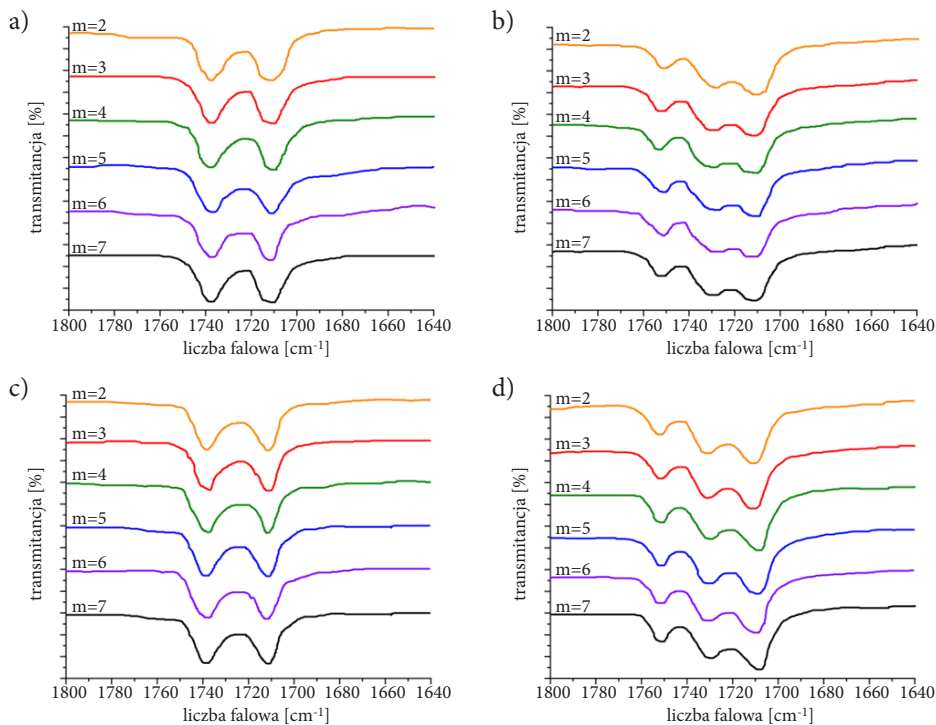
Widma w podczerwieni dla związków o lewoskrętnej strukturze helikoidalnej zostały pokazane na rysunku 4b. W zakresie odpowiadającym drganiom grup karbonylowych widoczne są dwa pasma. Tutaj również widoczna jest zależność przesunięcia pasma absorpcji od drgań grupy karbonylowej położonej w sztywnym rdzeniu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych dla związków posiadających sześć grup metylenowych i podstawiony atomami fluoru pierścień benzenowy w stosunku do związku niepodstawionego.

Porównane zostały również widma związków wykazujących inwersję skrętności helisy (rys. 4c). W tym przypadku na widmie widoczne są trzy pasma: dwa pochodzące od drgań grupy karbonylowej znajdującej się pomiędzy pierścieniami benzenowymi i jedno od grupy karbonylowej mieszczącej się między pierścieniem

benzenowym a chiralnym łańcuchem terminalnym. Dla związków o jednakowej liczbie grup metylenowych w łączniku alkilowym pasmo absorpcji przy ok. 1730 cm^{-1} ulega przesunięciu w kierunku mniejszych wartości liczb falowych dla związków z pierścieniem benzenowym podstawionym atomami fluoru w stosunku do związku niepodstawionego. Na powyższym widmie nie przedstawiono już widma dla związku 3F5HPhF; widmo to pokazano na rysunku 3b i omówiono wcześniej.

3.3. Wpływ podstawienia atomami fluoru

Wpływ podstawienia rdzenia atomami fluoru jest najbardziej widoczny na widmach w podczerwieni wykonanych na roztworach badanych związków w CCl_4 . Na rysunkach 5a i 5c przedstawione zostały widma związków odpowiednio z niepodstawionym benzenem oraz z podstawionym w pozycji 2 atomem fluoru w zakresie absorpcji grup karbonylowych. Widma dla tych układów są do siebie podobne. Wszystkie związki mają dwa pasma absorpcji, pierwsze przy ok. 1715 cm^{-1} pochodzące od drgań grupy karbonylowej znajdującej się między pierścieniem benzenowym a chiralnym łańcuchem terminalnym i drugie przy ok. 1740 cm^{-1} pochodzące od drgań



Rys. 5. Widma w podczerwieni wykonane techniką w roztworze CCl_4 związków: a) HPhH; b) HPhF; c) FPhH; d) FPhF w zakresie drgań grup karbonylowych

grupy karbonylowej położonej pomiędzy pierścieniami benzenowymi. Atom fluoru w pozycji 2 jest oddalony od grupy estrowej i nie powoduje zmian w położeniu pasma absorpcji od tej grupy.

Druga para widm podobnych do siebie to widma związków z pierścieniem benzenowym podstawionym w pozycji 3 atomem fluoru (rys. 5b) oraz z podstawionym w obu pozycjach pierścieniem benzenowym (rys. 5d). Dla tych związków pasmo absorpcji grupy karbonylowej występującej w sztywnym rdzeniu jest rozszczepione na dwa pasma (ok. 1734 i 1755 cm^{-1}). Atom fluoru w pozycji 3 w pierścieniu benzenowym jest w bezpośrednim sąsiedztwie analizowanej grupy karbonylowej. Powoduje on zahamowanie rotacji tej grupy i pojawienie się dwóch konformerów, których pasma absorpcji są przesunięte o $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ w stosunku do pasm w związkach niepodstawionych atomem fluoru. Dodatkowo dla tych związków widoczna jest różnica w intensywnościach pasm pochodzących od obu grup karbonylowych.

4. Podsumowanie

Zarejestrowano widma w podczerwieni techniką ATR oraz w roztworze CCl_4 chiralnych estrów ciekłokrystalicznych. Przeanalizowano zakres występowania pasm absorpcji od drgań grup karbonylowych. Zbadano wpływ budowy badanych związków na charakter uzyskanych widm. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że istnieje pewna zależność między układem pasm absorpcji na widmie w podczerwieni a typem struktury helikoidalnej związku ciekłokrystalicznego. Dla grupy karbonylowej znajdującej się między pierścieniem benzenowym a chiralnym łańcuchem terminalnym nie obserwuje się wpływu długości łańcucha alkilowego, podstawienia atomami fluoru czy rodzaju skrętności helisy na położenie i kształt pasma absorpcji. Natomiast na charakter pasma pochodzącego od drgań grupy karbonylowej położonej pomiędzy pierścieniami benzenowymi wpływa:

- długość niechiralnego łańcucha alkilowego — wzrost liczby grup metylenowych powoduje przesunięcie pasma absorpcji w kierunku większych lub mniejszych liczb falowych w zależności od rodzaju skrętności helisy;
- rodzaj struktury helikoidalnej — dla związków o helisie prawoskrętnej pasmo absorpcji pojawia się przy większych wartościach liczb falowych, dla związków o helisie lewoskrętnej przy mniejszych;
- podstawienie pierścienia benzenowego atomami fluoru — dla związków, w których występuje niepodstawiony pierścień benzenowy lub podstawiony atomem fluoru w pozycji 2, pasmo absorpcji nie ulega rozszczepieniu, w przeciwieństwie do związków, w których atom fluoru znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy karbonylowej w sztywnym rdzeniu.

Rozszczepione pasma charakteryzują się różnymi intensywnościami. Efekt ten widoczny jest jedynie na widmach otrzymanych techniką w roztworze czterochlorku węgla.

Źródło finansowania: RMN 08-687.

Artykuł wpłynął do redakcji 30.06.2017 r. Zweryfikowaną wersję po recenzjach otrzymano 25.08.2017 r.

LITERATURA

- [1] PIECEK W., PERKOWSKI P., RASZEWSKI Z., MORAWIAK P., ŻUROWSKA M., DĄBROWSKI R., CZUPRYŃSKI K., *Long pitch orthoconic antiferroelectric binary mixture for display applications*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 525, 2010, 160-172.
- [2] CZERWIŃSKI M., TYKARSKA M., *Helix parameters in bi- and multicomponent mixtures composed of orthoconic antiferroelectric liquid crystals with three ring molecular core*, *Liquid Crystals*, 41, 6, 2014, 850-860.
- [3] KURP K., TYKARSKA M., DRZEWICZ A., LAPANIK V., SASNOUSKI G., *Effect of ferroelectric liquid crystalline quaterphenyl structure and handedness on helical pitch length in bicomponent mixtures*, *Liquid Crystals*, 2016, DOI: 10.1080/02678292.2016.1226975.
- [4] LI J., TAKEZOE H., FUKUDA A., *Novel Temperature Dependences of Helical Pitch in Ferroelectric and Antiferroelectric Chiral Smectic Liquid Crystals*, *Japanese Journal of Applied Physics*, 30, 3, 1991, 532-536.
- [5] TYKARSKA M., CZERWIŃSKI M., MISZKURKA J., *Influence of temperature and terminal chain length on helical pitch in homologue series nH6Bi*, *Liquid Crystals*, 37, 4, 2010, 487-495.
- [6] TYKARSKA M., CZERWIŃSKI M., ŻUROWSKA M., *The temperature and concentration dependence of helical pitch in the mixtures of antiferroelectric compounds with the opposite helical twist sense*, *Liquid Crystals*, 38, 5, 2011, 561-566.
- [7] TYKARSKA M., CZERWIŃSKI M., *The inversion phenomenon of the helical twist sense in antiferroelectric liquid crystal phase from electronic and vibrational circular dichroism*, *Liquid Crystals*, 43, 4, 2016, 462-472.
- [8] KUCZYŃSKI W., LAGERWALL S.T., MATUSZCZYK M., SKARP K., STEBLER B., WAHL J., *Fast-Switching Low-Temperature Liquid Crystal Mixtures*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 146, 1, 1987, 173-187.
- [9] SHYKOV N.M., VIJ J.K., LEWIS R.A., HIRD M., GOODBY J.W., *Dielectric and optical rotatory power investigations of an antiferroelectric liquid crystal 12OF1M7 in a homeotropic cell: implications for models of the structure of ferrielectric phases*, *Liquid Crystals*, 28, 11, 2001, 1699-1704.
- [10] MUŠEVIČ I., ŠKARABOT M., HEPPKE G., NGUYEN H.T., *Temperature dependence of the helical period in the ferrielectric smectic phases of MHPOBC and 100TBBB1M7*, *Liquid Crystals*, 29, 12, 2002, 1565-1568.
- [11] GRAY G.W., MCDONNELL D.G., *The Relationship Between Helical Twist Sense, Absolute Configuration and Molecular Structure for Non-Sterol Cholesteric Liquid Crystals*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 34, 9, 1976, 211-217.
- [12] TAKEZOE H., LEE J., OUCHI Y., FUKUDA A., *Ferrielectric Chiral Smectic Liquid Crystalline Phase*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 202, 1, 1991, 85-90.
- [13] EMELYANENKO A.V., OSIPOV M.A., DUNMUR D.S., *Molecular theory of helical sense inversions in chiral nematic liquid crystals*, *Physical Review E*, 62, 2, 2000, 2340-2352.

- [14] SLANEY A., NISHIYAMA I., STYRING P., GOODBY J.W., *Twist Inversion in a Chole-steric Material containing a Single Chiral Centre*, Journal of Materials Chemistry, 2, 8, 1992, 805-810.
- [15] CIEPLAK B., KOCOT A., MERKEL K., WRZALIK R., PRANIUK R., *Dielectric and Optical Studies of FLC Sample with Helix Inversion*, Ferroelectrics, 311, 2004, 83-95.
- [16] WATSON M.J., HORSBURGH M.K., GOODBY J.W., TAKATOH K., SLANEY A.J., PATEL J.S., STYRING P., *A phenomenological approach to the inversion of the helical twist sense in the chiral nematic phase*, Journal of Materials Chemistry, 8, 9, 1998, 1963-1969.
- [17] NAGASAKI Y., YOSHIHARA T., OZAKI Y., *Polarized infrared spectroscopic study on changes in molecular orientation and interaction during phase transitions of a ferroelectric liquid crystal with a naphthalene ring*, Liquid Crystals, 28, 3, 2001, 327-331.
- [18] WAN C., KUO J., *Infrared spectroscopic and mesomorphic studies of 4,4'-bis(ω -hydroxyalkoxy)- α -methylstilbenes*, Liquid Crystals, 28, 4, 2001, 535-548.
- [19] OSIECKA N., CZARNECKI M., GALEWSKI Z., MASSALSKA-ARODŹ M., *FT-IR and Two-Dimensional Correlation Analysis of the Liquid Crystalline Phase transitions in the 4-Bromobenzylidene-4'-alkyloxylanilines*, Journal of Physical Chemistry, 2013, 10612-10618.
- [20] THOMAS M., RICHARDSON H., *Two-dimensional FT-IR correlation analysis of the phase transitions in a liquid crystal, 4'-n-octyl-4-cyanobiphenyl (8CB)*, Vibrational Spectroscopy, 24, 2000, 137-146.
- [21] SCAIFE B., VIJ J., *Propagation of an electromagnetic wave in an absorbing anisotropic medium and infrared transmission spectroscopy of liquid crystals*, Journal of Chemical Physics, 122, 2005, 174901.
- [22] BEZRODNA T., NESPRAVA V., TOMYLKO S., CHASHECHNIKOVA I., BARAN J., *Influence of interphase interactions on electro-optical properties of heterocomposites of 5CB liquid crystal and organomodified montmorillonites doped with carbon nanotubes*, Journal of Applied Spectroscopy, 80, 2, 2013, 232-239.
- [23] PI F., SHINZAWA H., CZARNECKI M., IWAHASHI M., SUZUKI M., OZAKI Y., *Self-assembling of oleic acid (cis-9-octadecenoic acid) and linoleic acid (cis-9,cis-12-octadecadienoic acid) in ethanol studied by time-dependent attenuated total reflectance (ATR) infrared (IR) and two-dimensional (2D) correlation spectroscopy*, Journal of Molecular Structure, 974, 2010, 40-45.
- [24] MYRVOLD B., KLAEBOE P., *Infrared and Raman spectroscopy studies of mesogens with a cyanobicyclohexyl skeleton*, Spectrochimica Acta, 42A, 9, 1986, 1035-1046.
- [25] HORN A., KLAEBOE P., MYRVOLD B., NIELSEN C., *The conformations, phase transitions and vibrational spectra of bicyclohexyl*, Spectrochimica Acta, 42A, 10, 1986, 1141-1154.
- [26] BABKOV L., GOLOVINA N., KOSOV A., POLISHCHUK A., PUCHKOVSKAYA G., *Molecular structure and conformation changes of mesogen crystals*, Journal of Molecular Structure, 218, 1990, 207-212.
- [27] ROGOJEROV M., KERESZTURY G., JORDANOV B., *Vibrational spectra of partially oriented molecules having two conformers in nematic and isotropic solutions: furfural and 2-chlorobenzaldehyde*, Spectrochimica Acta, 61A, 2005, 1661-1670.
- [28] OSIECKA N., GALEWSKI Z., JUSZYŃSKA-GAŁĄZKA E., MASSALSKA-ARODŹ M., *Studies of reorganization of the molecule during smectic A-smectic C phase transition using infrared spectroscopy and generalized two-dimensional correlation analysis*, Journal of Molecular Liquids, 224, 2016, 677-683.
- [29] ŻUROWSKA M., DĄBROWSKI R., DZIADUSZEK J., GARBAT K., FILIPOWICZ M., TYKARSKA M., REJMER W., CZUPRYŃSKI K., SPADŁO A., BENNIS N., OTÓN J.M., *Influence of alkoxy chain length and fluorosubstitution on mesogenic and spectral properties of high tilted antiferroelectric esters*, Journal of Materials Chemistry, 21, 2011, 2144-2153.

A. DRZEWICZ, M. TYKARSKA, M. ŻUROWSKA

Influence of alkyl chain length and fluorine atoms substitution on infrared spectra of chiral liquid crystalline esters

Abstract. The infrared spectra were registered for series of three-ring liquid crystalline esters, differing in the structure of alkyl chain, in the substitution of benzene ring by fluorine atoms and in the type of helicoidal structure in the chiral smectic C_A phase with antiferroelectric properties. The influence of molecular structure on the shift of signals coming from carbonyl group, located in the rigid core, was observed.

Keywords: liquid crystals, helicoidal structure, chiral smectic C_A phase, antiferroelectric crystalline phase, infrared spectroscopy

DOI: 10.5604/01.3001.0010.5391