

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

AGNIESZKA IWAN

Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych
Polska Akademia Nauk
ul. Marii Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze
e-mail: agnieszka.iwan@cmpw-pan.edu.pl

Termotropowe azometiny i poliazometiny o właściwościach ciekłokrystalicznych

Streszczenie — Niniejszy artykuł stanowi przegląd literaturowy obejmujący lata 2000—2008, dotyczący właściwości ciekłokrystalicznych termotropowych azometin oraz poliazometin. Omówiono fizyczne podstawy tworzenia się ciekłych kryształów i rodzaje powstających faz. Podano kryteria systematyki takich związków, scharakteryzowano azometiny symetryczne i niesymetryczne, typu pręta sztywnego oraz typu bananowego. Opisano wpływ liczby a także położenia w łańcuchu wiązań azometinowych na rodzaj tworzących się mezofaz oraz na właściwości ciekłokrystaliczne azometin mało- i wielkocząsteczkowych.

Słowa kluczowe: azometiny, poliazometiny, termotropowe ciekłe kryształy, mezomorfizm, właściwości.

THERMOTROPIC AZOMETHINES AND POLYAZOMETHINES SHOWING LIQUID CRYSTALLINE PROPERTIES

Summary — The paper is a literature review of 2000—2008 (Fig. 2) concerning liquid crystalline properties of thermotropic azomethines and polyazomethines. The physical fundamentals of liquid crystals formation and the types of phases formed (Fig. 1) are discussed. The criteria of such compounds' systematic are given. Symmetric azomethines and asymmetric ones, of rod-like or banana-shaped types were characterized. The effects of a number of azomethine bonds and their positions in the chain on the type of mesophases formed and liquid crystalline properties of azomethines and polyazomethines have been described.

Key words: azomethines, polyazomethines, thermotropic liquid crystals, mesomorphism, properties.

Synteza związków organicznych o właściwościach ciekłokrystalicznych stanowi obecnie jeden z ważniejszych nurtów badań nad zagadnieniami związanymi z samoorganizacją materii. W ostatnich latach otrzymano wiele związków zarówno polimerowych, jak i małowcząsteczkowych zaliczanych do grupy ciekłokrystalicznych, o interesujących właściwościach

fizycznych [1—5]. W wielu przypadkach jednak ich szerokie zastosowanie ograniczają duże koszty produkcji oraz zbyt wysokie wartości temperatury izotropizacji uniemożliwiające przetwórstwo. Intensywne badania w tym zakresie są nadal prowadzone w wielu światowych i krajowych ośrodkach naukowych [1—12].

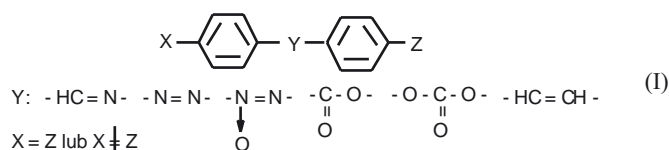
CIEKŁE KRYSZTAŁY — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Ciekłe kryształy (*liquid crystals, LC*) charakteryzują się cechami cieczy (brak sprężystości kształtu, płynięcie) i jednocześnie strukturalnymi właściwościami ciał stałych (uporządkowaniem kryształu), a stan ciekłokrystaliczny jest nazywany czwartym stanem materii [13—17]. Ciekłe kryształy to ciecze anizotropowe (mezomorficzne), których właściwości fizyczne zależą od sztywnego elementu strukturalnego (mezogenu) wchodzącego w skład cząsteczki.

Obecność stanu mezomorficznego (z greckiego *mezos* — pośredni, *morphe* — forma) można odnaleźć niemal w każdej rozwijającej się dziedzinie życia, poczynając od liotropowej cieczy smektycznej, którą jest wodny roztwór mydła, a kończąc na skomplikowanych strukturach typu bananowego („*banana-shaped*”) w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych (LCD).

Najistotniejszy w opisie stanu ciekłokrystalicznego jest opis kształtu cząsteczki. Związki ciekłokrystaliczne składają się z tzw. bloków sztywnych („*rod-like*”) oraz bloków giętkich („*coil-like*”). Wyróżnia się dwa podstawowe kształty cząsteczek o cechach ciekłokrystalicznych, mianowicie prętowe (prętopodobne) i dyskowe (dyskopodobne) [13—17]. Mezogeny prętowe i dyskowe można dodatkowo podzielić na amfoteryczne i amfolytyczne [16]. Istnieją także cząsteczki wygięte („*bent-core*”) o kształcie liter: T, U i λ [3]. Kształt cząsteczki, długość łącznika pomiędzy jej sztywnymi częściami, polarność, oraz rodzaj, ilość i rozmieszczenie grup końcowych mają decydujące znaczenie w formowaniu mezofazy.

Mezogen typu pręta sztywnego tworzący fazę ciekłokrystaliczną z wyszczególnionymi wybranymi łącznikami (np. grupą azometinową, azową, azoksyłową, estrową, węglanową, eterową) schematycznie przedstawia wzór (I). Mezogenami umiejscowionymi w łańcuchu

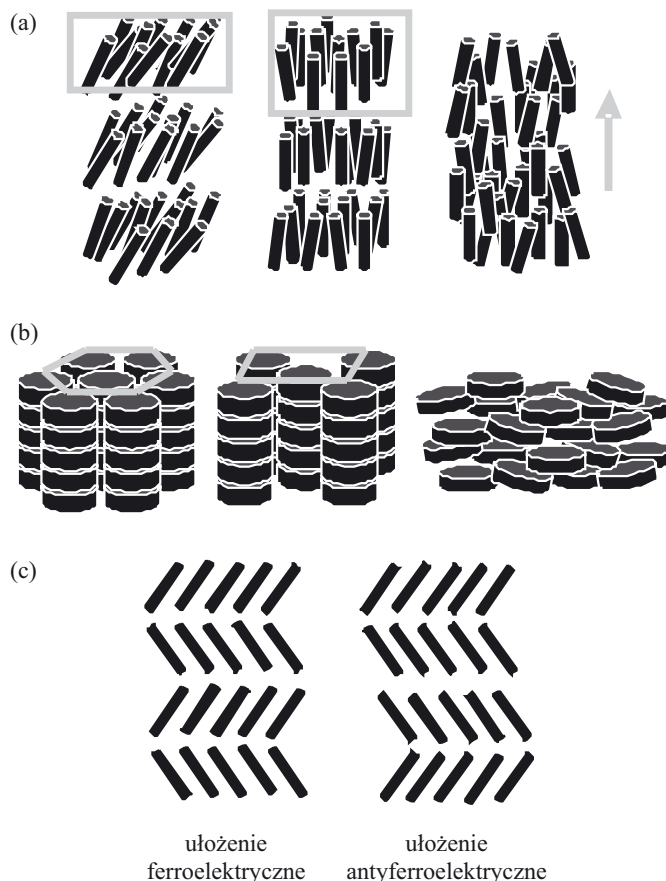


głównym bądź bocznym są sztywne struktury pierścieniowe połączone za pomocą łączników. Grupami końcowymi X i Z mogą być np.: grupa alkilowa, nitrowa, alkoxylova, cyjanowa, izocyjanowa bądź halogenowa.

Ze względu na sposób formowania mezofazy związki ciekłokrystaliczne można podzielić na termotropowe i liotropowe [13—17]. Termotropowe ciekłe kryształy uzyskują swoje charakterystyczne właściwości pod wpływem zmian temperatury. Liotropowe ciekłe kryształy powstają w wyniku oddziaływania pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika a mezogenami. Ponieważ jednak te nietrwałe układy sprawiają więcej problemów

podczas badania niż termotropowe, w dalszej części pracy są omówione tylko te ostatnie.

Mezofazy termotropowe dzieli się na cztery główne klasy: nematyczną, smektyczną, kolumnową i cholesterolową [13—17].



Rys. 1. Podstawowe mezofazy, (a) mezogeny prętopodobne: SmC, SmA, N, (b) mezogeny dyskopodobne: heksagonalna, kwadratowa, nematyk, (c) schematyczne ferroelektryczne i antyferroelektryczne ułożenie cząsteczek

Fig. 1. Typical mesophases, (a) rod-like mesogens: SmC, SmA, N; (b) disc-like mesogens: hexagonal, rectangular, nematic ones; (c) schematic ferroelectric and antiferroelectric arrangements of particles

Faza nematyczna (z gr. *nema* — nić) oznaczana literą N wykazuje największą liczbę stopni swobody, czyli równoległe uporządkowanie wszystkich cząsteczek wzdłuż jednej osi (rys. 1). Powoduje to, że wiele właściwości fizycznych nematyków ma charakter anizotropowy, czyli zależny od kierunku obserwacji. Charakterystyczną dla nematyków teksturą jest tekstura włóknista (tj. liczne cienkie i ciemne linie, tzw. dysklinacje) oraz tekstury węzłowe (z każdego węzła wychodzą 2 lub 4 ciemne linie), tekstury szlirenowskie (*schlieren texture*). Nematyki najczęściej wykorzystuje się do produkcji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych (LCD) ze względu na dużą oszczędność energii elektrycznej podczas ich eksploatacji.

Faza smektyczna (*smegma* — mydło) ma bardziej złożoną budowę, gdyż oprócz uporządkowania orientacyjnego charakteryzuje się różnymi rodzajami porządku pozycyjnego związanego z położeniem cząsteczek (por. rys. 1a). Tak więc cząsteczki w fazach smektycznych mogą być ustawione prostopadłe (SmA) lub skośnie (SmC) względem płaszczyzn uporządkowania smektycznego. Natomiast już w smektyku SmB obserwuje się początki uporządkowania na płaszczyźnie. Fazy smektyczne określa się kolejnymi literami alfabetu, a jak dotąd opisano smektyki od SmA do SmT. Wyróżnia się ponadto smektyki chiralne oznaczane symbolem Sm*, jak również fazy niebieskie (*blue phase*, BP) I, II, III rodzaju. Fazy niebieskie pojawiają się w wąskim przedziale temperatury ($\Delta T \sim 1$ °C). W fazie BP I obserwujemy sieć krystalograficzną sześcienną przestrzennie centrowaną, a w fazie BP II — sieć prostą, w fazie BP III określaną jako niebieska mgła występuje uporządkowanie *quasi*-krystaliczne. Obecność mezofazy tego typu wykazują związki zbudowane ze spiralnych cząsteczek lub segmentów o długości nieprzekraczającej 10 nm.

Podziału faz smektycznych można dokonać także według stopnia uporządkowania cząsteczek, na smektyki cieczipodobne: SmA, SmC i kryształopodobne: SmH, SmG, SmE lub ich orientacji względem wersora, na smektyki ortogonalne: SmA, SmB, SmE i smektyki pochylone: SmC, SmG, SmH. W smektykach i cholesterykach tworzy się tekstura konfokalna (*focal-conic*).

Smektyczne związki ciekłokrystaliczne zależnie od rodzaju fazy smektycznej wykorzystuje się do rozdziału mieszanin oraz szeroko w optoelektronice, np. do produkcji wyświetlaczy. W literaturze czasem pomija się fazę kolumnową (D), którą tworzą cząsteczki dyskowe, a kształtem przypominają ułożone w kolumny monety. Faza ta ze względu na kształt komórki elementarnej tworzącej siatkę dzieli się na heksagonalną, rombowa i kwadratową (por. rys. 1b).

Faza cholesterolowa N* (pierwszą odkrytą grupą przejawiającą takie właściwości były pochodne cholesterolu) zwana jest także „skręconym nematykiem” lub „chiralnym nematykiem”. Osie cząsteczek układają się wzdłuż wersora kształtem przypominającego heliksę. Ciekłokrystaliczne związki cholesterolowe znalazły zastosowanie m.in. w medycynie (termometry bezręczowe) oraz lakiernictwie (pigmenty).

Mezofazy tworzące się z wygiętych cząsteczek oznaczane są literą B (*bent* — wygięcie lub *banana-shape* — kształt banana). Liczne z tych faz nie są jeszcze w pełni poznane. Odkrywanym nowym mezofazom nadaje się kolejne liczby [18]. B2 stanowi najczęściej uzyskiwaną i najlepiej poznaną mezofazę, występującą w czterech rodzajach upakowania cząsteczkowego, z których dwa są chiralne i dwa racemiczne [18]. Wyraźne podobieństwa, np. właściwości ferro- i antyferroelektrycznych powodują częste porównania fazy B2 do SmCP, gdzie SmC, jak wspomniano, oznacza charakterystyczne, pochylone upakowanie, natomiast P odnosi się do uporządkowa-

nia polarnego. Druga mezofaza — B5 (występująca w literaturze pod nazwą M2) wykazuje zdolność do zmiany właściwości ferroelektrycznych na antyferroelektryczne i odwrotnie (*switchable*) [19]. B5 powstaje w toku chłodzenia fazy B2 i wykazuje, podobnie jak B2, zachowanie elektrooptyczne.

Znane są także fazy dwuwymiarowe typu B1 lub B7 [19]. Istnienie w nich struktur spiralnych (występujących częściowo w chiralnych fazach B2) tłumaczy obecność obszarów homochiralnych. Mezofazy B2 i B7 mają możliwość zmiany właściwości elektrooptycznych pod wpływem wysokich napięć.

Pod względem organizacji cząsteczek faza B6 wykazuje pewne podobieństwo do SmA. Fazy B3 (w literaturze oznaczana także jako: SmX₂, Hex B_b, XB₃) i B4 (oznaczana jako SmX₃, Sm blue) są fazami niskotemperaturowymi. B4 tworzy strukturę o intensywnej, niebieskiej barwie, co tłumaczy się absorpcją w rejonie bliskim UV (350—400 nm) [19].

Właściwości ciekłokrystaliczne materiału potwierdzają badania wykorzystujące polaryzacyjny mikroskop optyczny (POM), kalorymetrię (DSC), niskokątowe rozpraszanie światła (SALS), wąskokątową dyfrakcję promieniowania X (SAXS) oraz pomiary wiskozymetryczne.

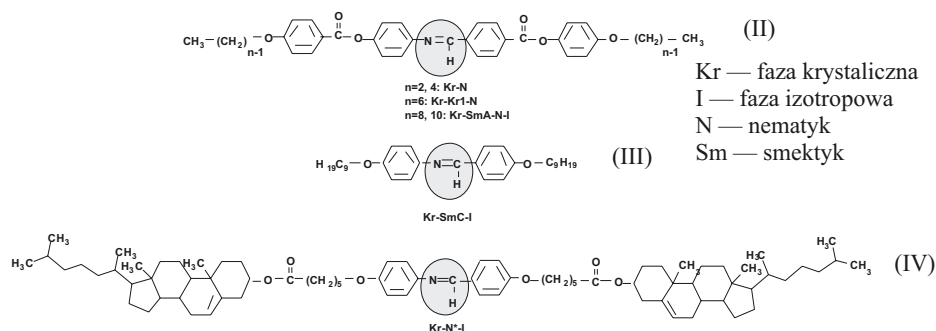
AZOMETINY SYMETRYCZNE TYPU PRĘTA SZTYWNEGO

Charakterystyka struktury i właściwości polimerów ciekłokrystalicznych wymaga wcześniejszego opisu związków małowymiarowych występujących w stanie ciekłokrystalicznym. Największą grupę azometin symetrycznych typu pręta sztywnego stanowią 1,4-dwupodstawione pierścienie benzenowe połączone wiązaniami azometinowymi, eterowymi lub estrowymi [2]. W większości przypadków wydłużenie końców łańcucha wpływa na obniżenie temperatury ich topnienia i izotropizacji, a w niektórych także na generowanie nowych mezofaz. Przykłady termotropowych azometin ciekłokrystalicznych typu pręta ilustrują wzory (II)—(XXXIX), a struktury polimerów ciekłokrystalicznych zawierających wiązanie iminowe w łańcuchu głównym, bądź w łańcuchu bocznym — wzory (XL)—(L).

W homologicznych lub zbliżonych strukturalnie seriach azometin ciekłokrystalicznych obecność długich końcowych łańcuchów alkilowych bądź alkoksylowych, ułożonych wzdłuż osi mezogenu sprzyja tworzeniu fazy smektycznej, podczas gdy faza nematyczna powstaje w przypadku istnienia krótkich łańcuchów końcowych.

Termotropowe azometiny symetryczne z jednym wiązaniem iminowym (AS1)

W literaturze w ciągu ostatnich ośmiu lat można znaleźć nieliczne doniesienia dotyczące ciekłokrystalicznych azometin symetrycznych z jednym wiązaniem iminowym [20—22]. W azometinach przedstawionych



wzorami (II)—(IV) obserwowano, w zależności od budowy chemicznej związku, fazy N, SmA, SmC lub N* [20—22].

Wpływ długości łańcuchów alifatycznych na rodzaj powstającej mezofazy [wzór (II)] badano w pracy [20]. Azometiny zawierające 2, 4 lub 6 atomów węgla w łańcuchach bocznych tworzyły tylko fazę nematyczną i ulegały dekompozycji w wyższej temperaturze (rzędu 250—300 °C) nie osiągając stanu cieczy izotropowej. Natomiast azometiny z dłuższymi łańcuchami bocznymi ($n = 8, 10$) zawierały fazę nematyczną i smektyczną SmA, przy czym krótsze łańcuchy alifatyczne indukowały w tej azometynie tekstury szlirenowskie, dłuższe natomiast — tekstury konfokalne [20].

Godzwon i współpr. [21] zaobserwowali, iż azometina przedstawiona wzorem (III), w której jest obecny mezogen z dwoma pierścieniami benzenowymi połączonymi grupą HC=N- oraz dwa łańcuchy alkoksyłowe, wykazywała istnienie fazy smektycznej typu C w temp. 114.1 °C.

Interesujący przykład termotropowej azometiny symetrycznej z jednym wiązaniem iminowym stanowi związek zobrazowany wzorem (IV), zawierający w cząsteczce dodatkowo dwie grupy cholesterolowe i dwa wiązania estrowe; w azometynie tej stwierdzono obecność mezofazy typu nematyk chiralny (N*) [22].

Termotropowe azometiny symetryczne z dwoma wiązaniami iminowymi (AS2)

Liczba prac z ostatniej dekady dotyczących ciekłokrystalicznych azometin symetrycznych z dwoma wiązaniami iminowymi jest znacznie większa [20, 23—36] niż w przypadku grupy AS1. Analizując tę grupę związków pod kątem właściwości ciekłokrystalicznych brano pod uwagę również budowę łącznika [wzory (V)—(XVI)]. Termotropowe azometiny symetryczne z dwoma wiązaniami HC=N- wykazywały obecność mezofazy typu N, SmA, SmC, SmC*, SmX, SmG i SmH.

W literaturze można znaleźć także doniesienia dotyczące azometin symetrycznych z dwoma wiązaniami iminowymi, dodatkowo zawierającymi grupy estrowe [20, 23, 24, 34, 35]. Obserwowano w nich przejścia fazowe typu nematyk, smektyk SmA lub SmC* uzależnione od budowy związku (liczby wiązań estrowych i długości łańcuchów alkoksyłowych). Naito i współpr. [23] w

przypadku azometiny o budowie chemicznej przedstawionej wzorem (V)a obserwowali, niezależnie od długości łańcuchów alkoksyłowych ($n = 4—22$), przejście typu SmA. Stwierdzenie to jest sprzeczne z wnioskami zamieszczonymi w pracach [34, 35], gdzie badana azometina o takiej samej budowie chemicznej [wzór (V)b] z krótkimi łańcuchami końcowymi ($n = 4, 6$) wykazywała przejście typu SmA, natomiast w azometynie z długim łańcuchem alkoksyłowym ($n = 16$) obserwowano chiralne i antyferroelektryczne fazy SmC*.

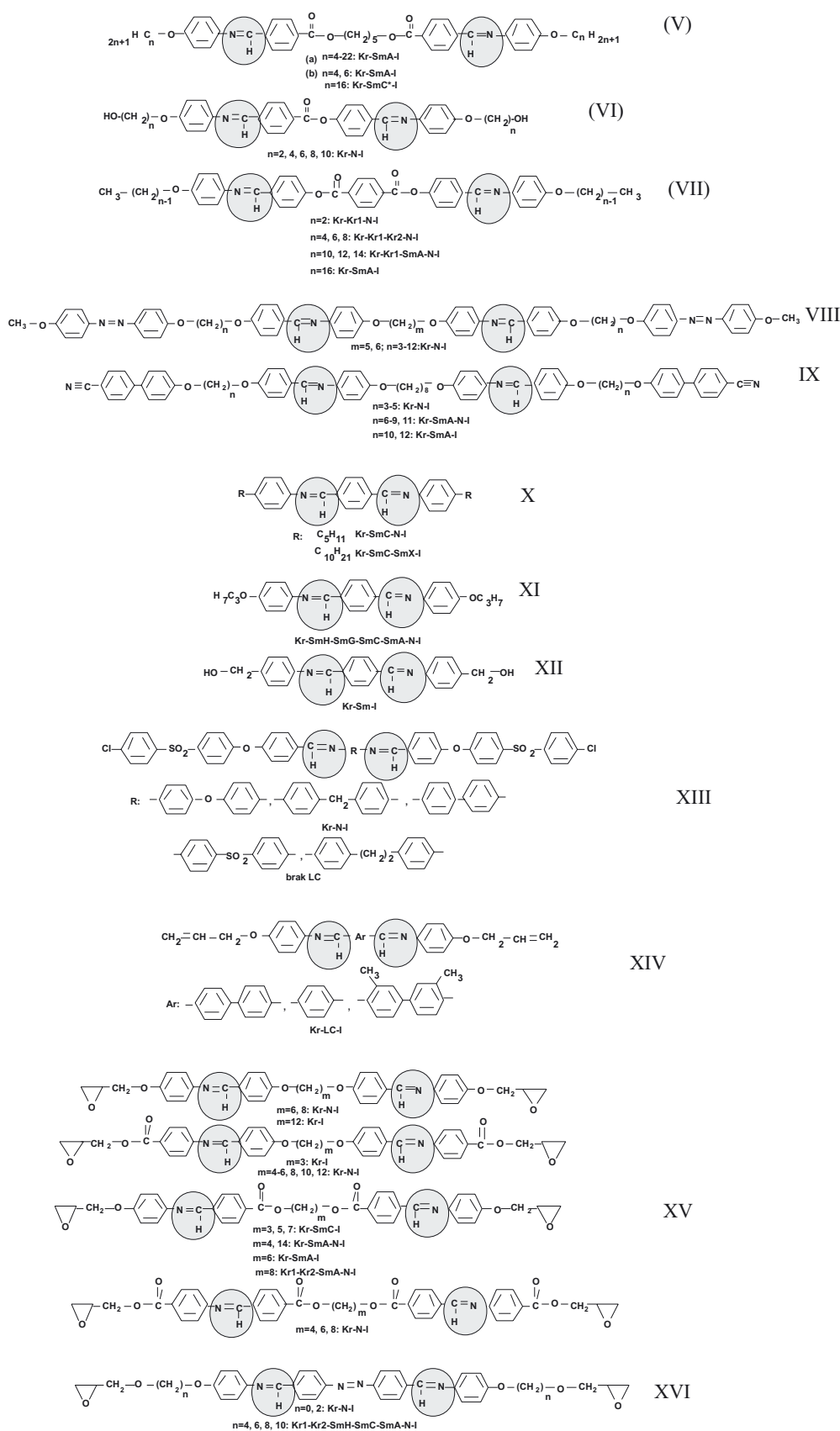
We wszystkich azometinach symetrycznych z dwoma wiązaniami iminowymi, oraz jedną grupą estrową i różną (n parzyste) długością łańcuchów końcowych [wzór (VI)], niezależnie od krotności n obserwowano przejścia typu nematyk [24].

Z kolei Sudhakar i współpr. [20] badali właściwości ciekłokrystaliczne azometin symetrycznych z dwoma wiązaniami estrowymi, zmieniające się wraz z długością łańcuchów końcowych [wzór (VII)]. Azometiny takie, z krótkimi łańcuchami końcowymi ($n = 2, 4, 6, 8$) wykazywały przejścia typu nematyk, w azometinach z $n = 10, 12$ i 14, oprócz fazy nematycznej obserwowano też fazę smektyczną typu A, natomiast azometina z łańcuchem alifatycznym $n = 16$ wykazywała fazę typu SmA.

Wszystkie azometiny przedstawione wzorem (VII) charakteryzowały się wysokimi wartościami temperatury izotropizacji (330—376 °C).

Z przeprowadzonej analizy wynika, że na rodzaj mezofazy wpływa zarówno rodzaj połączenia grup estrowych (za pomocą łańcucha alifatycznego lub pierścienia benzenowego), jak i długość łańcuchów końcowych [wzory (V) i (VII)].

W azometinach symetrycznych z łącznikiem eterowym [wzory (VIII), (IX)] występowały przejścia fazowe typu smektyk lub/i nematyk [2, 25]. Henderson i współpr. [25] badali azometiny symetryczne zakończone grupą metoksyłową, zawierające dodatkowo dwa wiązania azowe [wzór (VIII)], niezależnie od długości łącznika ($m = 5, 6$) i długości łańcuchów alifatycznych ($n = 3—12$) wykazywały one przejście typu nematyk. Natomiast w przypadku azometin symetrycznych z łącznikiem $m = 8$, zakończonych grupą cyjanową [wzór (IX)] obserwowano różnice w rodzaju przejść międzyfazowych w zależności od długości łańcuchów alifatycznych ($n = 3—12$) [2]. W odniesieniu do azometin z łańcuchem alifatycznym $n = 3—9, 11$ stwierdzono



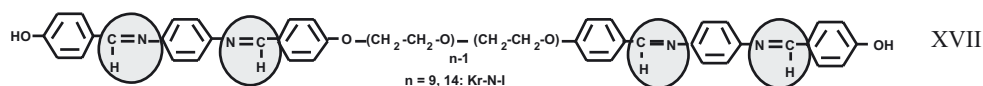
występowanie przejścia typu nematyk, gdy $n = 6-9$, 11 oprócz nematyku obserwowano przejście typu SmA, a gdy $n = 10, 12$ — tylko przejście typu smektyk [2]. W azometinach z krótkimi łańcuchami alifatycznymi ($n = 3-5$) zauważa się brak wpływu grupy azowej oraz

cyjanowej a także długości łącznika ($m = 5, 6, 8$) na rodzaj tworzącej się mezofazy.

Azometyny o budowie różniącej się rodzajem łańcucha końcowego [wzory (X)—(XII)] lub łącznika aromatycznego między wiązaniami azometinowymi [wzory

(XIII) i (XIV)] również wykazywały przejścia fazowe typu smektyk bądź nematyk [26—29, 36]. W przypadku niektórych azometin tego typu obserwowano bogaty polimorfizm [26].

Azometiny otrzymane z aldehydu tereftalowego i dwóch amin o różnej długości łańcucha alifatycznego (C5 i C10) badano zarówno przed, jak i po domieszkowaniu kwasowo-zasadowym [36]. Przed domieszkowaniem w azometynie z łańcuchem dłuższym [wzór (X)] tworzyła się faza SmC i SmX, natomiast w azometynie z łańcuchem krótszym — fazy N i SmC. W kompleksach azometinowych uzyskanych po domieszkowaniu stwierdzono głównie przejście typu SmC, oraz obniżenie wartości temperatury przejść międzyfazowych o ok. 100 °C [36]. Kishikawa i współpr. [26] obserwowali polimorfizm azometiny przedstawionej wzorem (XI) przejawiający się w bogactwie faz smektycznych typu SmH, SmG, SmC, SmA i w przejściu typu nematyk. Prezentowany diol azometinowy [wzór (XII)] wykazywał przejście typu smektyk.



W azometinach zawierających jako łącznik tlen, grupę CH₂ między pierścieniami lub bezpośrednio połączone dwa pierścienie benzenowe [wzór (XIII)] stwierdzono przejście typu nematyk [28], natomiast azometina z łącznikiem sulfonowym, z powodu objętości grupy SO₂, nie wykazywała, podobnie jak azometina z łącznikiem (-CH₂)₂, właściwości ciekłokrystalicznych. Interesujące struktury azometin o właściwościach ciekłokrystalicznych otrzymali w toku modyfikowania żywic bismaleimidowych Yu i współpr. [wzór (XIV)] [29].

Wyróżnia się także ciekłokrystaliczne azometiny symetryczne z dwoma wiązaniami HC=N- zakończone grupami epoksydowymi zdolnymi do sieciowania [wzór (XV), (XVI)] [30—33]. Azometiny takie przed reakcją z aminami można przyporządkować do grupy związków małowymiarowych, lub, po sieciowaniu, do żywic ciekłokrystalicznych, czyli związków wielkocząsteczkowych.

Tworzenie faz smektycznych i nematycznych przez azometiny z udziałem grup epoksydowych, oraz wiązań eterowych i/lub estrowych w charakterze łącznika opisano w [30—33]. Azometiny z grupami epoksydowymi i wiązaniem estrowym w łączniku, w zależności od długości tego łącznika, tworzyły mezofazę smektyczną typu C (m = 3, 5, 7), bądź fazę smektyczną typu A (m = 6), bądź też SmA i N (m = 4, 8) [wzór (XV)]. Obecne jako łącznik i dodatkowo łączące mezogen z grupami końcowymi wiązanie eterowe (estrowe) sprzyjało tworzeniu fazy nematycznej [30].

Azometiny zawierające grupę azową i zakończone grupami epoksydowymi [wzór (XVI)] charakteryzował

bogaty polimorfizm [33]. W zależności od długości alifatycznego łańcucha obserwowano mezofazy typu SmH, SmC, SmA i N (dla n = 4, 6, 8, 10), natomiast dla n = 0 i 2 stwierdzano przejście typu nematyk [33].

Z powyższej analizy wynika, że obecność oraz położenie grup estrowych i eterowych zarówno w łączniku, jak i w łańcuchach bocznych symetrycznych azometin z grupami epoksydowymi wpływa na rodzaj i wielkość tworzących się mezofaz.

Termotropowe azometiny z czterema wiązaniami iminowymi (AS4)

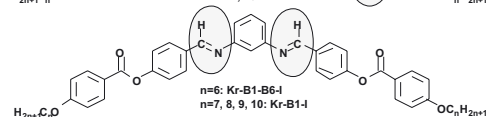
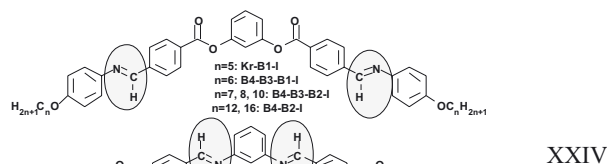
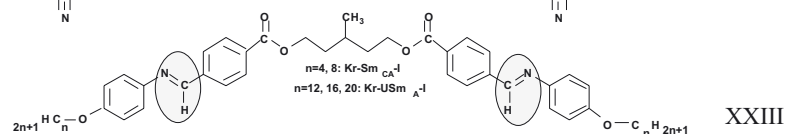
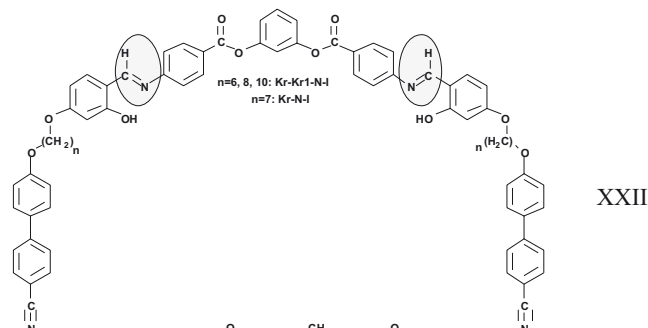
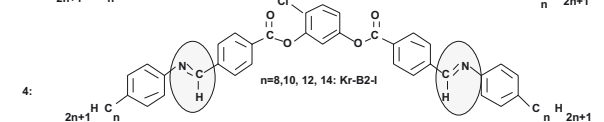
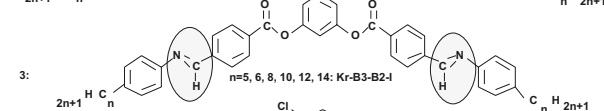
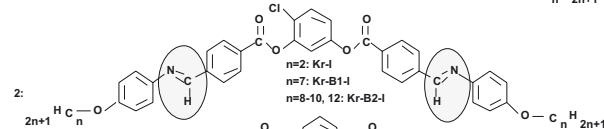
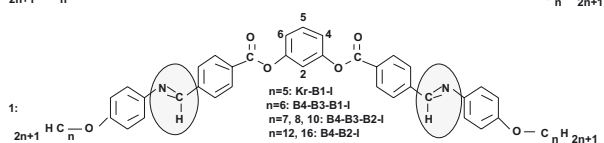
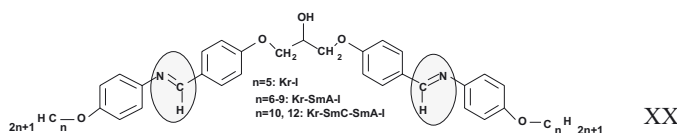
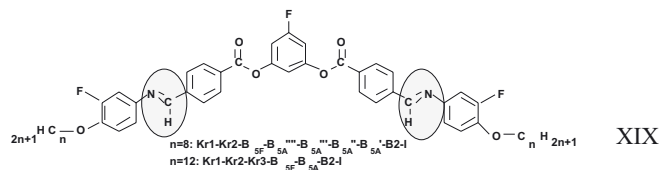
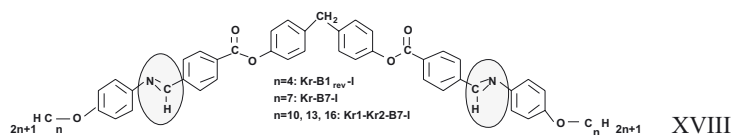
Przedstawiony wzorem (XVII) diol jest oligomerem poli(tlenku etylenu) sfunkcjonalizowanym czterema wiązaniami azometinowymi [37], wykazującym istnienie fazy nematycznej w temp. 128 °C. Wraz ze wzrostem długości łącznika (n = 9, 14) następował spadek jego temperatury topnienia [37]. Tego typu związek wytworzony z glikolu poli(oksyetylenowego) (PEG-400),

a więc o 9 jednostkach powtarzalnych, tworzy fazę kolumnową o długości ok. 10 nm [37].

AZOMETINY SYMETRYCZNE TYPU „BANANOWEGO” (AB2)

Kształt azometin typu bananowego pozornie wyklucza istnienie stanu mezomorficznego [38]. Jednak głębsza analiza oddziaływań międzycząsteczkowych pokazuje wiele możliwości organizacji struktur oraz ich zastosowania. Niewątpliwie fazy takie są mniej stabilne niż cząsteczki liniowe [38]. Zaletą azometin o kształcie bananowym jest możliwość ich szerokiego wykorzystania w urządzeniach optoelektronicznych, np. w wyświetlaczach elektrooptycznych, czas reakcji na bodźce elektryczne w takich wyświetlaczach jest wyraźnie krótszy niż w przypadku matryc nematycznych. Wadą struktur bananowych jest niska temperatura konieczna do uzyskania niektórych faz oraz wymagana duża czystość związków.

Stwierdzono, że zdecydowana większość wygiętych azometin o właściwościach LC, opisanych po 2000 roku, jest symetryczna [19, 38—43]. Podziału azometin symetrycznych typu bananowego dokonuje się najczęściej ze względu na rodzaj fazy ciekłokrystalicznej i element powodujący wygięcie rdzenia. Możliwa jest struktura zawierająca metylenową grupę łączącą, obecna m.in. w ciekłych kryształach z rdzeniem aromatycznym przedzielonym grupą CH₂ [wzór (XVIII)]. Jeżeli w centralnym miejscu cząsteczki znajduje się pierścień fenylowy podstawiony mezogenami w pozycji 1 i 3, to po-



wstaje azometina typu bananowego z rdzeniem aromatycznym [wzory (XIX), (XXI), (XXII), (XXIV)]. Zazwyczaj taki pierścień aromatyczny dodatkowo jest podstawiony w pozycji 5 grupami o różnym powinowactwie chemicznym, wpływającymi na osiągane fazy ciekło-kryształiczne. Rodzaj rdzenia centralnego ważny jest także z punktu widzenia oddziaływań między war-

stwami [39]. Obecny łącznik metylenowy zmniejsza kąt pomiędzy fragmentami bocznymi cząsteczki (o ok. 7° w porównaniu do kątów w 1,3-dwupodstawionym pierścieniu) oraz pozwala na swobodny obrót fragmentu prawego i lewego wokół wiązania pojedynczego znacznie obniżając tym samym energię konformacyjną. Opiszana sytuacja znajduje odzwierciedlenie w tworzących

się fazach, innych niż w przypadku aromatycznych centrów pomimo identycznej struktury pozostałej części cząsteczki [38]. Podstawienie końcowych pierścieni fenyłowych atomami fluoru [wzór (XIX)] także powoduje zmianę parametrów fizykochemicznych, taką jak zmniejszenie temperatury topnienia i pogorszenie stabilności termicznej mezofazy. Umieszczenie natomiast grupy hydroksylowej jako podstawnika w centralnym miejscu cząsteczki [wzór (XX)] powoduje wygięcie jej bez konieczności stosowania pojedynczych łączników metylenowych i 1,3-dwupodstawionych pierścieni fenyłowych [43], przy czym efekt wygięcia cząsteczki uzyskuje się podstawiając tylko krótkie łączniki grupą OH. W odniesieniu do dłuższych łańcuchów efekt wygięcia jest wygaszany przez oddziaływanie grup metylenowych. Ponadto zmiana tylko łańcucha końcowego z alkilowego na alkoksyłowy prowadzi do zmiany mezofazy [wzór (XXI)].

Podczas chłodzenia azometiny z łącznikiem metylowym [wzór (XVIII)] o długości łańcucha węglowego $n = 4$ tworzyła się mezofaza B1_{rev} (253,1 °C) [39]. Cząsteczki układały się w dwuwymiarowe komórki o wymiarach 44,7 Å · 40,6 Å [39]. Mnogość tekstur mezofazy B7 otrzymywanych w azometinach o $n = 7, 10$ obejmowała domeny spiralne, typu liścia bananowego lub owalne [39]. Ponadto wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkoksyłowych obserwowano spadek temperatury tworzenia mezofazy B7, tj. 241,0 °C ($n = 7$), 228,8 °C ($n = 10$), 220,5 °C ($n = 13$), 216,5 °C ($n = 16$) [39].

Obecne w azometinach przedstawionych wzorem (XIX) mezofazy typu B2 i B5 były antyferroelektryczne i antyklinalne [40]. W mezofazie B2 obserwowano zbieżność wektora polaryzacji z kierunkiem zgięcia cząsteczki i zmienność kierunku tego wektora w każdej warstwie (por. rys. 1c). Stan ferromagnetyczny zmieniał się pod wpływem pola elektrycznego w stan ferroelektryczny. Zgięcie i uporządkowanie polarne cząsteczki prowadziło ponadto do uzyskania chiralności warstw smektycznych. Obserwowano mezofazę B5, nisko- i wysokotemperaturową oznaczaną symbolem B5_A i B5_F (dolne indeksy odnoszą się do ferroelektryczności). Termogram DSC pozwolił na wykrycie w związkach przedstawionych wzorem (XIX) międzyfaz, pojawiających się w wąskim zakresie temperatury, pomiędzy B5_A i B5_F, niedostrzegalnych z zastosowaniem metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (X-ray) oraz słabo dostrzegalnych przy użyciu polaryzacyjnego mikroskopu optycznego (POM) [40].

Badano azometiny z centralnym pierścieniem aromatycznym [wzór (XXI)] biorąc pod uwagę długość końcowych łańcuchów alkoksyłowych ($n = 5–16$) lub alkilowych ($n = 5–14$) [19]. Stwierdzono obecność faz B1, B2, B3 i B4. Oceniano wpływ podstawienia atomami chlorowca centralnego pierścienia benzenowego na rodzaj i wielkość mezofazy [19]. Zaobserwowano, że wprowadzenie do pierścienia aromatycznego chloru w pozycji 4 powodowało wyraźny spadek temperatury tworzenia

się fazy B2 [por. wzór (XXI): 1: 140,9 °C i 2: 115 °C; 3: 130,2 °C i 4: 75 °C). Analizowano też podstawienie chlorem w pozycjach 4 i 6 oraz podstawienie grupą metylową lub nitrową w pozycji 2 a także podstawienie bardziej rozbudowanymi grupami, tj. etylową bądź acetylową w pozycji 2 lub 5 [19]. Stwierdzono, że obecność atomów chloru obniża wartości temperatury przejść międzyfazowych. Wprowadzenie do pierścienia dwóch atomów chloru powodowało utworzenie faz smektycznych, podczas gdy azometina podstawiona jednym atomem chloru zawierała mezofazę typu B. Grupa metylowa w pozycji 2 [wzór (XXI), związek 1] indukowała powstawanie fazy B5 i B2, natomiast grupa nitrowa w tej samej pozycji — fazę B7. Azometiny z grupami C₂H₅ oraz COCH₃ w pozycji 2 lub 5 nie wykazywały właściwości ciekłokrystalicznych [19].

Yelamagad i współpr. [42] badali azometiny typu bananowego zakończone grupami cyjanowymi, zawierające w cząsteczce boczne grupy hydroksylowe jako podstawniki [wzór (XXII)]. Niezależnie od długości łańcuchów alifatycznych ($n = 6–8, 10$) azometiny te wykazywały przejście typu nematyk [42].

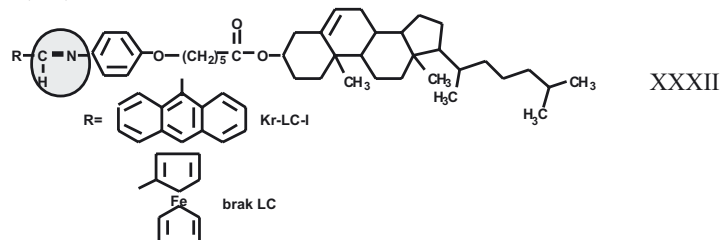
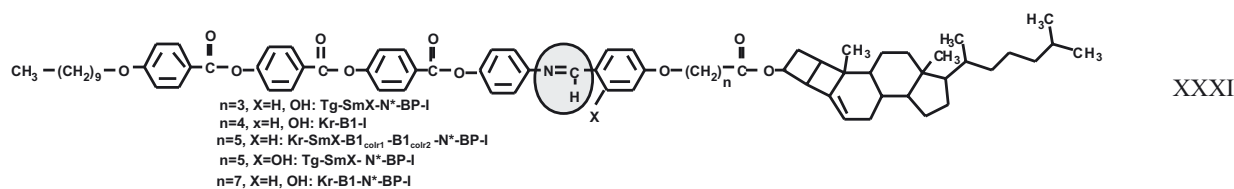
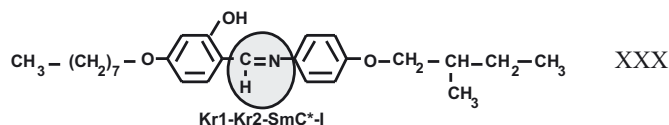
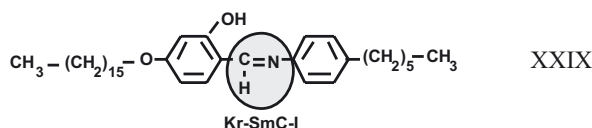
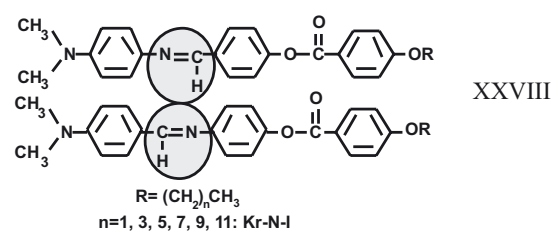
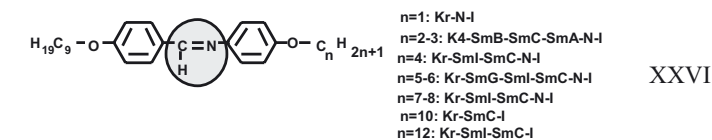
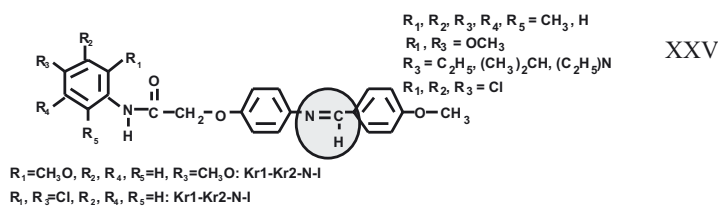
W przypadku zastosowania oksydodekanowego (OC₁₂H₂₅) łańcucha końcowego i pentanowego (C₅H₁₀) łącznika centralnego między grupami estrowymi, uzyskuje się azometinę prętopodobną [23]. Użycie natomiast w charakterze łącznika centralnego 3-metylopentanu prowadzi do otrzymania mezomeru w kształcie litery U [wzór (XXIII)] [23]. Według Imrie i Hendersona [2] tylko 10 % cząsteczek o nieparzystej liczbie węgla w łączniku jest liniowych. Przybranie kształtu litery U przez cząsteczkę jest możliwe tylko w przypadku związków o nieparzystej liczbie atomów węgla w łączniku. Jeżeli z przyczyn konformacyjnych pozostałej części cząsteczki, żądany kształt nie jest otrzymywany, to wygięcie indukuje się na drodze podstawienia centralnego atomu węgla łącznika grupą metylową.

W odniesieniu do azometin przedstawionych wzorem (XX) zaobserwowano wzrost stabilności fazy smektycznej wraz ze wzrostem długości łańcucha końcowego [43]. Azometiny tego typu o $n = 6–9$ zawierały enantiotropowy smektyk A, a azometiny o $n = 10, 12$ smektyki A i C.

Badano również wpływ zamiany położenia wiązań estrowych z iminowymi na rodzaj i wielkość mezofazy tworzonej przez azometiny symetryczne o kształcie bananowym. „Przesunięcie” wiązań azometinowych w kierunku rdzenia [wzór (XXIV)] skutkowało całkowitą zmianą typu powstających mezofaz [19].

AZOMETINY NIESYMETRYCZNE (AN1)

Liczne azometiny niesymetryczne charakteryzują się równocześnie interesującymi właściwościami ciekłokrystalicznymi i fizykochemicznymi będącymi efektem wzajemnych oddziaływań różnych elementów niesymetrycznej cząsteczki [21, 22, 44–57]. Także wśród cząste-



czek niesymetrycznych występują azometiny typu bananowego i są to najczęściej związki zakończone z jednej strony podstawnikiem cholesterolowym [2, 22].

Azometiny niesymetryczne [wzory (XXV)] podstawione jednocześnie w pozycjach 1 i 3 grupami OCH_3 bądź atomami chloru wykazywały powstawanie fazy nematycznej podczas chłodzenia w szerokim przedziale temperatury. Pozostałe 11 związków o identycznym rdzeniu i zróżnicowanych chemicznie podstawnikach nie odznaczało się właściwościami ciekłokrystalicznymi [44].

Kolejnym przykładem azometin niesymetrycznych są 4-nonyloksybenzylideno-4'-alkoksyaniliny [wzór (XXVI)] [21], które badano pod kątem wpływu długości łańcucha końcowego ($n = 1-12$) na ich właściwości ciekłokrystaliczne. Stwierdzono występowanie fazy nematycznej i smektycznej typu A, C, B, I, G [21]. W odniesieniu do rozpatrywanych azometin niesymetrycznych obserwowano pewne anomalie w zakresie temperatury lub entropii przejść fazowych. Mianowicie, faza nematyczna pojawiała się w przedziale temperatury szerszym podczas chłodzenia niż podczas ogrzewania. Smektyk A

i B występował jedynie w azometinie o $n = 2$ i 3. W azometinie o $n = 4$ –8 tworzyły się fazy SmC, SmI i N, podczas gdy w azometinie o $n = 6$ dodatkowo powstawała faza SmG. W przypadku azometyny o $n = 12$ stwierdzono przejścia typu SmI i SmC [21]. Tak więc jest widoczny wyraźny wpływ długości łańcucha alkoksylowego na rodzaj mezofazy.

W azometinach niesymetrycznych z udziałem polarnej grupy SF₅ [wzór (XXVII)] połączonej z rdzeniem przez perfluorowany łańcuch węglowy otrzymano mezofazy typu SmA oraz nematyk [45]. Analizowano zmianę ich właściwości ciekłokrystalicznych w zależności od podstawienia fluorowanego łańcucha węglowego w pozycjach meta i para w stosunku do wiązania azometinowego stwierdzając, że podstawienie w pozycji meta powoduje duże histerezy w przejściach fazowych [45].

Badano także azometyny niesymetryczne zawierające alkoksylowe łańcuchy końcowe różnej długości oraz odmiennie usytuowane atomy węgla i azotu wiązania azometinowego [wzór (XXVIII)] [46]. Wszystkie azometyny w tej grupie, niezależnie od położenia atomu azotu w wiązaniu iminowym, wykazywały istnienie stabilnych enantiotropowych faz nematycznych, a wraz ze wzrostem długości łańcucha alkoksylowego w obu seriach azometin obserwowano spadek temperatury topnienia i izotropizacji.

W azometinie przedstawionej wzorem (XXIX), dodatkowo zawierającej grupę hydroksylową rejestrowano przejście typu SmC w temp. 66 °C [47]. Przykładem azometyny niesymetrycznej z udziałem grupy OH i chiralnego atomu węgla w łańcuchu alifatycznym jest związek zobrazowany wzorem (XXX) [48], w którym stwierdzono przejście typu chiralny smektyk C.

Oceniano także ciekłokrystaliczne właściwości chiralnych azometin niesymetrycznych typu bananowego zawierających ugrupowanie cholesterolowe [wzór (XXXI)] [49]. W azometinach o $n = 3$ obserwowano fazę niebieską III i N* oraz niezdefiniowaną fazę smektyczną (SmX), gdy $n = 4$ powstawała faza typu B1 (kolumnowa faza prostokątna) zaś gdy $n = 5$ — fazy: niebieska III, N*, B1 (dwa rodzaje) i SmX. W przypadku $n = 7$ otrzymywano fazy niebieską III i N* oraz fazę typu B1 [49]. Nie stwierdzono dużego wpływu podstawienia pierścienia benzenowego grupą OH w pozycji X [por. wzór (XXIX)] na rodzaj mezofazy [49].

Majumard i współpr. [22] badając azometyny niesymetryczne z grupą cholesterolową [wzór (XXXII)] ocenili, że azometina z ugrupowaniem antracenowym wykazywała przejście smektyczne nieznanego typu, podczas gdy azometina z ugrupowaniem ferrocenowym nie odznaczała się właściwościami ciekłokrystalicznymi [22].

W azometinach niesymetrycznych z udziałem grupy cyjanowej i o różnej długości łańcucha alifatycznego [wzór (XXXIII)] powstawały przejścia typu nematyk [53, 54], podobnie jak w azometinach niesymetrycznych zawierających wiązania azowe i grupy estrowe [wzór

(XXXIV)] [56], lub też w azometinach niesymetrycznych, o różnej długości łańcucha alkoksylowego, ale zawierające tiofen i wiązania estrowe [wzór (XXXV)] [57].

Znaleziono tylko jedną publikację dotyczącą badań azometin niesymetrycznych z dwoma wiązaniami iminowymi i różnej długości zarówno łącznika, jak i końcowych łańcuchów alifatycznych [wzór (XXXVI)]. Opisywane związki wykazywały przejście typu nematyk [55].

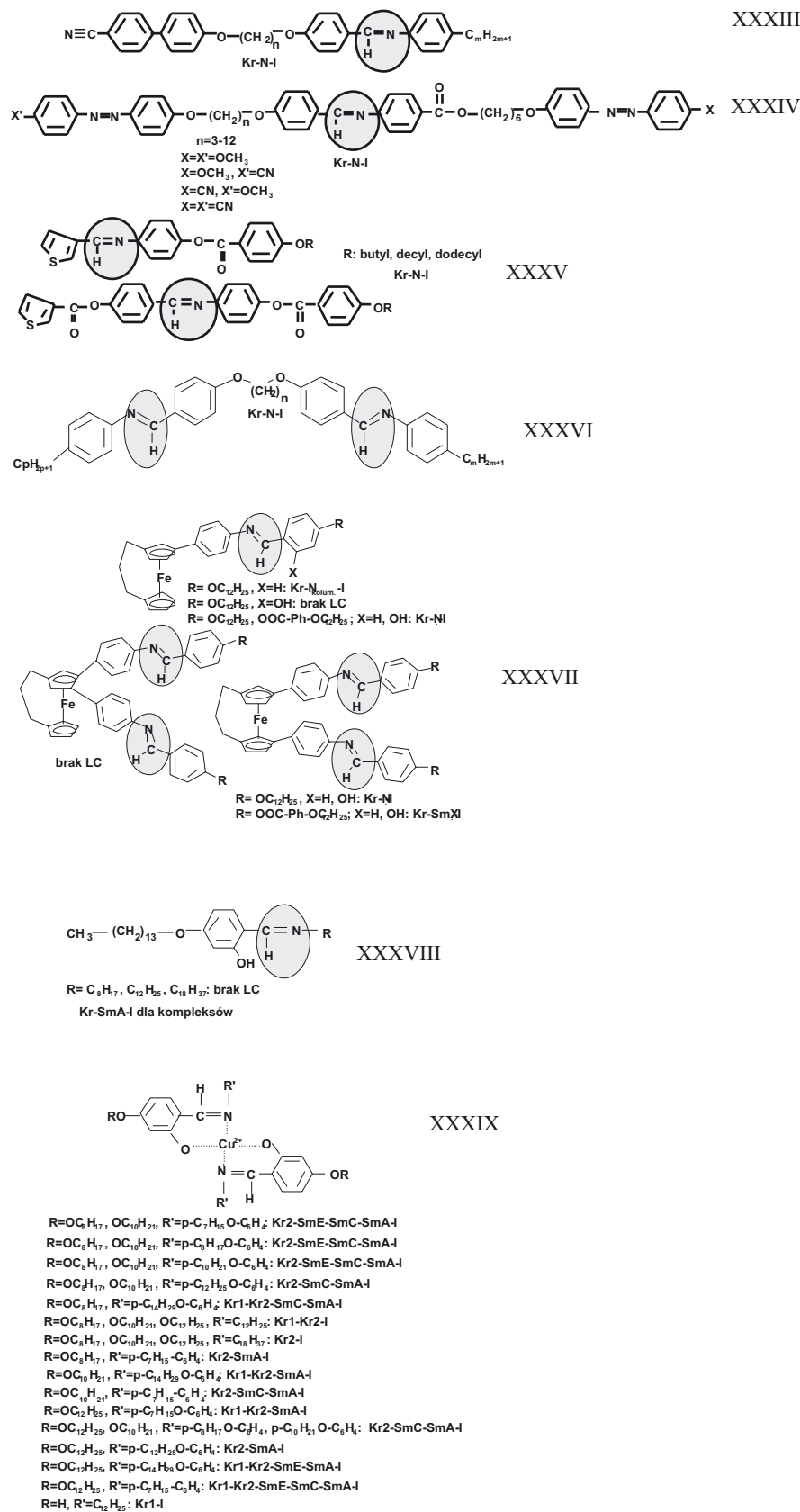
Całkiem odrębną grupę, zaliczaną jednak do azometin niesymetrycznych stanowią związki tworzące kompleksy z metalami [50–52, 58]. W grupie tej znajdują się azometyny ferrocenowe [50], azometyny kompleksowane jonami lantanowców [51] i połączenia jonów miedzi z azometinami [52]. W przypadku ferrocenowych pochodnych, mezomorfizm zależał od przestrzennej orientacji podstawników w odniesieniu do mostka pentanowego [wzór (XXXVII)] [50]. W związku, w którym jeden pierścień był podstawiony azometiną zakończoną łańcuchem oksydodekanowym w toku chłodzenia obserwowano powstawanie fazy nematycznej kolumnowej, podczas gdy w związku, w którym jeden pierścień był podstawiony dwiema azometinami z łańcuchem alkoksylowym, nie stwierdzono mezomorfizmu. Związek, w którym dwa pierścienie były podstawione symetrycznie dwiema azometinami z końcowymi łańcuchami alkoksylowymi wykazywał fazę nematyczną lub SmX w wąskim zakresie temperatury. Różnice we właściwościach LC kompleksów ferrocenowych z azometinami tłumaczono występowaniem różnych oddziaływań pomiędzy płaszczyzną pierścieni ferrocenowych a aromatycznymi pierścieniami w sztywnym rdzeniu [50].

W przypadku azometin kompleksowanych jonami lantanowców [51] zauważono, że same ligandy były pozbawione cech ciekłokrystalicznych, kompleksy azometinowe wykazywały natomiast mezofazę typu SmA [wzór (XXXVIII)]. Zaobserwowano, że w szeregu od kompleksów neodymu (III) do gadolinu (III) i holmu (III) stabilność mezofazy maleje, a temperatura topnienia rośnie jednocześnie ze spadkiem temperatury izotropizacji. Długość łańcucha alkilowego kompleksów azometinowych z lantanowcami wywierała mniejszy wpływ na wartość temperatury przejść fazowych niż jon centralny.

Kompleksy miedzi Cu(II) z azometinami niesymetrycznymi [wzór (XXXIX)] charakteryzował polimorfizm i uformowane struktury prętowe oraz dyskowe [52]. Najczęściej były to smektyki typu E, C i A; wszystkie ligandy natomiast tworzyły fazę typu SmC.

POLIAZOMETINY (PAZ)

Poliazometyny to polimery zawierające wiązanie azometinowe w łańcuchu głównym cząsteczki. W celu zmniejszenia oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych oraz zredukowania charakterystycznych wartości temperatury, jest konieczne zakłócenie liniowego kształtu cząsteczki, co zazwyczaj uzyskuje się na drodze



wprowadzenia monomerów z rozbudowanymi przestrzennie grupami bocznymi oraz wbudowania elastycznych łączników między blokami sztywnymi [15–17]. Zaletą ciekłokrystalicznych polimerów w porównaniu z małowcząsteczkowymi ciekłymi kryształami

jest ich lepsza odporność mechaniczna, dzięki której można z nich formować folie niezmiennające swojego kształtu po przejściu do stanu ciekłokrystalicznego. Wadą polimerów ciekłokrystalicznych jest natomiast anizotropia właściwości mechanicznych i fizycznych.

Polimery te nie wykazują ponadto tak oczywistych i łatwych do określenia mezofaz, jak obserwowane w związkach małowcząsteczkowych. Często metodą syntezy polimerów z wiązaniem iminowym w łańcuchu głównym jest przeprowadzenie kilkietapowych procesów, w których wykorzystuje się monomery z wiązaniami azometinowymi zakończonymi grupami Cl lub OH, zdolnymi do dalszych reakcji [58, 59].

Wśród polimerów termotropowych wyróżnia się dwa główne rodzaje: polimery z ugrupowaniem mezo-genicznym w łańcuchu głównym i polimery grzebieniowe, w których grupy mezo-geniczne są związane z łańcuchem głównym jako odgałęzienia boczne. Struktury termotropowych polimerów o właściwościach ciekłokrystalicznych zawierających wiązanie azometinowe w łańcuchu głównym przedstawiono wzorami (XL)–(XLVI).

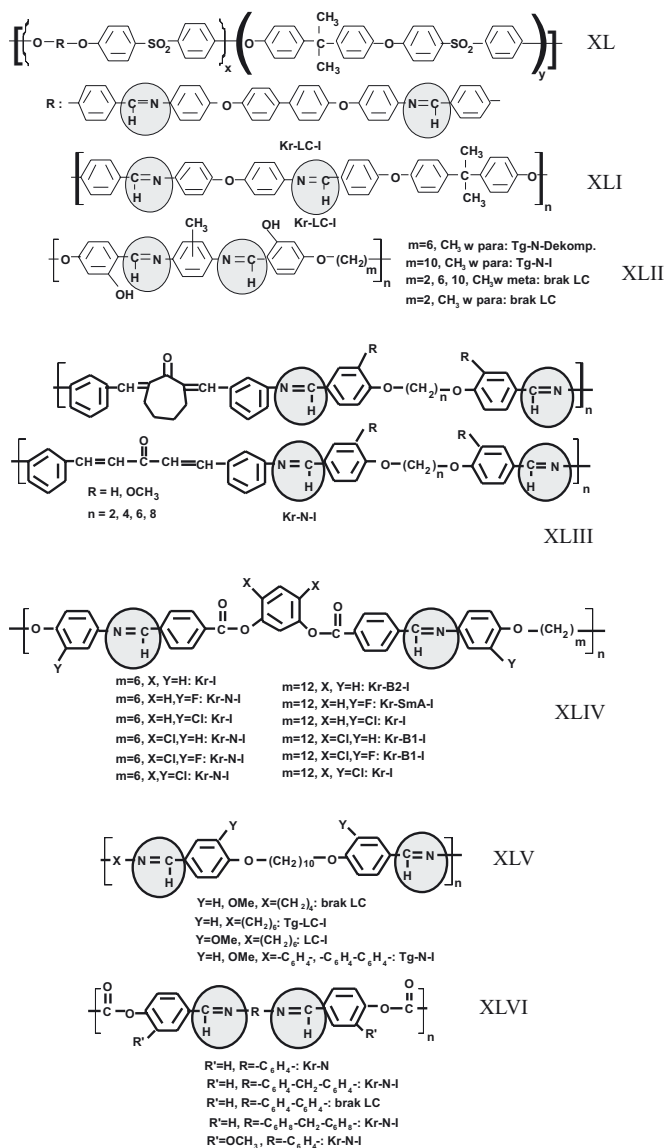
W strukturze poliazometin o właściwościach ciekłokrystalicznych, oprócz grup iminowych, mogą się znajdować także grupy eterowe, estrowe, sulfonowe, hydroksylowe, cykloheptanonowe, ketonowe, halogenowe, uretanowe lub też łańcuchy alifatyczne [24, 27, 58–65]. Najczęściej w poliazometinach stwierdza się obecność przejść fazowych typu nematyk. W kilku poliazometinach typu bananowego zachodzą przejścia typu SmA, fazy B1 i B2 [62].

W reakcji dioli [wzór (VII)] z izocyjanianami [24] otrzymano poliuretany z wiązaniami azometinowymi w łańcuchu głównym. Stabilność fazy nematycznej związków mało- i wielkocząsteczkowego była dobra. Silne wiązania wodorowe występujące w wiązaniu uretanowym uniemożliwiają swobodne tworzenie się poliuretanów ciekłokrystalicznych z dowolnie zaprojektowanych cząsteczek. Termogramy DSC poliazometin nie wykazywały przejść fazowych, tworzenie się mezofazy obserwowano za pomocą mikroskopu [24].

Poliazometiny o budowie chemicznej przedstawionej wzorem (XLIII), niezależnie od długości łańcucha alifatycznego i obecności cykloheptanonu bądź jego braku, wykazywały przejście typu nematyk. Temperatura zarówno topnienia, jak i izotropizacji malała wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego [61].

Wśród poliazometin o właściwościach LC można wyróżnić także związki termotropowe o kształcie bananowym. Badano wpływ długości łańcucha alifatycznego ($n = 6, 12$) i podstawnika halogenowego (chloru, fluoru) na właściwości ciekłokrystaliczne poliazometin o wzorze (XLIV). Wszystkie te polimery były semikrystaliczne, obecność fazy nematycznej obserwowano w poliazometinach z łańcuchem alifatycznym o $n = 6$ [62]. W przypadku poliazometin z łańcuchem alifatycznym dwukrotnie dłuższym ($n = 12$) stwierdzono przejścia typu SmA, B2 i B1 [62]. Natomiast w poliazometinie niepodstawionej atomami halogenu o $n = 12$ formowała się, nieczęsta do zaobserwowania w polimerach, faza typu B2.

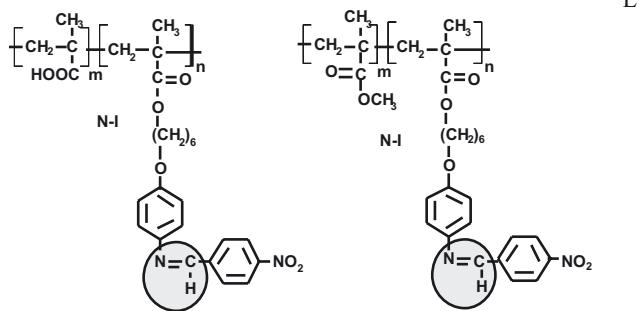
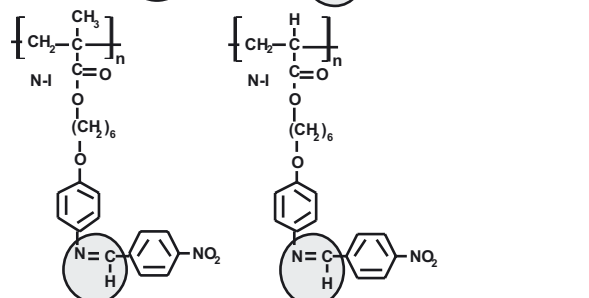
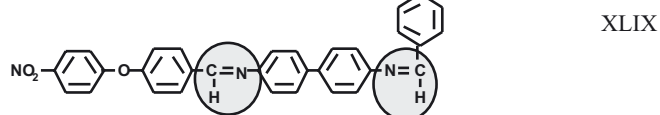
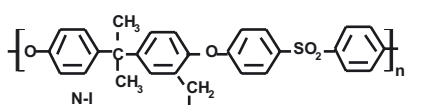
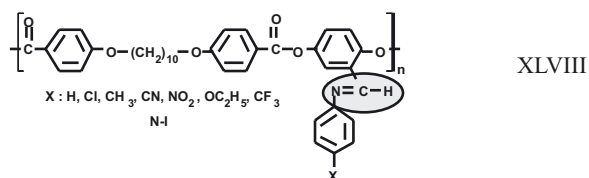
Wprowadzenie fluoru w pozycji Y do pierścieni aromatycznych [por. wzór (XLIV)] poliazometiny z łańcu-



chem alifatycznym o $n = 12$ powodowało pojawienie się fazy typu SmA. Fazę typu B1 obserwowano natomiast w poliazometinie podstawionej atomem chloru tylko w pozycji X lub podstawionych atomem chloru w pozycji X oraz atomem fluoru w pozycji Y [62]. W poliazometinach podstawionych atomem Cl tylko w pozycji Y lub w pozycji X i Y, z łańcuchem alifatycznym o $n = 12$, nie obserwowano żadnej mezofazy [62].

POLIAZOMETINY GRZEBIENIOWE (PAZB)

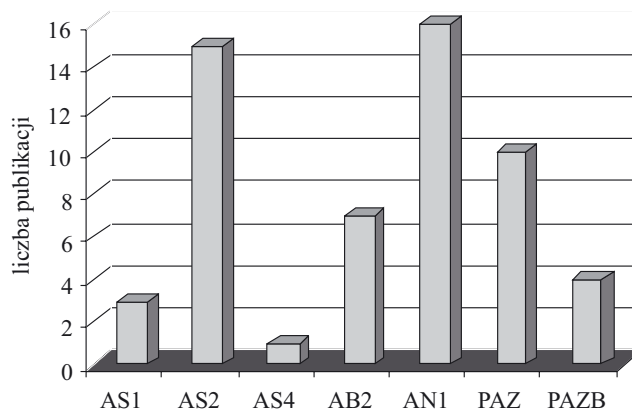
W polimerach grzebieniowych ugrupowania mezo-genne są rozmieszczone w odgałęzieniach bocznych i zazwyczaj związane z głównym łańcuchem polimeru za pomocą elastycznego łącznika [15]. Podobnie jak większość poliazometin PAZB wykazują one fazę nematyczną [66–69]. Przykładem polimerów PAZB mogą być poliakrylany [66], poliestry, polisulfony [67, 68] lub kopolimery nitrobenzylidenoaniliny z kwasem meta-krylowym [69], zawierające wiązanie iminowe w łańcuchu bocznym [wzory (XLVII)–(XLIX)].



PODSUMOWANIE

Omawiane azometyny oraz poliazometyny w zależności od budowy chemicznej wykazują różne rodzaje przejść fazowych. Parzysta lub nieparzysta liczba łączników alkilowych, podstawienie łącznika aromatycznego grupami o różnym powinowactwie chemicznym a także zmiana położenia grup z charakterystycznymi wiązaniami będących elementami mezogennymi, jak również długość łańcuchów końcowych wpływa na charakter ciekłokrystaliczny związków.

Z prezentowanego przeglądu literatury wynika, że elementami strukturalnymi decydującymi o właściwoś-



Rys. 2. Zainteresowanie badaczy azometinami i poliazometinami o właściwościach ciekłokrystalicznych mierzone liczbą publikacji wydanych w latach 2000—2008 (bazy: ACS, Elsevier, Wiley)

Fig. 2. Interest of researchers in azomethines and polyazomethines showing liquid crystalline properties, measured as number of papers published in 2000—2008 (data bases of ACS, Elsevier, Wiley)

ciach LC azometin jest położenie grupy iminowej, obecność grup chiralnych oraz sposób wygięcia rdzenia.

Badania prowadzone w latach 2000—2008 objętych prezentowanym przeglądem dotyczyły przede wszystkim azometin symetrycznych z dwoma wiązaniami iminowymi oraz azometin niesymetrycznych z jednym wiązaniem azometinowym (rys. 2).

LITERATURA

[1] Kato T., Mizoshita N., Kishimoto K.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, **45**, 38. [2] Imrie C. T., Henderson P. A.: *Chem. Soc. Rev.* 2007, **36**, 2096. [3] Yoshizawa A.: *J. Mater. Chem.* 2008, **18**, 2877. [4] Takezoe H., Takanishi Y.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006, **45**, 597. [5] Amaranatha Reddy R., Tschierske C.: *J. Mater. Chem.* 2006, **16**, 907. [6] Broer D. J., van Haaren J. A. M. M., Bastaansen C. W. M.: *e-Polymers* 2001, **023**. [7] Binnemans K.: *Chem. Rev.* 2005, **105**, 4148. [8] Thote A. J., Gupta R. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, **42**, 1129. [9] Rudnicka I., Witkiewicz Z.: *Polimery* 1986, **31**, 291. [10] Pietkiewicz D., Rosłaniec Z.: *Polimery* 2000, **45**, 69.

[11] Kłosowicz S., Żmija J.: *Polimery* 1994, **39**, 269. [12] Mucha M.: *Polimery* 1992, **37**, 263. [13] Adamczyk A., Strugarski Z.: „Ciekłe kryształy”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1976. [14] Adamczyk A.: „Niezwyczajny stan materii. Ciekłe kryształy”, Wiedza Powszechna, Warszawa 1979. [15] Florjańczyk Z., Penczek S.: „Chemia polimerów tom III. Polimery naturalne i polimery o specjalnych właściwościach”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998, rozdz. 10, str. 179—190. [16] Rabek J. F.: „Współczesna wiedza o polimerach”, PWN, Warszawa 2008, rozdz. 28, str. 386—401. [17] Collyer A. A.: „Liquid crystal polymers: From structures to applications”, Elsevier Applied

- Science, London, New York 1992. [18] Ros M. B., Serrano J. L., de la Fuente M. R., Folcia C. L.: *J. Mater. Chem.* 2005, **15**, 5093. [19] Pelzl G., Diele S., Weissflog W.: *Adv. Mater.* 1999, **11**, 707. [20] Sudhakar S., Narasimhaswamy T., Srinivasan K. S. V.: *Liq. Cryst.* 2000, **27**, 1525.
- [21] Godzwon J., Sienkowska M. J., Galewski Z.: *J. Molec. Struct.* 2007, **844–845**, 259. [22] Majumdar K. C., Chakravorty S., Pal N., Rao N. V. S.: *Tetrahedron* 2009, **65**, 152. [23] Naito Y., Ishige R., Itoh M., Tokita M., Watanabe J.: *Chem. Lett.* 2008, **37**, 880. [24] Srinivasan K. S. V., Padmavathy T.: *Macromol. Symp.* 2003, **199**, 277. [25] Henderson P. A., Imrie C. T.: *Macromolecules* 2005, **38**, 3307. [26] Kishikawa K., Muramatsu N., Kohmoto S., Yamaguchi K., Yamamoto M.: *Chem. Mater.* 2003, **15**, 3443. [27] Buruiana E. C., Olaru M., Simionescu B. C.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 1079. [28] Cozan V., Gasper M., Butuc E., Stoleriu A.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 1. [29] Yu Y., Wang M., Liu X., Zhao L., Tang X., Li S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **101**, 4366. [30] Ribera D., Mantecon A., Serra A.: *Macromol. Symp.* 2003, **199**, 267.
- [31] Ribera D., Mantecon A., Serra A.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2002, **40**, 4344. [32] Choi E.-J., Ahn H.-K., Lee J. K., Jin J.-I.: *Polymer* 2000, **41**, 7617. [33] Castell P., Galia M., Serra A.: *Macromol. Chem. Phys.* 2001, **202**, 1649. [34] Izumi T., Kang S., Niori T., Takanishi Y., Takezoe H., Watanabe J.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006, **45**, 1506. [35] Izumi T., Naitou Y., Shimbo Y., Takanishi Y., Takezoe H., Watanabe J.: *J. Phys. Chem. B* 2006, **110**, 23911. [36] Iwan A., Janeczko H., Rannou P.: *Spectrochim. Acta, Part A* 2009, **27**, 72. [37] Yu Y., Gao Z., Zhan G., Li L., Li S., Gan W., Crivello J. V.: *Chem. Eur. J.* 2007, **13**, 2920. [38] Hird M.: *Chem. Soc. Rev.* 2007, **36**, 2070. [39] Lee S. K., Tokita M., Watanabe J.: *Chem. Lett.* 2008, **37**, 1134. [40] Nadas H., Weissflog W., Eremin A., Pelzl G., Diele S., Das B., Grande S.: *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 1316.
- [41] Hartung H., Stettler A., Weissflog W.: *J. Mol. Struct.* 2000, **526**, 31. [42] Yelamaggad C. V., Shashikala I. S., Li Q.: *Chem. Mater.* 2007, **19**, 6561. [43] So B.-K., Kim W.-J., Lee S.-M., Jang M.-C., Song H. H., Park J.-H.: *Dyes Pigm.* 2007, **75**, 619. [44] Stamatoiu O., Bubnov A., Tarcomnicu I., Iovu M.: *J. Mol. Struct.* 2008, **886**, 187. [45] Smith J. A., DiStasio Jr. R. A., Hannah N. A., Winter R. W., Weakley T. J. R., Gard G. L., Rananavare S. B.: *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**, 19940. [46] Narasimhaswamy T., Srinivasan K. S. V.: *Liq. Cryst.* 2004, **31**, 1457. [47] Nesrullajev A., Bilgin-Eran B.: *Mater. Chem. Phys.* 2005, **93**, 21. [48] Eran B. B., Nesrullajev A., Canli N. Y.: *Mater. Chem. Phys.* 2008, **111**, 555. [49] Yelamaggad C. V., Shashikala I. S., Liao G., Rao D. S. S., Prasad S. K., Li Q., Jakli A.: *Chem. Mater.* 2006, **18**, 6100. [50] Kadkin O. N., Han H., Galyametdinov Y. G.: *J. Organomet. Chem.* 2007, **692**, 5571.
- [51] Deun R. V., Binnemans K.: *J. Alloys Compd.* 2000, **303–304**, 146. [52] Paschke R., Liebsch S., Tschierske C., Oakley M. A., Sinn E.: *Inorg. Chem.* 2003, **42**, 8230. [53] Attard G. S., Date R. W., Imrie C. T., Luckhurst G. R., Roskilly S. J., Seddon J. M., Taylor L.: *Liq. Cryst.* 2006, **33**, 1455. [54] Imrie C. T.: *Liq. Cryst.* 2006, **33**, 1449. [55] Blatch A. E., Luckhurst G. R.: *Liq. Cryst.* 2000, **27**, 775. [56] Henderson P. A., Imrie C. T.: *Liq. Cryst.* 2005, **32**, 673. [57] Narasimhaswamy T., Somanathan N., Lee D. K., Ramamoorthy A.: *Chem. Mater.* 2005, **17**, 2013. [58] Marin L., Cozan V., Bruma M.: *Polym. Adv. Technol.* 2006, **17**, 664. [59] Marin L., Cozan V., Bruma M., Grigoras V. C.: *Eur. Polym. J.* 2006, **42**, 1173. [60] Adell J. M., Alonso M. P., Oriol B. L., Pinol M., Serrano J. L.: *Polymer* 2003, **44**, 7829.
- [61] Aly K. I., Khalaf A. A., Alkskas I. A.: *Eur. Polym. J.* 2003, **39**, 1035. [62] Choi E.-J., Ahn J.-C., Chien L.-C., Lee C.-K., Zin W.-C., Kim D.-C., Shin S.-T.: *Macromolecules* 2004, **37**, 71. [63] Kannan P., Raja S., Sakthivel P.: *Polymer* 2004, **45**, 7895. [64] Sauer B. B., Kampert W. G., McLean R. S.: *Polymer* 2003, **44**, 2721. [65] Shukla U., Rao K. V., Rakshit K. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 153. [66] Bagheri M., Entezami A., Ghanadzadeh A.: *J. Mol. Liq.* 2001, **94**, 249. [67] Hernandez S. A., Yang Y.-H., Zhou Q.-F., Garay R. O.: *Polym. Bull.* 2000, **45**, 31. [68] Cozan V., Avram E.: *Eur. Polym. J.* 2003, **39**, 107. [69] Sasaki T., Fukunaga G.: *Chem. Mater.* 2005, **17**, 3433.