

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena M. Marković

**PROUČAVANJE STRUKTURE I
SVOJSTAVA TEČNIH KRISTALA
OBLIKA BANANE SA PIRIDINOM KAO
CENTRALNIM PRSTENOM**

doktorska disertacija

Beograd, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena M. Marković

**A STRUCTURE–PROPERTY
RELATIONSHIP STUDY OF BENT-CORE
LIQUID CRYSTALS WITH PYRIDINE AS
THE CENTRAL UNIT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

Podaci o mentoru i članovima komisije

Mentor:

Dr **Aleksandar Marinković**, docent,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

- Dr **Gordana Ušćumlić**, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet
- Dr **Miloš Milčić**, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet
- Dr **Nemanja Trišović**, naučni saradnik,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane: _____

“Es fiel mir jedoch auf, dass die Substanz dabei nicht zu einer klaren, durchsichtigen, sondern stets zu einer trüben, nur durchscheinenden Flüssigkeit schmolz ... [bis] beim Erwärmen auf höhere Temperaturen plötzlich die Trübung verschwindet ... Diese merkwürdige Erscheinung des Vorhandenseins von zwei Schmelzpunkten, wenn man sich so ausdrücken darf, und das Auftreten der Farberscheinungen war es hauptsächlich, welche mich auf den Gedanken brachte, dass hier und beim Acetat physikalische Isomerie vorliegen müsse ...”

Friedrich Reinitzer

(F. Reinitzer, Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins,
Monatshefte Für Chemie 9 (1888) 421–441)

Proučavanje strukture i svojstava tečnih kristala oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom

REZIME

U cilju proučavanja odnosa strukture i svojstava tečnih kristala, u okviru ove disertacije sintetisane su tri nove serije molekula oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom. Serije se međusobno razlikuju prema vezujućim grupama koje povezuju centralni, srednji i spoljašnji prsten, pri čemu je u svakoj seriji varirana dužina terminalnih lanaca.

Struktura svih jedinjenja je potvrđena FTIR, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom, dok su temperature i entalpije faznih prelaza sintetisanih mezogena određene diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Ostala fizička svojstva su ispitana pomoću polarizacije optičke mikroskopije (POM), elektro-optičkih merenja i SAXS metodom rasipanja rendgenskih zraka na malim uglovima. Optimizacija geometrije sintetisanih tečnih kristala oblika banane, određivanje najstabilnijih konformera kao i njihova polarnost, vršeni su kvantno-hemijskim proračunima pomoću DFT metode.

Jedinjenja prve serije sa amidnim i azometinskim grupama, usled jakih inter- i intramolekulskih vodoničnih veza, imaju izuzetno visoke temperature topljenja (>300 °C), pa mezomorfna svojstva nisu mogla biti detaljno ispitana. U cilju snižavanja temperatura faznih prelaza, kod druge serije jedinjenja umesto amidnih korišćene su manje polarne estarske grupe za povezivanje centralnog prstena sa središnjim, i kao rezultat su dobijena jedinjenja koja formiraju mezofaze nalik B2 i B7 mezofazama. Daljim smanjivanjem polarnosti vezujućih grupa između piridina i središnjih prstenova, tj. uvođenjem olefinskih grupa, dobijena je treća serija jedinjenja sa još nižim temperaturama faznih prelaza, koja formiraju B1 i B7 mezofaze.

U drugom delu ove disertacije prikazani su rezultati ispitivanja prekursora korišćenih za sintezu treće serije tečnih kristala oblika banane (derivati 2,6-distirilpiridina). Serija od sedam simetričnih derivata 2,6-distirilpiridina je detaljno ispitana zbog svojih fizičko-hemijskih svojstava (fluorescentnost, fotoelektrična i fotohemijska aktivnost i dr.) i široke potencijalne primene. S obzirom da fizičko-hemijske osobine derivata 2,6-distirilpiridina zavise od dinamičke ravnoteže između različitih konformacionih izomera, koji se javljaju usled odsustva slobodne rotacije arilvinil- grupa

oko kvazi-jednostruke veze sa piridinskim prstenom, pomoću NAMFIS analize 1D i 2D NMR spektara određena su tri najstabilnija konformera i na osnovu toga izvršena dekonvolucija UV-Vis spektra.

Takođe je proučavan uticaj solvatacije na apsorpcione i emisione spektre ispitivanih jedinjenja, a dobijeni rezultati su analizirani primenom *Kamlet-Taft*-ove i *Catalán*-ove solvatohromne jednačine. Rezultati dobijeni metodom linearne korelacije energije solvatacije (LSER) su interpretirani sa stanovišta raspodele elektrostatickog potencijala ispitivanih molekula u osnovnom i pobuđenom stanju. Uvođenje supstituenata na spoljašnjim fenilnim prstenovima i *N*-metilovanje centralnog piridinskog prstena značajno utiču na raspodelu elektronske gustine ispitivanih molekula, njihove geometrije i energije HOMO i LUMO orbitala. Izvršena je i dekonvolucija emisionih spektara odabranih jedinjenja metodom multivarijacione rezolucije krivih (MCR) sa ciljem da se ispita efekat esterifikacije hidroksilne grupe na položaj emisionih maksimuma i složenost samog spektra.

Ključne reči: tečni kristali, mezogeni oblika banane, piridin, B1 mezofaza, B7 mezofaza, SAXS, DFT, solvatohromizam, fluorescencija, konformaciona analiza

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Organska hemija

UDK broj: 532.783:547.821(043.3)

A structure–property relationship study of bent–core liquid crystals with pyridine as the central unit

SUMMARY

To study a structure–property relationship of bent–core liquid crystals with pyridine as the central unit, three new series of bent-core mesogens have been synthesized. These series combine different linkage groups that connect the central, middle and outer rings, also with different chain lengths in the terminal chains.

The chemical structures of the synthesized compounds have been confirmed by FT-IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, while the transition temperatures and enthalpies of mesogens are obtained using differential scanning calorimetry (DSC). Additionally, the physical properties of the investigated compounds are determined by polarized optical microscopy (POM) observations, electro-optical investigations and small-angle X-ray scattering studies. Optimized geometries, the three stable conformers for each of these systems and their polarity have been calculated using DFT method.

Compounds from the first series, containing the amide and azomethine linkage groups, are capable to form inter- and intramolecular hydrogen bonds, and therefore exhibit very high melting points ($>300\text{ }^\circ\text{C}$), out of range in which mesomorphic properties can be examined. A decrease in the polarity of the central part of the bentcore obtained by replacing the amide with ester linkages results in derivatives (the second series) with lower melting points and formation of B2- and B7-like mesophases. The introduction of the olefinic groups, which connect the pyridine ring with the inner aromatic rings, helps to further lower the polarity of the central part in the third series and led to the formation of B1 and B7 phases.

The second part of the thesis is focused on the precursors used in the synthesis of the third series of banana-shaped liquid crystals (2,6-distyrylpyridine derivatives). These compounds, a set of seven symmetrical 2,6-distyrylpyridines, have been investigated in details, due to their good physical and chemical properties (fluorescence, photoelectric and photochemical activity etc.) and wide potential application. Regarding that the physico–chemical properties of these compounds are determined by the existence of the dynamic equilibrium between conformational isomers, which occurs due to the lack of the free rotation of the arylvinyl moieties around the quasi-single bonds with the central

pyridine, the determination of the three most stable conformers has been performed using the NAMFIS analysis of 1D and 2D NMR data, and based on that the deconvolution of the UV-Vis spectrum has been done.

Furthermore, solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of the investigated compounds have been analyzed. The effects of specific and non-specific solvent–solute interactions on the position of the absorption maxima have been evaluated by using the Kamlet–Taft and Catalán solvent parameters. LSER results were further rationalized by comparison of electrostatic potential of the molecules in the ground and excited state. The nature of substitution of the outer phenyl rings, or *N*-methylation of the central pyridine ring, influence both distribution of the electron density of molecules and frontier orbitals. Decomposition of the series of emission spectra has been performed using multivariate curve resolution (MCR) method in order to analyze effect of esterification of the hydroxyl group on the position of emission maxima and the complexity of the spectra.

Key words: liquid crystals, bent-core mesogens, pyridine, B1 mesophase, B7 mesophase, SAXS, DFT, solvatochromism, fluorescence, conformational analysis

Scientific area: Chemistry

Scientific sub-area: Organic chemistry

UDC number: 532.783:547.821(043.3)

Sadržaj

Spisak skraćenica i simbola	iv
Spisak slika	vi
Spisak šema	xi
Spisak tabela	xii
1. Uvod	1
2. Teorijski deo	3
2.1. Tečno-kristalno stanje materije	3
2.2. Otkriće tečnih kristala	4
2.3. Klasifikacija tečnih kristala	6
2.4. Klasifikacija mezofaza kod tečnih kristala oblika štapića	8
2.4.1. Nematska mezofaza	10
2.4.2. Smektička mezofaza	11
2.5. Klasifikacija mezofaza kod tečnih kristala oblika banane	14
2.5.1. B1 mezofaza	15
2.5.2. B2 mezofaza	19
2.5.3. B3 mezofaza	20
2.5.4. B4 mezofaza	21
2.5.5. B5 mezofaza	233
2.5.6. B6 mezofaza	24
2.5.7. B7 mezofaza	25
2.5.8. B8 mezofaza	26
2.6. Veza između hemijske strukture i svojstava kod mezogena oblika banane	28
2.6.1. Struktura mezogena oblika banane	28
2.6.2. Uticaj centralnog prstena na formiranje i vrstu mezofaze	29
2.6.3. Uticaj vezujućih grupa na formiranje i vrstu mezofaze	30
2.6.4. Uticaj lateralnih supstituenata na formiranje i vrstu mezofaze	32
2.6.5. Uticaj terminalnih lanaca na formiranje i vrstu mezofaze	34
2.7. Tečni kristali sa piridinskim prstenom	36
2.8. Primena tečnih kristala	43
3. Eksperimentalni deo	45
3.1. Opšti postupak sinteze <i>N,N'</i> -bis[4-(4- <i>n</i> -alkiloksifenil)metiliminobenzoil]-2,6-diaminopiridina	45

3.1.1. Sinteza <i>N,N'</i> -bis(4-nitrobenzoil)-2,6-diaminopiridina (1c)	46
3.1.2. Sinteza <i>N,N'</i> -bis(4-aminobenzoil)-2,6-diaminopiridina (1d)	46
3.1.3. Sinteza 4- <i>n</i> -alkoksibenzaldehida (1e–1g).....	47
3.1.4. Sinteza <i>N,N'</i> -bis[4-(4- <i>n</i> -alkiloksifenil)metiliminobenzoil]-2,6-diaminopiridina (Ia–Ic)	48
3.2. Opšti postupak sinteze di[4-(4- <i>n</i> -alkiloksifeniliminometil)fenil]piridin-2,6-dikarboksilata (IIa–IIc).....	49
3.2.1. Sinteza di(4-formilfenil)piridin-2,6-dikarboksilata (2d).....	50
3.2.2. Sinteza 4- <i>n</i> -alkoksianilina (2e–2g).....	51
3.2.3. Sinteza di[4-(4- <i>n</i> -alkiloksifeniliminometil)fenil]piridin-2,6-dikarboksilata (IIa–IIc)	52
3.3. Opšti postupak sinteze 2,6-bis[2-(4-(4- <i>n</i> -alkiloksibenzoiloksi)fenil)etenil]piridina (IIIa–IIIc)	53
3.3.1. Sinteza 2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridina (3c)	54
3.3.2. Sinteza 4- <i>n</i> -alkoksibenzoevih kiselina (3d–3f)	55
3.3.3. Sinteza 4- <i>n</i> -alkoksibenzoil-hlorida (3g–3i).....	56
3.3.4. Sinteza 2,6-bis[2-(4-(4- <i>n</i> -alkiloksibenzoiloksi)fenil)etenil]piridina (IIIa–IIIc)	56
3.4. Sinteza derivata 2,6-distirilpiridina	58
3.4.1. Opšti postupak sinteze 2,6-bis[2-(4-metoksifenil)etenil]piridina (1).....	58
3.4.2. Opšti postupak sinteze derivata 2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridina (2–5).....	58
3.4.3. Opšti postupak sinteze 1-metil-2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridinijum-jodida (6)	60
3.5. Metode karakterizacije ispitivanih jedinjenja.....	61
3.6. Kvantno-hemijski proračuni	63
4. Rezultati i diskusija	65
4.1. Mezomorfna svojstva proučavanih tečnih kristala	65
4.2. Analiza rezultata dobijenih SAXS metodom i elektro-optičkim merenjima.....	71
4.3. Analiza rezultata dobijenih kvantno-hemijskim proračunima.....	73
4.4. Proučavanje prekursora korišćenih za sintezu III serije tečnih kristala oblika banane.....	78
4.4.1. Uticaj rastvarača na apsorpcione i emisione spektre derivata 2,6-distirilpiridina	79
4.4.2. Konformaciona analiza.....	84
4.4.3. Optimizacija geometrije derivata 2,6-distirilpiridina i analiza molekulskih orbitala.....	92

4.4.4. Proučavanje solvatohromizma jedinjenja 2–6 metodom linearne korelacije energije solvatacije	94
4.4.5. Analiza emisionih spektara MCR metodom.....	103
5. Zaključak	106
Literatura	110
Biografija autora	
Prilozi	

Spisak skraćenica i simbola

- α – Ugao koji zaklapaju bočne grane molekula oblika banane
- CI – Interakcija konfiguracija (*Configuration interaction*)
- Col – Kolumnarna mezofaza
- Cr – Kristal
- DFT – Teorija funkcionala gustine (*Density functional theory*)
- DSC – Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
- E gap – Razlika u energijama HOMO i LUMO orbitala
- ESP – Elektrostatički potencijal (*Electrostatic potential*)
- FT-IR – Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
- HBA – Atomska grupa koja prima proton pri uspostavljanju vodonične veze (*hydrogen-bonding acceptor*)
- HBD – Atomska grupa koja daje proton pri uspostavljanju vodonične veze (*hydrogen-bonding donor*)
- HF – *Hartree-Fock*-ova metoda
- HOMO – Najviša popunjena molekulska orbitala (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
- I – Izotropna tečnost
- ICT – Intramolekulski transfer naelektrisanja (*Intramolecular charge transfer*)
- λ – Talasna dužina apsorpcionog ili emisionog maksimuma ($\lambda_{max}^{Abs.}$ ili $\lambda_{max}^{Fluor.}$)
- $\Delta\lambda_s$ – Stoksov pomeraj
- LCD – Displej sa tečnim kristalima (*Liquid crystal display*)
- LED – Svetleća dioda (*Light-emitting diode*)
- LUMO – Najniža nepopunjena molekulska orbitala (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- μ – Dipolni moment
- μ_e – Dipolni moment u pobuđenom stanju
- μ_g – Dipolni moment u osnovnom stanju
- M – Mezofaza
- MCR – Multivarijaciona rezolucija krivih (*Multivariate curve resolution*)
- MIF – Polja molekulskih interakcija (*Molecular Interaction Fields*)
- MOPAC – *Molecular Orbital PAC*kage

ν – Frekvencija apsorpcionog maksimuma
N – Nematska mezofaza
NAMFIS – *NMR Analysis of Molecular Flexibility in Solution*
NLO – Nelinearna optika (*Nonlinear optics*)
NMR – Nuklearna magnetna rezonanca
NOESY – *Nuclear Overhauser effect spectroscopy*
PCM – *Polarizable Continuum Model*
PM6 – Semiempirijska metoda za kvantne proračune molekulske elektronske strukture
(*Parameterized Model number 6*)
POM – Polarizacioni optički mikroskop
S – Parametar uređenosti
SAXS – Metoda rasipanja rendgenskih zraka na malim uglovima (*Small-angle X-ray scattering*)
SCF – Samosaglasno polje (*Self-Consistent Field*)
SHG – Generacija drugog harmonika (*Second-harmonic generation*)
Sm – Smektička mezofaza
Tc – Temperatura prelaza tečnog kristala u izotropnu tečnost (temperatura bistrenja)
Tm – Temperatura topljenja
UV-Vis – Spektroskopija u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti
XRD – Metoda difrakcije X-zraka na kristalnom prahu

Spisak slika

Slika 1. Temperaturna zavisnost parametra uređenosti S.....	3
Slika 2. Karakteristične temperature prelaza holesteril-benzoata	4
Slika 3. Prvi mezogen oblika banane sintetisan 1929. godine (Cr-kristal, I-izotropna tečnost, M i B6-mezofaze).....	5
Slika 4. Osnovna podela tečnih kristala.....	6
Slika 5. Primeri termotropnih tečnih kristala: a) oblik diska, b) oblik banane, c) polimeri i d) oblik diska	7
Slika 6. Liotropni tečni kristali	8
Slika 7. Uređenost molekula u različitim fazama tečno-kristalnog stanja	8
Slika 8. Nematska faza: a) orijentacija molekula, b) indeksi prelamanja i c) karakteristična slika dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom	10
Slika 9. Smektička A faza: a) poziciona i orijentaciona uređenost molekula, b) karakteristična slika dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom.....	11
Slika 10. Smektička C faza: a) poziciona i orijentaciona uređenost molekula, b) karakteristična slika dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom.....	12
Slika 11. Smektička C _A faza: a) poziciona i orijentaciona uređenost molekula, b) karakteristična slika dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom.....	12
Slika 12. Smektička B faza: a) poziciona i orijentaciona uređenost molekula, b) karakteristična slika dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom.....	13
Slika 13. a) moguće sinklinične i antiklinične strukture <i>SmC</i> mezofaze kod molekula oblika banane; b) četiri moguće kombinacije sin- i antikliničnih struktura sa fero- i antiferoelektričnim svojstvima [14]	15
Slika 14. a) karakteristična „mozaična“ tekstura B1 faze dobijena POM tehnikom; b) primeri jedinjenja koja formiraju B1 fazu [14]	16
Slika 15. a) 2D difraktogram B1 mezofaze jedinjenja prikazanog pod b); c) pretpostavljena orijentacija molekula kod B1 faze [14].....	17
Slika 16. a) hemijska struktura jedinjenja koje formira dve izmenjene B1 mezofaze; b) i c) pretpostavljena orijentacija molekula kod izmenjenih B1 mezofaza [14]	18
Slika 17. a) 2D difraktogram B2 mezofaze jedinjenja prikazanog pod b) [14].....	19
Slika 18. a) tekstura mezofaze nalik B2 mezofazi sa spiralnim domenima; b) i c) tekstura sa razdvojenim hiralnim domenima [14].....	20

Slika 19. a) tekstura B3 faze; b) uporedni difraktogrami B2, B3 i B4 faze; c) 2D difraktogram B3 faze [14]	21
Slika 20. b) tekstura B4 mezofaze i izgled teksture dobijene rotiranjem polarizatora: a) u smeru kazaljke na satu; c) suprotno od smera kazaljke na satu [14].....	22
Slika 21. a) primeri jedinjenja koja formiraju B5 mezofazu; b) karakteristični 2D difraktogram B5 faze; c) difraktogram B5 faze [14].....	23
Slika 22. a) jedinjenje koje formira B6 mezofazu; b) tekstura B6 faze; c) 2D difraktogram B6 faze; d) pretpostavljena smektička struktura B6 faze sa umetnutim slojevima [14]	24
Slika 23. Homologna serija jedinjenja kod kojih je otkrivena B7 faza i karakteristične varijante B7 teksture [14]	25
Slika 24. a) difraktogram B7 mezofaze; b) model talasaste smektičke strukture i slika dobijena elektronskom mikroskopijom uz frakturiranje zamrzavanjem [14]	26
Slika 25. a) homologna serija jedinjenja koja formiraju B8 fazu; b) i c) teksture B8 faze na različitim temperaturama [14]	27
Slika 26. Opšta struktura molekula oblika banane	28
Slika 27. a) 1,3-disupstituisani benzenov prsten, b) 2,7-disupstituisani naftalenski prsten	29
Slika 28. a) 2,5-disupstituisani-1,3,4-oksadiazol, b) 2,5-disupstituisani-tiofen, c) 2,6-disupstituisani-piridin	30
Slika 29. Primeri vezujućih grupa kod molekula oblika banane: a) karboksilna, b) azometinska, c) azo, d) azoksi, e) etilenska, f) tiokarbonilna.....	30
Slika 30. Naizmenični niz parcijalnih naelektrisanja na benzenovim prstenovima kod molekula oblika banane	31
Slika 31. 3,4'-Disupstituisani-bifenil	32
Slika 32. a) m-terfenil (X=H) i 2,6-difenilpiridin (X=N), b) tolan.....	32
Slika 33. Opšta formula supstituisanih 1,3-fenilen-bis[4-(4- <i>n</i> -alkoksifeniliminometil)benzoata]	33
Slika 34. Uticaj položaja atoma azota u piridinskom prstenu na formiranje i vrstu mezofaza.....	37
Slika 35. Uticaj terminalnih lanaca na temperature faznih prelaza kod mezogena sa piridinskim prstenom.....	37

Slika 36. Uticaj položaja piridinskog prstena u odnosu na benzenov prsten na formiranje i vrstu mezofaza.....	38
Slika 37. Uporedni prikaz uticaja piridinskog i benzenovog prstena na mezomorfna svojstva kod mezogena oblika banane sa pet aromatičnih prstenova [117].....	39
Slika 38. Uporedni prikaz uticaja piridinskog i benzenovog prstena na mezomorfna svojstva kod mezogena oblika banane sa sedam aromatičnih prstenova [26].....	40
Slika 39. Dvomolekulska supramolekulska struktura oblika banane: a) formiranje supramolekulske strukture i njihovo pakovanje; b) primer supramolekulske strukture oblika banane [118].....	41
Slika 40. Tromolekulska supramolekulska struktura oblika banane: a) formiranje supramolekulske strukture i njihovo pakovanje; b) primer supramolekulske strukture oblika banane [121].....	42
Slika 41. Hemijske strukture proučavanih tečnih kristala oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom.....	65
Slika 42. Tekstura jedinjenja IIb dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom (zatvoreni polarizatori) - T=257 °C: formiranje mezofaze nalik B7 mezofazi.....	67
Slika 43. a) DSC krive jedinjenja IIc pri grejanju i hlađenju; Tekstura jedinjenja IIc dobijena POM-om (zatvoreni polarizatori) prilikom: b) grejanja - promena boje mezofaze; c) hlađenja - T=241 °C: formiranje mezofaze nalik B2 mezofazi.....	68
Slika 44. DSC krive jedinjenja IIIa–IIIc	69
Slika 45. Teksture jedinjenja IIIb dobijene POM-om (ukršteni polarizatori) prilikom hlađenja: a) T=177,5 °C - formiranje kolumnarne (B1) mezofaze; b) T=163,8 °C - kristalna faza.....	70
Slika 46. Teksture jedinjenja IIIc dobijene POM-om (ukršteni polarizatori) prilikom hlađenja: a) T=162 °C - formiranje spiralnih domena karakterističnih za B7 fazu; b) T=145 °C - kristalna faza.....	70
Slika 47. Rezultati SAXS merenja za jedinjenje IIIc koje formira B7 mezofazu: a) 2-D difraktogram na 152 °C; b) zavisnost intenziteta rasipanja (I) od vektora rasipanja (q); c) zavisnost perioda modulacije (b) od temperature; d) temperaturna zavisnost ugla između periodičnih slojeva (γ), pri čemu je $d=40,1 \text{ \AA}$ u celom opsegu B7 faze.....	71
Slika 48. Uprošćeni molekul oblika banane - sistem od pet aromatičnih prstenova sa metoksi- grupama; α - ugao koji zaklapaju bočne grane molekula; α_1 - ugao određen	

centrima središnjeg-centralnog-središnjeg prstena; α_2 - ugao određen centrima spoljašnjeg-centralnog-spoljašnjeg prstena	73
Slika 49. Stabilni konformeri uprošćenih sistema I , II i III	74
Slika 50. Površine elektrostatičkog potencijala najstabilnijih konformera za svaki od navedenih sistema I , II i III (plava boja – pozitivan deo, zelena boja – neutralan deo, crvena boja – negativan deo molekula)	77
Slika 51. Strukture stabilnih konformacija 2,6-distirilpiridina: <i>s-cis/s-cis</i> (A); <i>s-trans/s-trans</i> (B); <i>s-trans/s-cis</i> (C)	78
Slika 52. Hemijske strukture proučavanih derivata 2,6-distirilpiridina.....	79
Slika 53. Reprezentativni apsorpcioni spektri sa normalizovanim intenzitetom: a) jedinjenja 2–6 u metanolu; b) jedinjenje 2 u odabranim rastvaračima.....	81
Slika 54. Reprezentativni emisioni spektri sa normalizovanim intenzitetom: a) jedinjenja 2–6 u metanolu; b) jedinjenje 2 u odabranim rastvaračima	83
Slika 55. Deo ^1H NMR spektra jedinjenja 1 u hloroformu sa pikovima od aromatičnih i vinilnih protona	85
Slika 56. Delovi $^1\text{NOESY}$ spektra jedinjenja 1 : a) signal između 4-MeO- protona i protona fenilnog prstena u <i>orto</i> -položaju u odnosu na MeO- grupu; b) signali od aromatičnih i vinilnih protona	86
Slika 57. Najzastupljeniji konformeri jedinjenja 1 u hloroformu na osnovu NOESY spektra i NAMFIS analize.	87
Slika 58. a) Eksperimentalno dobijeni UV-Vis spektar jedinjenja 1 u hloroformu; b) proračunat UV-Vis spektar konformera I–III	87
Slika 59. Molekulske orbitale konformera I–III	89
Slika 60. Geometrije konformera jedinjenja 1 optimizovane MP2 proračunima sa označenim dipolnim momentima (dipol konformera <i>s-trans/s-trans</i> smanjen je proporcionalno na 0,85).....	90
Slika 61. UV-Vis spektri jedinjenja 1 u <i>s-cis/s-cis</i> , <i>s-trans/s-trans</i> i <i>s-cis/s-trans</i> konformacijama dobijeni korišćenjem: a) semiempirijske ZINDO/S metode; b) TD-DFT proračunima.....	91
Slika 62. HOMO i LUMO orbitale jedinjenja 1–6 i IIIb dobijene DFT proračunima. .	92

Slika 63. Poređenje eksperimentalno određenih (ν_{exp}) i modelom predviđenih (ν_{calc}) frekvencija apsorpcionih maksimuma na osnovu modela: a) <i>Kamlet-Taft</i> -a; b) <i>Catalán</i> -a	98
Slika 64. Polja molekulskih interakcija (MIF) sa izokonturama od $-4,5$ ($-3,8$ za jedinjenje 2) kcal mol ⁻¹ za HBD „ <i>probe</i> “-u (svetlo plavo), i sa izokonturama od $-2,0$ kcal mol ⁻¹ za HBA „ <i>probe</i> “-u (svetlo crveno)	100
Slika 65. Negativni elektrostatički potencijal molekula jedinjenja 1–5 i IIIb u osnovnom i pobuđenom stanju dobijen iz ukupne SCF gustine, ili iz ukupne CI gustine optimizovanih geometrija molekula dobijenih DFT proračunima, prikazan sa izokonturama od $0,02$ ili $0,03$ (za jedinjenje 4) e Å ⁻²	102
Slika 66. 3D emisioni spektri: a) jedinjenja 2 ; b) jedinjenja IIIb	104
Slika 67. Spektralne komponente dobijene MCR analizom: a) jedinjenja 2 ; b) jedinjenja IIIb	104

Spisak šema

Šema 1. Reakcioni niz sinteze <i>N,N'</i> -bis[4-(4- <i>n</i> -alkiloksifenil)metiliminobenzoil]-2,6-diaminopiridina (Ia–Ic)	45
Šema 2. Reakcioni niz sinteze di[4-(4- <i>n</i> -alkiloksifeniliminometil)fenil]piridin-2,6-dikarboksilata (IIa–IIc)	50
Šema 3. Reakcioni niz sinteze 2,6-bis[2-(4-(4- <i>n</i> -alkiloksibenzoiloksi)fenil)etenil]piridina (IIIa–IIIc)	54
Šema 4. Sinteza 2,6-bis[2-(4-metoksifenil)etenil]piridina (1)	58
Šema 5. Sinteza derivata 2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridina (2–5)	59
Šema 6. Sinteza 1-metil-2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridinijum-jodida (6)	61

Spisak tabela

Tabela 1. Spisak uočenih mezofaza kod mezogena oblika banane [15]	14
Tabela 2. Temperature i entalpije faznih prelaza dobijeni pomoću DSC-a u drugom ciklusu grejanja i hlađenja pri brzini od 5 K min ⁻¹	66
Tabela 3. Relativne energije, ukupni dipolni momenti (μ), kao i dipolni momenti po osama (μ_x , μ_y , μ_z), i uglovi α_1 , α_2 i α za konformere sistema I , II i III	75
Tabela 4. Talasne dužine najintenzivnijih apsorpcionih maksimuma jedinjenja 2–6	80
Tabela 5. Talasne dužine najintenzivnijih apsorpcionih i emisionih maksimuma jedinjenja 2–6 , kao i njihov Stoksov pomeraj ($\Delta\lambda_s$)	82
Tabela 6. Proračunate energije (termalna, vibraciona, HOMO, LUMO) i dipolni momenti konformera jedinjenja 1 dobijenih MP2 proračunima sa 6-311G osnovnim setom na T=298,16 K i P=1 atm.....	90
Tabela 7. Energije HOMO i LUMO orbitala, njihova razlika u energijama (E gap), dipolni momenti molekula i <i>Mülliken</i> -ova naelektrisanja atoma azota u piridinu.....	93
Tabela 8. Vrednosti parametara rastvarača korišćenih u modelima <i>Kamlet-Taft</i> -a i <i>Catalán</i> -a	95
Tabela 9. Rezultati višestruke linearne regresije primenom <i>Kamlet-Taft</i> -ovog modela	96
Tabela 10. Rezultati višestruke linearne regresije primenom <i>Catalán</i> -ovog modela.....	97

1. Uvod

Tečni kristali predstavljaju stanje materije u kojem je ona fluidna poput tečnosti, ali poseduje mehanička i elektromagnetna svojstva tipična za kristale. Od njihovog otkrića krajem 19. veka, pa sve do kraja 20. najviše su ispitivani tečni kristali oblika štapića koji formiraju nematsku ili neki osnovni tip smektičke mezofaze. Tečni kristali oblika banane poslednje dve decenije predstavljaju jedno sasvim novo polje u oblasti istraživanja tečnih kristala, pre svega zbog obrazovanja drugačijih mezofaza, u odnosu na molekule oblika štapića, koje se javljaju usled specifičnog pakovanja molekula oblika banane. Dosadašnjim ispitivanjem tečnih kristala oblika banane definisano je osam novih vrsta mezofaza, označenih hronološki od B1 do B8. Prednost navedenih mezofaza je što i mala promena spoljašnjeg električnog ili magnetnog polja utiče na promenu orijentacije molekula, a time i na promenu njihovih optičkih svojstava.

Molekuli oblika banane sadrže pet aromatičnih prstenova (centralni, dva središnja i dva spoljašnja) povezanih vezujućim grupama, kao i terminalne lance na spoljašnjim prstenovima, pri čemu i mala strukturna promena veoma utiče na pojavu i vrstu mezofaze. S obzirom da se radi o jako složenim molekulima, odnos strukture i svojstava tečnih kristala oblika banane intenzivno se proučava sa ciljem da se odrede strukturni elementi koji dovode do formiranja mezofaza sa željenim svojstvima. U literaturi su najčešće proučavani tečni kristali koji sadrže benzen ili naftalen kao centralni prsten, dok je u malom broju radova korišćen piridin.

Predmet ove disertacije je sinteza tečnih kristala sa piridinom kao centralnim prstenom, pri čemu je piridin izabran zbog svoje aromatičnosti, jakog elektron-akceptorskog efekta, pH osetljivosti, jakih dipolnih interakcija i boljeg prenosa elektrona u odnosu na ostale aromatične prstenove. S obzirom da vezujuće grupe određuju fleksibilnost i polarnost molekula, jedan od ciljeva je ispitivanje njihovog uticaja na formiranje i vrstu mezofaze. Takođe, dužina terminalnih lanaca utiče na konformacije molekula i njihovo pakovanje, a samim tim i na vrstu mezofaze, pa su u okviru svake od tri serije jedinjenja sintetisani molekuli sa različitim dužinama terminalnih lanaca. Navedene strukturne modifikacije su vršene u cilju povećanja stabilnosti mezofaza, snižavanja temperatura faznih prelaza i proširivanja temperaturnog intervala u kome se javljaju mezofaze. Za formiranje i vrstu mezofaze kod molekula oblika banane veoma je bitan ugao savijanja (ugao koji zaklapaju bočne grane molekula), pa je shodno tome i

jedan od ciljeva određivanje tog ugla kvantno-hemijskim proračunima. Korišćena je DFT metoda za određivanje najstabilnijih konformera, kao i polarnosti i ugla savijanja za svaki od dobijenih konformera.

Pored tečnih kristala oblika banane, detaljno su ispitani i prekursori korišćeni za sintezu treće serije molekula oblika banane (derivati 2,6-distirilpiridina), jer oni spadaju u stiril boje sa širokom potencijalnom primenom. S obzirom da fizičko-hemijske osobine navedenih prekursora zavise od dinamičke ravnoteže između različitih konformera, pomoću NAMFIS analize 1D i 2D NMR spektara određena su tri najstabilnija konformera i na osnovu toga izvršena dekonvolucija UV-Vis spektra. Takođe je proučavan uticaj solvatacije na apsorpcione i emisione spektre derivata 2,6-distirilpiridina, a dobijeni rezultati su analizirani primenom *Kamlet-Taft*-ove i *Catalán*-ove solvatohromne jednačine sa stanovišta elektrostatickog potencijala ispitivanih molekula u osnovnom i pobuđenom stanju. Sa ciljem da se ispita efekat esterifikacije hidroksilne grupe na položaj emisionih maksimuma i složenost samog spektra, primenom multivarijacione rezolucije krivih (MCR) izvršena je dekonvolucija emisionih spektara odabranih prekursora.

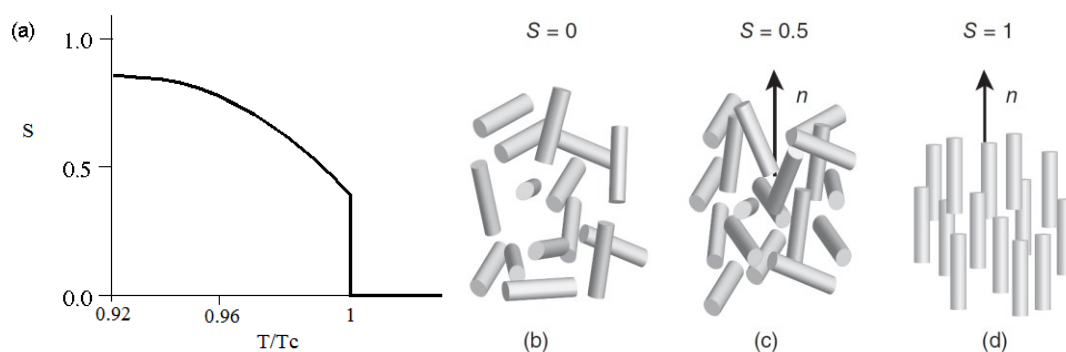
2. Teorijski deo

2.1. Tečno-kristalno stanje materije

Iako termin „tečni kristal“ zvuči zbunjujuće, pa čak i kontradiktorno, on odlično opisuje stanje u kojem je materija u isto vreme fluidna poput tečnosti, ali zadržava svojstva karakteristična za kristale: anizotropnost optičkih, mehaničkih, električnih i magnetnih svojstava. Tečni kristali takođe poseduju određenu orijentacionu i pozicionu uređenost, koja je prilično mala u odnosu na uređenost kristala, ali dovoljna da tečni kristali poseduju mehanička i elektromagnetna svojstva tipična za kristale. Stepenu uređenosti tečnih kristala može se opisati vrednostima latentne toplote faznih prelaza. Naime, vrednosti latentne toplote za prelazak kristala u tečno-kristalno stanje su oko 250 J/g (što inače odgovara prelazu kristalnog u tečno stanje), dok su vrednosti latentne toplote za prelazak iz tečno-kristalnog u tečno stanje oko 5 J/g [1]. Da bi se kvantitativno odredila uređenost različitih tipova tečnih kristala uveden je parametar uređenosti (S):

$$S = (3\cos^2\theta - 1) / 2 \quad (1)$$

gde je θ ugao između glavne ose molekula i pravca \vec{n} u kom se molekuli pretežno orijentišu. Parametar S može imati vrednost između 0 i 1, dok tečni kristali najčešće imaju uređenost od 0,3 do 0,8, pri čemu ona opada sa porastom temperature (slika 1). T_c je temperatura prelaza tečnog kristala u izotropnu tečnost (temperatura bistrenja).



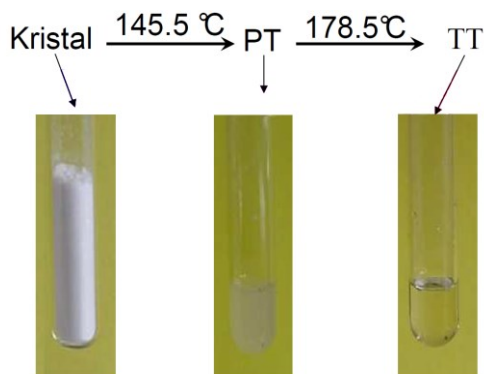
Slika 1. Temperaturna zavisnost parametra uređenosti S

Prelazne faze koje obrazuju tečni kristali nazivaju se mezomorfne faze ili mezofaze, a molekuli koji ih formiraju nazivaju se mezogeni molekuli. Iako većina molekula ne formira mezofaze, mezogeni molekuli nisu tako retka pojava, imajući u vidu

da jedan od dve stotine sintetisanih organskih molekula ispoljava tečno-kristalna svojstva [2]. Do danas, u svojevrsnoj bazi tečnih kristala *LiqCryst* [3] registrovano je preko 100000 molekula koji poseduju tečno-kristalna svojstva.

2.2. Otkriće tečnih kristala

Istorija tečnih kristala započinje radovima *F. Reinitzer*-a krajem 19.veka, iako su neka od svojstava tečnih kristala bila uočena još sredinom 19. veka u eksperimentima evropskih istraživača (*R. Virchow* i *C. Mettenheimer*) koji su ispitivali biološke materijale mikroskopom sa polarizovanim svetlom [2]. *Reinitzer* je u svom čuvenom eksperimentu iz 1888. godine [4] utvrdio da holesteril-benzoat zapravo ima dve različite tačke topljenja: jednu na 145,5 °C kada kristal prelazi u mutnu tečnost, a drugu na 178,5 °C kada konačno prelazi u bistru izotropnu tečnost (slika 2). Boja zamućene tečnosti se takođe menjala od svetlo ljubičaste do svetlo plave, pri čemu je ceo proces bio reverzibilan.

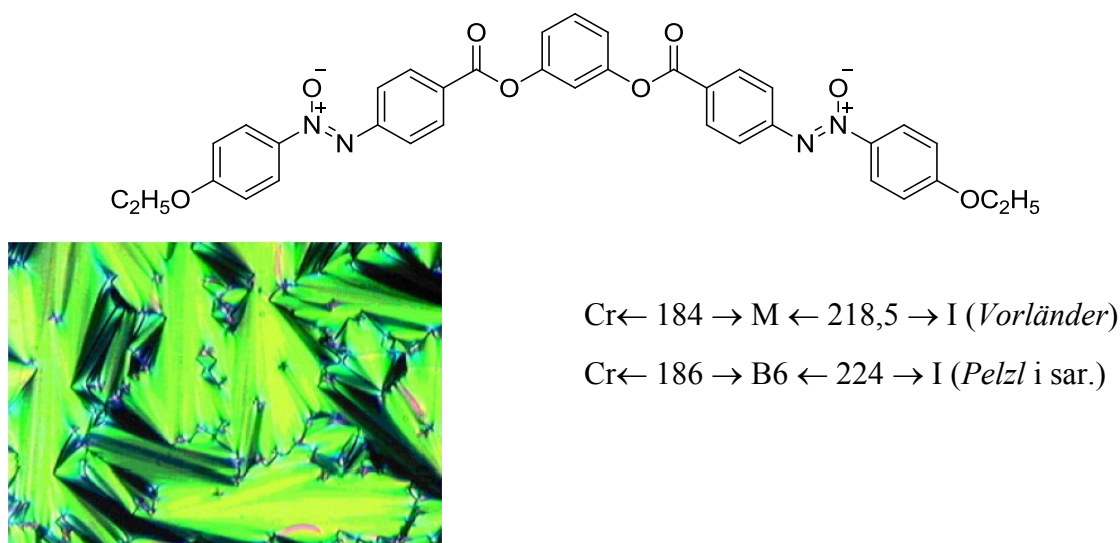


Slika 2. Karakteristične temperature prelaza holesteril-benzoata

Nakon dodatnih ispitivanja koje je sproveo *Otto Lehmann* pomoću polarizacionog mikroskopa sa kontrolom temperature (koji je sam konstruisao), zaključio je da se radi o novom stanju materije koje je nazvao tečno-kristalnim stanjem. Koristeći navedeni polarizacioni mikroskop, *Lehmann* je utvrdio da i mnoga druga organska jedinjenja takođe ispoljavaju tečno-kristalna svojstva, a rezultate svojih višegodišnjih istraživanja objavio je u knjizi “Tečni kristali“ (“*Flüssige Kristalle*“) 1904. godine [5].

Pored *Lehmann*-a i *Reinitzer*-a, značajno mesto u istoriji proučavanja tečnih kristala zauzima i *D. Vorländer* koji je 1900. godine sa saradnicima prvi sintetisao tečni kristal. Na osnovu više od stotinu sintetisanih mezogena, *Vorländer* je 1907. godine

publikovao rad o tečno-kristalnim svojstvima organskih molekula [6]. Njegov rad iz 1924. [7] u kojem je sistematizovao uticaj hemijske strukture molekula na tečno-kristalna svojstva postao je osnova za sintezu jedinjenja sa željenim mezogenim svojstvima, kao i za predviđanje strukture jedinjenja na osnovu njihovih tečno-kristalnih faza. Za jedno od jedinjenja koje je *Vorländer* sintetisao 1929. godine, *Pelzl* i saradnici [8] su 2001. godine ustanovili da je to zapravo prvi tečni kristal oblika banane. Struktura prvog mezogena oblika banane sa temperaturama faznih prelaza, kao i tekstura mezofaze dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom (POM) prikazani su na slici 3 [9].



Slika 3. Prvi mezogen oblika banane sintetisan 1929. godine (Cr-kristal, I-izotropna tečnost, M i B6-mezofaze)

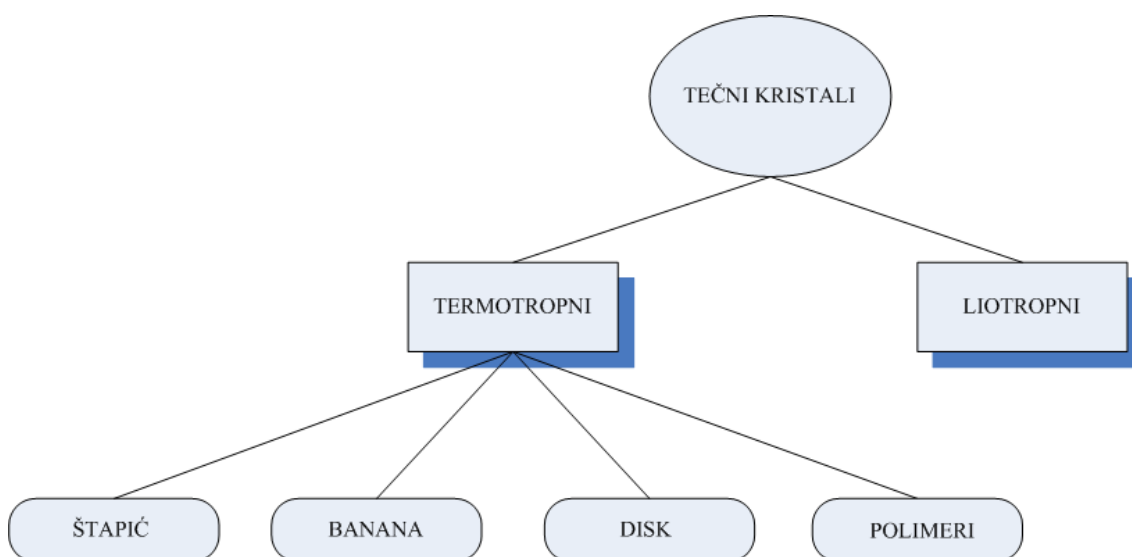
Istorija istraživanja tečnih kristala može se podeliti u tri razdoblja [10]:

1. Period skepticizma – obuhvata razdoblje od njihovog otkrića krajem 19. veka, pa sve do 1925. kada je opšte prihvaćeno postojanje tečno-kristalnog stanja materije. U tom periodu je izvršena i inicijalna podela tečnih kristala na različite vrste.
2. Period zatišja – obuhvata razdoblje od 1925–1960. godine. U ovom periodu skoro da nije postojalo interesovanje za tečne kristale; samo je mali broj akademskih istraživanja bio usmeren na proučavanje njihovih svojstava. Smatralo se da je sve poznato o njima i nije se očekivalo nikakvo novo otkriće.
3. Period ponovnog „otkrivanja“ – nastupa posle 1960. godine kada su sintetisani novi tečni kristali koji su našli svoju primenu u elektro-optičkoj industriji. To je period

ubrzanog razvoja koji traje i do danas. Potraga za novim tečnim kristalima i njihovim novim primenama predstavlja značajno polje istraživanja koje objedinjuje hemiju, fiziku, elektrotehniku, biologiju itd.

2.3. Klasifikacija tečnih kristala

Dosadašnje (stogodišnje) ispitivanje tečnih kristala pokazalo je da veliki broj različitih tipova molekula obrazuju tečno-kristalne faze. Ono što je svima njima zajedničko je ili da im je jedna molekulska osa veoma različita u odnosu na druge dve ili da im različiti delovi molekula imaju različitu rastvorljivost. Navedena svojstva dovode do interakcija koje određuju orijentacionu i pozicionu uređenost u tečno-kristalnoj fazi. Osnovna podela tečnih kristala data je na slici 4.



Slika 4. Osnovna podela tečnih kristala

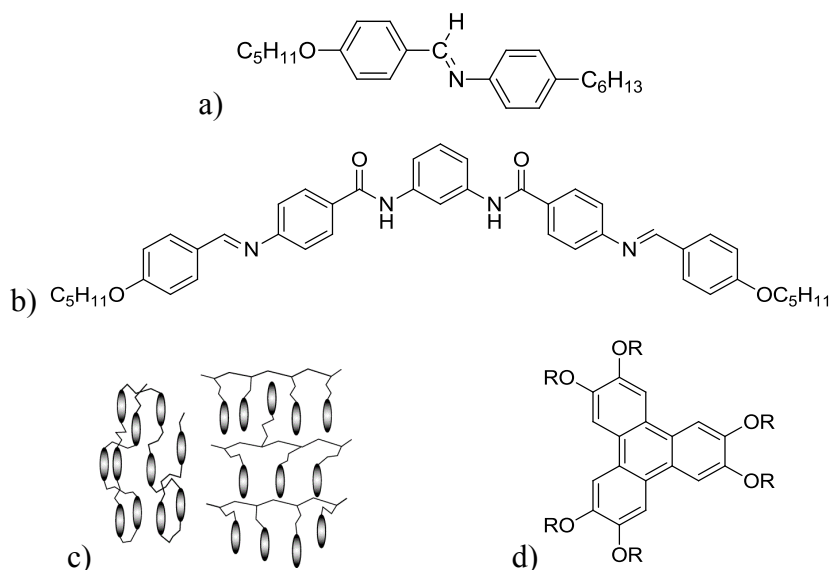
Prema načinu formiranja mezofaze, tečni kristali se mogu podeliti na dve osnovne vrste:

- 1) Termotropni tečni kristali – jedinjenja koja topljenjem mogu da pređu u tečno-kristalno stanje;
- 2) Liotropni tečni kristali – jedinjenja koja rastvaranjem prelaze u tečno-kristalno stanje.

Za termotropne tečne kristale je karakteristično da imaju u jednom delu molekula prilično krutu strukturu koja im omogućava da zadrže izduženi oblik. To su strukture koje sadrže bar 2-3 aromatična prstena povezana direktno ili preko krutih vezujućih grupa, i još na svakom kraju imaju po jedan ugljovodonični niz.

Termotropne tečne kristale dalje možemo podeliti prema obliku molekula:

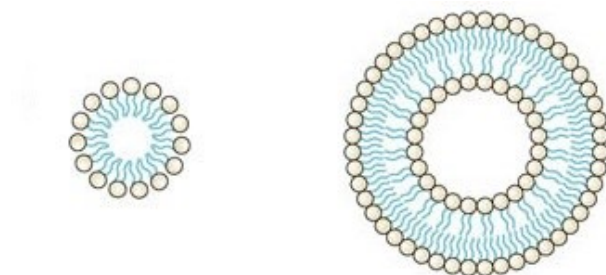
- 1) Oblik štapića – imaju jednu molekulsku osu znatno dužu u odnosu na ostale dve (slika 5a);
- 2) Oblik banane – za razliku od molekula oblika štapića, oni su savijeni na sredini i ugao koji zaklapaju bočne grane je oko 120° (slika 5b);
- 3) Polimeri – imaju krute osnovne lance, a fleksibilne bočne, ili fleksibilne osnovne sa krutim bočnim lancima (slika 5c);
- 4) Oblik diska – imaju jednu molekulsku osu znatno kraću u odnosu na ostale dve i takođe je neophodno da poseduju krutu strukturu u centralnom delu molekula (npr. benzen, trifenilen itd.) kao i 6 ili 8 bočnih lanaca [7]. (slika 5d).



Slika 5. Primeri termotropnih tečnih kristala: a) oblik štapića, b) oblik banane, c) polimeri i d) oblik diska

Kod liotropnih tečnih kristala, s obzirom da nastaju rastvaranjem supstance u nekom rastvaraču, pored temperature jako je bitna i koncentracija rastvora. Tipična struktura liotropnih tečnih kristala se sastoji od hidrofobne grupe na jednom kraju molekula i hidrofilne grupe na drugom kraju (primeri su sapuni i različiti fosfolipidi). Ovi

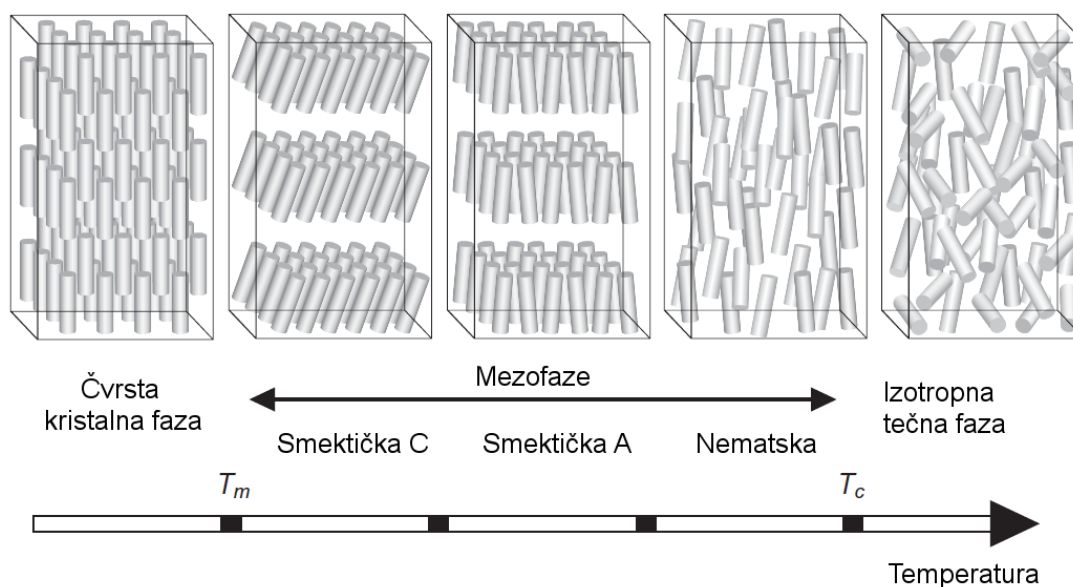
molekuli formiraju uređene strukture kako u polarnim tako i nepolarnim rastvaračima (slika 6).



Slika 6. Liotropni tečni kristali

2.4. Klasifikacija mezofaza kod tečnih kristala oblika štapića

Prvu klasifikaciju tečnih kristala izvršili su 1922. godine *Otto Lehmann* i francuski kristalograf *Georges Friedel* nazvavši do tada poznate tečne kristale termotropnim, jer su se fazni prelazi odigravali na različitim temperaturama. Odlika termotropnih tečnih kristala je da se pri prvom faznom prelazu kristal topi i prelazi u mutnu anizotropnu tečnost, dok se sa daljim porastom temperature pomenuta tečnost bistri i prelazi u izotropnu tečnost (drugi fazni prelaz). Temperature pri prvom i drugom faznom prelazu se danas uobičajeno nazivaju temperaturama topljenja (T_m) i bistrenja (T_c). Na slici 7 je prikazano 5 različitih faza tečnih kristala oblika štapića, prema *Friedel*-ovoj kategorizaciji, na osnovu njihove orijentacione i pozicione uređenosti [11].



Slika 7. Uređenost molekula u različitim fazama tečno-kristalnog stanja

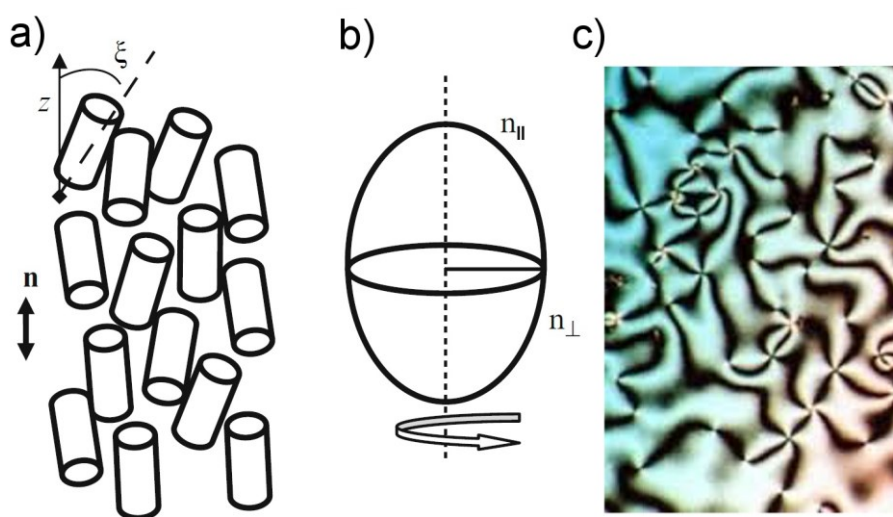
Kao što se na slici 7 može videti, čvrsta kristalna faza poseduje i orijentacionu i pozicionu uređenost, tj. svi slojevi molekula oblika štapića su poređani i orijentisani u istom pravcu. Skroz desno, na drugom kraju, nalazi se izotropna tečnost koja ne poseduje ni orijentacionu ni pozicionu uređenost. U sredini, između ova dva stanja, molekuli se nalaze u tečno-kristalnoj mezofazi, pri čemu oni uvek poseduju orijentacionu uređenost, a poziciono su delimično uređene ili potpuno neuređene. U zavisnosti od stepena pozicione uređenosti mezofaze se dele na:

- 1) smektičke – mezofaze sa pozicionom uređenošću po slojevima, pri čemu se međusobno razlikuju po orijentaciji molekula po slojevima (npr. smektička A je vertikalno orijentisana, smektička C je orijentisana pod određenim uglom),
- 2) nematska – poziciono neuređena mezofaza.

Tečni kristali oblika štapića mogu da formiraju samo neke od ovih mezofaza, pri čemu, u opštem slučaju, fazni dijagrami nisu isti u procesima hlađenja i zagrevanja. Ukoliko određeno jedinjenje formira mezofazu i pri grejanju i pri hlađenju, onda se to jedinjenje označava kao enantiotropno, dok se monotrofnim nazivaju jedinjenja koja formiraju mezofazu samo pri hlađenju.

2.4.1. Nematska mezofaza

Nematska faza (N) predstavlja najjednostavniju tečno-kristalnu fazu u kojoj molekuli zadržavaju određenu orijentaciju, ali nema pozicione uređenosti. Na slici 8a je prikazano pakovanje molekula i njihova orijentacija u nematskoj fazi. Može se definisati pravac (\vec{n}), u kojem se orijentiše većina molekula, i koji kao vektorski parametar pokazuje „usrednjeni“ pravac orijentacije dužih osa molekula u nematskoj fazi. Pojedinačna odstupanja od srednjeg pravca \vec{n} definišu se uglom ξ (ugao između duže ose molekula i pravca \vec{n}). Pravac \vec{n} takođe određuje i osu simetrije koja je u ovom slučaju cilindrična, tj. duž ose simetrije svojstva se razlikuju od svojstava u pravcima normalnim na osu simetrije. Propuštanjem svetlosti paralelno osi simetrije javlja se optička izotropija, dok se u svim drugim pravcima normalnim na osu simetrije javlja dvojno prelamanje svetlosti. Indeksi refrakcije polarizovane svetlosti razlikuju se za svetlost propuštenu paralelno (n_{\parallel}) i svetlost propuštenu normalno (n_{\perp}) u odnosu na osu simetrije (slika 8b). Kako je razlika ova dva indeksa refrakcije različita od nule, ona se naziva koeficijentom anizotropije indeksa prelamanja, a sama pojava anizotropije je glavni pokazatelj da se radi o tečno-kristalnoj fazi.



Slika 8. Nematska faza: a) orijentacija molekula, b) indeksi prelamanja i c) karakteristična slika dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom

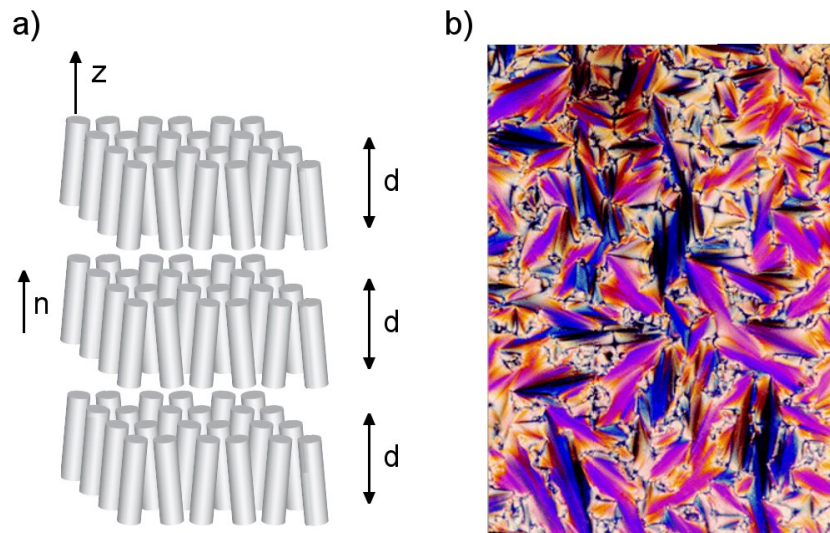
Izduženi molekuli tečnih kristala u nematskoj fazi mogu da rotiraju oko svoje duge ose ili da se translatorno pomeraju u tri dimenzije. Na slici 8c je prikazana

karakteristična tekstura nematske faze sa tamnim linijama (*Schlieren*-ova tekstura). Tačke u kojima se seku ove linije predstavljaju defekte u strukturi i javljaju se usled nagle promene pravca dugih osa molekula [12].

2.4.2. Smektička mezofaza

Tečno-kristalna faza kod koje su molekuli grupisani po slojevima naziva se smektičkom mezofazom. Smektička faza ima veći stepen uređenosti od prethodno opisane nematske, jer pored orijentacione uređenosti postoji i određena poziciona uređenost (po slojevima) (slika 7). Slojevi slobodno klize jedan u odnosu na drugi i nema prelaska molekula između susednih slojeva, pri čemu je rastojanje između susednih slojeva konstantno. Svaki sloj može se smatrati zasebnom nematskom fazom i svaki sloj može imati svoj dominantni pravac orijentacije \vec{n} . Tri osnovna tipa smektičke mezofaze su: smektička A (SmA), smektička B (SmB) i smektička C (SmC).

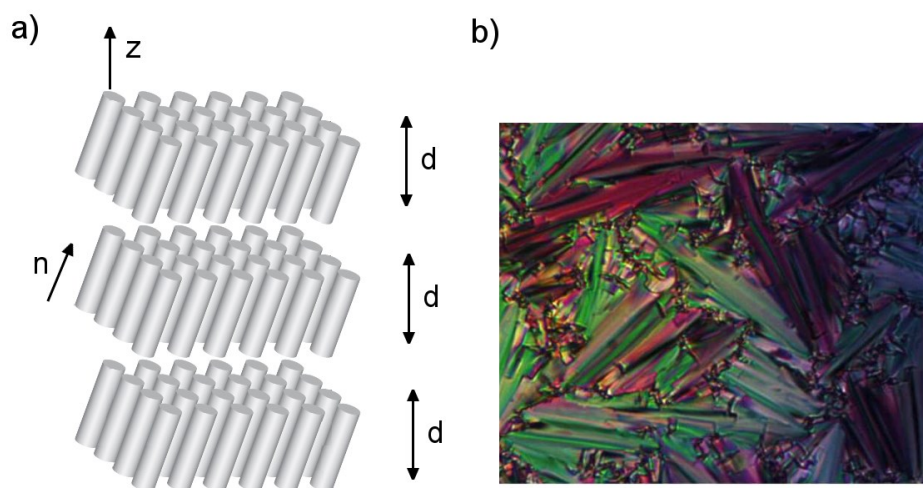
Smektičku A (SmA) fazu karakteriše orijentaciona uređenost sa pravcem \vec{n} paralelnim u odnosu na vektor \vec{z} koji je normalan na smektičke slojeve (slika 9). Kao što se može videti na slici 9, širina sloja (d) je približno jednaka dužini molekula. SmA faza je optički uniaksijalna sa osom paralelnom u odnosu na pravac \vec{n} , odnosno \vec{z} .



Slika 9. Smektička A faza: a) poziciona i orijentaciona uređenost molekula, b) karakteristična slika dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom

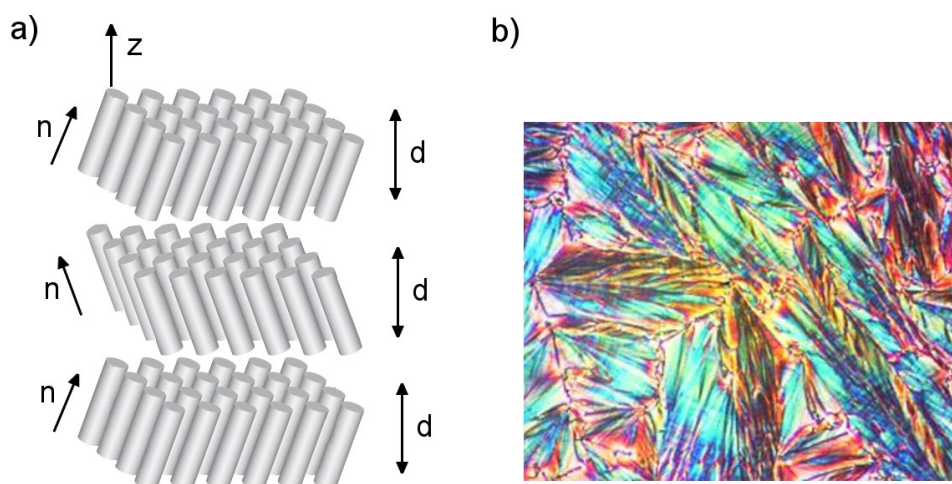
Smektička faza kod koje su duže ose molekula nagnute pod određenim uglom u odnosu na vektor \vec{z} , koji je normalan na smektičke slojeve, naziva se smektička C (SmC)

faza. Ugao nagiba je isti za sve smektičke slojeve (slika 10). Kod SmC faze, debljina slojeva je manja od dužine molekula i zavisi od vrednosti ugla koji zaklapaju vektori \vec{n} i \vec{z} . SmC faza je optički dvoosna (biaksijalna) i predstavlja uređeniju fazu od SmA i bliža je čvrstim kristalima (slika 7).



Slika 10. Smektička C faza: a) poziciona i orijentaciona uređenost molekula, b) karakteristična slika dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom

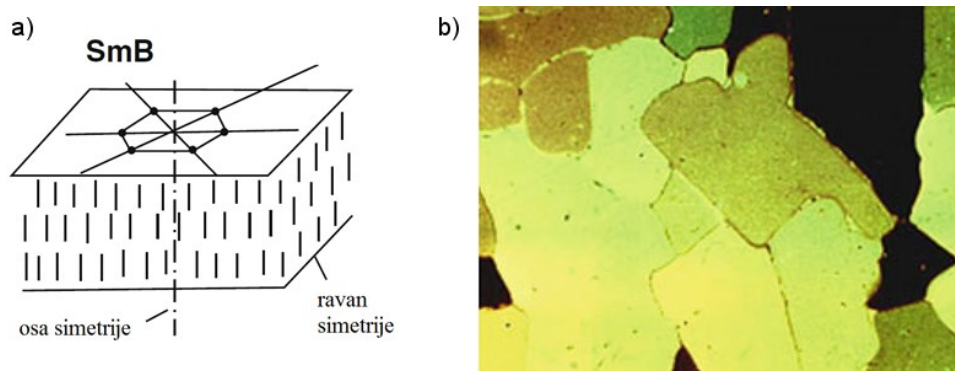
Kod nekih mezogena javlja se još uređenija smektička tečno-kristalna faza koja se označava kao SmC_A. Kod SmC_A faze ugao nagiba, koji zaklapaju vektori \vec{n} i \vec{z} , se naizmenično menja po slojevima (slika 11).



Slika 11. Smektička C_A faza: a) poziciona i orijentaciona uređenost molekula, b) karakteristična slika dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom

Za razliku od SmA i SmC faze, smektička B faza (SmB) ima savršeno ravne slojeve, periodičnost i uređenost čvrstog kristala (slika 12). Ose molekula unutar sloja su međusobno paralelne, a težišta molekula imaju gusto heksagonalno pakovanje [13]. SmB faza je najuređenija od svih poznatih smektičkih mezofaza. SmB mezofaza se prema strukturi deli na:

- 1) SmB_A mezofazu kod koje su ose molekula normalne na ravan sloja,
- 2) SmB_C mezofazu kod kojih su ose molekula nagnute u odnosu na ravan sloja.



Slika 12. Smektička B faza: a) poziciona i orijentaciona uređenost molekula, b) karakteristična slika dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom

2.5. Klasifikacija mezofaza kod tečnih kristala oblika banane

U literaturi je do sada opisano 8 različitih mezofaza koje formiraju mezogeni oblika banane. One se nazivaju „banana“ mezofaze i hronološki su označene od B1 do B8 [14] (tabela 1). „Banana“ mezofaze se razlikuju od klasičnih mezofaza koje obrazuju molekuli oblika štapića.

Tabela 1. Spisak uočenih mezofaza kod mezogena oblika banane [15]

Oznaka	Opis strukture faze	Polarnost	θ^1
B1	Kolumnarna faza	nepolarna	0
B2	SmCP faza bez uređenosti po slojevima	polarna	>0
B3	SmIP faza sa heksagonalnom uređenošću po slojevima	polarna ²	>0
B4	Optički aktivna faza	polarna ²	0
B5	Veoma viskozna SmCP faza	polarna	>0
B6	Smektička faza sa umetnutim slojevima	nepolarna	0
B7	Kolumnarna faza	polarna	>0
B8	Izmenjena SmCP faza [16]	polarna	>0

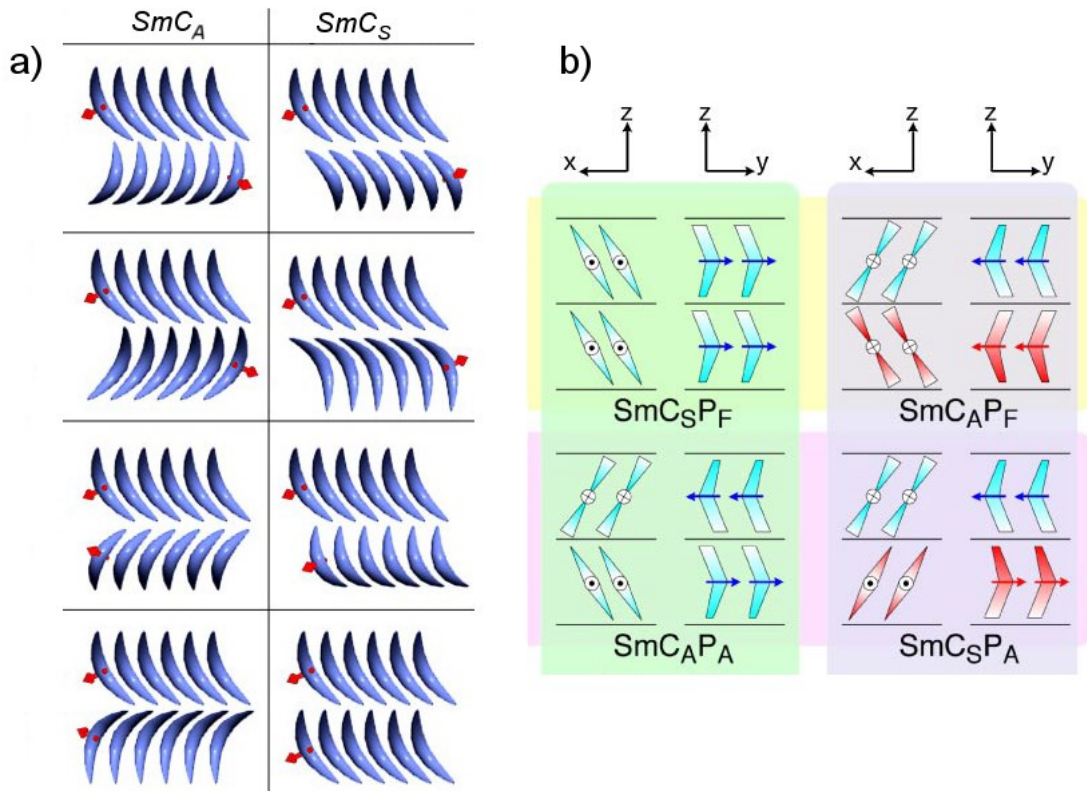
¹ ugao koji zaklapaju vektori \vec{n} i \vec{z}

² polarnost nije dokazana

Zbog karakterističnog oblika i načina pakovanja molekula, kod mezogena oblika banane se javljaju specifične varijante SmC mezofaze. U zavisnosti od ugla koji duže ose molekula \vec{n} zaklapaju sa vektorom \vec{z} (koji je normalan na smektičke slojeve), SmC mezofaza može biti sinklinična (*synclinic*) ili antiklinična (*anticlinic*). Kod SmCs mezofaze (sinklinična) duže ose molekula u susjednim slojevima su paralelne, dok SmCA označava antikliničnu mezofazu kod koje su duže ose molekula u susjednim slojevima antiparalelne (slika 13a). Kako orijentacija dipola pojedinačnih slojeva takođe utiče na teksturu mezofaze, na slici 13a su prikazane i sve moguće SmC strukture. Od orijentacije dipola pojedinačnih slojeva zavisi i pojava spontanog električnog dipolnog momenta (slika 13b):

- Antiferoelektrična faza SmCP_A – svaki smektički sloj poseduje spontani električni dipolni moment, ali dipoli su orijentisani na takav način da je ukupna polarizacija jednaka nuli [17,18];

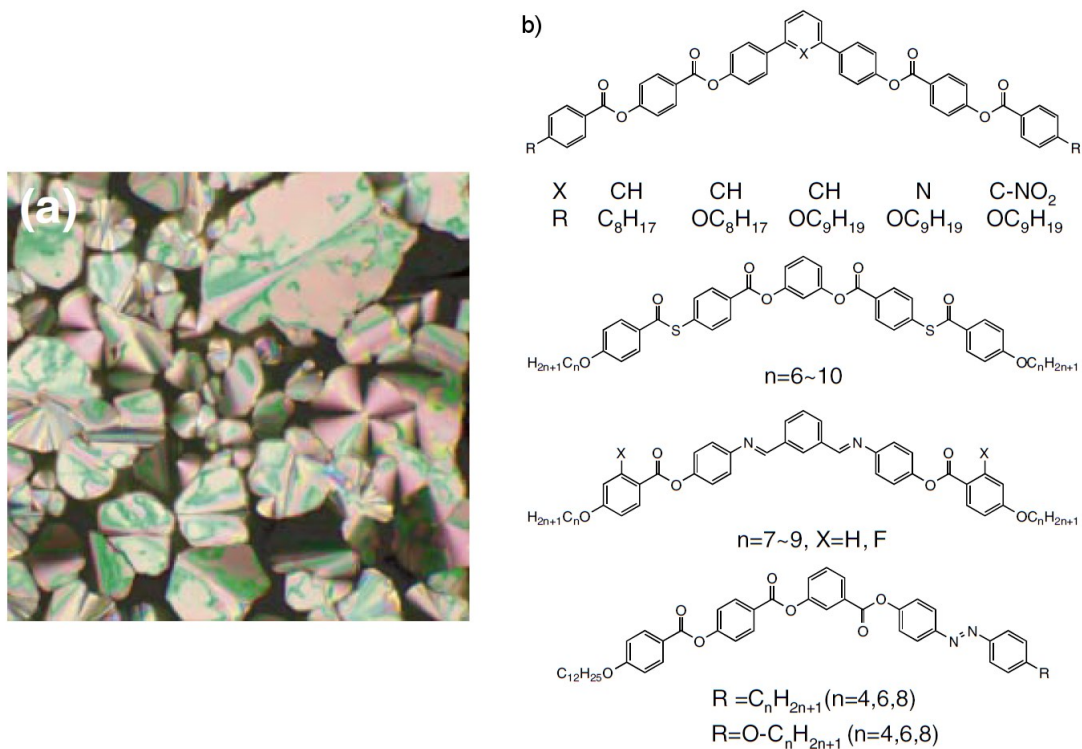
- Feroelektrična faza $SmCP_F$ – svaki smektički sloj poseduje spontani električni dipolni moment, pri čemu su dipoli orijentisani na takav način da je ukupna polarizacija veća od nule [19,20].



Slika 13. a) moguće sinklinične i antiklinične strukture SmC mezofaze kod molekula oblika banane; b) četiri moguće kombinacije sin- i antikliničnih struktura sa fero- i antiferoelektričnim svojstvima [14]

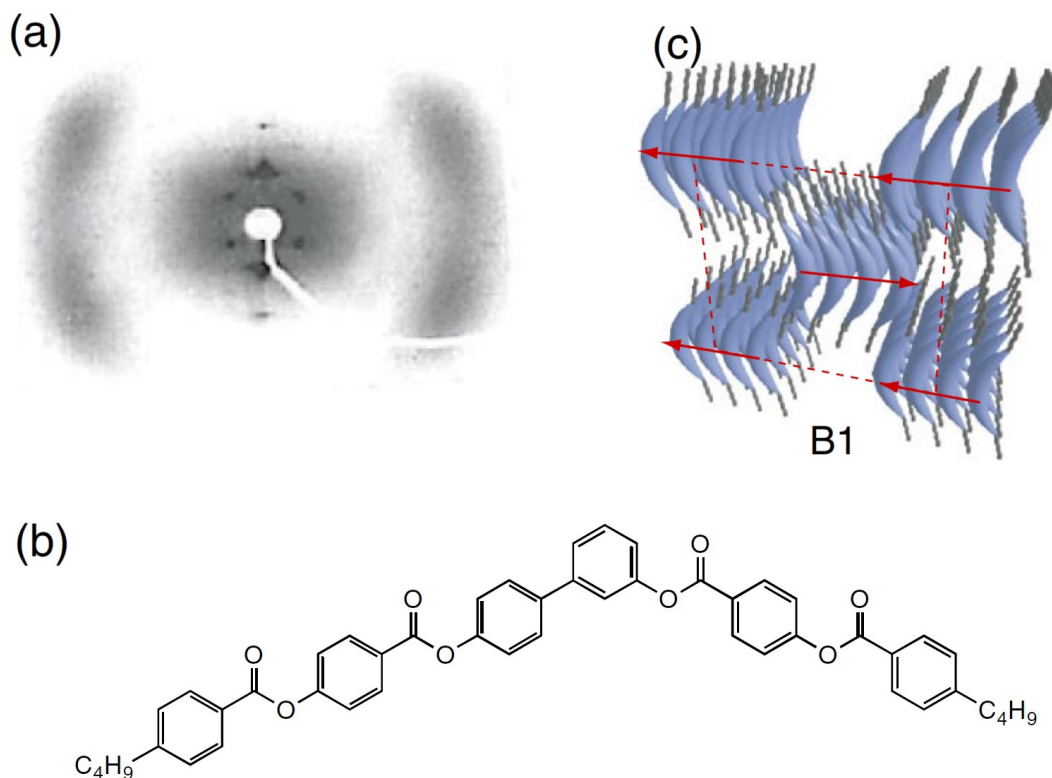
2.5.1. B1 mezofaza

B1 mezofaza spada u kolumnarne (Col) mezofaze, jer poseduje kolumnarnu strukturu [21–26]. Na slici 14a je prikazana karakteristična „mozaična“ tekstura dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom i veoma je slična kolumnarnoj mezofazi kod tečnih kristala oblika diska. *Chan i Dierking* [27] su ukazali na dendrički rast domena prilikom formiranja B1 mezofaze. Na osnovu dobijenih NMR rezultata homologne serije jedinjenja koja formiraju B1 fazu, *Weissflog* i saradnici [28] su utvrdili da parametar uređenosti S iznosi 0,84, a ugao koji zaklapaju bočne grane je 120° , pri čemu su obe vrednosti nezavisne od temperature. Na slici 14b su dati primeri jedinjenja koja formiraju B1 mezofazu.



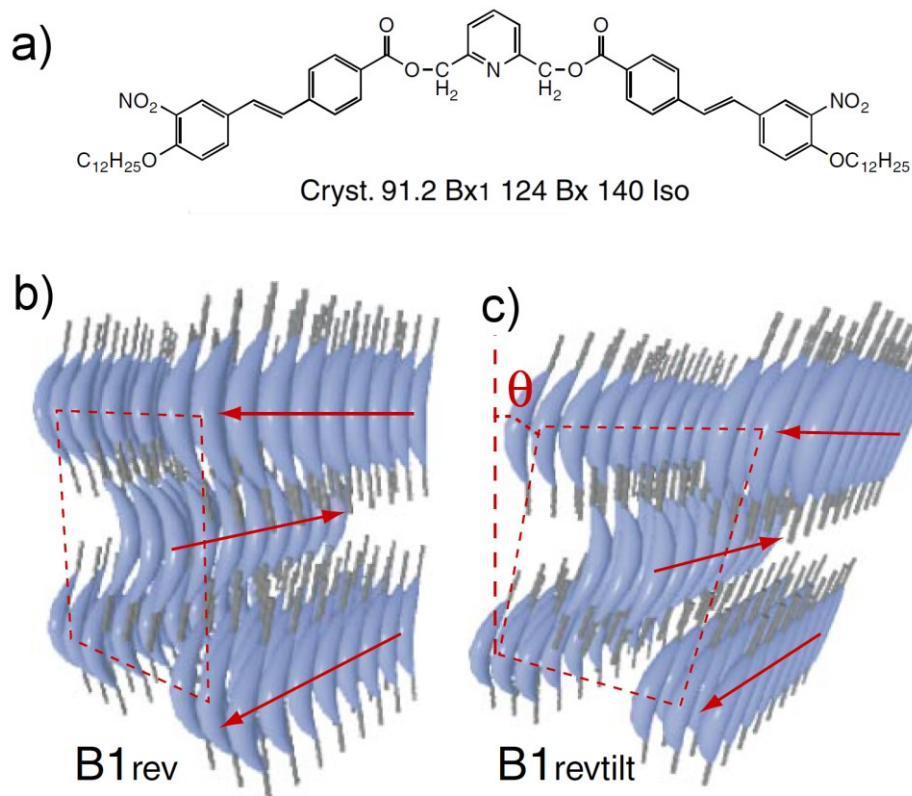
Slika 14. a) karakteristična „mozaična“ tekstura B1 faze dobijena POM tehnikom;
b) primeri jedinjenja koja formiraju B1 fazu [14]

Metodom difrakcije X-zraka na kristalnom prahu neorijentisanih uzoraka uočeni su široki difuzni maksimumi pri velikim uglovima koji ukazuju da ne postoji uređenost između slojeva. Takođe, uočeno je i nekoliko oštih pikova na malim uglovima [29] koji ukazuju na postojanje dvodimenzionalnog (2D) frustriranog sloja. Daljim XRD ispitivanjima, *Watanabe* i saradnici [21] su došli do zaključka da se radi o pravougaonoj 2D rešetki. Nešto kasnije, grupa naučnika iz *Halle-Wittenberg*-a [25] je publikovala 2D difraktogram (slika 15a) jedinjenja prikazanog na slici 15b, sa 4 široka difuzna maksimuma pri velikim uglovima i difrakcionim pikovima na malim uglovima, na osnovu kojih je pretpostavljena frustrirana molekulska orijentacija prikazana na slici 15c [21,25].



Slika 15. a) 2D difraktogram B1 mezofaze jedinjenja prikazanog pod b);
 c) pretpostavljena orijentacija molekula kod B1 faze [14]

Nakon toga su sintetisani molekuli koji su pokazivali mezofazu sličnu konvencionalnoj B1 fazi [30,31]. Dve grupe istraživača [29,32] su 2003. godine ukazali na novi tip B1 mezofaze sa izmenjenom 2D strukturom. Na slici 16a prikazana je hemijska struktura jedinjenja koje formira čak dve izmenjene B1 mezofaze ($Cr \xrightleftharpoons{91,2^{\circ}\text{C}} Bx_1$
 $\xrightleftharpoons{124^{\circ}\text{C}} Bx \xrightleftharpoons{140^{\circ}\text{C}} I$). Za razliku od konvencionalne B1 mezofaze, navedene faze su polarizovane i mogu da se preorijentišu spoljašnjim električnim poljem. Primenom slabog električnog polja ($< 10 \text{ V/mm}$), javlja se specifičan optički efekat tzv. dvojno prelamanje (*optical birefringence*) sa iznenadnim formiranjem lepezaste teksture, pri čemu ovaj proces nije reverzibilan - tekstura se zadržava i van električnog polja [29]. Kako se primenom jakog električnog polja ($> 15 \text{ V/mm}$) javlja samo jedan pik usled preorijentisanja molekula i to na frekvenciji nižoj od 1 Hz, *Szydłowska* i saradnici [29] su pretpostavili Bx strukturu prikazanu na slici 16b i označili je sa B1_{rev}, dok su Bx₁ fazu, kod koje su molekuli nagnuti pod određenim uglom, označili kao B1_{revtilt} (slika 16c).



Slika 16. a) hemijska struktura jedinjenja koje formira dve izmenjene B1 mezofaze;
b) i c) pretpostavljena orijentacija molekula kod izmenjenih B1 mezofaza [14]

U isto vreme, *Pelzl* i saradnici su takođe došli do identičnih B1_{rev} i B1_{revtilt} struktura na osnovu XRD rezultata [32]. Pokazalo se da je proces preorijentisanja molekula pod uticajem spoljašnjeg električnog polja kod B1_{revtilt} vrlo kompleksan i da zavisi od oblika polja, njegove jačine i frekvencije [33]. *Szydłowska* i saradnici [29] su zatim pretpostavili postojanje 3D izmenjene strukture koja međutim još uvek nije dokazana.

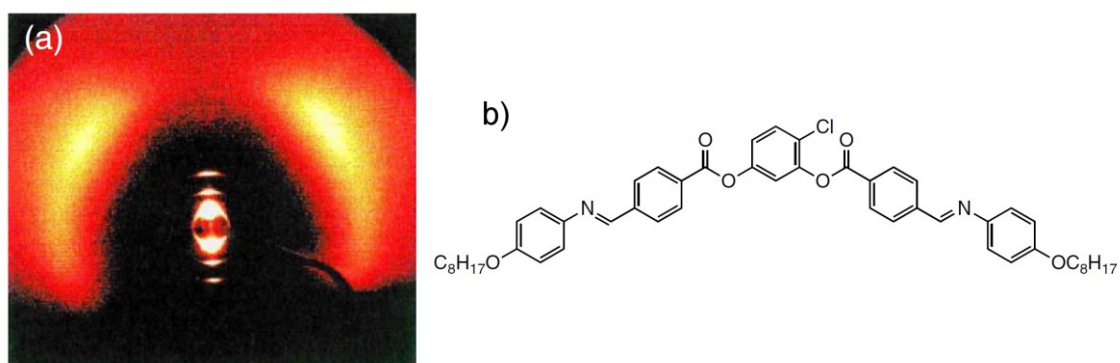
Prelazak iz B1 u B2 mezofazu je veoma redak i do sada je poznat mali broj jedinjenja kod kojih se javlja navedeni prelaz. Jedinjenje na slici 16a je jedino do sada poznato kod koga se ovaj prelaz javlja i pri grejanju i pri hlađenju (enantiotropno), a *Ortega* i saradnici su prelazak iz B1 u B2 mezofazu izvršili primenom spoljašnjeg električnog polja [34]. Naime, primenom slabog električnog polja na B1 fazu, dolazi do promene boje teksture koja odgovara maksimalnom dvojnomo prelamanju (odgovara prelasku iz antiferoelektrične u feroelektričnu fazu). Primenom jakog električnog polja, promena iz B1 u B2 fazu postaje evidentna jer dolazi do značajnih modifikacija teksture i pretpostavlja se da je to homohiralna sinklinična SmC_sP_F struktura, ali bilo bi mnogo

jasnije kada bi XRD merenja mogla da se izvedu prilikom primene jakog električnog polja.

2.5.2. B2 mezofaza

B2 mezofaza je najčešće proučavana mezofaza kod molekula oblika banane. *Niori* i saradnici [35] su prvi uočili nastajanje feroelektrične faze sa preorijentacijom dipola pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja i objasnili pojavu polarnosti kao posledicu gustog pakovanja molekula u smektičkim slojevima. U prvim radovima pretpostavljeno je postojanje helikoidne strukture kada se molekuli nalaze van električnog polja, jer tekstura B2 mezofaze nalikuje hiralnoj SmC* fazi kod molekula oblika štapića [36,37]. Kasnija ispitivanja su pokazala pojavu preorijentacije dipola pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja i kod antiferoelektrika [28], dok je *Link* sa saradnicima [38] elektro-optičkim ispitivanjima potvrdio nagnutost molekula u odnosu na vektor \vec{z} i predložio drugačiji model strukture. B2 faza predstavlja SmCP mezofazu čije moguće varijante su prikazane na slici 13b.

Metodom difrakcije X-zraka na kristalnom prahu orijentisanih uzoraka jedinjenja prikazanog na slici 17b, uočeni su široki difuzni maksimumi pri velikim uglovima koji se pojavljuju iz pravca normalnog na ravan refleksije (slika 17a), a vrednost ugla devijacije iznosi između 35 i 40° [37,39] što je u skladu sa optički određenom vrednošću ugla nagiba molekula po slojevima.

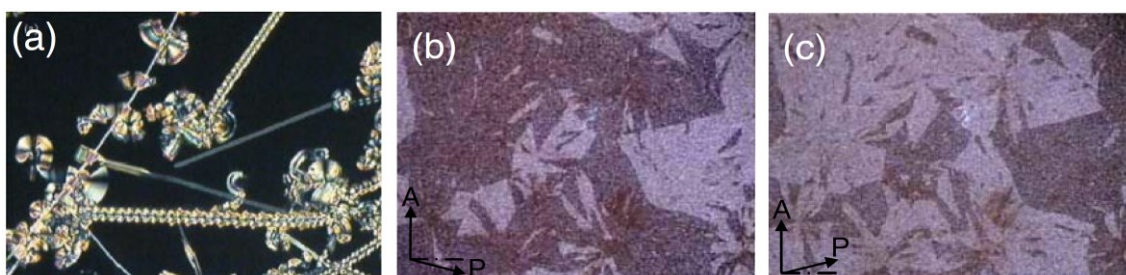


Slika 17. a) 2D difraktogram B2 mezofaze jedinjenja prikazanog pod b) [14]

U poslednjih nekoliko godina otkrivene su mezofaze nalik B2 mezofazi [40–46] sa sledećim svojstvima:

- 1) tekstura je nalik B7 mezofazi sa spiralnim domenima [40–42,46] i hiralnim razdvojenim domenima [42,43,47] prikazanim na slici 18;
- 2) jednostavna lamelarna difrakciona slika se razlikuje od difrakcionih slika kod klasične B2 faze [40–43,46].

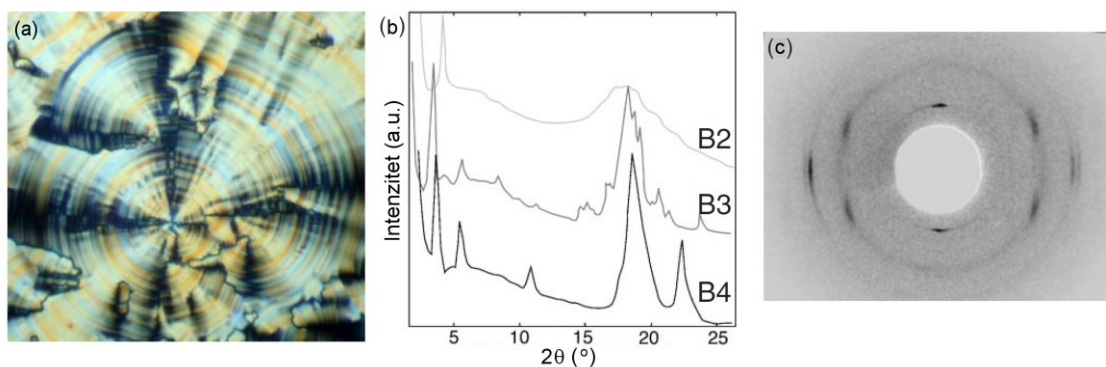
Može se reći da ova faza formira homohiralnu SmC_{AP}A ili SmC_SP_F strukturu. Jedinjenja koja formiraju fazu nalik B2 mezofazi u svojoj strukturi sadrže ili metil- grupu na centralnom benzenovom prstenu ili fluor u terminalnom lancu [43].



Slika 18. a) tekstura mezofaze nalik B2 mezofazi sa spiralnim domenima;
b) i c) tekstura sa razdvojenim hiralnim domenima [14]

2.5.3. B3 mezofaza

B3 faza, za koju ima manje podataka o strukturi i svojstvima nego za bilo koju drugu B_n mezofazu, obično se javlja između B2 i B4 faze. Tekstura dobijena brzim hlađenjem iz B2 faze veoma je slična teksturi B2 faze kao što se može videti sa slike 19a. Iako u literaturi [37] nije zabeležena nikakva promena kod ove faze pod uticajem spoljašnjeg električnog polja, *Choi* i saradnici [48] su primetili preorijentaciju dipola pod uticajem spoljašnjeg električnog polja nalik feroelektricima koja ukazuje na veliku spontanu polarizaciju čak i do 150 nC/cm². Međutim, njihovi rezultati nisu pouzdani jer pojava generacije drugog harmonika (*Second-harmonic generation* – SHG) kasnije nije potvrđena [49], a i dielektrična konstanta takođe ima malu vrednost [50].



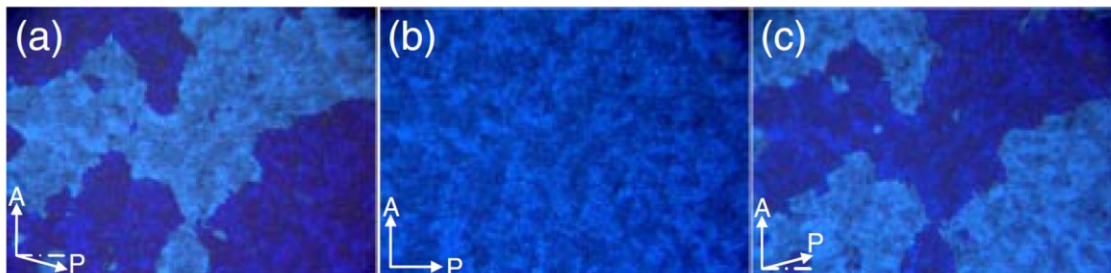
Slika 19. a) tekstura B3 faze; b) uporedni difraktogrami B2, B3 i B4 faze;
c) 2D difraktogram B3 faze [14]

Metodom difrakcije X-zraka na kristalnom prahu uočen je veliki broj oštih difrakcionih pikova pri velikim uglovima, kao i nekoliko oštih pikova na malim uglovima (slika 19b) [36,51]. Na osnovu ovih rezultata, pretpostavljeno je da struktura B3 faze više nalikuje kristalnoj strukturi nego visoko uređenoj smektičkoj strukturi [27]. Na slici 19c prikazan je 2D difraktogram sa oštrim refleksionim pikovima na malim uglovima koji pokazuju rastojanje između slojeva. Kod B3 faze, rastojanje između slojeva je isto kao i kod kristala, veće nego kod B2 faze [38] i manje nego kod B4 faze [36,51]. S obzirom da je rastojanje između slojeva kod B3 faze kraće od dužine molekula u *trans* konformaciji i tekstura pokazuje jako optičko dvojno prelamanje, pretpostavlja se da su molekuli nagnuti pod određenim uglom u odnosu na vektor \hat{z} . *Takanishi* i saradnici [52] su pomoću terahercne spektroskopije pokazali da je B3 faza sličnija tečno-kristalnoj B2 fazi nego kristalu, i da predstavlja smektičku fazu sa višim stepenom uređenosti.

2.5.4. B4 mezofaza

B4 faza je široko proučavana posebno sa stanovišta hiralnosti. Javlja se u najnižem temperaturnom opsegu među mezogenima oblika banane i pod polarizacionim optičkim mikroskopom se vidi kao transparentna tamnoplava tekstura (slika 20). Smatralo se da plava boja potiče od selektivne refleksije zbog helikoidne strukture [36,53], ali kasnije je to objašnjeno Rejljevom rasejanjem na molekulima u bliskoj UV oblasti [50]. U svakom slučaju, poreklo plave boje nije jednostavno utvrditi, jer kada su polarizatori zatvoreni javljaju se dve oblasti sa različitim osvetljenjem, a osvetljenosti domena mogu da zamene mesta ukoliko se polarizator rotira u smeru (ili suprotno od) kazaljke na satu (slika 20a i

c) [14]. *Collings* i saradnici [54] su pomoću cirkularnog dihroizma za svaki domen utvrdili da promena osvetljenja potiče od optičke rotacije i pretpostavili da B4 faza poseduje hiralnu strukturu.



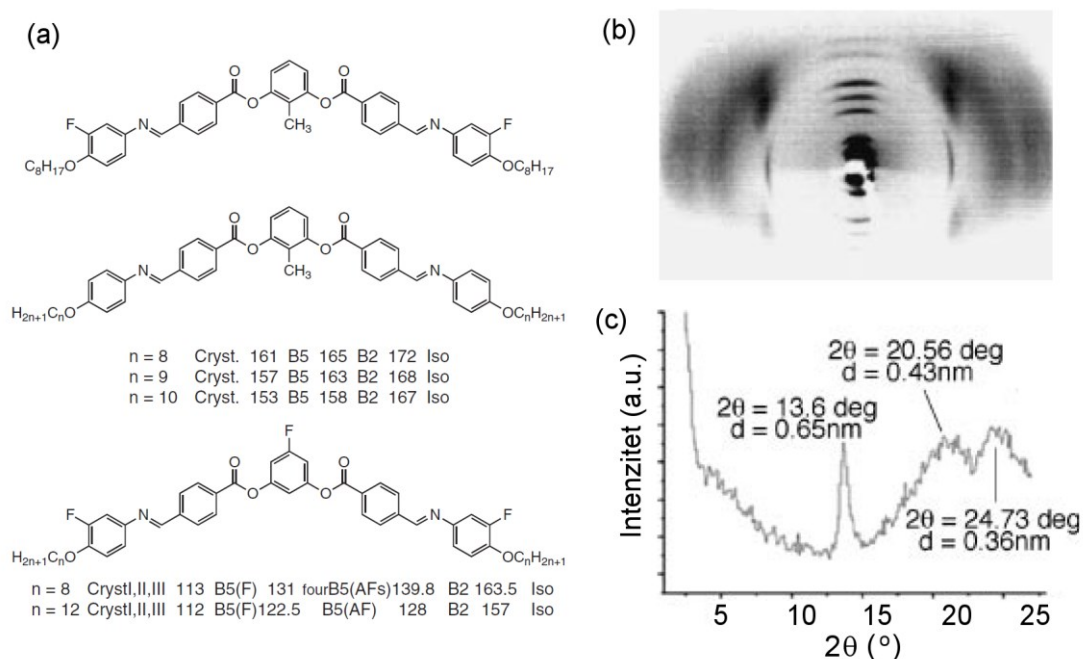
Slika 20. b) tekstura B4 mezofaze i izgled teksture dobijene rotiranjem polarizatora: a) u smeru kazaljke na satu; c) suprotno od smeru kazaljke na satu [14]

Metodom difrakcije X-zraka na kristalnom prahu pokazano je da se pri malim uglovima javljaju refleksije trećeg reda koje odgovaraju rastojanju između smektičkih slojeva (slika 19b). Rastojanje između slojeva kod B4 faze je najveće u odnosu na druge Bn faze, što ukazuje da molekuli nisu nagnuti u odnosu na vektor \vec{z} [36]. Na slici 19b se može videti da se pri većim uglovima broj difrakcionih pikova smanjuje, dok se površina pika povećava u poređenju sa B3 fazom [27,55]. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je B4 faza kao i B3 takođe mezofaza, a ne kristal kao što se ranije pretpostavljalo [50], što je potvrđeno dodatnim dielektričnim merenjima [55,56].

Iako molekuli u B4 fazi ne mogu da se preorijentišu pod uticajem spoljašnjeg električnog polja, i iako je dielektrična konstanta mala, uočena je pojava generacije drugog harmonika (SHG) čak i bez primene spoljašnjeg električnog polja. Ovo ukazuje na postojanje spontane ne-centralno simetrične uredenosti (*spontaneous non-centrosymmetric order*). Takođe, uočena je visoka vrednost efektivnog nelinearnog optičkog koeficijenta, kao i nelinearni optički efekti koji su karakteristični za hiralne strukture.

2.5.5. B5 mezofaza

Iako je B5 faza prvi put otkrivena 1998., do sada je prikazana samo u nekoliko radova [42,50,57,58]. Prva prijavljena jedinjenja koja pokazuju B5 fazu (slika 21a) imaju metil-grupu na centralnom prstenu [57], zatim fluor na centralnom i spoljašnjim prstenovima [58], kao i metil- grupu na centralnom, a fluor na spoljašnjim prstenovima [43]. B5 faza se javlja na nižim temperaturama od B2 faze i vrednost entalpije pri prelasku iz jedne u drugu je mala [42,50,57,58].

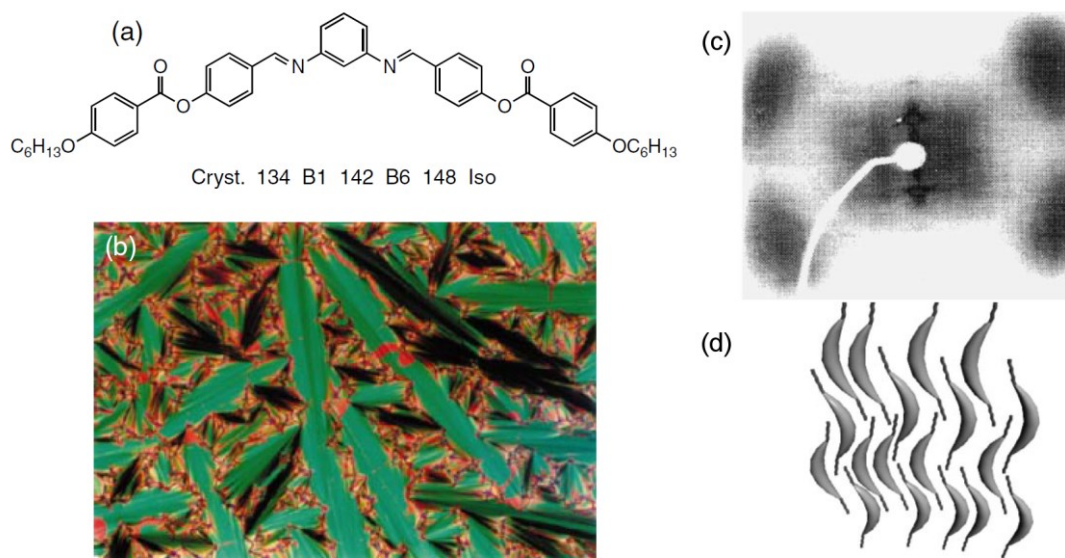


Slika 21. a) primeri jedinjenja koja formiraju B5 mezofazu; b) karakteristični 2D difraktogram B5 faze; c) difraktogram B5 faze [14]

Tekstura B5 faze kao i ponašanje u spoljašnjem električnom polju su vrlo slični kao kod B2 faze, međutim, difraktogram pri većim uglovima se značajno razlikuje. Na 2D difrakcionoj slici dobijenoj difrakcijom X-zraka na kristalnom prahu orijentisanih uzoraka, može se uočiti da je rasipanje pri velikim uglovima normalno u odnosu refleksiju sloja pri malim uglovima (slika 21b i c) [57,58]. Difraktogram se sastoji od tri uska maksimuma u poređenju sa difraktogramom kod B2 faze. Pri malim uglovima, uočene su refleksije šestog reda koje odgovaraju rastojanju između smektičkih slojeva. U dosadašnjim radovima postoje oprečni zaključci oko toga da li su molekuli kod B5 faze nagnuti u odnosu na vektor \vec{z} [57,58].

2.5.6. B6 mezofaza

B6 faza je prvi put otkrivena kod jedinjenja prikazanog na slici 22a, i do sada je otkriveno samo nekoliko jedinjenja koja formiraju ovu fazu. Ovu fazu karakteriše izdužena lepezasta tekstura slična SmA kod molekula oblika štapića (slika 22b) [26].

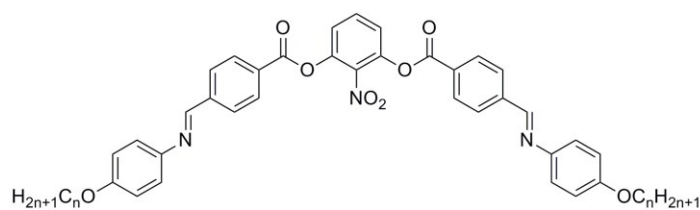


Slika 22. a) jedinjenje koje formira B6 mezofazu; b) tekstura B6 faze; c) 2D difraktogram B6 faze; d) pretpostavljena smektička struktura B6 faze sa umetnutim slojevima [14]

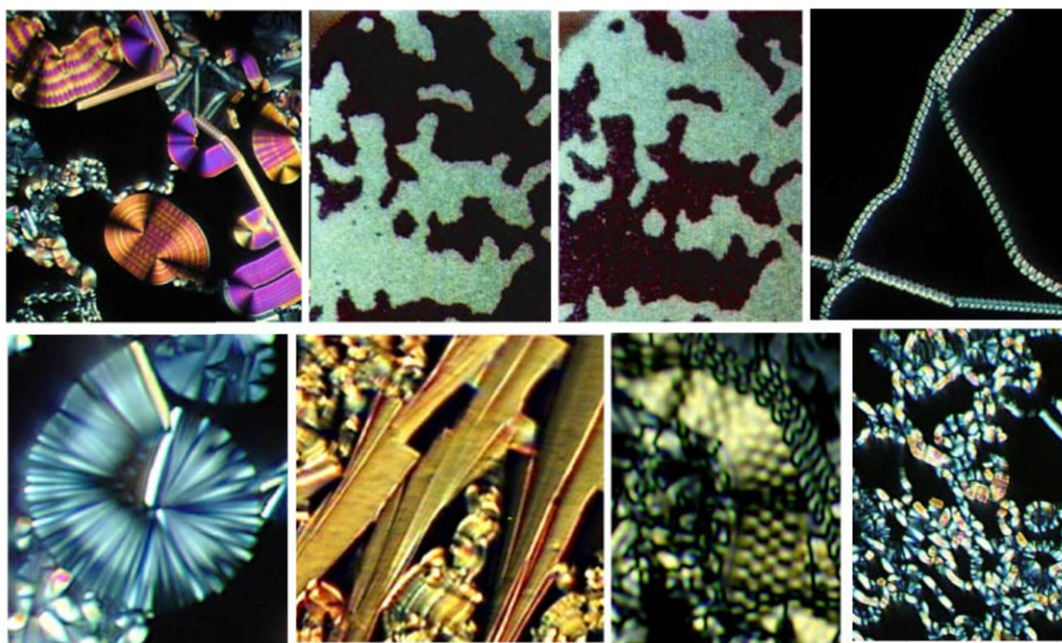
Na 2D difraktogramu (slika 22c) može se uočiti samo jedna refleksija pri malim uglovima koja odgovara periodičnosti manjoj od polovine dužine molekula [50,59]. Prikazani rezultati ukazuju na smektičku strukturu sa umetnutim slojevima (slika 22d). Ovakvo pakovanje molekula oblika banane omogućava kontakt između krutog aromatičnog centralnog dela molekula i fleksibilnih terminalnih lanaca. Međutim, ove interakcije se javljaju samo u slučaju kada molekuli imaju kraće terminalne lance [50]. Ukoliko se poveća dužina terminalnog lanca kod homologne serije molekula, jedinjenje ne pokazuje više B6, već B1 ili B2 fazu [26,59–61]. Takođe, četiri široka difuzna pika pri velikim uglovima (slika 22c) ukazuju da ne postoji uređenost u okviru sloja. *Weissflog* i saradnici [59] tvrde da ugao između susednih difuznih pikova odgovara uglu nagiba molekula u odnosu na vektor \vec{z} , međutim, veoma je teško pretpostaviti kako molekuli nagnuti pod određenim uglom mogu da formiraju strukturu sa umetnutim slojevima. Da bi se ovo dokazalo potrebno je sprovesti dodatna istraživanja.

2.5.7. B7 mezofaza

Pelzl i saradnici [62] su otkrili B7 fazu, kod homologne serije jedinjenja sa nitrogrupom na centralnom prstenu, koja je odmah privukla ogromnu pažnju zbog svoje karakteristične teksture (slika 23). Iako postoji dosta varijanti B7 teksture [31,62–67], najtipičnija je tekstura sa spiralnim filamentima. *Jákli* i saradnici [67] su pokazali da su podjednako prisutne spirale sa namotajima u oba smera, pri čemu se spiralna tekstura sastoji od smektičkih filamenata koji formiraju jednostruke, dvostruke ili trostruke zavojnice. Slično kao i kod B4 faze, i ovde su uočeni hiralni mikromozaični domeni sa različitom optičkom rotacijom (slika 23 gornji red teksture u sredini) [67].



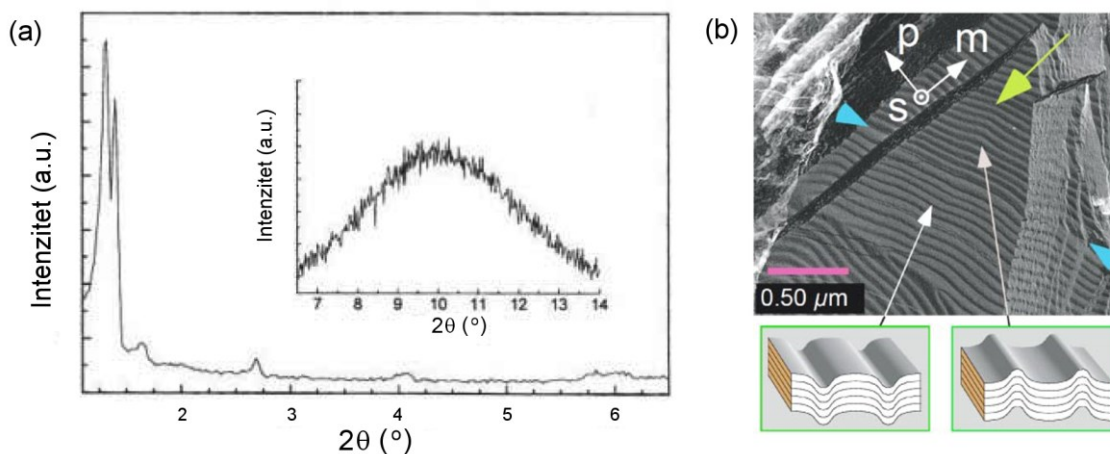
n	Cr		B ₇		I
6	•	107 [17.65]	•	177 [29.28]	•
7	•	85 [17.66]	•	176 [29.85]	•
8	•	116 [6.59]	•	177 [30.17]	•
9	•	—	•	174 [30.20]	•
12	•	85 [13.92]	•	173 [28.41]	•



Slika 23. Homologna serija jedinjenja kod kojih je otkrivena B7 faza i karakteristične varijante B7 teksture [14]

Metodom difrakcije X-zraka na kristalnom prahu neorijentisanog uzorka oktil derivata prikazanog na slici 23 može se uočiti široki difuzni pik pri većim uglovima (kao kod B2 faze) koji ukazuje na odsustvo uređenosti u okviru smektičkog sloja (slika 24a). Pri malim uglovima detektovano je šest oštih pikova koji ukazuju na kompleksnu strukturu mezofaze, ali zbog nemogućnosti autora da izvrše orijentaciju uzorka, navedene pikove nisu mogli da povežu sa strukturom mezofaze [62].

Korišćenjem sinhrotronske difrakcije X-zraka visoke rezolucije sa paralelnim zracima (*high resolution synchrotron X-ray diffraction with a micro-beam collimation*), Coleman i saradnici [16] su uspeali da razlože difrakcione pikove na malim uglovima i zaključili da se radi o talasastoj smektičkoj strukturi na supramolekulskom nivou (15–70 nm), što su dodatno potvrdili i elektronskom mikroskopijom uz frakturiranje zamrzavanjem (slika 24b).

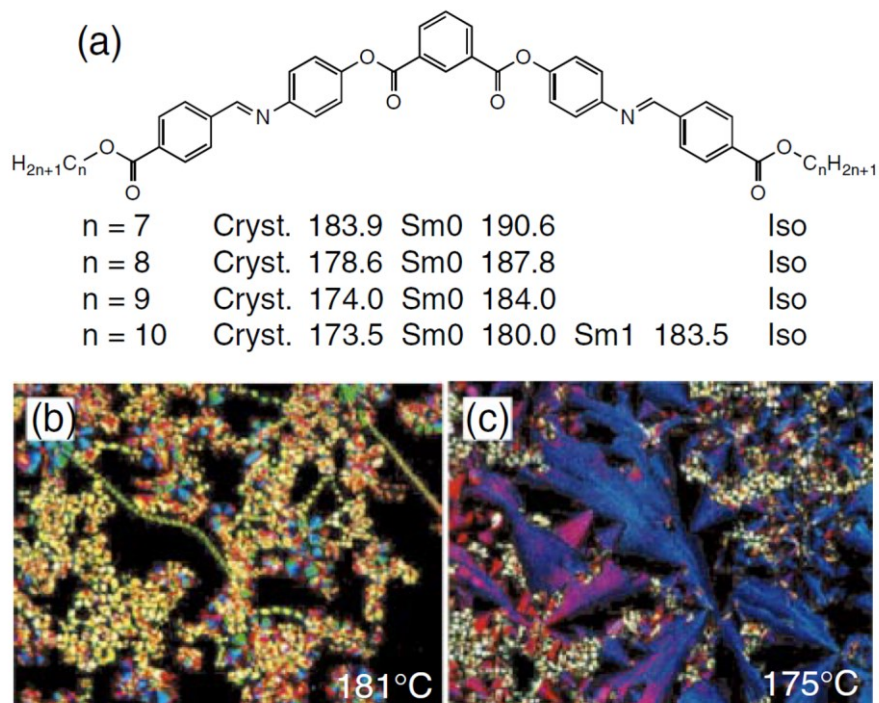


Slika 24. a) difraktogram B7 mezofaze; b) model talasaste smektičke strukture i slika dobijena elektronskom mikroskopijom uz frakturiranje zamrzavanjem [14]

2.5.8. B8 mezofaza

B8 faza je poslednja otkrivena Bn faza, a jedinjenje koje formira ovu fazu je prikazano na slici 25a [68]. Na slici 25b i c su prikazane teksture B8 faze na različitim temperaturama. Kontrolisanim hlađenjem iz izotropne tečnosti najpre se javljaju spiralni domeni kao i kod B7 faze, dok daljim hlađenjem dolazi do formiranja lepezaste teksture kod koje dolazi do preorijentacije dipola pod uticajem spoljašnjeg električnog polja. Kod B8 faze karakteristični su oštri difrakcioni pikovi koji odgovaraju rastojanju između slojeva koje iznosi $46,5 \text{ \AA}$ i ukazuje na to da su molekuli nagnuti pod uglom od 25° u

odnosu na vektor \vec{z} [69]. Ostali pikovi na manjim uglovima ukazuju na postojanje dvoslojne strukture kod B8 faze.

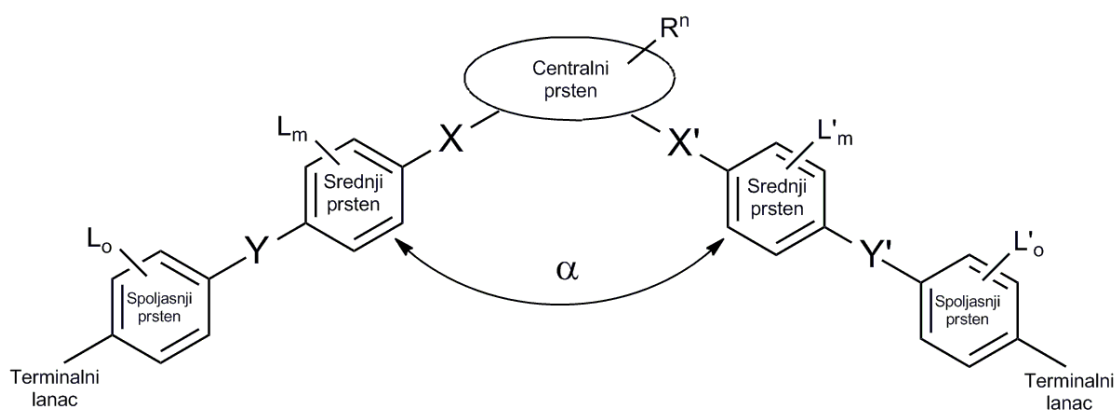


Slika 25. a) homologna serija jedinjenja koja formiraju B8 fazu; b) i c) teksture B8 faze na različitim temperaturama [14]

2.6. Veza između hemijske strukture i svojstava kod mezogena oblika banane

2.6.1. Struktura mezogena oblika banane

U ovom poglavlju je prikazana opšta struktura mezogena oblika banane i dosadašnja saznanja o vezi između strukture i svojstava, pri čemu je razmatran uticaj svakog pojedinačnog dela molekula: centralnog prstena, supstituenata na centralnom prstenu (R^n), vezujućih grupa (X , X' , Y , Y'), lateralnih supstituenata na srednjem i spoljašnjem prstenu (L_m , L'_m , L_o , L'_o) i terminalnih grupa (slika 26). Međutim, treba naglasiti da svi pomenuti delovi molekula zajedno određuju fizička svojstva mezogena, pa se pojedinačni doprinos određenog dela molekula ne može zasebno izdvojiti. Takođe treba imati u vidu da uticaj određenog dela molekula, naročito bočnih supstituenata, u mnogome zavisi i od veličine samog molekula.



Slika 26. Opšta struktura molekula oblika banane

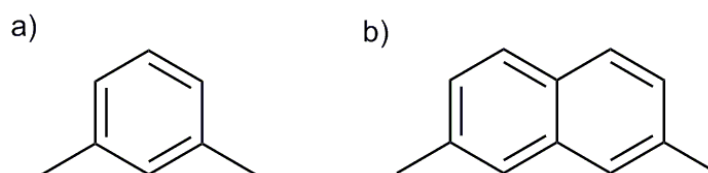
Mezogeni oblika banane se definišu kao molekuli koji sadrže dve mezogene grupe povezane rigidnom grupom pod uglom od oko 120° [70]. U najvećem broju slučajeva te mezogene grupe su tečni kristali oblika štapića koji sadrže dva aromatična prstena povezana različitim tipovima vezujućih grupa (Y , Y') i sa terminalnim lancem u para položaju u odnosu na vezujuću grupu (u daljem tekstu bočne grane). Navedeni tečni kristali oblika štapića su međusobno povezani preko centralnog prstena (najčešće šestočlani aromatični prsten) u položajima 1 i 3, i upravo je to uzrok nelinearnosti kod mezogena oblika banane.

U cilju utvrđivanja odnosa strukture i svojstava mezogena oblika banane, poslednjih decenija sintetisan je veliki broj jedinjenja i detaljno su ispitana njihova

fizičko-hemijska svojstva. Ipak tačna predviđanja mezomorfni svojstava za nova jedinjenja još uvek nisu moguća, kao što je slučaj kod tečnih kristala oblika štapića. Utvrđeno je da je jedini neophodni uslov za ispoljavanje mezofaze karakteristične za mezogene oblika banane, nelinearno povezivanje dve mezogene grupe (dva mezogena oblika štapića). Ovo je potreban, ali ne i dovoljan uslov, jer u mnogim slučajevima molekuli oblika banane ili ne formiraju mezofazu uopšte ili pokazuju mezofaze uobičajene za mezogene oblika štapića.

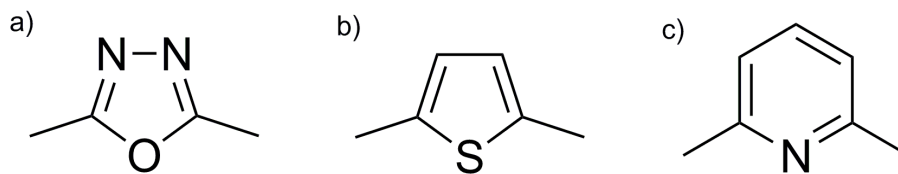
2.6.2. Uticaj centralnog prstena na formiranje i vrstu mezofaze

Centralni prsten kod molekula oblika banane igra ključnu ulogu za nastanak mezofaze. Ugao između bočnih grana (α) nije odgovarajući, dobijeni molekul neće imati mezogena svojstva čak i ako ostali delovi molekula odgovaraju mezogenima oblika banane [71,72]. Ugao α značajno veći od 120° imaće za posledicu formiranje mezogena oblika štapića sa visokim temperaturama prelaza, pri čemu oni mogu pokazivati „klasične“ mezofaze kao što su N, SmA i SmC faza. U literaturi se najčešće koriste dva tipa centralnih prstenova: 1,3-disupstituisani benzenov prsten [35,50,63,73–75] i 2,7-disupstituisani naftalenski prsten [76–80] (slika 27).



Slika 27. a) 1,3-disupstituisani benzenov prsten, b) 2,7-disupstituisani naftalenski prsten

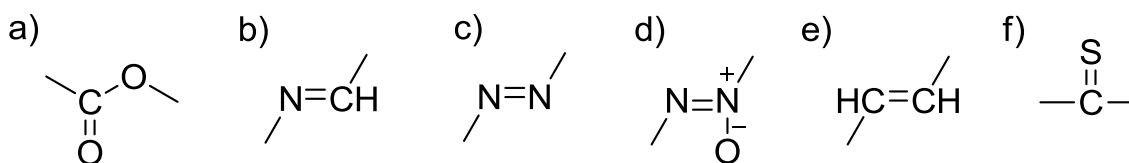
Takođe postoje i primeri korišćenja heterocikličnih prstenova kao centralnih prstenova kod molekula oblika banane: 2,5-disupstituisani-1,3,4-oksadiazol, 2,5-disupstituisani-tiofen [81] i 2,6-disupstituisani-piridin [26,29,82] (slika 28), pri čemu samo derivati piridina pokazuju „banana“ mezofaze. Petočlani heterociklični derivati pokazuju smektičke i nematske mezofaze karakteristične za mezogene oblika štapića jer je kod njih ugao α znatno veći od 120° i ne ispunjavaju uslov za formiranje „banana“ mezofaze.



Slika 28. a) 2,5-disupstituisani-1,3,4-oksadiazol, b) 2,5-disupstituisani-tiofen, c) 2,6-disupstituisani-piridin

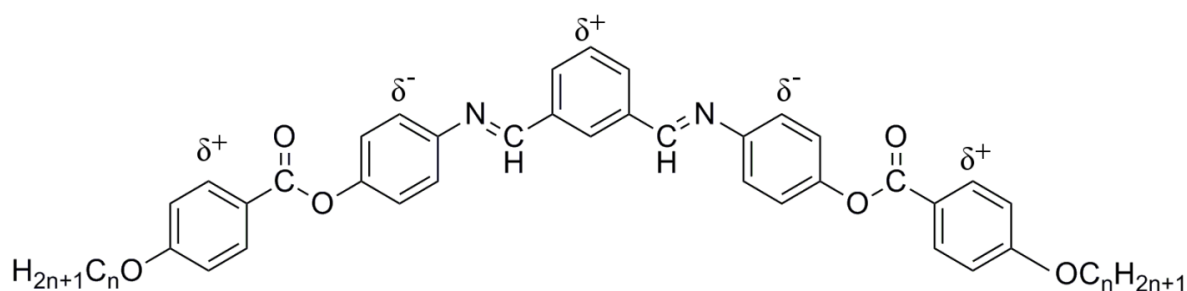
2.6.3. Uticaj vezujućih grupa na formiranje i vrstu mezofaze

Vezujuće grupe povezuju krute delove (centralni, srednji i spoljašnji prsten) molekula oblika banane i podjednako su značajne za formiranje mezofaze kao i sam centralni prsten. Uobičajene vezujuće grupe kod molekula oblika banane prikazane su na slici 29 [83].



Slika 29. Primeri vezujućih grupa kod molekula oblika banane: a) karboksilna, b) azometinska, c) azo, d) azoksi, e) etilenska, f) tiokarbonilna

S obzirom da od njih zavisi fleksibilnost molekula i utiču na njegovu polarnost, vezujuće grupe značajno doprinose formiranju mezofaza kod molekula oblika banane. Elektron-donorskim i elektron-akceptorskim efektom vezujuće grupe određuju raspodelu elektronske gustine u molekulu, a time i parcijalno naelektrisanje aromatičnih prstenova. Kod nesimetričnih vezujućih grupa bitna je i njihova orijentacija između dva aromatična prstena. *Bedel* i saradnici [84] su poredili simetrične molekule oblika banane sa pet prstenova sa različitim vezujućim grupama (prema orijentaciji vezujuće grupe i/ili hemijskoj strukturi). Mezomorfna svojstva su uočena kod molekula sa vezujućim grupama koje su elektronskim efektima stvarale naizmeničan niz pozitivnog i negativnog naelektrisanja na benzenovim prstenovima (slika 30).



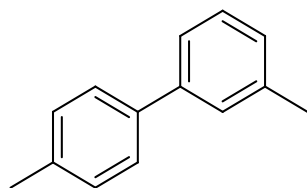
Slika 30. Naizmenični niz parcijalnih naelektrisanja na benzenovim prstenovima kod molekula oblika banane

U nekim slučajevima, vezujuće grupe (npr. azometinska, etilenska) obrazuju sa aromatičnim prstenovima produžene konjugovane sisteme, dok estarska grupa ne gradi konjugovani sistem. Efekat konjugacije kod molekula oblika banane još uvek nije razjašnjen. Rotacija oko jednostruke veze kod estarske grupe je moguća, dok kod imino, etilenske i sl. grupa, dvostruka veza onemogućava rotaciju. Drugim rečima, delovi molekula oblika banane sa estarskim vezujućim grupama imaju mnogo veći stepen slobode rotacije nego delovi sa imino i sl. grupama. *Weissflog* i saradnici [85] su utvrdili da ukoliko su za centralni prsten vezane estarske grupe, ugao između tih vezujućih grupa jako zavisi od rotacije oko jednostruke veze estarske grupe. Takođe, *Zennyoji* i saradnici [86] su na osnovu ispitivanja 1,3-fenilen-bis[4-(4-decilfeniliminometil)benzoata] polarizovanom FT-IR spektroskopijom u SmCP (B2) fazi zaključili da su estarske grupe uvrnute u odnosu na centralno fenilno jezgro, i da samo jedna od mogućih konformacija postoji u B2 fazi, što je posledica hiralnosti molekula.

Kod mezogena oblika banane koji obrazuju čak nekoliko mezofaza prisutna je nestabilna vezujuća azometinska grupa (termički nestabilna i osetljiva na protone i metalne površine). Kako se neke *Schiff*-ove baze razgrađuju na oko 150 °C, dok su neke stabilne čak i preko 200 °C može se zaključiti da termička nestabilnost zavisi od strukture molekula. Polimorfizam kao što je SmCP-B5 pokazuju samo jedinjenja koja sadrže azometinsku vezujuću grupu (npr. 2-metil-1,3-fenilen-bis[4-(4-*n*-alkiloksiminometil)benzoat] [57].

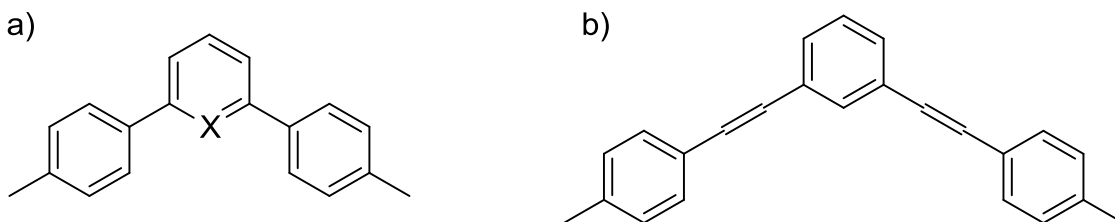
U literaturi su sintetisani molekuli oblika banane sa 1,3-fenilenom kao centralnim prstenom, koji je sa srednjim prstenovima povezan direktno (bez vezujućih grupa)

[25,87–89] (slika 31). Molekuli oblika banane sa bifenilnim centralnim delom pokazuju ili široku SmCP_A (B2) ili B1 fazu.



Slika 31. 3,4'-Disupstituisani-bifenil

Shen i saradnici [25,26] su takođe sintetisali jedinjenja bez vezujućih grupa između centralnog i srednjih prstenova: 2,6-difenilpiridin i *m*-terfenil derivatima (slika 32a). U istom radu objavili su i molekule oblika banane koji u sebi sadrže strukturu tolana (slika 32b), ali su samo molekuli oblika banane sa 2,6-difenilpiridin strukturom pokazivali tečno-kristalne faze (B1, SmCP_A).



Slika 32. a) *m*-terfenil (X=H) i 2,6-difenilpiridin (X=N), b) tolan

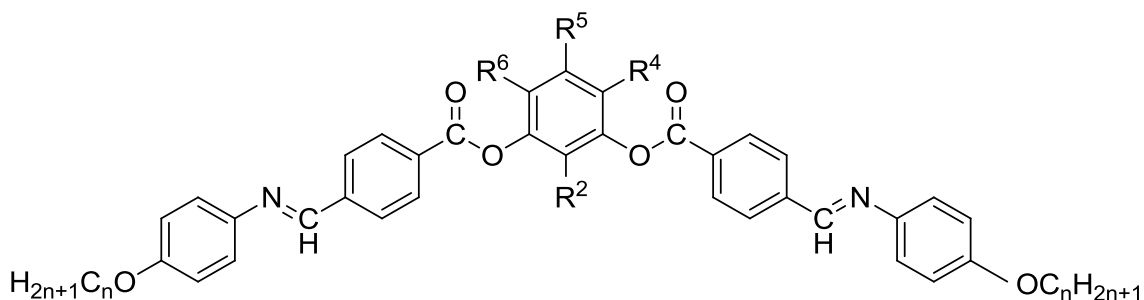
2.6.4. Uticaj lateralnih supstituenata na formiranje i vrstu mezofaze

Uticaj lateralnih supstituenata na svojstva molekula oblika banane određuju tri glavna faktora:

- 1) veličina (sterni efekat),
- 2) polarnost (inter- i intramolekulske sile privlačenja i odbijanja supstituenata),
- 3) položaj supstituenata.

Navedeni faktori utiču na molekulsku konformaciju, a konformacija molekula određuje njihovo pakovanje u tečno-kristalnoj fazi. Nije lako predvideti uticaj konkretnih supstituenata na svojstva molekula oblika banane zato što svojstva tečno-kristalnog stanja ne zavise samo od lateralnih supstituenata. Da bi ispitali uticaj lateralnih supstituenata na ponašanje molekula oblika banane, *Pelzl* i saradnici [50] su sintetisali nekoliko novih

mezogena oblika banane sa supstituisanim derivatima rezorcinola kao centralnim prstenovima (slika 33).



Slika 33. Opšta formula supstituisanih 1,3-fenilen-bis[4-(4-*n*-alkoksifeniliminometil)benzoata]

Kod nekih od sintetisanih mezogena oblika banane uočene su do tada nepoznate B5 i B7 mezofaze, od kojih je B5 polarizovana tj. na orijentaciju molekula oblika banane može se uticati spoljašnjim električnim poljem. Kod molekula oblika banane koje kao centralni prsten imaju 2-metilrezorcinol, utvrđeno je da pokazuju čak dve različite polarizovane mezofaze: SmCP (B2) i B5. Može se izvesti nekoliko zaključaka o uticaju supstituenata na pojavu i svojstva mezofaza, a do kojih se došlo detaljnim ispitivanjem molekula oblika banane na bazi rezorcinola:

- 1) Supstituenti na centralnom prstenu jako utiču na svojstva tečno-kristalnog stanja kod molekula oblika banane:
 - a) voluminozni supstituenti poput etil- (-C₂H₅), acetil- (-COCH₃), heksil- (-C₆H₁₃) ne doprinose pojavi mezofaze kod molekula oblika banane,
 - b) mali supstituenti poput metil- (-CH₃), nitro- (-NO₂), hloro- (-Cl), cijano- (-CN) u zavisnosti od položaja doprinose nastanku mezofaze.
- 2) Supstituenti u položaju R⁵ ne daju mezogene oblika banane bez obzira koji je tip supstituenta u pitanju, sa izuzetkom fluora [40].
- 3) Ukoliko je supstituent u položaju R² nitro- grupa dolazi do formiranja B7 mezofaze sa karakterističnom teksturom [67,90].
- 4) Ukoliko je supstituent u položaju R² metil- grupa dolazi do formiranja B5 mezofaze uz pojavu polimorfizma (SmCP (B2) i B5) [57].

- 5) Kod molekula oblika banane na bazi 4,6-dihlororezorcina javljaju se dve mezofaze SmA i SmC, pri čemu oni poseduju izduženu konformaciju molekula (sličnu molekulima oblika štapića) [39,85].
- 6) Ukoliko je supstituent u položaju R⁴ cijano- grupa javlja se SmCP-SmC-SmA polimorfizam [91].
- 7) Ukoliko je supstituent u položaju R⁴ hlor javlja se polarizovana mezofaza SmCP (B2) [39,92–94]. Mezogeni oblika banane na bazi 4-hlororezorcina imaju niže tačke topljenja.

Poslednjih godina, veliki broj studija je objavljen na polju ispitivanja uticaja supstituenata na centralnom prstenu kod molekula oblika banane na svojstva tečno-kristalnog stanja [29,41,66,82,95–98]. U jednoj od navedenih studija [95] utvrđeno je da i molekuli oblika banane na bazi 5-metilrezorcina pokazuju mezofaze (B6 i B3).

2.6.5. Uticaj terminalnih lanaca na formiranje i vrstu mezofaze

Konformacija molekula oblika banane i njihovo pakovanje u tečno-kristalnoj fazi zavisi i od elektrostatičkih sila koje potiču od polarnih grupa u molekulu, ali i od *Van der Waals*-ovih sila koje potiču od terminalnih lanaca. Najčešće korišćeni terminalni lanci kod molekula oblika banane su alkil- i alkoksi- lanci [50]. Ispitivanja su pokazala da svojstva mezofaza kod molekula oblika banane zavise od dužine alkil-/alkoksi- lanaca: u opštem slučaju, homologna serija molekula oblika banane sa kratkim lancima pokazuje B1 mezofazu, dok homologna serija sa dugim lancima pokazuje SmCP (B2) mezofazu [31,99]. *Bedel* i saradnici [68] su sintetisali seriju molekula oblika banane sa alkoksikarbonil- terminalnim lancima, dok su u nekim studijama korišćeni i alkeniloksi-terminalni lanci [96,100]. Poređenja radi, ukoliko se alkoksi- lanci zamene nezasićenim alkenil- lancima, temperature prelaza mezofaza u bistru tečnost se snižavaju za 10–20 °C [96,100].

Heppke i saradnici [63] su sintetisali seriju molekula oblika banane sa terminalnim alkiltio- lancima gde dobijena jedinjenja formiraju visoko uređenu B3 fazu i visokotemperaturnu polarizovanu mezofazu sa mogućom preorijentacijom dipola pod dejstvom spoljašnjeg elektro-magnetnog polja. Takođe su otkrili da temperature prelaza opadaju ako se alkoksi- lanci zamene alkiltio- terminalnim lancima.

Dantlgraber i saradnici [89] su sintetisali asimetrične mezogene oblika banane sa dodeciloksi- terminalnim lancem na jednom kraju i voluminoznom oligosiloksanskom grupom na drugom kraju koja je sa spoljašnjim prstenom povezana preko fleksibilnog alkoksi- lanca. Dobijena jedinjenja pokazuju polarizovanu SmCP mezofazu. Utvrđeno je da je stabilnost mezofaze skoro nezavisna od veličine siloksanske grupe.

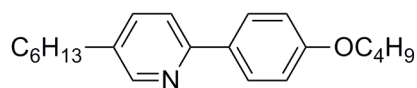
Kovalenko i saradnici [101] su sintetisali molekule oblika banane sa perfluoroalkoksi- terminalnim lancima. Ova serija jedinjenja poseduje mezofaze i pored toga što je za centralni prsten u položaju R⁵ vezana voluminozna metoksikarbonilna grupa (COOCH₃). Kruti perfluoroalkoksi- lanci se prepliću, pri čemu dolazi do odvajanja perfluoroalkoksi- lanaca od alifatičnih i aromatičnih delova molekula. Na taj način dolazi do povećanja stabilnosti mezofaze, ali i značajnog porasta temperature faznog prelaza što onemogućava potpunu karakterizaciju mezofaza. Smanjivanjem broja aromatičnih prstenova kod molekula oblika banane sa perfluoroalkoksi- lancima na tri ili uvođenjem supstituenata mogu se smanjiti temperature faznih prelaza, međutim u tom slučaju javljaju se samo konvencionalne smektičke faze [102,103].

2.7. Tečni kristali sa piridinskim prstenom

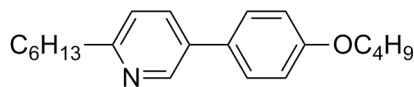
Piridin se često koristi kao strukturna jedinica u organskim materijalima sa širokom primenom zbog svoje aromatičnosti, izraženog elektron-akceptorskog karaktera, jakih dipolarnih interakcija i pH osetljivosti. Zbog veće elektronegativnosti atoma azota u odnosu na atom ugljenika, gustina naelektrisanja u prstenu nije ravnomerno raspoređena na svim atomima kao kod benzena, već je najveća gustina na atomu azota i kao posledica se javlja visoka otpornost na oksidaciju i bolji prenos elektrona [104]. Uvođenjem piridinskog prstena u strukturu mezogena dobijaju se tečni kristali sa složenijim mezomorfnim svojstvima u poređenju sa mezogenima sastavljenim samo od benzenovih prstenova [105]. Najveći broj do sada sintetisanih mezogena sa piridinskim prstenom je oblika štapića, dok je samo mali broj savijenog oblika (oblika banane) [26,50,82].

Kod tečnih kristala oblika štapića, uvođenjem piridinskog prstena dobijeni su mezogeni koji poseduju smektičke faze sa višim stepenom uređenosti na sobnoj temperaturi, što omogućava njihovu primenu u realnim uređajima [106]. Takođe, pokazalo se da takvi mezogeni mogu da formiraju više različitih mezofaza na različitim temperaturama sa postepenim prelaskom iz jedne u drugu mezofazu obrazujući čitavu seriju mezomorfni faza [107]. Mezogeni sa piridinskim prstenom imaju tendenciju da formiraju mezofaze kod kojih su molekuli nagnuti u odnosu na vektor \vec{z} (normalan na ravan sloja) [108]. Navedena svojstva ovih molekula čine ih pogodnim za široku primenu.

Kao i kod mezogena sastavljenih samo od benzenovih prstenova, i kod mezogena sa piridinskim prstenom uočen je isti trend da sa povećanjem dužine terminalnih lanaca dolazi do povećanja broja različitih mezofaza, kao i do sniženja temperature bistrenja. Međutim, kod mezogena sa piridinom veoma je bitan i položaj atoma azota u piridinskom prstenu u odnosu na supstituente [109]. Na slici 34 je prikazano kako položaj azota u piridinskom prstenu utiče na nestanak nematske mezofaze, dovodi do malog sniženja temperature topljenja sa formiranjem samo smektičke faze, ali i do značajnog porasta temperature bistrenja. Slični rezultati su dobijeni i za ostale mezogene oblika štapića sa 2,5-disupstituisanim piridinom [110].



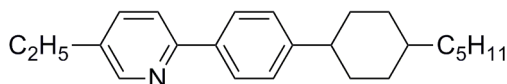
Cr 50 Sm 54 N 61 I



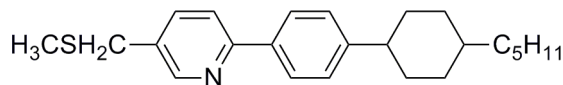
Cr 48 Sm 85 I

Slika 34. Uticaj položaja atoma azota u piridinskom prstenu na formiranje i vrstu mezofaza

Zamenom alkil- terminalnih lanaca sa nezasićenim alkenil- lancima dolazi do povećanja temperature topljenja, ali i do značajnijeg sniženja temperature prelaza mezofaze u bistru tečnost [111]. Uvođenjem atoma sumpora u terminalni alkil- niz kod mezogena oblika štapića sa piridinskim prstenom (slika 35), dolazi do malog sniženja temperature topljenja, značajnog povećanja termičke stabilnosti mezofaze, kao i do primetnog sniženja temperature bistrenja (za oko 20 °C). Niža temperatura bistrenja može se objasniti većom pokretljivošću alkiltio- lanca u poređenju sa alkil- lancem zbog lakše rotacije oko C-S veze u poređenju sa C-C vezom čime se povećava neuređenost sistema [112,113].



Cr 65,8 Sm 78 N 168 I

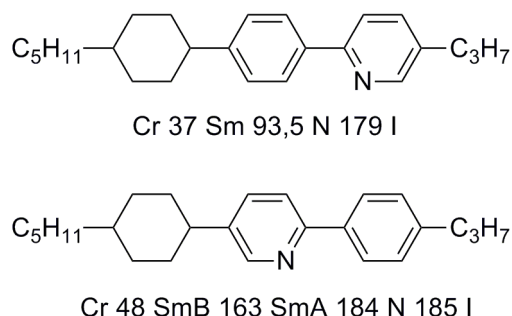


Cr 64 Sm 86 N 148,5 I

Slika 35. Uticaj terminalnih lanaca na temperature faznih prelaza kod mezogena sa piridinskim prstenom

Promena položaja piridinskog prstena u odnosu na benzenov prsten takođe utiče na broj i tip mezofaza koje se formiraju, kao i na temperature faznih prelaza. Ilustrativan je primer jedinjenja prikazanih na slici 36 kod kojih se kao posledica zamene položaja piridina i benzena menjaju ne samo temperature faznih prelaza, već dolazi do nastanka

novih smektičkih faza (SmA i SmB). Širok temperaturni opseg nematske faze kod prvog jedinjenja od oko 85 °C je smanjen na svega 1 °C kod drugog jedinjenja kod koga preovlađuju smektičke mezofaze [114].

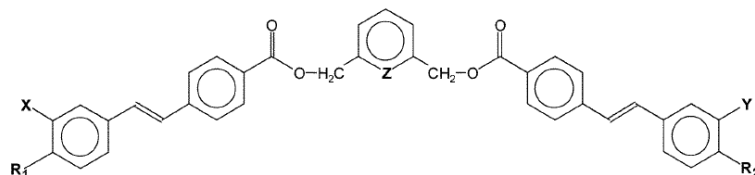


Slika 36. Uticaj položaja piridinskog prstena u odnosu na benzenov prsten na formiranje i vrstu mezofaza

Iako uvođenjem piridinskog prstena kod tečnih kristala oblika štapića dolazi do povećanja temperature faznih prelaza, od ovog pravila odstupaju mezogeni oblika štapića koji u svojoj strukturi imaju dva piridinska prstena. *Pavluchenko* i saradnici [115] su ispitivanjem mezogena sa dva piridinska prstena uočili da dolazi do snižavanja i temperature topljenja i temperature bistrenja u odnosu na odgovarajući mezogen koji sadrži samo benzenove prstenove [116].

Tečni kristali oblika banane sa piridinskim prstenom su bili predmet malog broja radova i do sada je sintetisano samo nekoliko takvih molekula. *Mieczkowski* i saradnici [117] su uočili da uvođenjem piridinskog umesto benzenovog centralnog prstena dolazi do značajnijih promena u njihovom faznom ponašanju (slika 37). Ukoliko je benzenov prsten centralni, mezogeni formiraju samo nepolarnu smektičku mezofazu (SmA) nezavisno od vrste supstituenata na spoljašnjim prstenovima, kao ni od dužine terminalnih alkosi- lanaca. Međutim, kada je piridin centralni prsten onda su prisutne tipične „banana“ mezofaze, a koji tip „banana“ mezofaze nastaje zavisi od vrste supstituenata, dok dužina terminalnih lanaca u ovom slučaju utiče samo na temperature faznih prelaza (slika 37). Autori su prepostavili da je kod mezogena sa piridinskim prstenom ugao koji zaklapaju bočne grane manji nego kod odgovarajućih mezogena sa benzenom kao centralnim prstenom, što su i potvrdili kvantno-hemijskim proračunima koji su pokazali da zamena piridina benzenom dovodi do smanjenja navedenog ugla za 7–10° [117]. *Matraszek* i saradnici [82] su ispitivali mezogene oblika banane sa

piridinskim prstenom analogne mezogenima prikazanim na slici 37, samo bez bočnih supstituenata na spoljašnjim prstenovima, ali sa istim variranjem dužine terminalnih lanaca, s tim što su umesto olefinskih korišćene azometinske veze. Međutim, nijedan od molekula iz homologne serije nije pokazao mezomorfna svojstva.

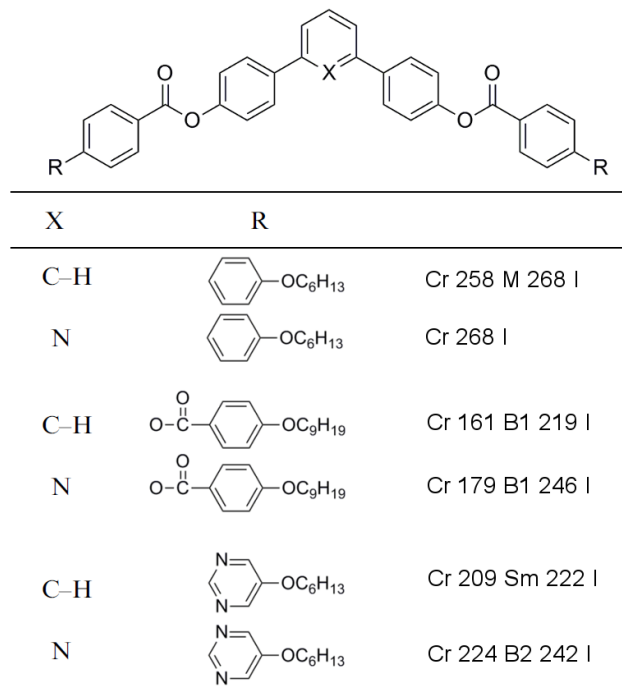


Z	X	R ₁	Y	R ₂	
C-H	NO ₂	OC ₁₂ H ₂₅	Cl	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 108.7 SmA 142.1 I
C-H	NO ₂	OC ₁₄ H ₂₉	Cl	OC ₁₄ H ₂₉	Cr 109.4 SmA 145.0 I
C-H	I	OC ₁₂ H ₂₅	Cl	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 111.6 SmA 108.9 I
C-H	NO ₂	OC ₈ H ₁₇	NO ₂	OC ₈ H ₁₇	Cr 153.1 SmA 128.0 I
C-H	NO ₂	OC ₁₂ H ₂₅	NO ₂	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 122.9 SmA 152.7 I
C-H	NO ₂	OC ₁₄ H ₂₉	NO ₂	OC ₁₄ H ₂₉	Cr 112.6 SmA 158.2 I
C-H	Cl	OC ₁₂ H ₂₅	Cl	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 109.4 SmA 119.1 I
C-H	I	OC ₁₆ H ₃₃	I	OC ₁₆ H ₃₃	Cr 65.5 SmA 83.2 I
N	NO ₂	OC ₁₂ H ₂₅	Cl	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 118.0 B _{1Rev} Tilt 138.4 B _{1Rev} 143.7 I
N	NO ₂	OC ₁₂ H ₂₅	Cl	OC ₁₄ H ₂₉	Cr 116.4 B _{1Rev} Tilt 138.6 B _{1Rev} 145.6 I
N	I	OC ₁₂ H ₂₅	Cl	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 118.6 B ₇ 132.7 I
N	I	OC ₁₆ H ₃₃	Cl	OC ₁₄ H ₂₉	Cr 118.1 B ₇ 133.5 I
N	Cl	OC ₁₂ H ₂₅	Cl	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 148.2 I
N	Cl	OC ₁₄ H ₂₉	Cl	OC ₁₄ H ₂₉	Cr 143.1 I

Slika 37. Uporedni prikaz uticaja piridinskog i benzenovog prstena na mezomorfna svojstva kod mezogena oblika banane sa pet aromatičnih prstenova [117]

Pored mezogena oblika banane sa pet aromatičnih prstenova, Shen i saradnici [26] su sintetisali i ispitali mezomorfna svojstva mezogena oblika banane sa sedam aromatičnih prstenova (slika 38). Uvođenje piridina kao centralnog prstena u strukturu mezogena oblika banane sa sedam aromatičnih prstenova doprinosi značajno promeni mezomorfni svojstava. Kao što se vidi na slici 38, kod bifenil derivata mezogeni sa piridinom ne pokazuju tečno-kristalna svojstva za razliku od odgovarajućih analoga sa benzenovim centralnim prstenom. Ostala ispitivana jedinjenja sa piridinom zadržavaju mezomorfna svojstva, pri čemu se fazni prelazi odigravaju na znatno višim temperaturama uz promenu vrste mezofaze kod pirimidinskog derivata. Visoke temperature bistrenja su posledica velikog broja aromatičnih prstenova, pa su autori u

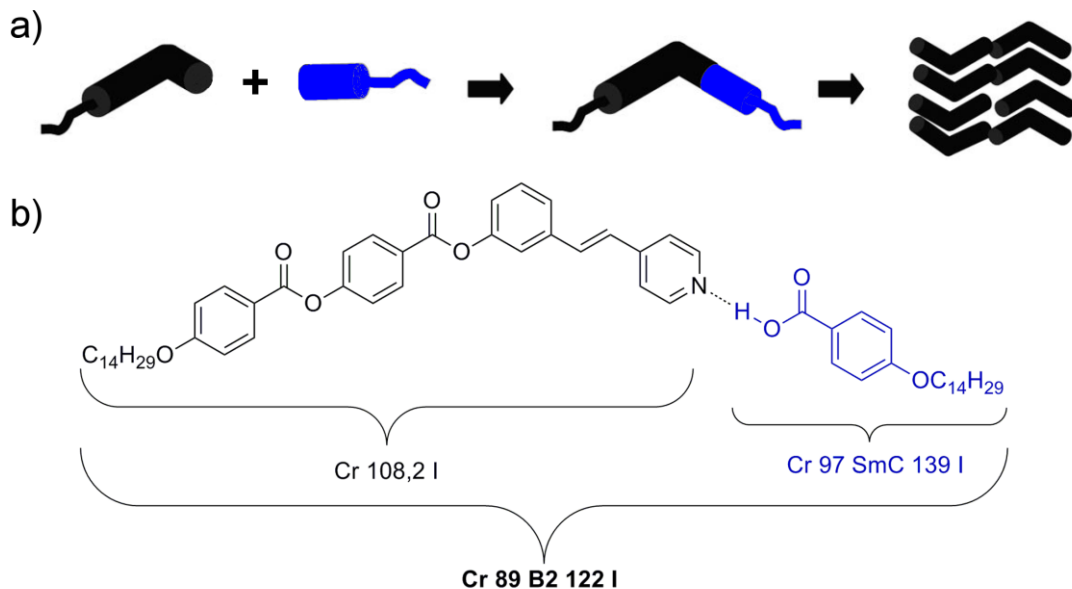
cilju snižavanja temperatura faznih prelaza sintetisali analogne derivate sa pet prstenova. Međutim, dobijena jedinjenja nisu pokazala mezomorfna svojstva.



Slika 38. Uporedni prikaz uticaja piridinskog i benzenovog prstena na mezomorfna svojstva kod mezogena oblika banane sa sedam aromatičnih prstenova [26]

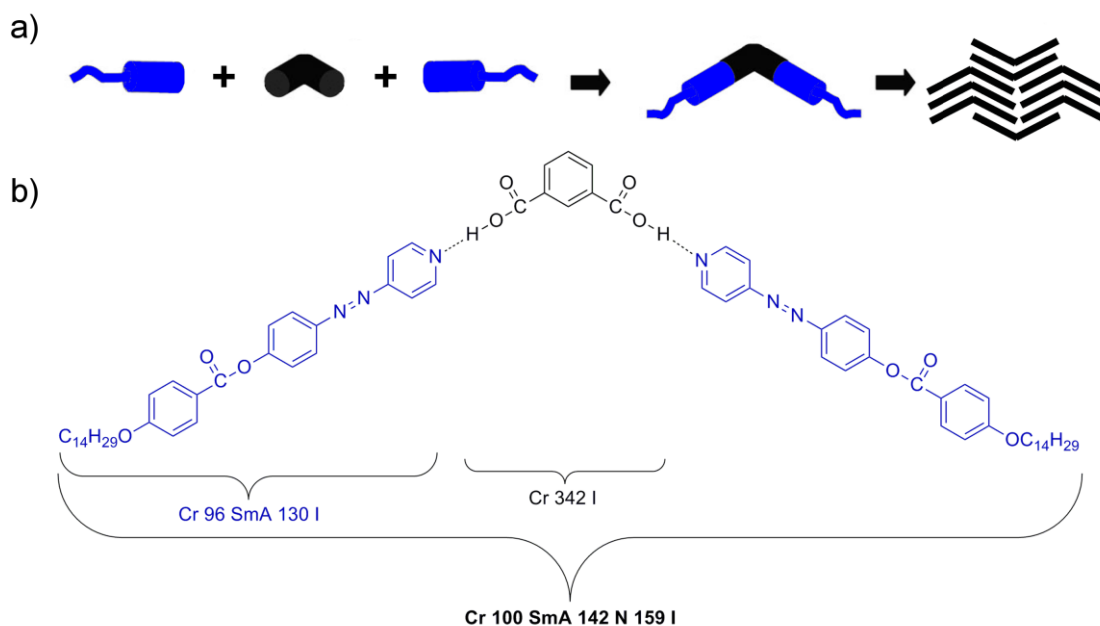
U literaturi se mogu naći, pored navedenih tečnih kristala oblika banane sa piridinskim prstenom, i primeri supramolekulskih tečnih kristala kod kojih piridin pomoću vodonične veze gradi komplekse sa karboksilnim kiselinama [118–121]. Na ovaj način, piridin kao akceptor protona i karboksilna kiselina kao donor protona nekovalentnim interakcijama dovode do formiranja supramolekulske strukture oblika banane (slike 39 i 40). Vodonične veze predstavljaju jednostavan i pogodan način kreiranja velikog broja supramolekulskih struktura sa mezomorfnim svojstvima i pored toga što su sačinjeni od molekula koji ne pokazuju tečno-kristalna svojstva. Na primeru datom na slici 39b može se videti da kompleks, sačinjen od jednog molekula koji ne obrazuje mezofazu i drugog koji formira klasičnu SmC mezofazu, ispoljava tečno-kristalna svojstva tipična za molekule oblika banane (B2). Kako ugao koji zaklapaju bočne grane ne zavisi od uspostavljenih vodoničnih veza, već je predefinisano strukturom jednog od molekula (120°), pojava konformera, usled veće fleksibilnosti vodonične veze

u odnosu na kovalentnu, ne utiče na pakovanje molekula, a samim tim ni na tip „banana“ mezofaze. Takođe, fazni prelazi se dešavaju na nižim temperaturama što ostavlja mogućnost primene supramolekulskih struktura u praksi.



Slika 39. Dvomolekulska supramolekulska struktura oblika banane: a) formiranje supramolekulske strukture i njihovo pakovanje; b) primer supramolekulske strukture oblika banane [118]

Alaasar i saradnici [121] su sintetisali i detaljno ispitali mezomorfna svojstva supramolekulskih tečnih kristala oblika banane, sačinjenih od dva mezogena oblika štapića povezanih izoftalnom kiselinom (bifunkcionalnim proton donorom), čiji je primer dat na slici 40b. Sa slike 40b se može videti da mezogeni oblika štapića, koji formiraju SmA mezofazu, zajedno sa izoftalnom kiselinom, koja ne ispoljava tečno-kristalna svojstva, grade kompleks koji pored SmA formira još i nematsku mezofazu. Na ovaj način dobijaju se tečni kristali sa izmenjenim mezomornim svojstvima (broj i tip mezofaza), u poređenju sa molekulima od kojih su kompleksi sačinjeni. Takođe, mezofaze se nalaze u znatno širem temperaturnom opsegu i sa povišenom temperaturom bistrenja. Uočene mezofaze (SmA i N) nisu tipične za mezogene oblika banane, što se može objasniti većom fleksibilnošću vodoničnih veza u poređenju sa kovalentnim vezama i samim tim većim brojem konformacija navedene supramolekulske strukture.



Slika 40. Tromolekulska supramolekulska struktura oblika banane: a) formiranje supramolekulske strukture i njihovo pakovanje; b) primer supramolekulske strukture oblika banane [121]

Iz navedenih rezultata može se zaključiti da prisustvo i broj piridinskih prstenova u mezogenu, njihova pozicija u odnosu na benzenov prsten, kao i položaj atoma azota u piridinskom prstenu u odnosu na supstituente značajno utiče na formiranje i vrstu mezofaza koje navedeni mezogeni obrazuju. Zapravo, elektronska struktura i geometrija piridinskog prstena ima ključnu ulogu pri intra- i intermolekulskim interakcijama koje utiču na pakovanje molekula, a time i na formiranje mezofaza i njihovu stabilnost [122].

2.8. Primena tečnih kristala

Zbog svojih jedinstvenih svojstava, tečni kristali nalaze široku primenu kako u različitim oblastima naučnih istraživanja, tako i u proizvodnji velikog broja komercijalnih uređaja. Primena tečnih kristala u proizvodnji displeja omogućila je nastanak laptop računara, pametnih telefona, tablet računara, digitalnih projektoru i sl. koji ne bi mogli da se koriste sa klasičnim ekranima sa katodnom cevi. Pored ovoga, tečni kristali su postali predmet istraživanja i u oblastima organske elektronike, nanotehnologije, koloidne hemije, fotooptike, metamaterijala, funkcionalizovanih polimernih vlakana, kao i u biotehnologiji, tehnologiji hrane i farmakologiji [123].

Termotropni tečni kristali se zahvaljujući tečljivosti lako mogu oblikovati u filmove koji zadržavaju svojstva kristalnih materijala, kao što je sposobnost obrtanja ravni polarizovane svetlosti. Pored toga, molekuli u tečno-kristalnim filmovima mogu se preorijentisati pod uticajem slabog električnog polja u relativno kratkom vremenskom intervalu. Masovna proizvodnja LCD (*liquid crystal display*) ekrana zasnovana je na primeni mezogena oblika štapića koji formiraju nematsku i SmC* fazu. Ovom tehnologijom se dobijaju tanki, savitljivi displeji male težine i sa malom potrošnjom energije u poređenju sa katodnim ekranima. Holesterični tečni kristali se koriste kao temperaturni i toplotni senzori u industriji i medicini, jer su jeftini i jako osetljivi. Tečni kristali oblika diska su našli primenu kao kvazi-jednodimenzionalni provodnici, fotoprovodnici, molekularna vlakna, LED diode, fotovoltne ćelije itd.

Feroelektrični tečni kristali oblika banane imaju veću vrednost efektivnog nelinearnog optičkog koeficijenta od molekula oblika štapića, što ih čini pogodnim za proizvodnju optičkih uređaja: lasera, optičkih filtera i kablova [48,124–126]. Mogu se koristiti umesto nematskih polimera sa NLO svojstvima, koji moraju biti izloženi jakim električnim poljima da bi postigli odgovorajuća optička svojstva. Tečni kristali oblika banane koji formiraju nematsku mezofazu pogodni su za proizvodnju poluprovodnika [127,128], organskih tranzistora [129,130] i uređaja kod kojih se vrši pretvaranje električne energije u mehanički rad sa velikim fleksoelektričnim koeficijentom iskorišćenja [131–134].

S obzirom da preorijentacija molekula u tečno kristalnoj fazi značajno menja optička svojstva mezogena, pri čemu do preorijentacije može doći usled male hemijske ili fizičke promene, tečni kristali se mogu koristiti i kao senzori. Primeri njihove

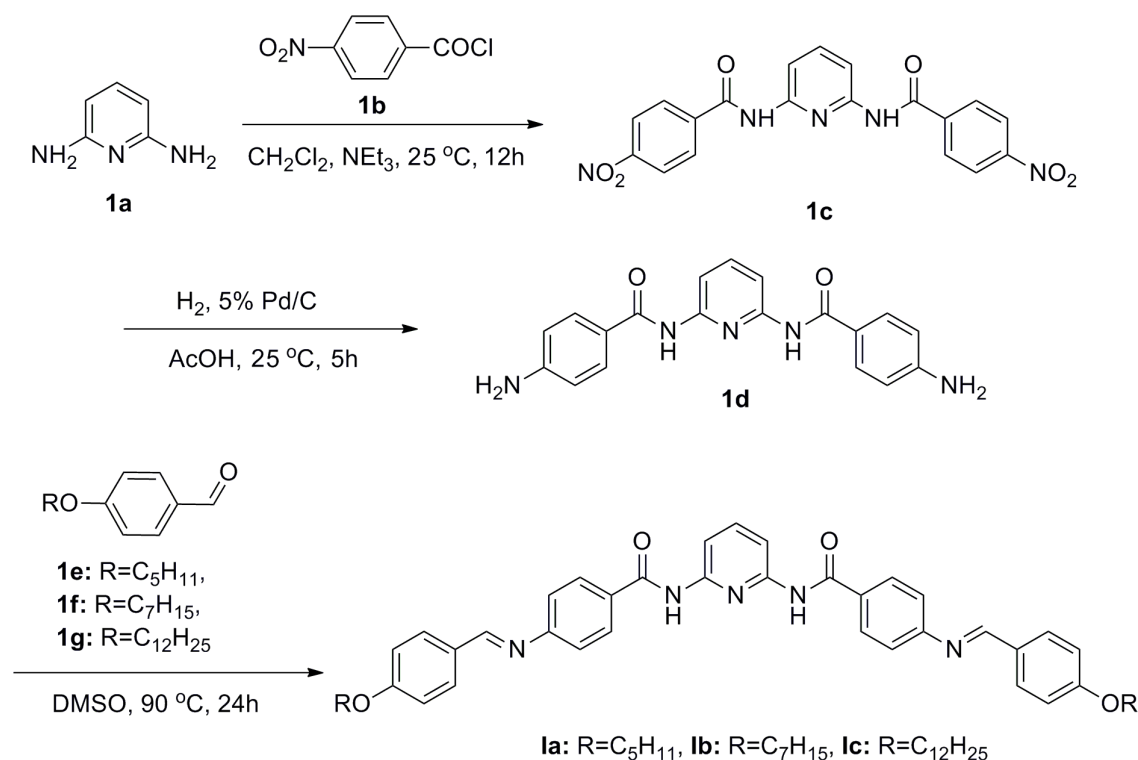
potencijalne primene kao senzora za optičku detekciju virusa i bakterija [135,136], kao i biomolekularnih interakcija [137–139] mogu se naći u literaturi. Takođe, razvijena je metoda za kvalitativno i kvantitativno određivanje prisustva DNK molekula u rastvoru na bazi promene optičkih svojstava tečnih kristala [140,141].

Tečni kristali mogu se koristiti i kao “napredni” nosači lekova koji, za razliku od klasičnih, mogu pored hidrofilnih lekova da prenose i hidrofobne lekove. S obzirom da su sačinjeni od polarnih i nepolarnih delova, tečni kristali mogu da prenose istovremeno i hidrofilne i hidrofobne lekove. Sledeća njihova prednost ogleda se u činjenici da je lek “zaštićeniji” od hemijske ili enzimske degradacije tokom prolaska kroz digestivni sistem i samim tim se lek sporije otpušta u poređenju sa klasičnim nosačima [142,143].

3. Eksperimentalni deo

3.1. Opšti postupak sinteze *N,N'*-bis[4-(4-*n*-alkiloksifenil)metiliminobenzoil]-2,6-diaminopiridina

N,N'-Bis[4-(4-*n*-alkiloksifenil)metiliminobenzoil]-2,6-diaminopiridini (**1a–1c**) su dobijeni prema reakcionom nizu prikazanom na šemi 1. Najpre je izvršena reakcija između 2,6-diaminopiridina (**1a**) i 4-nitrobenzoil-hlorida (**1b**) u dihlorometanu u prisustvu trietilamina prema proceduri *Langer*-a i saradnika [144]. Zatim je u sledećem koraku dobijeni *N,N'*-bis(4-nitrobenzoil)-2,6-diaminopiridin (**1c**) redukovano do *N,N'*-bis(4-aminobenzoil)-2,6-diaminopiridina (**1d**) vodonikom u prisustvu Pd/C katalizatora. Na kraju, *N,N'*-bis[4-(4-*n*-alkiloksifenil)metiliminobenzoil]-2,6-diaminopiridini (**1a–1c**) su dobijeni reakcijom kondenzacije jedinjenja **1d** i odgovarajućih 4-*n*-alkoksibenzaldehida (**1e–1g**) u dimetil-sulfoksidu.



Šema 1. Reakcioni niz sinteze *N,N'*-bis[4-(4-*n*-alkiloksifenil)metiliminobenzoil]-2,6-diaminopiridina (**1a–1c**)

3.1.1. Sinteza *N,N'*-bis(4-nitrobenzoil)-2,6-diaminopiridina (**1c**)

U ledenu suspenziju 2,6-diaminopiridina (50 mmol) i trietilamina (100 mmol) u suvom dihlormetanu (150 ml) ukapavan je rastvor 4-nitrobenzoil-hlorida (100 mmol) u dihlormetanu (50 ml). Reakciona smeša je mešana tokom 12 h na 20 °C, a nakon toga rastvarač je uparen, a ostatak suspendovan u 300 ml vode i refluktovan 40 minuta. Talog je proceden, suspendovan u 7 % vodenom rastvoru NaHCO₃ (300 ml) i mešan još 40 minuta. Nakon toga, talog je opet proceden, ispran vodom i refluktovan u 2-propanolu (150 ml) još dodatnih 40 minuta.

N,N'-Bis(4-nitrobenzoil)-2,6-diaminopiridin (**1c**). Prinos 62 %; t.t. = 270–274 °C; FTIR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3402, 3360, 3111, 1694, 1658, 1602, 1585, 1526, 1453, 1351, 1301, 1250, 859, 715; ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ 7,87-7,95 (m, 3H, Py), 8,20 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H, Ar), 8,35 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar), 10,96 (s, 2H, NH); ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆): δ 112,1 (Py), 123,8 (Ar), 129,8 (Ar), 140,1 (Py), 140,6 (Ar), 149,6 (Ar), 150,5 (Py), 164,8 (CO).

3.1.2. Sinteza *N,N'*-bis(4-aminobenzoil)-2,6-diaminopiridina (**1d**)

U smešu *N,N'*-bis(4-nitrobenzoil)-2,6-diaminopiridina (19,7 mmol) i 70 % sirćetne kiseline (180 ml) uveden je vodonik u prisustvu 5 % Pd/C katalizatora (4,36 g) tokom 5 h na 25 °C. Nakon toga je talog proceden, a filtrat uparen do suva i dobijeni proizvod je zatim suspendovan u 7 % vodenom rastvoru NaHCO₃ (100 ml) i mešan tokom 90 minuta. Proizvod je potom proceden i ispran sa dosta vode.

N,N'-Bis(4-aminobenzoil)-2,6-diaminopiridin (**1d**). Prinos 48 %; t.t. degradacija > 240 °C; FTIR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3377, 3227, 1658, 1604, 1586, 1530, 1492, 1447, 1389, 1300, 1241, 1181, 1154, 1117, 962, 840, 792, 758, 691, 579; ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ 5,85 (s, 4H, NH₂), 6,61 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar), 7,75-7,87 (m, 7H, Ar i Py), 9,90 (s, 2H, NH); ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆): δ 110,0 (Py), 113,0 (Ar), 120,4 (Ar), 129,9 (Ar), 139,9 (Py), 151,2 (Ar), 152,9 (Py), 165,6 (CO).

3.1.3. Sinteza 4-*n*-alkoksibenzaldehida (**1e–1g**)

4-*n*-Alkoksibenzaldehidi (**1e–1g**) su sintetisani prema postupku navedenom u literaturi [145]. U rastvor 4-hidroksibenzaldehida (32 mmol) u dimetilformamidu (84 ml) dodat je kalijum-karbonat (64 mmol) i dobijena smeša je mešana na sobnoj temperaturi tokom 60 minuta. Zatim je dodat odgovarajući *n*-alkil-bromid (28,8 mmol) i reakciona smeša je mešana još 7 dana na 60 °C. Nakon toga, reakciona smeša je izlivena u vodu i dobijeni proizvod ekstrahovan hloroformom. Organska faza je isprana dva puta 7 % rastvorom NaOH i još dva puta destilovanom vodom, a zatim sušena preko anhidrovanog magnezijum-sulfata.

4-n-Pentoksibenzaldehid (1e). Prinos 44 %; FTIR (KBr) ν (cm⁻¹) = 2956, 2934, 2872, 2735, 1691, 1602, 1577, 1509, 1468, 1427, 1393, 1312, 1258, 1215, 1160, 1110, 1050, 1015, 910, 857, 832, 772, 651, 617; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0,88 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H, CH₃), 1,28-1,42 (m, 4H, CH₂), 1,72 (quin, *J* = 6,8 Hz, 2H, CH₂), 4,05 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H, OCH₂), 7,10 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar), 7,84 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar), 9,86 (s, 1H, CHO); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 14,0 (CH₃), 22,1 (CH₂), 27,8 (CH₂), 28,4 (CH₂), 68,2 (OCH₂), 115,1 (Ar), 129,7 (Ar), 132,0 (Ar), 164,0 (Ar), 191,5 (CHO).

4-n-Heptiloksibenzaldehid (1f). Prinos 42 %; FTIR (KBr) ν (cm⁻¹) = 2953, 2930, 2870, 2734, 1692, 1602, 1578, 1509, 1468, 1427, 1394, 1312, 1259, 1216, 1160, 1110, 1016, 832, 617; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0,83 (t, *J* = 6,4 Hz, 3H, CH₃), 1,23-1,35 (m, 8H, CH₂), 1,70 (quin, *J* = 6,8 Hz, 2H, CH₂), 4,02 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H, OCH₂), 7,07 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar), 7,84 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar), 9,85 (s, 1H, CHO); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 14,0 (CH₃), 22,3 (CH₂), 25,6 (CH₂), 28,6 (CH₂), 28,7 (CH₂), 31,4 (CH₂), 68,2 (OCH₂), 115,0 (Ar), 129,7 (Ar), 132,0 (Ar), 163,9 (Ar), 191,3 (CHO).

4-n-Dodeciloksibenzaldehid (1g). Prinos 41 %; FTIR (KBr) ν (cm⁻¹) = 2924, 2853, 2733, 1697, 1602, 1578, 1509, 1468, 1429, 1394, 1312, 1259, 1215, 1160, 1109, 1017, 857, 832, 722, 618; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0,81 (t, *J* = 6,4 Hz, 3H, CH₃), 1,19-1,35 (m, 18H, CH₂), 1,69 (quin, *J* = 6,8 Hz, 2H, CH₂), 4,01 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H, OCH₂), 7,05 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar), 7,82 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar), 9,84 (s, 1H, CHO); ¹³C NMR (50 MHz,

CDCl₃): δ 14,0 (CH₃), 22,3 (CH₂), 25,6 (CH₂), 28,7 (CH₂), 29,0 (CH₂), 29,3 (CH₂), 31,5 (CH₂), 68,2 (OCH₂), 115,0 (Ar), 129,8 (Ar), 132,0 (Ar), 163,9 (Ar), 191,3 (CHO).

3.1.4. Sinteza *N,N'*-bis[4-(4-*n*-alkiloksifenil)metiliminobenzoil]-2,6-diaminopiridina (Ia-Ic)

U rastvor *N,N'*-bis(4-aminobenzoil)-2,6-diaminopiridina (**1d**) (3 mmol) u dimetil-sulfoksidu (20 ml) ukapavan je rastvor odgovarajućeg 4-*n*-alkoksibenzaldehida (**1e-1g**) (6 mmol) u DMSO-u (10 ml). Reakcija je vođena tokom 24 h na 90 °C. Nakon hlađenja do sobne temperature, u rastvor je ukapavan etanol i izdvojeni talog profiltriran i rekristalisan iz toluena.

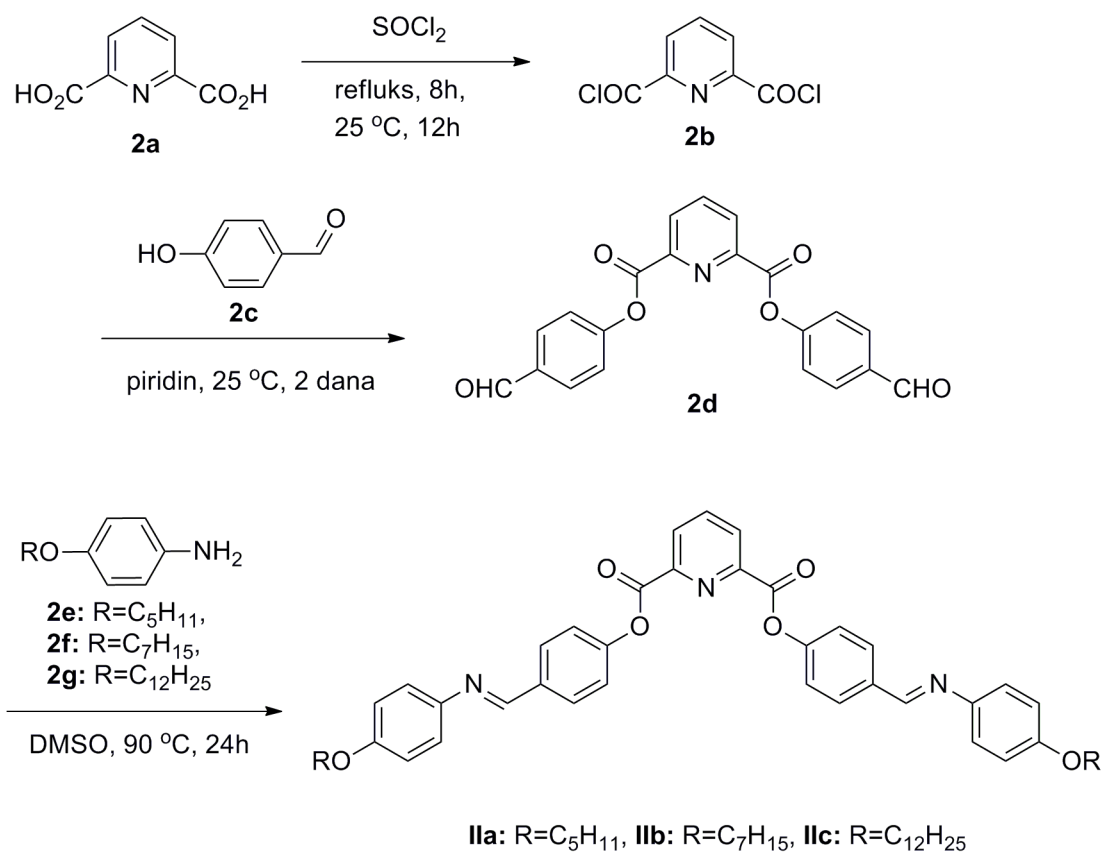
N,N'-Bis[4-(4-pentoksifenil)metiliminobenzoil]-2,6-diaminopiridin (**Ia**). Prinos 49 %; FTIR (KBr) ν = 3328, 2933, 2860, 1650, 1592, 1509, 1460, 1307, 1254, 1163, 848, 833, 794 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0,95 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, CH₃), 1,38-1,50 (m, 8H, CH₂), 1,83 (quin, *J* = 7,0 Hz, 4H, CH₂), 4,03 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H, CH₂), 6,99 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H, Ar), 7,26 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, Ar), 7,82 (t, *J* = 8,0 Hz, 1H, Py), 7,85 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, Ar), 7,95 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, Ar), 8,12 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, Py), 8,37 (s, 2H, CH=N), 8,38 (s, 2H, NH-C=O); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 13,99 (CH₃), 22,43 (CH₂), 28,14 (CH₂), 28,83 (CH₂), 68,25 (CH₂), 109,8 (Py), 114,8 (Ar), 121,2 (Ar), 128,4 (Ar), 128,5 (Ar), 130,7 (Ar), 130,9 (Ar), 141,0 (Py), 149,8 (Ar), 156,1 (Py), 161,1 (CH=N), 162,4 (Ar), 165,0 (C=O).

N,N'-Bis[4-(4-heptiloksifenil)metiliminobenzoil]-2,6-diaminopiridin (**Ib**) Prinos 51 %; FTIR (KBr) ν = 3325, 2925, 2855, 1650, 1590, 1509, 1459, 1305, 1252, 1162, 847, 833, 794 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0,90 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, CH₃), 1,32-1,50 (m, 16H, CH₂), 1,82 (quin, *J* = 7,0 Hz, 4H, CH₂), 4,03 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H, CH₂), 6,98 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H, Ar), 7,26 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, Ar), 7,82 (t, *J* = 8,0 Hz, 1H, Py), 7,85 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, Ar), 7,94 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, Ar), 8,12 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, Py), 8,34 (s, 2H, CH=N), 8,37 (s, 2H, NH-C=O); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 14,06 (CH₃), 22,59 (CH₂), 25,95 (CH₂), 29,02 (CH₂), 29,14 (CH₂), 31,75 (CH₂), 68,27 (CH₂), 109,7 (Py), 114,8 (Ar), 121,2 (Ar), 128,4 (Ar), 128,5 (Ar), 130,7 (Ar), 130,9 (Ar), 141,0 (Py), 149,8 (Ar), 156,1 (Py), 161,1 (CH=N), 162,4 (Ar), 165,0 (C=O).

N,N'-Bis[4-(4-dodeciloksifenil)metiliminobenzoil]-2,6-diaminopiridin (**Ic**) Prinos 47 %; FTIR (KBr) $\nu = 3293, 2919, 2851, 1648, 1590, 1509, 1462, 1305, 1249, 1167, 852, 796$ cm^{-1} ; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0,88 (t, $J = 7,5$ Hz, 6H, CH_3), 1,27-1,50 (m, 36H, CH_2), 1,82 (quin, $J = 7,0$ Hz, 4H, CH_2), 4,04 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH_2), 6,99 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H, Ar), 7,27 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H, Ar), 7,83 (t, $J = 8,5$ Hz, 1H, Py), 7,86 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H, Ar), 7,95 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar), 8,13 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, Py), 8,32 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 8,38 (s, 2H, $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 14,11 (CH_3), 22,68 (CH_2), 25,99 (CH_2), 29,15 (CH_2), 29,34 (CH_2), 29,37 (CH_2), 29,55 (CH_2), 29,58 (CH_2), 29,63 (CH_2), 29,65 (CH_2), 31,91 (CH_2), 68,29 (CH_2), 109,7 (Py), 114,8 (Ar), 121,2 (Ar), 128,4 (Ar), 128,5 (Ar), 130,8 (Ar), 130,9 (Ar), 141,0 (Py), 149,8 (Ar), 156,2 (Py), 161,1 ($\text{CH}=\text{N}$), 162,4 (Ar), 165,0 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2. Opšti postupak sinteze di[4-(4-*n*-alkiloksifeniliminometil)fenil]piridin-2,6-dikarboksilata (**IIa-IIc**)

Sinteza di[4-(4-*n*-alkiloksifeniliminometil)fenil]piridin-2,6-dikarboksilata (**IIa-IIc**) je izvedena u tri koraka (šema 2). 2,6-Dipikolinska kiselina je najpre prevedena u odgovarajući hlorid (**2b**) koji je dalje reagovao sa 4-hidroksibenzaldehidom (**2c**) dajući odgovarajući estar dipikolinske kiseline (**2d**). U poslednjem koraku, di[4-(4-*n*-alkiloksifeniliminometil)fenil]piridin-2,6-dikarboksilati (**IIa-IIc**) su dobijeni reakcijom kondenzacije jedinjenja **2d** i odgovarajućih 4-*n*-alkoksianilina (**2e-2g**).



Šema 2. Reakcioni niz sinteze di[4-(4-*n*-alkiloksifeniliminometil)fenil]piridin-2,6-dikarboksilata (**IIa–IIc**)

3.2.1. Sinteza di(4-formilfenil)piridin-2,6-dikarboksilata (**2d**)

Smeša dipikolinske kiseline (95 mmol) i tionil-hlorida (80 ml) je najpre refluksirana 8h, a zatim mešana na sobnoj temperaturi još 12h. Neproreagovali tionil-hlorid je izdvojen vakuum destilacijom, a dobijeni hlorid 2,6-dipikolinske kiseline (**2b**) je odmah korišćen za dalju sintezu bez prethodnog prečišćavanja. U sledećem koraku je dobijeni hlorid 2,6-dipikolinske kiseline (**2b**) (95 mmol) ukapavan u ohlađeni rastvor 4-hidroksibenzaldehida (**2c**) (171 mmol) u suvom piridinu (100 ml). Reakciona smeša je zatim mešana na sobnoj temperaturi naredna 2 dana, rastvarač je uparen, a ostatak ispran sa dosta vode. Dobijeni proizvod je rekristalisan iz dimetilformamida.

Di(4-formilfenil)piridin-2,6-dikarboksilata (2d). Prinos 62 %; t.t. = 220–222 °C; FTIR (KBr) $\nu = 3063, 1761, 1683, 1597, 1573, 1395, 1308, 1233, 1208, 1171, 1156, 995, 907, 831, 752, 727, 565, 417 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 7,62 (d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, 4H,

Ar), 8,07 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H, Ar), 8,39 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H, Py), 8,58 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, Py), 10,05 (s, 2H, CHO); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ 123,1(Ar), 129,9 (Py), 131,5 (Ar), 134,6 (Ar), 140,1 (Py), 147,2 (Py), 155,4 (Ar), 162,6 (COO), 192,4 (CHO).

3.2.2. Sinteza 4-*n*-alkoksianilina (2e–2g)

4-*n*-Alkoksianilini (**2e–2g**) su sintetisani prema postupku datom u literaturi [146]. Paracetamol (0,1 mol), anhidrovani kalijum-karbonat (0,15 mol) i odgovarajući *n*-alkil-bromid (0,15 mol) u suvom acetonu su refluktovani 10 h. Nakon hlađenja do sobne temperature, reakciona smeša je izlivena u vodu i dobijeni 4-*n*-alkoksiacetanilid je ekstrahovan etrom. Etar je zatim uparen, a dobijeni proizvod dalje korišćen bez prečišćavanja. Smeša 4-*n*-alkoksiacetanilida (0,146 mol), vode (70 ml) i koncentrovane hlorovodonične kiseline (45 ml) je zatim refluktovana 12 h. Nakon hlađenja do sobne temperature, reakciona smeša je zaalkalisana 50 % rastvorom NaOH. Derivati sa kraćom alkil- grupom (**2e** i **2f**) su dobijeni kao tečni proizvodi i ekstrahovani su etrom, a etar je zatim uparen, dok se derivat sa najdužom alkil- grupom (**2g**) nakon dodatka baze izdvojio kao čvrst talog koji je zatim proceden i rekristalisan iz etanola.

4-n-Pentoksianilin (2e). Prinos 62 %; FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3430, 3355, 3218, 2956, 2933, 2870, 1625, 1510, 1474, 1389, 1236, 824; ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 0,88 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H, CH_3), 1,27–1,43 (m, 4H, CH_2), 1,64 (quin, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH_2), 3,79 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, OCH_2), 4,57 (s, 2H, NH_2), 6,51 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar), 6,63 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ 14,1 (CH_3), 22,2 (CH_2), 28,0 (CH_2), 28,8 (CH_2), 68,1 (OCH_2), 115,2 (Ar), 115,5 (Ar), 142,5 (Ar), 150,3 (Ar).

4-n-Heptiloksianilin (2f). Prinos 58 %; FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3401, 3321, 3223, 2951, 2933, 2869, 2855, 1636, 1512, 1474, 1466, 1386, 1232, 823; ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 0,87 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H, CH_3), 1,26–1,40 (m, 8H, CH_2), 1,63 (quin, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH_2), 3,79 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, OCH_2), 4,59 (s, 2H, NH_2), 6,50 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H, Ar), 6,62 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ 14,1 (CH_3), 22,3 (CH_2), 25,8 (CH_2), 28,7 (CH_2), 29,2 (CH_2), 31,5 (CH_2), 68,1 (OCH_2), 115,2 (Ar), 115,5 (Ar), 142,5 (Ar), 150,3 (Ar).

4-n-Dodeciloksianilin (2g). Prinos 61 %; FTIR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3388, 3360, 3323, 2955, 2933, 2918, 2849, 2605, 1624, 1518, 1473, 1395, 1249, 828; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0,85 (t, J = 7,0 Hz, 3H, CH₃), 1,24–1,63 (m, 20H, CH₂), 3,80 (t, J = 6,2 Hz, 2H, OCH₂), 5,11 (s, 2H, NH₂), 6,58 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar), 6,66 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 14,1 (CH₃), 22,3 (CH₂), 25,8 (CH₂), 29,0 (CH₂), 29,1 (CH₂), 29,3 (CH₂), 31,5 (CH₂), 68,0 (OCH₂), 115,5 (Ar), 116,3 (Ar), 140,4 (Ar), 151,2 (Ar).

3.2.3. Sinteza di[4-(4-*n*-alkiloksifeniliminometil)fenil]piridin-2,6-dikarboksilata (IIa–IIc)

U rastvor di(4-formilfenil)piridin-2,6-dikarboksilata (**2d**) (3,00 mmol) u dimetil-sulfoksidu (35 ml) ukapavan je rastvor odgovarajućeg 4-*n*-alkoksianilina (**2e-2g**) (6,00 mmol) u DMSO-u (15 ml). Reakcija je vođena tokom 24 h na 90 °C. Nakon hlađenja do sobne temperature, dobijeni proizvod je proceden i rekristalisan iz toluena.

Di[4-(4-n-pentoksifeniliminometil)fenil]piridin-2,6-dikarboksilat (IIa). Prinos 54 %; FTIR (KBr) ν = 3067, 2957, 2937, 2864, 1762, 1624, 1604, 1578, 1508, 1253, 1230, 1161, 1022, 867, 836, 553 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0,91 (t, J = 7,0 Hz, 6H, CH₃), 1,37-1,48 (m, 8H, CH₂), 1,86 (quin, J = 7,0 Hz, 4H, CH₂), 4,16 (t, J = 6,5 Hz, 4H, CH₂), 7,17 (d, J = 9,0 Hz, 4H, Ar), 7,68 (d, J = 9,5 Hz, 4H, Ar), 7,76 (d, J = 8,5 Hz, 4H, Ar), 8,33 (d, J = 9,0 Hz, 4H, Ar), 8,84 (t, J = 8,0 Hz, 1H, Py), 8,97 (d, J = 8,0 Hz, 2H, Py), 9,13 (s, 2H, CH=N); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 14,50 (CH₃), 24,07 (CH₂), 29,79 (CH₂), 30,38 (CH₂), 72,13 (CH₂), 119,1 (Ar), 124,6 (Ar), 125,6 (Ar), 127,8 (Py), 131,1 (Ar), 133,8 (Ar), 136,3 (Ar), 145,9 (Ar), 148,8 (Py), 159,6 (Py), 161,2 (Ar), 163,3 (C=O), 164,6 (CH=N).

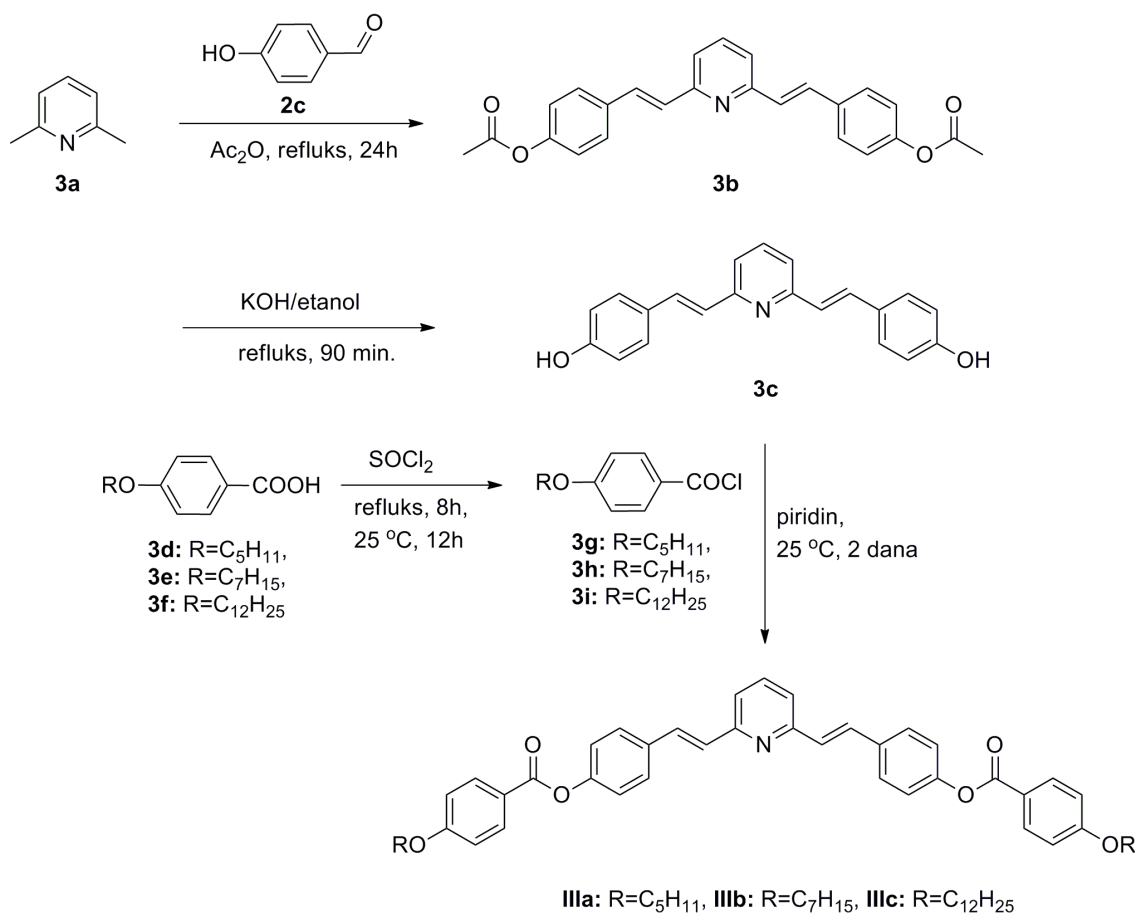
Di[4-(4-n-heptiloksifeniliminometil)fenil]piridin-2,6-dikarboksilat (IIb). Prinos 49 %; FTIR (KBr) ν = 3068, 2953, 2935, 2858, 1762, 1623, 1604, 1578, 1508, 1254, 1231, 1162, 1148, 867, 835, 554 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0,85 (t, J = 7,0 Hz, 6H, CH₃), 1,28-1,51 (m, 16H, CH₂), 1,85 (quin, J = 7,0 Hz, 4H, CH₂), 4,16 (t, J = 6,5 Hz, 4H, CH₂), 7,16 (d, J = 9,0 Hz, 4H, Ar), 7,68 (d, J = 9,5 Hz, 4H, Ar), 7,75 (d, J = 9,0 Hz, 4H, Ar), 8,32 (d, J = 8,5 Hz, 4H, Ar), 8,83 (t, J = 8,0 Hz, 1H, Py), 8,96 (d, J = 8,0 Hz, 2H, Py), 9,12 (s, 2H, CH=N); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 14,69 (CH₃), 24,35 (CH₂), 27,62 (CH₂), 30,71 (CH₂), 30,86 (CH₂), 33,69 (CH₂), 72,19 (CH₂), 119,1 (Ar), 124,6 (Ar),

125,6 (Ar), 127,8 (Py), 131,2 (Ar), 133,8 (Ar), 136,4 (Ar), 146,0 (Ar), 148,8 (Py), 159,6 (Py), 161,2 (Ar), 163,3 (C=O), 164,6 (CH=N).

*Di[4-(4-*n*-dodeciloksifeniliminometil)fenil]piridin-2,6-dikarboksilat (IIIc)*. Prinos 57 %; FTIR (KBr) $\nu = 3070, 2956, 2919, 2850, 1762, 1624, 1605, 1578, 1509, 1253, 1162, 1024, 867, 836, 554 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0,83 (t, $J = 7,0 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1,27-1,52 (m, 36H, CH_2), 1,86 (quin, $J = 7,0 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 4,16 (t, $J = 6,5 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 7,16 (d, $J = 9,0 \text{ Hz}$, 4H, Ar), 7,68 (d, $J = 9,0 \text{ Hz}$, 4H, Ar), 7,75 (d, $J = 9,0 \text{ Hz}$, 4H, Ar), 8,32 (d, $J = 9,0 \text{ Hz}$, 4H, Ar), 8,83 (t, $J = 8,0 \text{ Hz}$, 1H, Py), 8,96 (d, $J = 8,0 \text{ Hz}$, 2H, Py), 9,12 (s, 2H, CH=N); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 14,75 (CH_3), 24,45 (CH_2), 27,61 (CH_2), 30,67 (CH_2), 31,14 (CH_2), 31,28 (CH_2), 31,40 (CH_2), 31,46 (CH_2), 31,54 (CH_2), 33,89 (CH_2), 72,15 (CH_2), 119,1 (Ar), 124,6 (Ar), 125,6 (Ar), 127,7 (Py), 131,1 (Ar), 133,8 (Ar), 136,3 (Ar), 145,9 (Ar), 148,7 (Py), 159,6 (Py), 161,2 (Ar), 163,2 (C=O), 164,6 (CH=N).

3.3. Opšti postupak sinteze 2,6-bis[2-(4-(4-*n*-alkiloksibenzoiloksi)fenil)etenil]piridina (IIIa–IIIc)

Reakcioni niz sinteze 2,6-bis[2-(4-(4-*n*-alkiloksibenzoiloksi)fenil)etenil]piridina (IIIa–IIIc) je prikazan na šemi 3. Najpre je izvršena reakcija kondenzacije 2,6-lutidina (3a) i 4-hidroksibenzaldehida (2c) u prisustvu anhidrida sirćetne kiseline prema proceduri *Bergmann*-a i *Pinchas*-a [147]. Dobijeni 2,6-bis[2-(4-etanoiloksifenil)etenil]piridin (3b) zatim hidrolizuje bazno do 2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridina (3c) koji reaguje sa odgovarajućim 4-*n*-alkoksibenzoil-hloridima (3g–3i) dajući konačno 2,6-bis[2-(4-(4-*n*-alkiloksibenzoiloksi)fenil)etenil]piridin (IIIa–IIIc)



Šema 3. Reakcioni niz sinteze 2,6-bis[2-(4-(4-*n*-alkiloksibenzoiloksi)fenil)etenil]piridina (**IIIa–IIIc**)

3.3.1. Sinteza 2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridina (**3c**)

Smeša 2,6-lutidina (**3a**) (25 mmol), 4-hidroksibenzaldehida (**2c**) (75 mmol) i anhidrida sirćetne kiseline (25 ml) zagreva se uz refluks tokom 24 sata na 150–160 °C. Reakciona smeša se potom izlije u ledenu vodu (150 ml) i ostavi da stoji uz povremeno mućkanje dok višak anhidrida sirćetne kiseline potpuno ne hidrolizuje. Talog se zatim profiltrira, ispere vodom i rekristališe iz etanola. Dobijeni 2,6-bis[2-(4-etanoiloksifenil)etenil]piridin (**3b**) (38 mmol) se potom rastvori u alkoholnom rastvoru kalijum-hidroksida (0,75 mol dm⁻³; 15 ml) i zagreva uz refluks tokom 90 minuta. Krajnji proizvod reakcije 2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridin (**3c**) se taloži iz bistrog rastvora kao voluminozan talog pomoću ugljen(IV)-oksida i zatim rekristališe iz etanola.

2,6-Bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridin (3c). Prinos 32 %; t.t. > 300 °C; FTIR (KBr) ν = 3252, 1632, 1604, 1582, 1559, 1512, 1458, 1254, 1208, 1173, 1004, 955, 830, 820, 801, 781, 740, 518 cm^{-1} ; ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 6,82 (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar), 7,09 (d, J = 16,2 Hz, 2H, CH=CH), 7,31 (d, J = 7,6 Hz, 2H, Py), 7,53 (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar), 7,67 (d, J = 15,8 Hz, 2H, CH=CH), 7,69 (t, J = 7,7 Hz, 1H, Py), 9,71 (s, 2H, OH); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ 115,9 (Ar), 120,1 (Py), 125,3 (CH=CH), 127,8 (Ar), 128,8 (Ar), 132,5 (CH=CH), 137,4 (Py), 155,4 (Py), 158,2 (Ar).

3.3.2. Sinteza 4-*n*-alkoksibenzoevih kiselina (3d–3f)

4-*n*-Alkoksibenzoeve kiseline (**3d–3f**) su sintetisane prema postupku datom u literaturi [148]. 4-Hidroksibenzoeva kiselina (79 mmol) i odgovarajući *n*-alkil-bromid (151 mmol) se najpre rastvore u etanolu (150 ml), a zatim doda kalijum-hidroksid (151 mmol) i reakciona smeša meša uz refluks 24 h. Nakon hlađenja do sobne temperature, reakciona smeša se zakiseli do pH = 1 sa vodenim rastvorom hlorovodonične kiseline. Etanol se zatim upari do suva, a ostatak meša u vodi (1 dm^3) tokom 30 minuta, profiltrira i dobijeni proizvod rekristališe dva puta iz etanola.

4-n-Pentoksibenzoeva kiselina (3d). Prinos 42 %; FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3360, 2954, 2857, 1678, 1607, 1577, 1515, 1468, 1430, 1390, 1289, 1261, 1236, 1167, 1127, 1048, 1024, 977, 847, 774, 646; ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 0,87 (t, J = 6,8 Hz, 3H, CH_3), 1,21-1,44 (m, 4H, CH_2), 1,70 (quin, J = 6,8 Hz, 2H, CH_2), 3,99 (t, J = 6,8 Hz, 2H, OCH_2), 6,97 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar), 7,88 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar), 12,60 (s, 1H, COOH); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ 14,1 (CH_3), 22,1 (CH_2), 27,8 (CH_2), 28,5 (CH_2), 68,0 (OCH_2), 114,4 (Ar), 123,1 (Ar), 131,6 (Ar), 162,6 (Ar), 167,3 (COOH).

4-n-Heptiloksibenzoeva kiselina (3e). Prinos 23 %; FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3359, 2930, 2853, 1684, 1607, 1514, 1467, 1431, 1394, 1283, 1256, 1166, 1127, 1063, 1005, 947, 845, 772, 648; ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 0,84 (t, J = 6,4 Hz, 3H, CH_3), 1,24-1,36 (m, 8H, CH_2), 1,70 (quin, J = 6,8 Hz, 2H, CH_2), 3,99 (t, J = 6,4 Hz, 2H, OCH_2), 6,97 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar), 7,88 (d, J = 8,4 Hz, 2H, Ar), 12,54 (s, 1H, COOH); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ 14,1 (CH_3), 22,2 (CH_2), 25,6 (CH_2), 28,6 (CH_2), 28,7 (CH_2), 31,4 (CH_2), 68,0 (OCH_2), 114,4 (Ar), 123,1 (Ar), 131,6 (Ar), 162,5 (Ar), 167,2 (COOH).

4-n-Dodeciloksibenzoeva kiselina (3f). Prinos 21 %; FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3360, 2918, 2849, 1687, 1607, 1512, 1470, 1431, 1257, 1171, 1105, 846, 771, 648; ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 0,85 (t, $J = 6,4$ Hz, 3H, CH_3), 1,24-1,39 (m, 18H, CH_2), 1,72 (quin, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH_2), 4,02 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, OCH_2), 6,99 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar), 7,88 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar), 12,60 (s, 1H, COOH); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ 14,0 (CH_3), 22,3 (CH_2), 25,6 (CH_2), 28,7 (CH_2), 28,9 (CH_2), 29,2 (CH_2), 31,5 (CH_2), 67,9 (OCH_2), 114,3 (Ar), 123,3 (Ar), 131,5 (Ar), 162,4 (Ar), 167,3 (COOH).

3.3.3. Sinteza 4-*n*-alkoksibenzoil-hlorida (3g–3i)

Smeša odgovarajuće 4-*n*-alkoksibenzoeve kiseline (10 mmol) i tionil-hlorida (20 ml) je najpre refluktovana 8 h, a zatim mešana na sobnoj temperaturi još 12 h. Neproreagovali tionil-hlorid je izdvojen vakuum destilacijom, a dobijeni 4-*n*-alkoksibenzoil-hloridi (**3g–3i**) su odmah korišćeni za dalju sintezu bez prethodnog prečišćavanja i karakterizacije.

3.3.4. Sinteza 2,6-bis[2-(4-(4-*n*-alkiloksibenzoiloksi)fenil)etenil]piridina (IIIa–IIIc)

U ohlađen rastvor 2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridina (**3c**) (3 mmol) u suvom piridinu (30 ml) je dodavan u porcijama odgovarajući 4-*n*-alkoksibenzoil-hlorid (**3g–3i**) (6 mmol). Reakciona smeša je zatim mešana na sobnoj temperaturi tokom 2 dana. Dobijeni proizvod je proceden i rekristalisan najpre iz acetona, a zatim i iz toluena.

2,6-Bis[2-(4-(4-pentoksibenzoiloksi)fenil)etenil]piridin (IIIa) Prinos 46 %; FTIR (KBr) $\nu = 2957, 2935, 2860, 1728, 1606, 1579, 1561, 1510, 1458, 1276, 1256, 1212, 1164, 1069, 762$ cm^{-1} ; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0,95 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H, CH_3), 1,38-1,50 (m, 8H, CH_2), 1,83 (quin, $J = 7,0$ Hz, 4H, CH_2), 4,04 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH_2), 6,97 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H, Ar), 7,18 (d, $J = 16,0$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7,24 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar), 7,27 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H, Py), 7,64 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H, Py), 7,66 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar), 7,73 (d, $J = 16,0$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 8,15 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 13,98 (CH_3), 22,41 (CH_2), 28,11 (CH_2), 28,77 (CH_2), 68,30 (CH_2), 114,3 (Ar), 120,5 (Ar), 121,4 (Py), 122,1 (Ar), 128,1 (Ar), 128,3 ($\text{CH}=\text{CH}$), 132,0 ($\text{CH}=\text{CH}$), 132,3 (Ar), 134,4 (Ar), 137,0 (Py), 151,0 (Ar), 155,3 (Py), 163,6 (Ar), 164,8 ($\text{C}=\text{O}$).

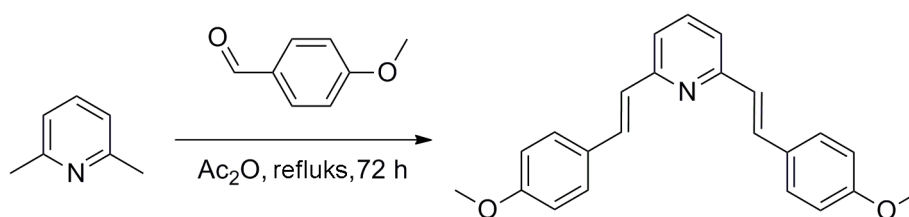
2,6-Bis[2-(4-(4-heptiloksibenzoiloksi)fenil)etenil]piridin (IIIb) Prinos 43 %; FTIR (KBr) $\nu = 2929, 2856, 1727, 1606, 1579, 1562, 1510, 1460, 1257, 1212, 1164, 1073, 762$ cm^{-1} ; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0,90 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H, CH_3), 1,32-1,50 (m, 16H, CH_2), 1,82 (quin, $J = 7,0$ Hz, 4H, CH_2), 4,04 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH_2), 6,97 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar), 7,18 (d, $J = 16,0$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7,24 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar), 7,27 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H, Py), 7,64 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, Py), 7,66 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar), 7,73 (d, $J = 16,5$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 8,15 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H, Ar); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 14,06 (CH_3), 22,58 (CH_2), 25,92 (CH_2), 29,01 (CH_2), 29,08 (CH_2), 31,73 (CH_2), 68,32 (CH_2), 114,3 (Ar), 120,5 (Ar), 121,4 (Py), 122,1 (Ar), 128,1 (Ar), 128,3 ($\text{CH}=\text{CH}$), 132,0 ($\text{CH}=\text{CH}$), 132,3 (Ar), 134,4 (Ar), 137,0 (Py), 151,0 (Ar), 155,3 (Py), 163,6 (Ar), 164,8 ($\text{C}=\text{O}$).

2,6-Bis[2-(4-(4-dodeciloksibenzoiloksi)fenil)etenil]piridin (IIIc) Prinos 51 %; FTIR (KBr) $\nu = 2956, 2919, 2850, 1726, 1609, 1579, 1564, 1509, 1459, 1288, 1253, 1212, 1196, 1170, 761$ cm^{-1} ; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0,89 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H, CH_3), 1,27-1,50 (m, 36H, CH_2), 1,82 (quin, $J = 7,0$ Hz, 4H, CH_2), 4,04 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH_2), 6,97 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H, Ar), 7,18 (d, $J = 16,0$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7,24 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar), 7,27 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H, Py), 7,64 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, Py), 7,66 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar), 7,73 (d, $J = 16,5$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 8,15 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H, Ar); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 14,10 (CH_3), 22,67 (CH_2), 25,97 (CH_2), 29,08 (CH_2), 29,34 (CH_2), 29,35 (CH_2), 29,54 (CH_2), 29,57 (CH_2), 29,62 (CH_2), 29,64 (CH_2), 31,90 (CH_2), 68,33 (CH_2), 114,3 (Ar), 120,5 (Ar), 121,4 (Py), 122,1 (Ar), 128,1 (Ar), 128,3 ($\text{CH}=\text{CH}$), 132,0 ($\text{CH}=\text{CH}$), 132,3 (Ar), 134,4 (Ar), 137,0 (Py), 151,0 (Ar), 155,3 (Py), 163,6 (Ar), 164,9 ($\text{C}=\text{O}$).

3.4. Sinteza derivata 2,6-distirilpiridina

3.4.1. Opšti postupak sinteze 2,6-bis[2-(4-metoksifenil)etenil]piridina (1)

2,6-Bis[2-(4-metoksifenil)etenil]piridin (**1**) je sintetisan prema postupku datom u literaturi [149] (šema 4). Smeša 2,6-lutidina (22 mmol), 4-metoksibenzaldehida (44 mmol) i anhidrida sirćetne kiseline (20 ml) zagreva se uz refluks tokom 72 sata. Reakciona smeša se potom izlije u ledenu vodu (100 ml) i ostavi da stoji uz povremeno mućkanje dok višak anhidrida sirćetne kiseline potpuno ne hidrolizuje. Talog se zatim profiltrira, ispere etanolom i rekristališe iz benzena.



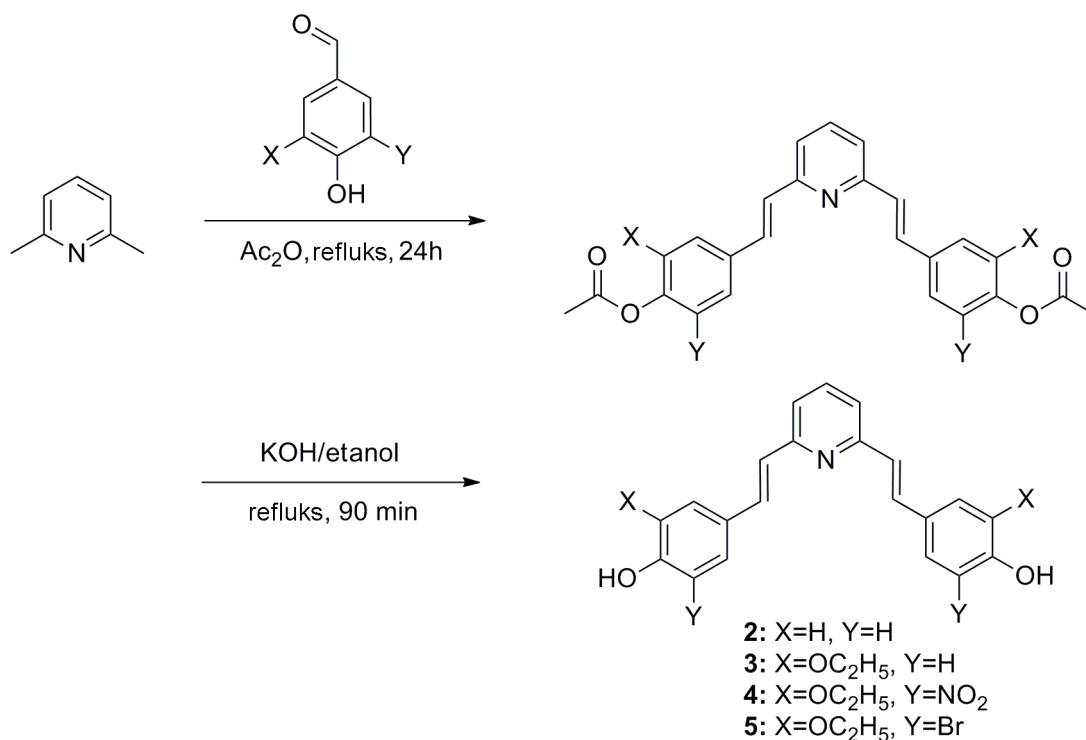
Šema 4. Sinteza 2,6-bis[2-(4-metoksifenil)etenil]piridina (**1**)

2,6-Bis[2-(4-metoksifenil)etenil]piridin (**1**). Prinos 42 %; t.t. = 182 °C; FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3025, 2959, 2840, 1639, 1604, 1578, 1561, 1510, 1452, 1252, 1177, 1031, 970, 826, 736, 534; ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 3,84 (s, 6H, OCH₃), 6,92 (d, J = 9,0 Hz, 4H, Ar), 7,08 (d, J = 16,0 Hz, 2H, CH=CH), 7,21(d, J = 7,5 Hz, 2H, Py), 7,55 (d, J = 9,0 Hz, 4H, Ar), 7,60 (t, J = 7,5 Hz, 1H, Py), 7,65 (d, J = 16,0 Hz, 2H, CH=CH); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 55,3 (OCH₃), 114,1 (Ar), 119,7 (Py), 126,3 (CH=CH), 128,4 (Ar), 129,6 (Ar), 132,3 (CH=CH), 136,8 (Py), 155,7 (Py), 159,8 (Ar).

3.4.2. Opšti postupak sinteze derivata 2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridina (2-5)

Derivati 2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridina (**2-5**) su sintetisani prema proceduri *Bergmann*-a i *Pinchas*-a [147] (šema 5). 3-Etoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldehyd i 3-etoksi-4-hidroksi-5-brombenzaldehyd su prethodno sintetisani prema postupcima datim u literaturi [150,151]. Smeša 2,6-lutidina (25 mmol), odgovarajućeg derivata 4-hidroksibenzaldehida (75 mmol) i anhidrida sirćetne kiseline (25 ml) zagreva se uz refluks tokom 24 sata. Reakciona smeša se potom izlije u ledenu vodu (150 ml) i ostavi da stoji uz povremeno mućkanje dok višak anhidrida sirćetne kiseline potpuno ne

hidrolizuje. Talog se zatim profiltrira, ispere vodom i rekristališe iz etanola. Dobijeni derivat 2,6-bis[2-(4-etanoiloksifenil)etenil]piridina (38 mmol) se rastvori u alkoholnom rastvoru kalijum-hidroksida ($0,75 \text{ mol dm}^{-3}$; 15 ml) i zagreva uz refluks tokom 90 minuta. Krajnji proizvod reakcije se taloži iz bistrog rastvora kao voluminozan talog pomoću ugljen(IV)-oksida i zatim rekristališe iz etanola.



Šema 5. Sinteza derivata 2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridina (2–5)

2,6-Bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridin (2). Prinos 34 %; t.t. >300 °C; FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3252, 3046, 3026, 1632, 1604, 1582, 1559, 1512, 1458, 1254, 1208, 1173, 1004, 955, 830, 820, 801, 781, 740, 518; ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6,82 (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar), 7,08 (d, J = 16,2 Hz, 2H, CH=CH), 7,31(d, J = 7,8 Hz, 2H, Py), 7,52 (d, J = 9,0 Hz, 4H, Ar), 7,66 (d, J = 15,6 Hz, 2H, CH=CH), 7,69 (t, J = 7,5 Hz, 1H, Py), 9,70 (s, 2H, OH); ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆): δ 115,9 (Ar), 120,1 (Py), 125,2 (CH=CH), 127,8 (Ar), 128,8 (Ar), 132,5 (CH=CH), 137,3 (Py), 155,4 (Py), 158,2 (Ar).

2,6-Bis[2-(3-etoksi-4-hidroksifenil)etenil]piridin (3). Prinos 32 %; t.t. >300 °C; FTIR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3370, 3065, 2977, 2904, 1637, 1596, 1583, 1561, 1515, 1435, 1276, 1121, 1039, 964, 821, 811, 735, 610, 589, 539, 505; ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ

1,37 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H, CH₃), 4,09 (q, $J = 7,0$ Hz, 4H, CH₂), 6,82 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, Ar), 7,10 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, Ar), 7,13 (d, $J = 16,0$ Hz, 2H, CH=CH), 7,26 (s, 2H, Ar), 7,32 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H, Py), 7,67 (d, $J = 16,0$ Hz, 2H, CH=CH), 7,71 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, Py), 9,18 (s, 2H, OH); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ 14,8 (CH₃), 63,8 (CH₂), 111,7 (Ar), 115,7 (Ar), 119,9 (Ar), 120,9 (Py), 125,1 (CH=CH), 128,0 (Ar), 132,6 (CH=CH), 137,2 (Py), 147,0 (Ar), 147,6 (Ar), 155,1 (Py).

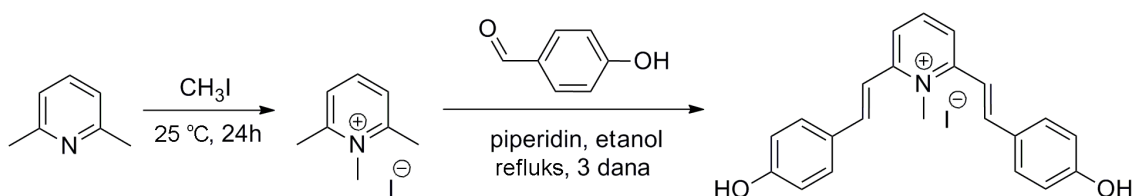
2,6-Bis[2-(3-etoksi-4-hidroksi-5-nitrofenil)etenil]piridin (4). Prinos 35 %; t.t. >300 °C; FTIR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3428, 2980, 2937, 2875, 1644, 1614, 1577, 1545, 1472, 1453, 1397, 1340, 1278, 1262, 1136, 1056, 969, 875, 847, 760, 607, 518; ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1,42 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H, CH₃), 4,24 (q, $J = 7,0$ Hz, 4H, CH₂), 7,36 (d, $J = 16,0$ Hz, 2H, CH=CH), 7,39 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H, Py), 7,63 (s, 2H, Ar), 7,75 (s, 2H, Ar), 7,76 (d, $J = 16,0$ Hz, 2H, CH=CH), 7,80 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, Py), 10,47 (s, 2H, OH); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ 14,5 (CH₃), 65,0 (CH₂), 114,6 (Ar), 115,1 (Ar), 121,2 (Py), 127,5 (Ar), 128,0 (CH=CH), 130,6 (CH=CH), 137,2 (Ar), 137,5 (Py), 142,9 (Ar), 148,9 (Ar), 154,5 (Py).

2,6-Bis[2-(3-etoksi-4-hidroksi-5-bromfenil)etenil]piridin (5). Prinos 36 %; t.t. >300 °C; FTIR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3500, 2975, 2933, 1635, 1599, 1579, 1557, 1499, 1457, 1428, 1394, 1282, 1185, 1046, 962, 911, 841, 830; ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1,38 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H, CH₃), 4,14 (q, $J = 6,8$ Hz, 4H, CH₂), 7,22 (d, $J = 15,8$ Hz, 2H, CH=CH), 7,29 (s, 2H, Ar), 7,32 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, Py), 7,41 (s, 2H, Ar), 7,70 (d, $J = 16,4$ Hz, 2H, CH=CH), 7,75 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H, Py), 9,52 (s, 2H, OH); ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆): δ 14,8 (CH₃), 64,8 (CH₂), 109,9 (Ar), 110,6 (Ar), 121,0 (Py), 123,9 (Ar), 126,9 (CH=CH), 129,3 (Ar), 131,5 (CH=CH), 137,7 (Py), 144,6 (Ar), 147,9 (Ar), 155,0 (Py).

3.4.3. Opšti postupak sinteze 1-metil-2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridinium-jodida (6)

1-Metil-2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridinium-jodid (6) je dobijen prema reakcionom nizu prikazanom na šemi 6. Smeša 2,6-lutidina (25 mmol) i metil-jodida (125 mmol) se meša na sobnoj temperaturi tokom 24 h. Nakon toga, proizvod se profiltrira i rekristališe dva puta iz etanola. Zatim se dobijeni 1-metil-2,6-dimetilpiridinium-jodid (10 mmol) doda u smešu 4-hidroksibenzaldehida (23 mmol), piperidina (2 ml) i

apsolutnog etanola (50 ml) koja se potom meša uz refluks tokom 3 dana. Reakciona smeša se zatim ohladi do sobne temperature, proizvod profiltrira i rekristališe iz dimetilformamida.



Šema 6. Sinteza 1-metil-2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridinium-jodida (**6**)

1-Metil-2,6-bis[2-(4-hidroksifenil)etenil]piridinium-jodid (6). Prinos 31 %; t.t. >300 °C; FTIR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3441, 2934, 2805, 1660, 1603, 1591, 1562, 1514, 1483, 1392, 1391, 1324, 1268, 1231, 1171, 1102, 940, 834; ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ 4,24 (s, 3H, CH₃), 6,87 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H, Ar), 7,42 (d, *J* = 15,6 Hz, 2H, CH=CH), 7,66–7,74 (m, 6H, Ar and CH=CH), 8,17 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H, Py), 8,32 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H, Py); ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆): δ 115,4 (CH₃), 116,2 (Ar), 122,6 (CH=CH), 126,2 (Py), 130,8 (Ar), 142,5 (Ar), 142,7 (CH=CH), 153,8 (Py), 160,7 (Py), 162,5 (Ar).

3.5. Metode karakterizacije ispitivanih jedinjenja

Određivanje fizičko-hemijskih svojstava ispitivanih jedinjenja vršeno je odgovarajućim eksperimentalnim tehnikama:

- FTIR, ¹H i ¹³C NMR spektroskopija za potvrdu hemijske strukture;
- Apsorpciona i emisiona spektroskopija za ispitivanje solvatohromizma;
- Polarizaciona optička mikroskopija (*Polarized optical microscopy* – POM) za identifikaciju mezofaza;
- Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (*Differential scanning calorimetry* – DSC) za određivanje temperature faznih prelaza kao i termičke stabilnosti ispitivanih jedinjenja;
- Metoda rasipanja rendgenskih zraka na malim uglovima (*Small-angle X-ray scattering* – SAXS) za utvrđivanje vrste mezofaze;
- Elektro-optička merenja za određivanje polarnosti mezofaze.

FTIR spektri sintetisanih jedinjenja su snimljeni na Bomem MB 100 spektrofotometru. Za FTIR analizu čvrstih uzoraka korišćeno je 3 mg uzorka pomešanog i spraešenog sa 147 mg kalijum-bromida. Smeša je zatim komprimovana u tablete pod pritiskom od 11 t, u trajanju od oko 2 min. Dobijeni spektri su snimljeni u rasponu talasnog broja od 400–4000 cm^{-1} sa rezolucijom od 4 cm^{-1} . Tečni uzorci su naneti na KBr pločice i dobijeni tanak film je sniman u istom opsegu talasnih brojeva i sa istom rezolucijom.

NMR spektri sintetisanih jedinjenja su snimljeni na aparatima Varian Gemini 200 (^1H na 200 MHz i ^{13}C na 50 MHz) i Bruker AVANCE (^1H na 500 MHz i ^{13}C na 125 MHz). Spektri su snimani u deuterisanom hloroformu (CDCl_3) i deuterisanom dimetil-sulfoksidu ($\text{DMSO}-d_6$) uz tetrametilsilan (TMS) kao interni standard. Hemijska pomeranja (δ) su izražena u ppm vrednostima u odnosu na TMS ($\delta_{\text{H}} = 0$ ppm) u ^1H NMR spektrima i rezidualni signal rastvarača u ^{13}C NMR spektrima. NOESY spektar ispitivanog jedinjenja **1** u CDCl_3 je snimljen na 500 MHz na Bruker Avance instrumentu pri koncentraciji od $4,9 \times 10^{-2}$ mol/dm³ (7 mg / 0,5 ml).

Apsorpcioni spektri su snimljeni na Shimadzu 1700 spektrofotometru u rastvaračima spektroskopske čistoće (Fluka) pri koncentraciji od 1×10^{-5} mol/dm³. Korišćena su 24 rastvarača različite polarnosti i afiniteta ka građenju vodoničnih veza.

Emisioni spektri u 6 rastvarača spektroskopske čistoće su snimljeni na Fluorolog-3 spektrofotometru sa ksenonskom lampom (450 W) i fotomultiplikatorom. Ekscitacija je vršena snopom zraka prečnika 4 nm, a emisija snopom zraka prečnika 2 nm. Svaki uzorak je tri puta sniman na temperaturi od 25 °C i sa vremenom integracije od 0,1 sekunde. Emisioni spektri su snimani nakon ekscitacije na talasnoj dužini koja odgovara apsorpcionom maksimumu ispitivanog jedinjenja u odgovarajućem rastvaraču. Za jedinjenja **2** i **7** dodatno su snimljeni emisioni spektri u opsegu 360–700 nm i 350–530 nm, pri ekscitaciji sa različitim talasnim dužinama (sa korakom od 5 nm) u opsegu 280–450 nm i 270–340 nm, respektivno. Dekonvolucija serije emisionih spektara je vršena korišćenjem metode multivarijacione rezolucije krivih (*Multivariate Curve Resolution – MCR*) [152] u Unscrambler 9.7 programu.

Za ispitivanje elektro-optičkih svojstava tečnih kristala korišćena je ćelija koja se sastoji od dve staklene pločice, čija je jedna površina presvučena provodnim slojem indijum-

kalaj-oksida (*indium tin oxide* – ITO) i poliimidnim slojem. Uzorak se nanosi u vidu filma debljine 5 μm u prostor između staklenih pločica. Elektro-optička merenja su vršena pomoću Olympus BX51 polarizacionog mikroskopa sa HCS402 posebnim dodatkom za grejanje, odnosno hlađenje uzorka (*Instec Inc.*) i digitalnom kamerom (*14.2 Mp Color Mosaic Model from Diagnostic Instruments, Inc.*). Teksture su snimljene pomoću Hitachi CCD detektora sa ukrštenim polarizatorom. Primenjeni električni signali dobijeni su korišćenjem HP generatora i FLC pojačivača napona.

Temperature i entalpije faznih prelaza su određene pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) na aparatu METTLER FP89. Ispitivani uzorci mase 3–5 mg su hermetički zatvoreni u aluminijumske kapsule, a zatim u dva ciklusa grejani i hlađeni brzinom od 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Merenja rasipanja rendgenskih zraka na malim uglovima (SAXS) vršena su na sinhrotronu u Nacionalnoj laboratoriji u Brukhejvnu, SAD (*National Synchrotron Light Source (NSLS, beam line X6B) of Brookhaven National Lab*). Uzorak je smešten u kvarcnu rendgensku cev prečnika 1 mm, koja je zatim smeštena u prilagođenu aluminijumsku kasetu koja omogućava detekciju X-zraka pod uglom od $\pm 13,5^{\circ}$. Kontrola temperature vršena je *Instec*-ovim regulatorom (model HCS402) sa preciznošću od $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Magnetni fluks od $B = 1,5\text{ T}$ indukovao je normalno na upadni X-zrak korišćenjem dva cilindrična neodijum-gvožđe-bor magnetna. Dvodimenzionalne SAXS slike snimljene su CCD detektorom (Princeton Instruments 2084×2084 piksela). Korišćen je snop paralelnih zraka ($0,2\text{ mm} \times 0,3\text{ mm}$) sa energijom od 16 keV ($0,775\text{ \AA}$). Eksperimentalni uslovi pod kojima su vršena merenja opisani su u radu *Hong*-a i saradnika [153].

3.6. Kvantno-hemijski proračuni

Geometrijska optimizacija svih ispitivanih jedinjenja izvršena je pomoću Gaussian03 programa [154]. Konformaciona analiza, kao i izračunavanje dipolnog momenta i ugla koji zaklapaju bočne grane mezogena oblika banane (**Ia–Ic**, **IIa–IIc**, **IIIa–IIIc**) izvršeni su primenom B3LYP/6–311G(d,p) nivoa DFT (*Density Functional Theory*) metode. Takođe, optimizacija jedinjenja (**1–5**) izvršena je primenom B3LYP/6–311G(d,p) nivoa DFT metode, dok je za jedinjenje **6**, zbog prisustva atoma joda u molekulu, optimizacija izvršena primenom DGDZVP osnovnog seta. Energije orbitala

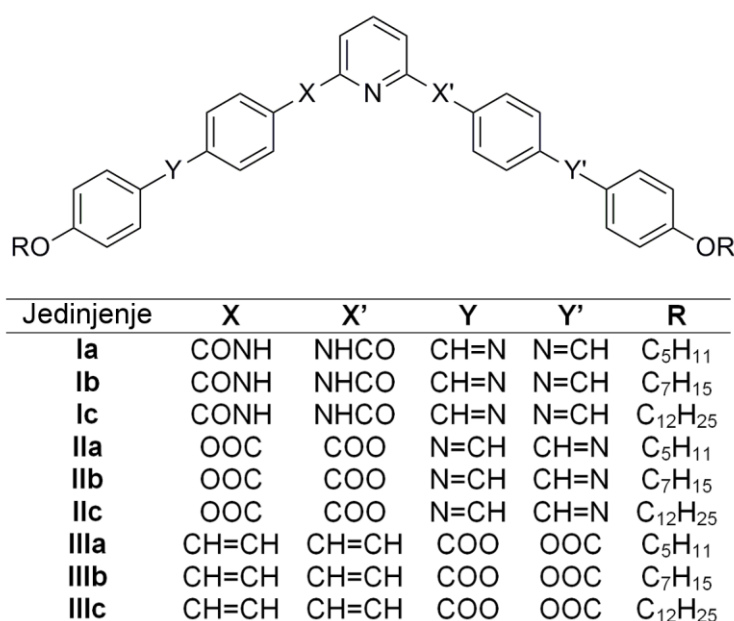
optimizovanih jedinjenja **1–6** dobijene su pomoću metode samosaglasnog polja (*Self-Consistent Field* – SCF) (*keyword SCF=tight*). Elektrostatički potencijal molekula je dobijen iz ukupne SCF gustine osnovnog stanja, ili iz ukupne CI gustine pobuđenog stanja molekula, koristeći *Hartree-Fock* (HF) metodu sa 6-311G osnovnim setom. Proračuni interakcija konfiguracija (*Configuration interactions* – CI) su vršeni uzimajući u obzir 30 singletnih ekscitovanih stanja. Vizualizacija molekulskih orbitala vršena je pomoću Jmol softvera [155]. UV-Vis spektri su izračunati pomoću semiempirijske ZINDO/S metode [156] ili pomoću TD-DFT proračuna, uzimajući u obzir efekte solvatacije u hloroformu (PCM – *Polarizable Continuum Model*). Za računanje polja molekulskih interakcija (MIF – *Molecular Interaction Fields*) korišćene su O1 (HBD) i OC2 (HBA) „probe“ pomoću programa GRID [157–159] sa rezolucijom mreže od 0,5 Å i dozvoljenom rotacijom OH grupe oko C-O ose kao odgovor na „probe“ (*directive MOVE = 0*). Naelektrisanja atoma u molekulu su takođe izračunata u GRID programu pomoću semiempirijske metode (*GRIN directive IHAC = 1*), čime se omogućava konzistentnost primene GRID metodologije.

Izračunavanje udela najstabilnijih konformera jedinjenja **1** u hloroformu vršeno je molekulsko-mehaničkom konformacionom analizom u AMMP programu generisanjem 200 konformera [160]. Za proračune je korišćen *Boltzmann Jump* algoritam sa SP4 poljem sila, a za vizualizaciju je korišćen program VegaZZ [161]. Konformeri su generisani promenom torzionih uglova za po 10°, a zatim je za dobijene konformere izvršena energetska minimizacija SP4 poljem sila (20 iteracija sa gradijentom od 0,01). Dobijeni konformeri i NMR podaci (integrali NOESY signala i konstante kuplovanja) obrađeni su *Janocchio* programom [162] i na taj način su dobijeni ulazni podaci za NAMFIS analizu koja je zatim vršena DISCO programom [163]. Inicijalna optimizacija konformera vršena je u MOPAC2012 programu [164] korišćenjem PM6 semiempirijske metode [165]. Tri najstabilnija konformera su dalje potpuno optimizovani MP2 metodom u Gaussian03 programu [154] sa 6-311G osnovnim setom (*in vacuum*).

4. Rezultati i diskusija

4.1. Mezomorfna svojstva proučavanih tečnih kristala

Hemijske strukture proučavanih tečnih kristala oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom prikazane su na slici 41 [166]. Kao što se sa slike 41 može videti, sintetisane su tri serije jedinjenja sa različitim vezujućim grupama koje povezuju centralni, srednji i spoljašnji prsten (amidna (–CONH–), estarska (–COO–), azometinska (–CH=NH–) i olefinska (–CH=CH–)), pri čemu je u svakoj seriji varirana dužina terminalnih lanaca ($\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 5, 7, 12$).



Slika 41. Hemijske strukture proučavanih tečnih kristala oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom

S obzirom da su *Schiff*-ove baze najčešće korišćene vezujuće grupe kod tečnih kristala oblika banane [14], u okviru ove disertacije najpre su sintetisani mezogeni oblika banane sa azometinskim grupama (prva i druga serija). U literaturi je poznato da uvođenje amidne grupe ima pozitivan uticaj na stabilizaciju mezofaza kod mezogena oblika banane i da dovodi do blagog porasta temperature bistrenja [167,168], pa je iz tog razloga za prvu seriju jedinjenja izabrana upravo amidna grupa. Međutim, kombinacija amidnih i azometinskih grupa je kao rezultat dala jedinjenja (**Ia–Ic**) sa izuzetno visokim temperaturama bistrenja ($>300\text{ }^\circ\text{C}$) čija mezomorfna svojstva na DSC-u nisu mogla biti

ispitana (Tabela 2). Razlozi za ovako visoke temperature bistrenja su velika polarnost jedinjenja, intramolekulske vodonične veze, kao i jak elektron-akceptorski efekat piridinskog prstena. Amidna grupa ima parcijalni dvostruki karakter koji doprinosi nastanku rigidne strukture, a kao rezultat toga dolazi do povećanja temperature bistrenja mezogena.

Ako se prva serija jedinjenja uporedi sa sličnim jedinjenjima (**IIa–IIc**), gde je umesto amidne korišćena estarska veza, može se uočiti da estarska veza, koja je manje polarna, dovodi do snižavanja temperature bistrenja za oko 50 °C. Izmerene temperature faznih prelaza, kao i odgovarajuće entalpije jedinjenja (serija **II** i **III**) prikazane su u tabeli 2, gde su rezultati dati za drugi ciklus grejanja i hlađenja na DSC-u pri brzini od 5 K min⁻¹.

Tabela 2. Temperature i entalpije faznih prelaza dobijeni pomoću DSC-a u drugom ciklusu grejanja i hlađenja pri brzini od 5 K min⁻¹

Jedinjenje	Mod	Cr1	T(°C) [ΔH(J g ⁻¹)]	Cr2	T(°C) [ΔH(J g ⁻¹)]	Mezofaza	T(°C) [ΔH(J g ⁻¹)]	I
Ia ¹	Grejanje	·	degradacija	-		-	>300	·
Ib ¹	Grejanje	·	degradacija	-		-	>300	·
Ic ¹	Grejanje	·	degradacija	-		-	>300	·
IIa ¹	Grejanje	·	253 [5,0]	·	275 [78,0]	-		·
	Hlađenje	·	268 [34,0]	-		-		·
IIb ¹	Grejanje	·	259 [65,3]	-		-		·
	Hlađenje	·	259 [75,0]	-		-		·
IIc ^{2,3}	Grejanje	·	231	-		nalik B2	244	·
	Hlađenje	·	234	-		nalik B2	243	·
IIIa	Grejanje	·	200 [61,4]	-		-		·
	Hlađenje	·	191 [67,6]	-		-		·
IIIb ⁴	Grejanje	·	179 [ΔH ₁]	-		B1	186 [ΔH ₂]	·
	Hlađenje	·	171 [46,8]	-		B1	186 [26,2]	·
IIIc	Grejanje	·	112 [16,9]	·	150 [46,5]	B7	169 [33,2]	·
	Hlađenje	·	105 [18,0]	·	150 [47,7]	B7	169 [36,1]	·

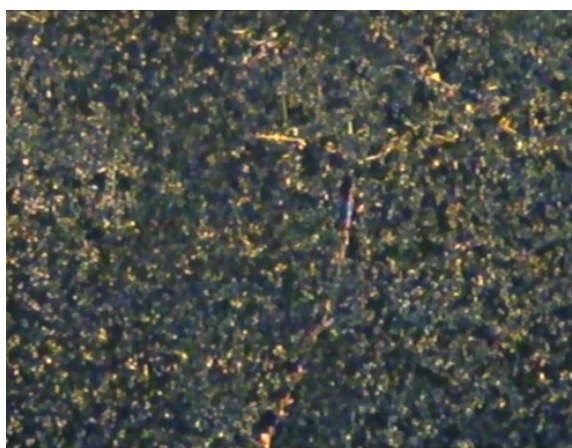
¹dolazi do termičke degradacije jedinjenja;

²temperature faznih prelaza su date za prvi ciklus grejanja i hlađenja zbog delimične termičke degradacije jedinjenja;

³nema podataka za entalpiju;

⁴ΔH₁ + ΔH₂ = 74,1 J g⁻¹

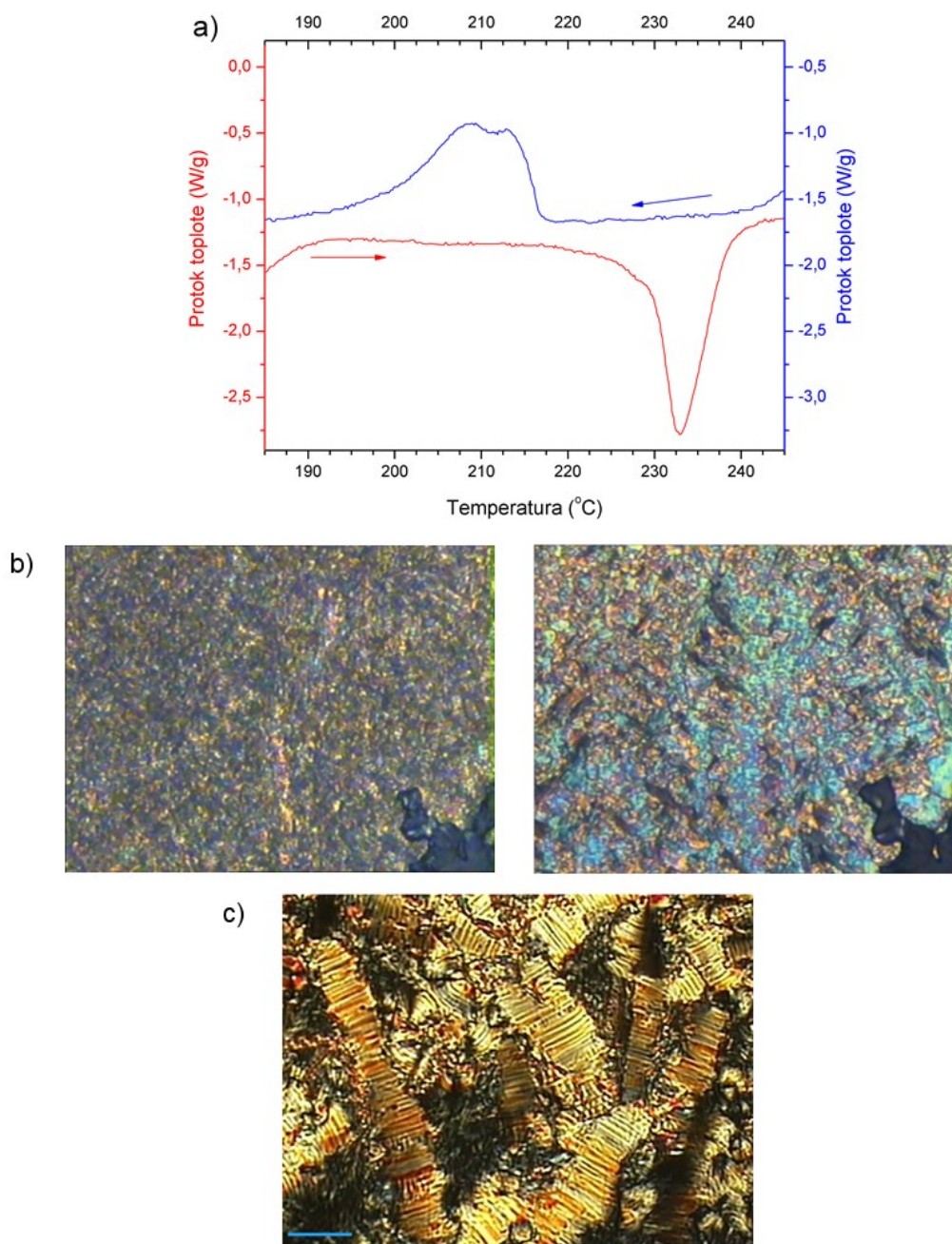
Jedinjenja druge serije (**IIa–IIc**) se delimično razgrađuju pre topljenja jer imaju azometinsku grupu koja je osetljiva na ovako visoke temperature. Ukoliko se jedinjenja druge serije uporede sa analognim jedinjenjima koji umesto 2,6-disupstituisanog piridina sadrže 1,3-disupstituisani benzen kao centralni prsten [77], može se uočiti da piridin povećava temperaturu bistrenja za oko 100 °C. Jedinjenje **IIa**, sa najkraćim terminalnim lancem, je kristalna supstanca koja ne pokazuje mezomorfna svojstva, dok je jedinjenje **IIb**, sa nešto nižom temperaturom bistrenja, stabilnije, i njegov prelaz u mezofazu se jasno vidi na polarizacionom optičkom mikroskopu tokom hlađenja (slika 42), dok na DSC-u nije uočena nikakva promena. Hlađenjem izotropne faze jedinjenja **IIb**, dolazi do pojave i rasta spiralnih domena, nalik na domene koji se javljaju kod B7 faze (slika 42), pri čemu se ovaj prelaz dešava u temperaturnom intervalu od 2 °C neposredno pre kristalizacije.



Slika 42. Tekstura jedinjenja **IIb** dobijena polarizacionim optičkim mikroskopom (zatvoreni polarizatori) – T=257 °C: formiranje mezofaze nalik B7 mezofazi

Jedinjenje **IIc**, sa najdužim terminalnim lancem i najnižom temperaturom bistrenja u **II** seriji, formira mezofazu koja se može uočiti i na DSC-u i na POM-u (slika 43). Međutim, delimična termička degradacija u drugom ciklusu grejanja i hlađenja onemogućava formiranje mezofaze, pa se mezofaza nalik B2 mezofazi može uočiti samo pri prvom ciklusu grejanja i hlađenja. Prilikom grejanja kristalne faze jedinjenja **IIc** uočava se formiranje mezofaze koja daljim zagrevanjem menja boju (slika 43b). Hlađenjem izotropne faze jedinjenja **IIc** može se uočiti formiranje tekstura (slika 43c),

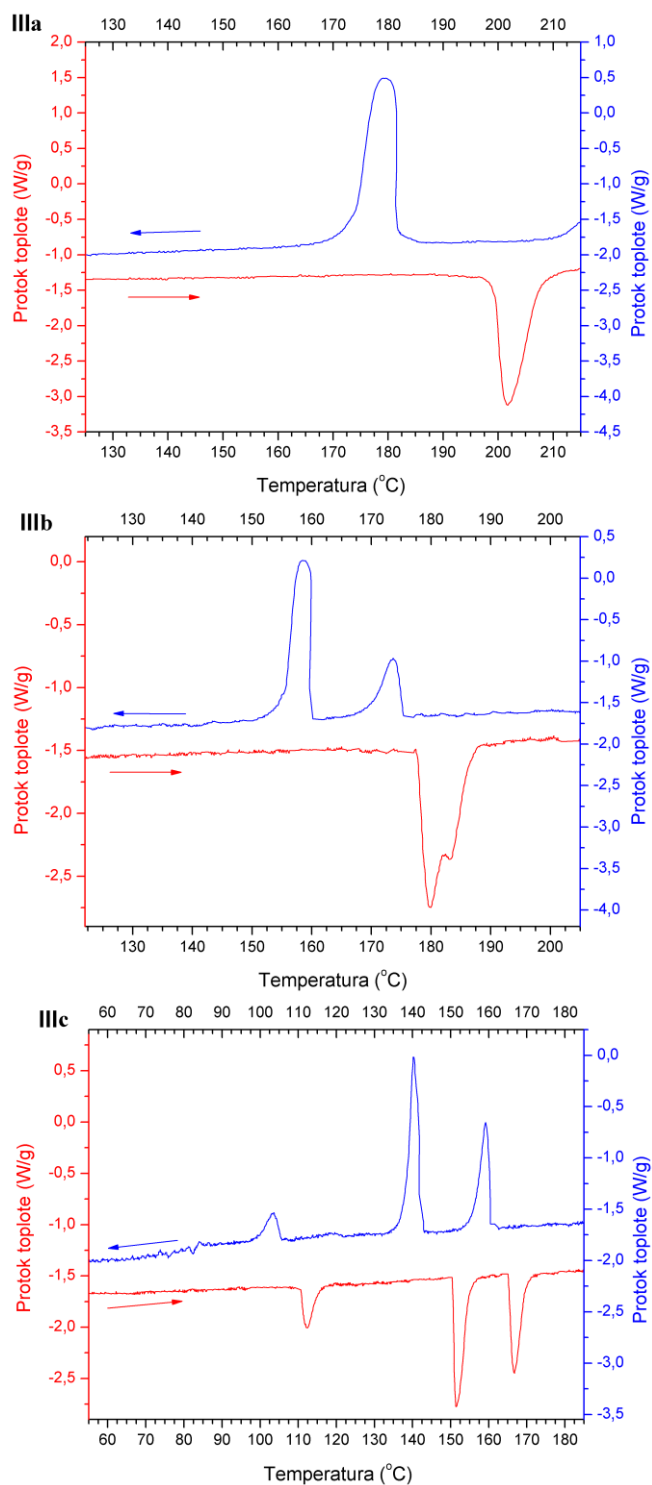
nalik na teksture koje se javljaju kod B2 faze, pri čemu se ova mezofaza takođe javlja u uskom temperaturnom opsegu (tabela 2).



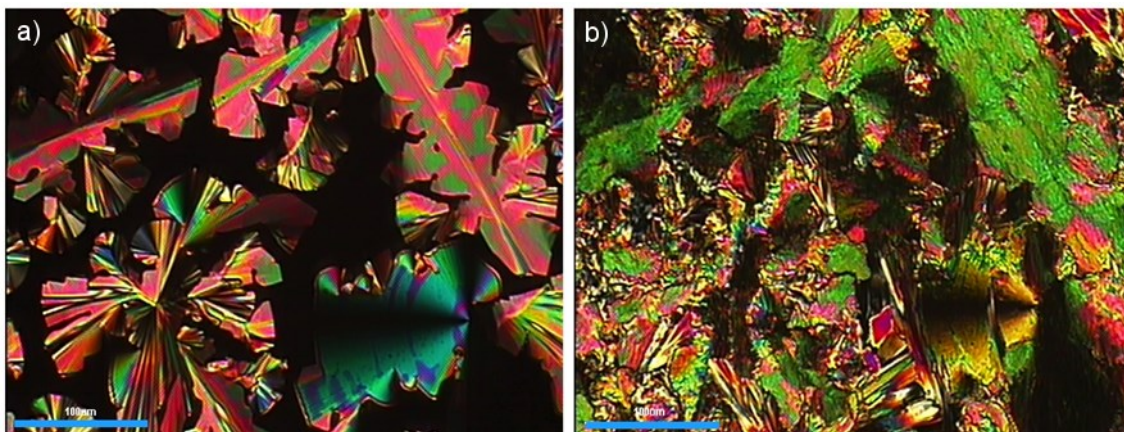
Slika 43. a) DSC krive jedinjenja **IIc** pri grejanju i hlađenju; Tekstura jedinjenja **IIc** dobijena POM-om (zatvoreni polarizatori) prilikom: b) grejanja – promena boje mezofaze; c) hlađenja – $T=241$ °C: formiranje mezofaze nalik B2 mezofazi

Najstabilnija jedinjenja sa najnižim temperaturama bistrenja su dobijena kod jedinjenja **III** serije gde su korišćene estarske i olefinske grupe. Kao što je i očekivano, i

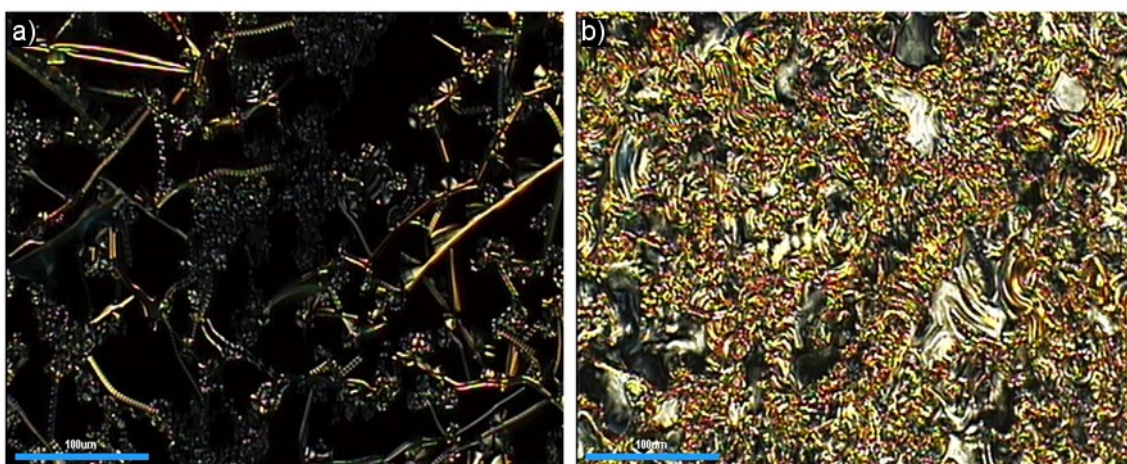
kod jedinjenja **III** serije povećanje dužine terminalnih lanaca dovodi do snižavanja temperatura bistrenja (tabela 2). Jedinjenje **IIIa** sa najkraćim terminalnim lancima ne ispoljava mezomorfna svojstva, dok jedinjenja **IIIb** i **IIIc** formiraju mezofaze, što je potvrđeno i DSC (slika 44) i POM merenjima (slike 45 i 46).



Slika 44. DSC krive jedinjenja **IIIa–IIIc**



Slika 45. Teksture jedinjenja **IIIb** dobijene POM-om (ukršteni polarizatori) prilikom hlađenja: a) $T=177,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ – formiranje kolumnarne (B1) mezofaze;
b) $T=163,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ – kristalna faza



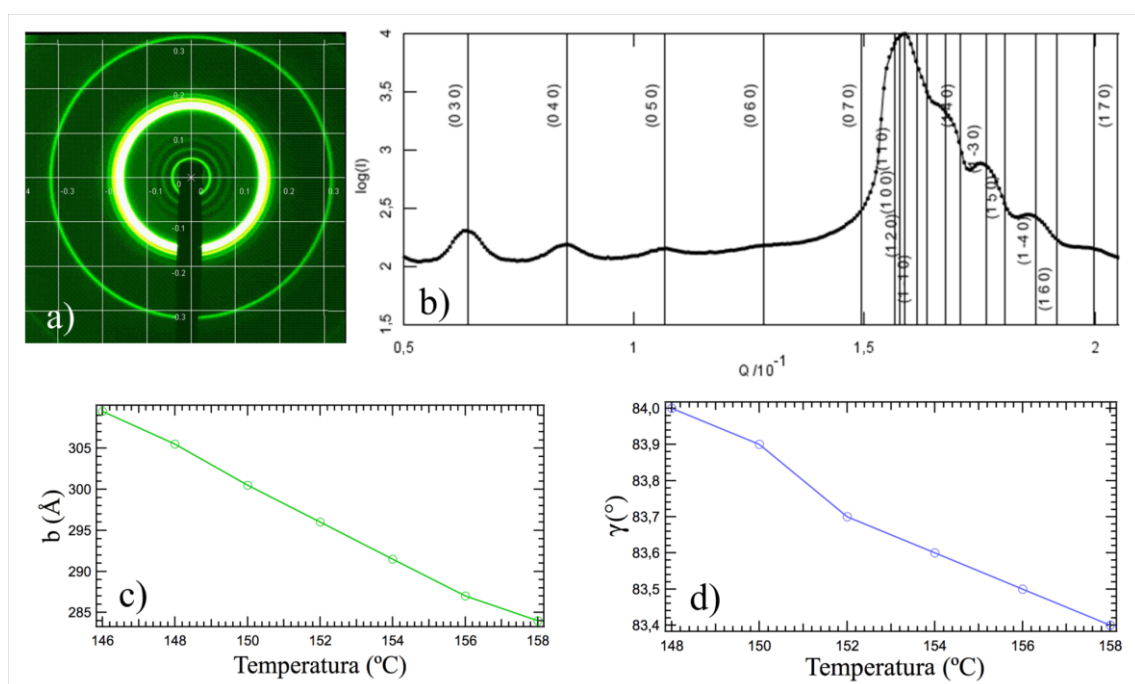
Slika 46. Teksture jedinjenja **IIIc** dobijene POM-om (ukršteni polarizatori) prilikom hlađenja: a) $T=162\text{ }^{\circ}\text{C}$ – formiranje spiralnih domena karakterističnih za B7 fazu;
b) $T=145\text{ }^{\circ}\text{C}$ – kristalna faza

Prilikom hlađenja iz izotropne faze, jedinjenje **IIIb** najpre formira štapiće koji se zatim veoma brzo granaju dajući na kraju mozaičnu strukturu sa sferulitnim domenima (slika 45). Na osnovu dobijene teksture može se zaključiti da jedinjenje **IIIb** obrazuje kolumnarnu B1 mezofazu. Za jedinjenje **IIIc** je karakteristično da sporim hlađenjem iz izotropne faze obrazuje spiralne filamente i cirkularne domene sa jačim i slabijim dvojnim prelamanjem svetlosti (slika 46), što ukazuje na B7 fazu.

4.2. Analiza rezultata dobijenih SAXS metodom i elektro-optičkim merenjima

Zbog visokih temperatura faznih prelaza i delimične termičke degradacije jedinjenja **IIIb** i **IIIc**, kao i nemogućnosti dostizanja temperature bistrenja jedinjenja **IIIb** na sinhrotronu, u nastavku ovog poglavlja biće prikazani rezultati ispitivanja samo za jedinjenje **IIIc**.

Rezultati dobijeni metodom rasipanja rendgenskih zraka na malim uglovima (SAXS) za jedinjenje **IIIc**, koje obrazuje B7 fazu, prikazani su na slici 47.



Slika 47. Rezultati SAXS merenja za jedinjenje **IIIc** koje formira B7 mezofazu: a) 2-D difraktogram na 152 °C; b) zavisnost intenziteta rasipanja (I) od vektora rasipanja (q); c) zavisnost perioda modulacije (b) od temperature; d) temperaturna zavisnost ugla između periodičnih slojeva (γ), pri čemu je $d=40,1$ Å u celom opsegu B7 faze

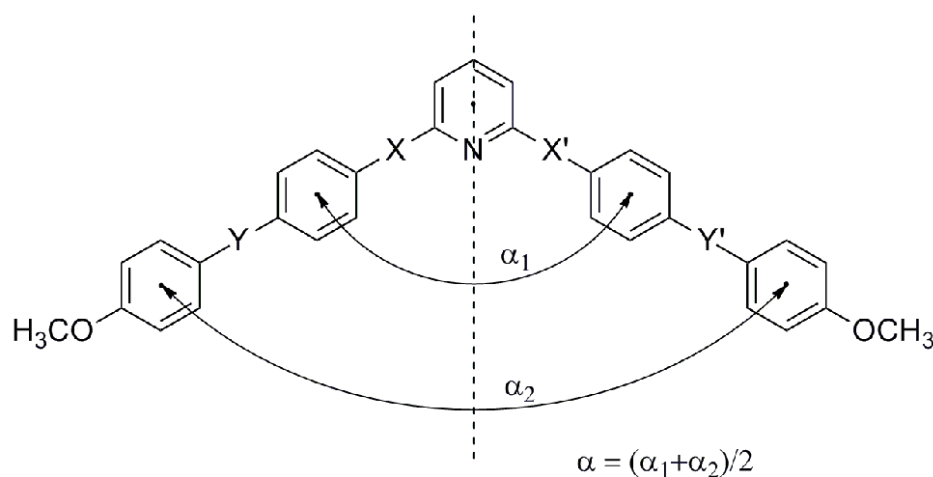
Dvodimenzionalni difraktogram (slika 47a) sastoji se od jednog intenzivnog pika i većeg broja pikova manjeg intenziteta, što ukazuje na postojanje strukture koju čine izmenjeni smektički slojevi sa periodičnošću od $d=40,1$ Å, koja je nezavisna od temperature. Navedeni izmenjeni smektički slojevi mogu se uočiti u malom opsegu vektora rasipanja (q), gde se harmonici (od drugog do sedmog), sa periodom modulacije

od 30 nm, javljaju uz opadanje intenziteta. Odgovarajuća zavisnost intenziteta rasipanja (I) od vektora rasipanja (q) je prikazana na slici 47b. Na slici 47c prikazana je zavisnost perioda modulacije (b) od temperature. Kao što se može videti, period modulacije gotovo linearno raste pri hlađenju sa 285 Å na 158 °C do 310 Å na 146 °C. Ugao γ između periodičnih slojeva neznatno raste sa opadanjem temperature od 83,4° na 158 °C do 84° na 146°C (slika 47d). Svi navedeni rezultati ukazuju na SmCPmod mezofazu sa modulisanim slojevima koja se javlja kod mezogena oblika banane [16,169]. Glavni razlog zbog koga se javljaju modulisani slojevi je razdvajanje ravni polarizacije, što dovodi do nastanka defekata, koji razdvajaju oblasti sa različitim uglovima nagiba, pri čemu se javljaju domeni sa neefikasnim pakovanjem molekula. Potreba da se poboljša efikasnost pakovanja dovodi do smanjenja ugla nagiba, pa dolazi do modulacije slojeva kako bi se očuvao konstantan razmak između slojeva. Što je veći ugao nagiba, to je veća i amplituda modulacije, a time je i efikasnost pakovanja manja, jer se elastična potencijalna energija povećava. Da bi se smanjila elastična potencijalna energija, potrebno je povećati period modulacije. Uočena pojava povećanja perioda modulacije sa snižavanjem temperature može se samim tim povezati sa povećanjem ugla nagiba do kojeg takođe dolazi sa snižavanjem temperature. Navedena pretpostavka je saglasna sa modelom *Vaupotič*-a i saradnika [170], koji predviđa stabilizaciju ravni polarizacije ukoliko se elastičnost $K_p(\theta)$ povećava sa povećanjem ugla nagiba.

Elektro-optička merenja, kao i ispitivanje polarizacije pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja, vršeni su električnim poljima od 8 V/micron za jedinjenje **IIIb** i 16 V/micron za jedinjenje **IIIc**. Pri ovim vrednostima električnih polja nisu uočene ni elektro-optička preorijentacija molekula, kao ni polarizacija molekula pod dejstvom električnog polja. Kako su navedene jačine električnih polja bile i maksimalne koje su mogle da se primene na navedena jedinjenja ne može se izvesti konačan zaključak da li su mezofaze koje formiraju jedinjenja **IIIb** i **IIIc** fero- ili antiferoelektrične. Odsustvo elektro-optičke preorijentacije molekula, kao i polarizacije pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja je uobičajeno kod B1 i B7 mezofaza.

4.3. Analiza rezultata dobijenih kvantno-hemijskim proračunima

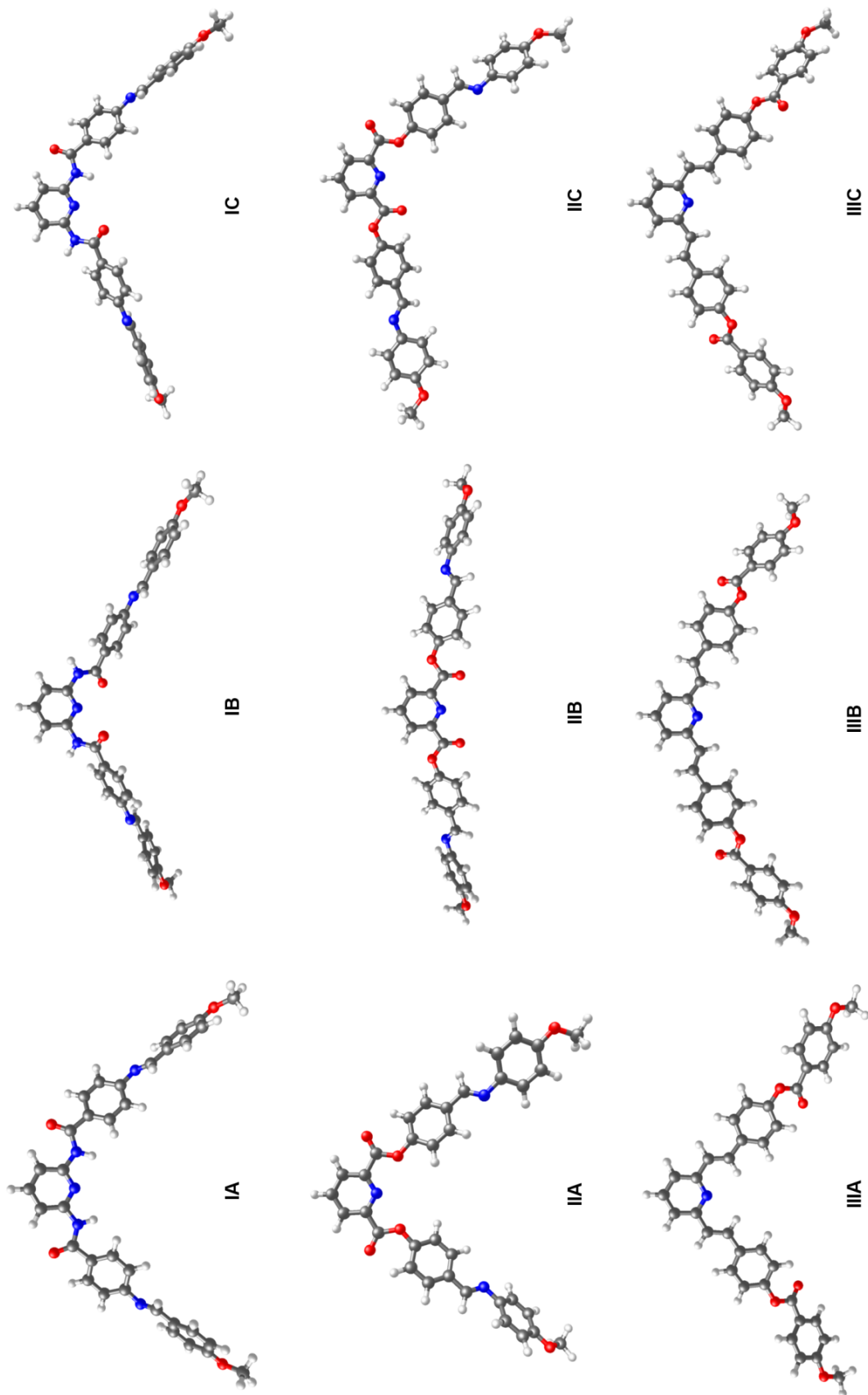
U ovom poglavlju biće prikazane optimizovane strukture proučavanih tečnih kristala oblika banane, najstabilniji konformeri kao i njihova polarnost, dobijene na osnovu kvantno-hemijskih proračuna DFT B3LYP/6-311G(d,p) metodom. Da bi se kvantno-hemijski proračuni pojednostavili, optimizacija je vršena na uprošćenom sistemu od pet aromatičnih prstenova sa metoksi- grupama umesto terminalnih lanaca (slika 48). Kod ovakvog tipa molekula konformacija je određena rotacijom oko veze između centralnog piridinskog prstena i susednih atoma, pri čemu se rotacija oko veza u bočnim granama može zanemariti [171–173].



Sistem	X	X'	Y	Y'
I	CONH	NHCO	CH=N	N=CH
II	OOC	COO	N=CH	CH=N
III	CH=CH	CH=CH	COO	OOC

Slika 48. Uprošćeni molekul oblika banane – sistem od pet aromatičnih prstenova sa metoksi- grupama; α – ugao koji zaklapaju bočne grane molekula; α_1 – ugao određen centrima središnjeg-centralnog-središnjeg prstena; α_2 – ugao određen centrima spoljašnjeg-centralnog-spoljašnjeg prstena

Kvantno-hemijski proračuni su pokazali da postoje po tri stabilna konformera za svaki od navedenih sistema **I**, **II** i **III** (slika 49).



Slika 49. Stabilni konformeri uprošćenih sistema I, II i III

Za sistem **I**, najstabilniji konformer je **IA**, koje je simetričan (ima C₂ osu rotacije i ravan refleksije; C_{2v} grupa simetrije). Kod najmanje stabilnog konformera **IB** (ima C₂ osu rotacije, ali ne i ravan refleksije; C₂ grupa simetrije) veza između piridinskog prstena i amidne grupe je zarotirana za 180° u odnosu na konformer **IA**. Manje stabilan konformer ovog sistema (**IC**) ima strukturu koja se može smatrati kombinacijom konformera **IA** i **IB**, pri čemu je asimetričan. Relativne energije, ukupni dipolni momenti (μ), kao i dipolni momenti po osama (μ_x , μ_y , μ_z), i uglovi α_1 , α_2 i α za navedene konformere prikazani su u tabeli 3.

Tabela 3. Relativne energije, ukupni dipolni momenti (μ), kao i dipolni momenti po osama (μ_x , μ_y , μ_z), i uglovi α_1 , α_2 i α za konformere sistema **I**, **II** i **III**

Konformer	Energija (kcal mol ⁻¹)	Dipolni moment (Debye)				Ugao (°)		
		μ	μ_x	μ_y	μ_z	α_1	α_2	α^a
IA	0,00	12,05	0,00	11,57	-3,38	117,0 ^b	97,0	107,0
IB	16,42	0,48	0,00	0,48	0,00	106,5	115,3	110,9
IC	6,60	6,18	4,21	-4,46	0,84	113,0	110,4	111,7
IIA	0,00	1,15	0,50	-0,42	0,95	83,1	75,5	79,3
IIB	3,57	4,13	0,00	4,01	1,01	150,0	155,0	152,75
IIC	1,51	3,16	2,72	1,60	-0,04	115,12	112,4	113,75
IIIA	0,00	1,82	0,00	-1,63	-0,80	94,3 ^c	98,9	96,6
IIIB	2,38	2,64	0,00	-2,49	-0,87	131,0	124,6	127,8
IIIC	1,03	2,11	-0,32	-2,08	0,06	112,24	111,0	111,6

^a $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2)/2$

^b Ugao α za *N,N'*-dibenzoil-2,6-diaminopiridin [174] iznosi 123,5°

^c Ugao α za 2,6-dibenzilidinpiridin [175] iznosi 95,3°

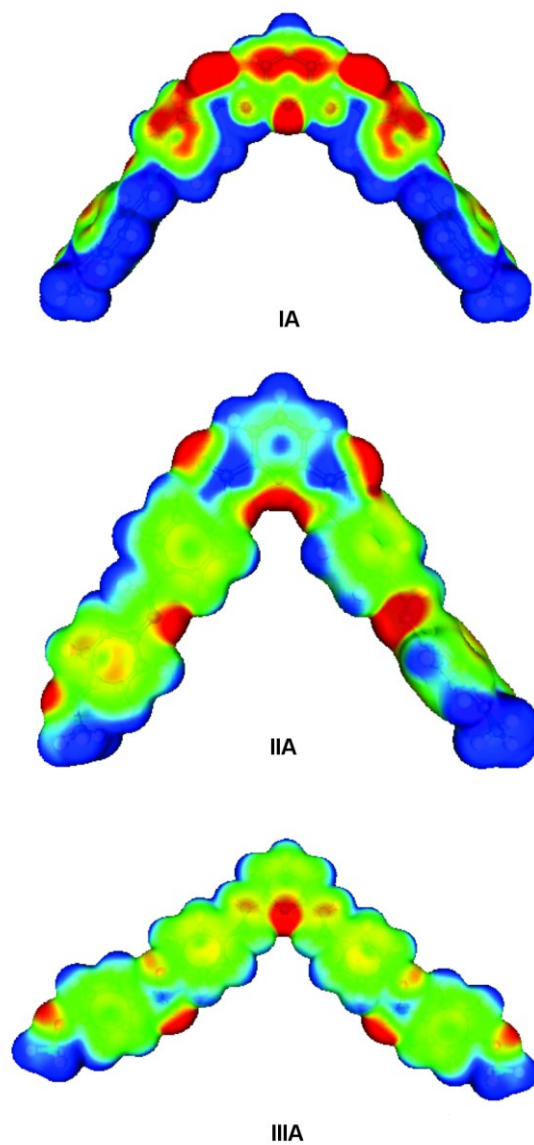
Iz tabele 3 se može videti da je za sistem **I** najstabilniji konformer **IA** kod koga dolazi do formiranja intramolekulskih vodoničnih veza između kiseonika iz amidne grupe i vodonikovog atoma iz piridinskog prstena. Na taj način navedene vodonične veze stabilišu strukturu formirajući šestočlane prstenove (slika 49). Takođe se može uočiti da najveću vrednost dipolnog momenta ima konformer **IA**, dok je konformer **IB** skoro nepolaran što je posledica simetrije molekula i poništavanja dipolnih momenata (tabela 3). Vrednosti relativne energije i dipolnog momenta za konformer **IC** su između vrednosti za konformere **IA** i **IB**, što je i očekivano imajući u vidu njegovu strukturu (vodonična veza se uspostavlja samo u jednom delu molekula).

Svojstva konformera uprošćenog sistema **II** i **III** u pogledu strukture odgovaraju svojstvima konformera **I** (slika 49). Kod sistema **II**, najstabilniji konformer **IIA** takođe gradi intramolekulske vodonične veze između karbonilnog kiseonika iz estarske grupe i vodonikovog atoma iz piridinskog prstena. Jedina razlika u odnosu na sistem **I** je što se u ovom slučaju grade petočlani prstenovi, pa je ova veza nešto slabija. Razlika u jačini vodoničnih veza može se videti i preko relativnih energija, konformeri u sistemu **II** se znatno manje razlikuju po relativnoj energiji. Kao i kod sistema **I**, konformer **IIC** se po stabilnosti i polarnosti nalazi između konformera **IIA** i **IIB**. Kod sistema **III**, konformeri **IIIA**, **IIIB** i **IIIC** se najmanje razlikuju po relativnoj energiji, što je posledica nepostojanja polarnih atoma oko piridinskog prstena i samim tim odsustva građenja vodoničnih veza. Ovaj sistem je nepolarniji i sa slike 50 na kojoj su prikazane površine elektrostatičkog potencijala za najstabilnije konformere svakog od sistema **I**, **II** i **III**, može se videti da je veći deo molekula neutralan (tj. zeleno obojen). Vrednosti dipolnih momenta kod sistema **III** pokazuju isti trend kao i kod ostalih sistema s tim što imaju nešto niže vrednosti.

Proračunate vrednosti ugla α odgovaraju vrednostima dobijenim za slične sisteme odgovarajućim kvantno-hemijskim proračunima [171–173], kao i vrednostima dobijenim na osnovu kristalografskih podataka za sisteme od tri aromatična prstena [174,175], koji se mogu smatrati strukturnim delovima ispitivanih molekula oblika banane. Kod najstabilnijih konformera (**IA**, **IIA** i **IIIA**), najveća vrednost ugla α_1 ($117,0^\circ$) proračunata je za konformer **IA**, što je približno vrednosti ugla α ($123,5^\circ$) za jedinjenje *N,N'*-dibenzoil-2,6-diaminopiridin [174] koje se može smatrati strukturnim analogom sistema **I**. Za sistem **II** ne postoji odgovarajuće jedinjenje u Kembridžovoj bazi podataka (*Cambridge Structural Database*) [176] sa kojim bi se izvršilo poređenje. Za najstabilniji konformer sistema **III** (**IIIA**) proračunata vrednost ugla α_1 iznosi $94,3^\circ$ što odgovara vrednosti ugla α ($95,3^\circ$) za jedinjenje 2,6-dibenzilidipiridin [175] koje se može smatrati strukturnim analogom sistema **III**.

Ukoliko se proračunate vrednosti ugla α uporede sa odgovarajućim uglovima kod analognih tečnih kristala oblika banane koji kao centralni prsten sadrže benzenov prsten [172], može se uočiti da ispitivana jedinjenja imaju oštiri ugao, što može biti razlog za nastanak B7 mezofaze kod jedinjenja sa dužim terminalnim lancima. Takođe, DFT proračuni su pokazali da, kod sistema **I** i **III**, ukupnom dipolnom momentu najviše

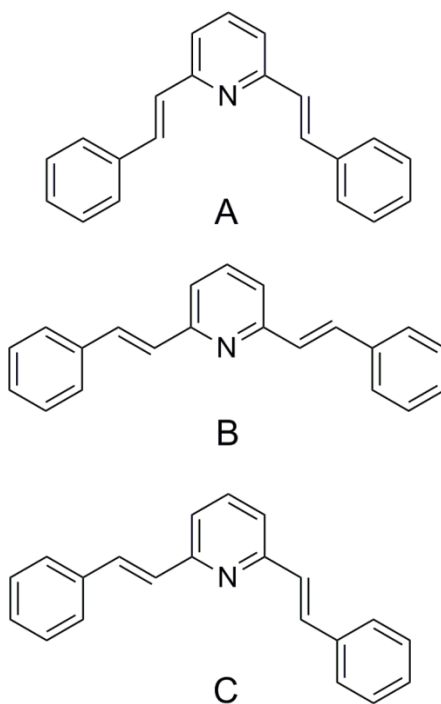
doprinosi komponenta duž y ose (μ_y), što je u saglasnosti sa zapažanjem *Rama Krishnan*-a i saradnika [172] da kada μ_y najviše doprinosi μ dolazi do formiranja smektičkih faza.



Slika 50. Površine elektrostatičkog potencijala najstabilnijih konformera za svaki od navedenih sistema **I**, **II** i **III** (plava boja – pozitivan deo, zelena boja – neutralan deo, crvena boja – negativan deo molekula)

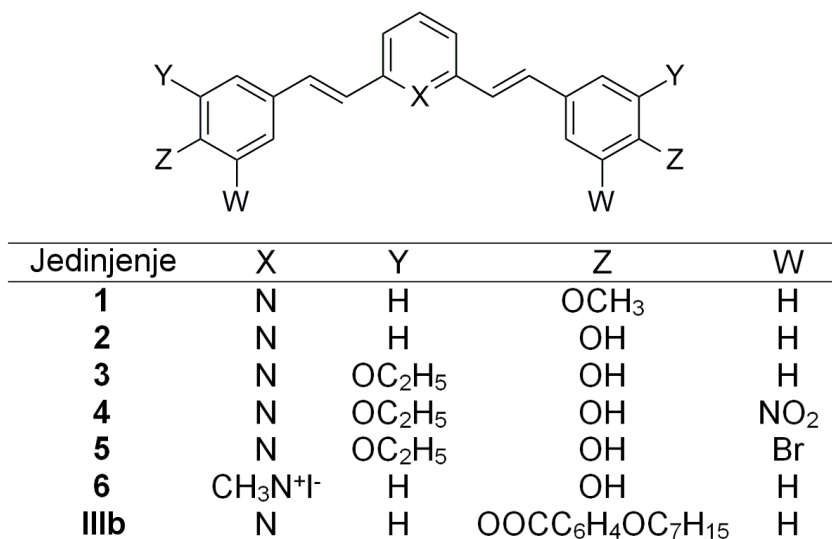
4.4. Proučavanje prekursora korišćenih za sintezu III serije tečnih kristala oblika banane

Prekursori korišćeni za sintezu III serije tečnih kristala oblika banane (2,6-distirilpiridini) dodatno su ispitivani [177] jer spadaju u stiril-boje, koje zbog svojih fizičkih i hemijskih svojstava (npr. fluorescentnost, fotoelektrična i fotohemijska aktivnost itd.) imaju široku potencijalnu primenu [178]. Fizičko-hemijske osobine 2,6-distirilpiridina i njegovih derivata određene su postojanjem dinamičke ravnoteže između tri konformaciona izomera (slika 51) koji se javljaju usled odsustva slobodne rotacije arilvinil- grupa oko kvazi-jednostruke veze sa piridinskim prstenom [179]. Stabilne konformacije 2,6-distirilpiridina u čvrstom stanju određene su slabim sternim interakcijama između vodonikovih atoma vinil- grupa i susednih vodonikovih atoma fenilnog ili piridinskog prstena [175]. *Ab initio* proračuni su pokazali da od tri stabilna konformera, najstabilniju konformaciju ima konformer A (slika 51), što je potvrđeno i kristalografskim podacima [180].



Slika 51. Strukture stabilnih konformacija 2,6-distirilpiridina: *s-cis/s-cis* (A); *s-trans/s-trans* (B); *s-trans/s-cis* (C)

U ovom poglavlju su prikazani rezultati fizičko-hemijskih ispitivanja sedam simetričnih derivata 2,6-distirilpiridina prikazanih na slici 52. Navedeni derivati mogu da grade intramolekulske vodonične veze, vodonične veze sa rastvaračima, kao i da ostvaruju hidrofobne interakcije i jon-dipol interakcije. Jedinjenje **IIIb** predstavlja tečni kristal oblika banane [166] čije su fizičko-hemijske osobine prikazane u prethodnom poglavlju.



Slika 52. Hemijske strukture proučavanih derivata 2,6-distirilpiridina

4.4.1. Uticaj rastvarača na apsorpcione i emisione spektre derivata 2,6-distirilpiridina

Preliminarno ispitivanje uticaja rastvarača na položaj apsorpcionih maksimuma derivata 2,6-distirilpiridina vršeno je u nekoliko rastvarača različite polarnosti i sposobnosti građenja vodoničnih veza. Rezultati ovog preliminarnog ispitivanja su pokazali da se kod jedinjenja **1** apsorpcioni maksimumi skoro i ne pomeraju (uticaj rastvarača je zanemarljiv), dok je jedinjenje **IIIb** nerastvorno u većini korišćenih rastvarača. Zbog toga je detaljno ispitivanje solvatohromizma vršeno samo za jedinjenja **2–6** merenjem njihovih apsorpcionih spektara u 24 rastvarača u opsegu od 200 do 600 nm. Ispitivanje uticaja koncentracije jedinjenja na apsorpcione spektre je pokazalo da sa promenom koncentracije u intervalu 1×10^{-5} – 1×10^{-4} mol dm⁻³ ne dolazi do promene položaja apsorpcionih maksimuma, kao ni do promene oblika samog spektra, što ukazuje da ne dolazi do formiranja agregata između molekula rastvorenih jedinjenja i rastvarača.

Talassne dužine na kojima se javljaju najintenzivniji apsorpcioni maksimumi su prikazane u tabeli 4, dok su reprezentativni apsorpcioni spektri jedinjenja 2–6 u metanolu i jedinjenja 2 u nekoliko izabranih rastvarača prikazani na slici 53.

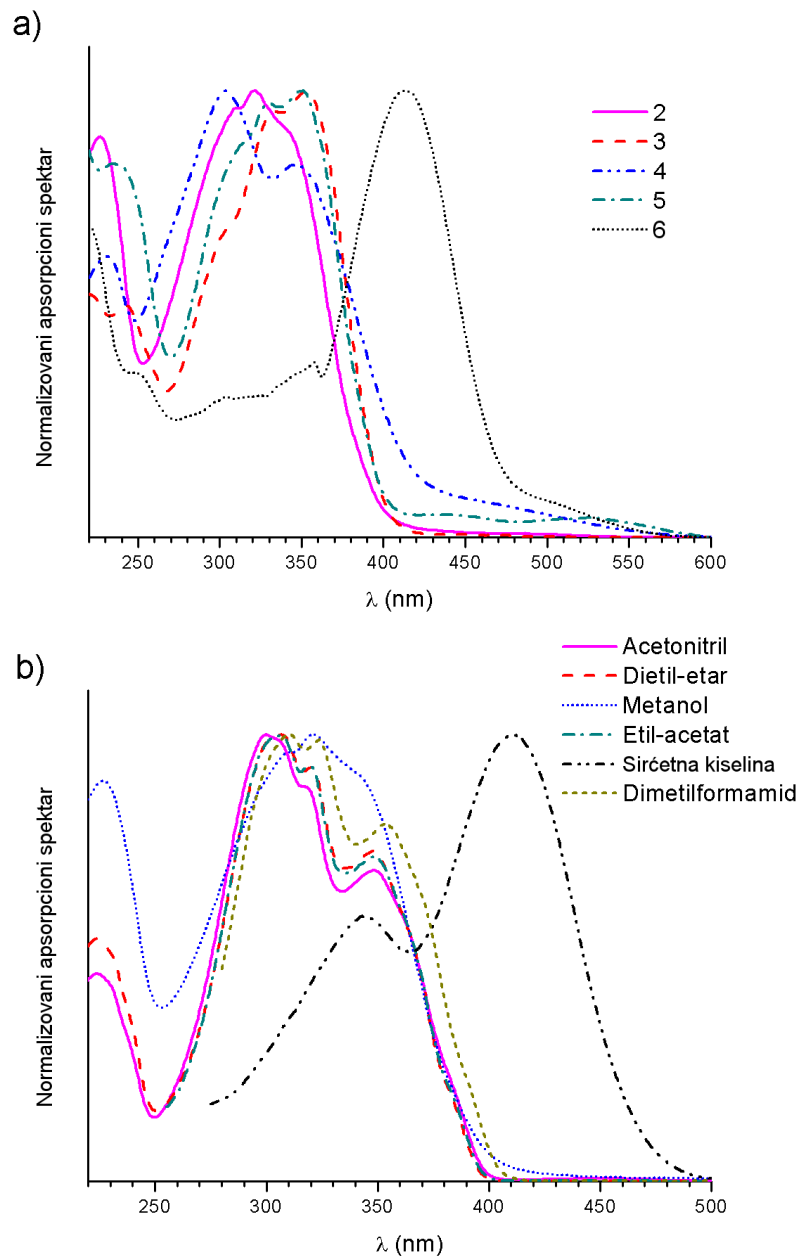
Tabela 4. Talassne dužine najintenzivnijih apsorpcionih maksimuma jedinjenja 2–6

Rastvarač	Jedinjenje				
	2	3	4	5	6
	λ (nm)				
1,4-Dioksan	307	329	303	326	439 ^c
Acetonitril	298 ^b	324 ^b	299	302 ^b	404 ^b
Anizol	306	329	306	325	— ^a
Dietil-etar	302	326	300	309	— ^a
Dihlormetan	299	326	302	308	429
Diizopropil-etar	305	326	298 ^b	309	— ^a
Dimetilacetamid	309	332	307	328	418
Dimetilformamid	308	331	305	327	416
Dimetil-sulfoksid	324	334	306	329	416
Etil-acetat	304	326	301	309	434
Etanol	321	348	300	328	417
Etilen-glikol	321	353	360	352	410
Formamid	320	329	382	400	415
Hloroform	300	329	302	323	— ^a
2-Propanol	321	348	300	348	427
Metanol	319	350	301	349	412
1-Butanol	322	349	300	350	428
<i>N</i> -Metilformamid	321	330	387	390	417
1-Propanol	322	350	300	329	425
Piridin	324	335	310	332	432
Sirćetna kiselina	408 ^c	420 ^c	391 ^c	410 ^c	406
<i>terc</i> -Butanol	321	343	300	345	434
Tetrahidrofuran	306	331	302	327	438
Toluen	307	328	306	324	— ^a
$\Delta\lambda$ (nm)	110	96	93	108	35

^a Nerastvoran u datom rastvaraču

^b Rastvarač u kojem dolazi do najvećeg hipsohromnog pomeranja

^c Rastvarač u kojem dolazi do najvećeg batohromnog pomeranja



Slika 53. Reprezentativni apsorpcioni spektri sa normalizovanim intenzitetom:

a) jedinjenja 2–6 u metanolu; b) jedinjenje 2 u odabranim rastvaračima

Kao što se iz tabele 4 može videti, sa porastom polarnosti rastvarača, jedinjenja 2–5 pokazuju batohromni efekat, tj. dolazi do pomeranja njihovih apsorpcionih maksimuma ka većim talasnim dužinama. Takođe, za ova jedinjenja može se uočiti i hipsohromni efekat u aprotičnim rastvaračima (pomeranje njihovih apsorpcionih maksimuma ka nižim talasnim dužinama) u odnosu na protične. Jedinjenje 6 pokazuje suprotno ponašanje u odnosu na neutralna jedinjenja 2–5, što je i očekivano imajući u

vidu da je jedinjenje **6** kvaternerna piridiniumova so, koja inače pokazuje negativan solvatochromizam [181,182]. U tabeli 4 su označeni rastvarači u kojima dolazi do najvećeg hipsohromnog/batohromnog pomeranja. Neuobičajeno veliko pomeranje apsorpcionih maksimuma jedinjenja **2–5** ($\Delta\lambda = 93–110$ nm) posledica je protonovanja azota iz piridinskog prstena u sirćetnoj kiselini. S obzirom da je jedinjenje **6** već protonovano, kod njega se javlja umeren solvatohromni pomeraj od $\Delta\lambda = 35$ nm.

Vrednosti eksperimentalno određenih apsorpcionih i emisionih maksimuma, kao i odgovarajući Stoksov pomeraj ($\Delta\lambda_s$) za jedinjenja **2–6** u šest odabranih rastvarača prikazani su u tabeli 5. Reprezentativni emisioni spektri navedenih jedinjenja u metanolu, kao i emisioni spektri jedinjenja **2** u odabranim rastvaračima prikazani su na slici 54.

Tabela 5. Talasne dužine najintenzivnijih apsorpcionih i emisionih maksimuma jedinjenja **2–6**, kao i njihov Stoksov pomeraj ($\Delta\lambda_s$)

Jedinjenje	Rastvarač						$\Delta\lambda$ (nm)	
	ACN ^a	EtOAc ^b	Hloroform	DMA ^c	MeOH ^d	Formamid		
2	$\lambda_{max}^{Abs.}$ (nm)	298	304	300	309	319	320	22
	$\lambda_{max}^{Fluor.}$ (nm)	408	397	407	411	435	443	46
	$\Delta\lambda_s$ (nm)	110	93	107	102	116	123	
3	$\lambda_{max}^{Abs.}$ (nm)	324	326	329	332	350	329	26
	$\lambda_{max}^{Fluor.}$ (nm)	425	404	412	434	446	444	42
	$\Delta\lambda_s$ (nm)	101	78	83	102	96	115	
4	$\lambda_{max}^{Abs.}$ (nm)	299	301	302	307	301	382	83
	$\lambda_{max}^{Fluor.}$ (nm)	407	399	405	478	401	445	79
	$\Delta\lambda_s$ (nm)	108	98	103	171	100	63	
5	$\lambda_{max}^{Abs.}$ (nm)	302	309	323	328	349	400	98
	$\lambda_{max}^{Fluor.}$ (nm)	421	399	410	414	422	516	117
	$\Delta\lambda_s$ (nm)	119	90	87	86	73	116	
6	$\lambda_{max}^{Abs.}$ (nm)	404	434	- ^e	418	412	415	30
	$\lambda_{max}^{Fluor.}$ (nm)	514	516	- ^e	509	517	479	38
	$\Delta\lambda_s$ (nm)	110	82	-	91	105	64	

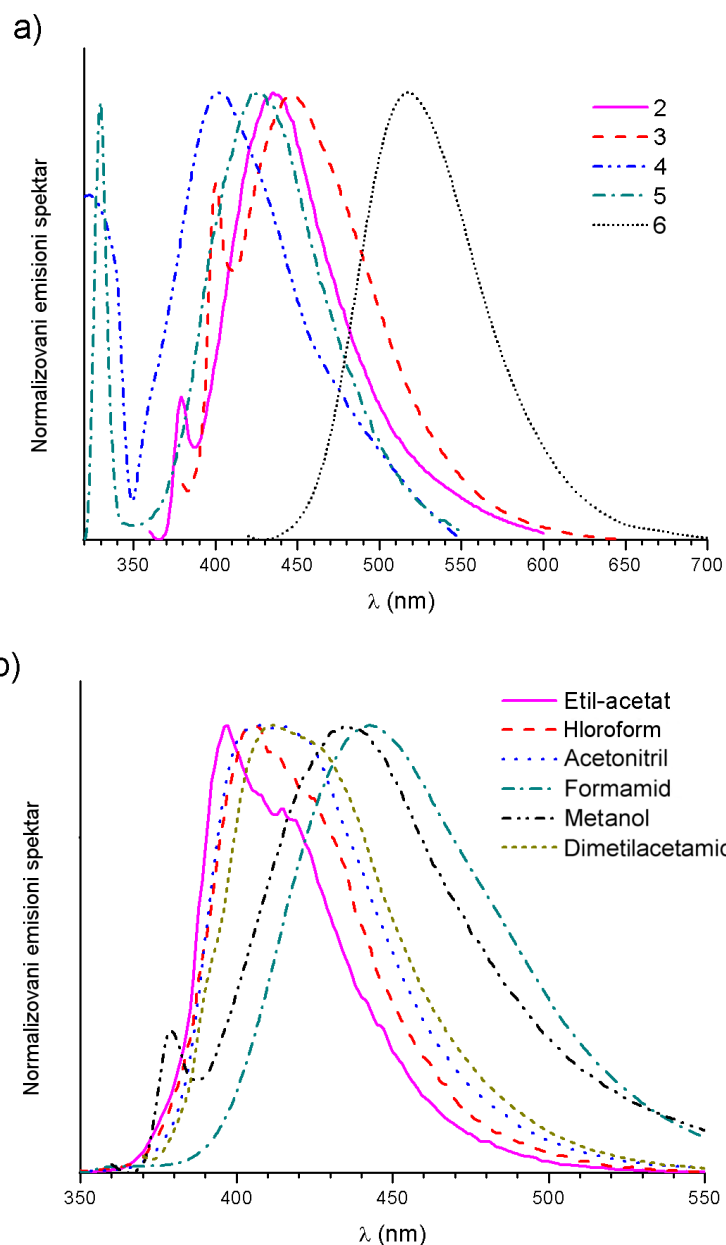
^a Acetonitril

^b Etil-acetat

^c Dimetilacetamid

^d Metanol

^e Nerastvoran u datom rastvaraču



Slika 54. Reprezentativni emisijski spektri sa normalizovanim intenzitetom: a) jedinjenja 2–6 u metanolu; b) jedinjenje 2 u odabranim rastvaračima

Sa porastom polarnosti rastvarača, i kod apsorpcionih i kod emisijskih maksimuma javlja se batohromno pomeranje, pri čemu je pomeraj veći kod emisijskih spektara za sva jedinjenja osim za jedinjenje 4. Takođe, emisijski spektri u polarnim rastvaračima (metanolu i formamidu) imaju šire pikove, u poređenju sa spektrima određenim u manje polarnim rastvaračima (npr. u etil-acetatu), što ukazuje na formiranje ICT (intramolekulski transfer naelektrisanja) stanja ubrzo nakon ekscitacije molekula

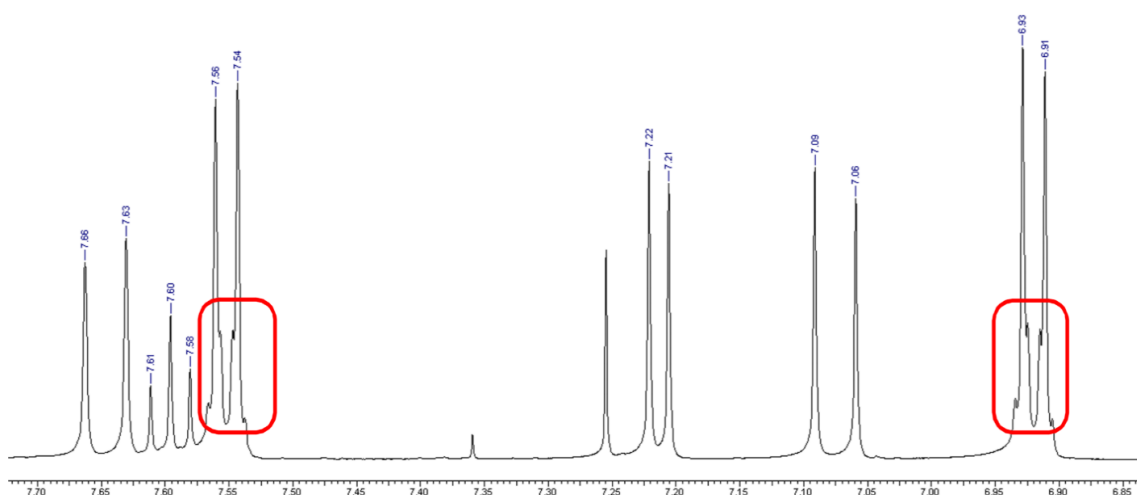
[183]. U poređenju sa neutralnim jedinjenjima, metilovano jedinjenje **6** ima emisijske maksimume na većim talasnim dužinama (slika 54a), kao i najmanji apsorpcioni i emisijski pomerač u korišćenim rastvaračima (tabela 5). Vrednosti Stoksovog pomerača kod jedinjenja **2–6** rastu sa porastom polarosti rastvarača, što ukazuje da su njihovi dipolni momenti znatno veći u ekscitovanom nego u osnovnom stanju ($\mu_e > \mu_g$).

4.4.2. Konformaciona analiza

Kompleksan UV-Vis spektar derivata 2,6-distirilpiridina pripisuje se istovremenom prisustvu više rotamera u rastvoru. Ova pojava uglavnom se ispituje različitim spektroskopskim tehnikama [184], najčešće fluorescencijom, dok se NMR spektroskopija ređe koristi zbog relativno male osetljivosti ove metode. Sa druge strane, konformaciona analiza fleksibilnih molekula u rastvoru najčešće se vrši upravo NMR spektroskopijom [185,186]. NMR spektri fleksibilnih molekula predstavljaju „srednju“ konformaciju jedinjenja usled veoma brzog prelaska konformacije u konformaciju tokom snimanja spektra, tako da „srednja“ konformacija ne odgovara nijednoj realnoj konformaciji koja postoji u rastvoru. Za procenu strukture, udela i broja različitih konformera na osnovu NMR podataka koristi se NAMFIS analiza [162].

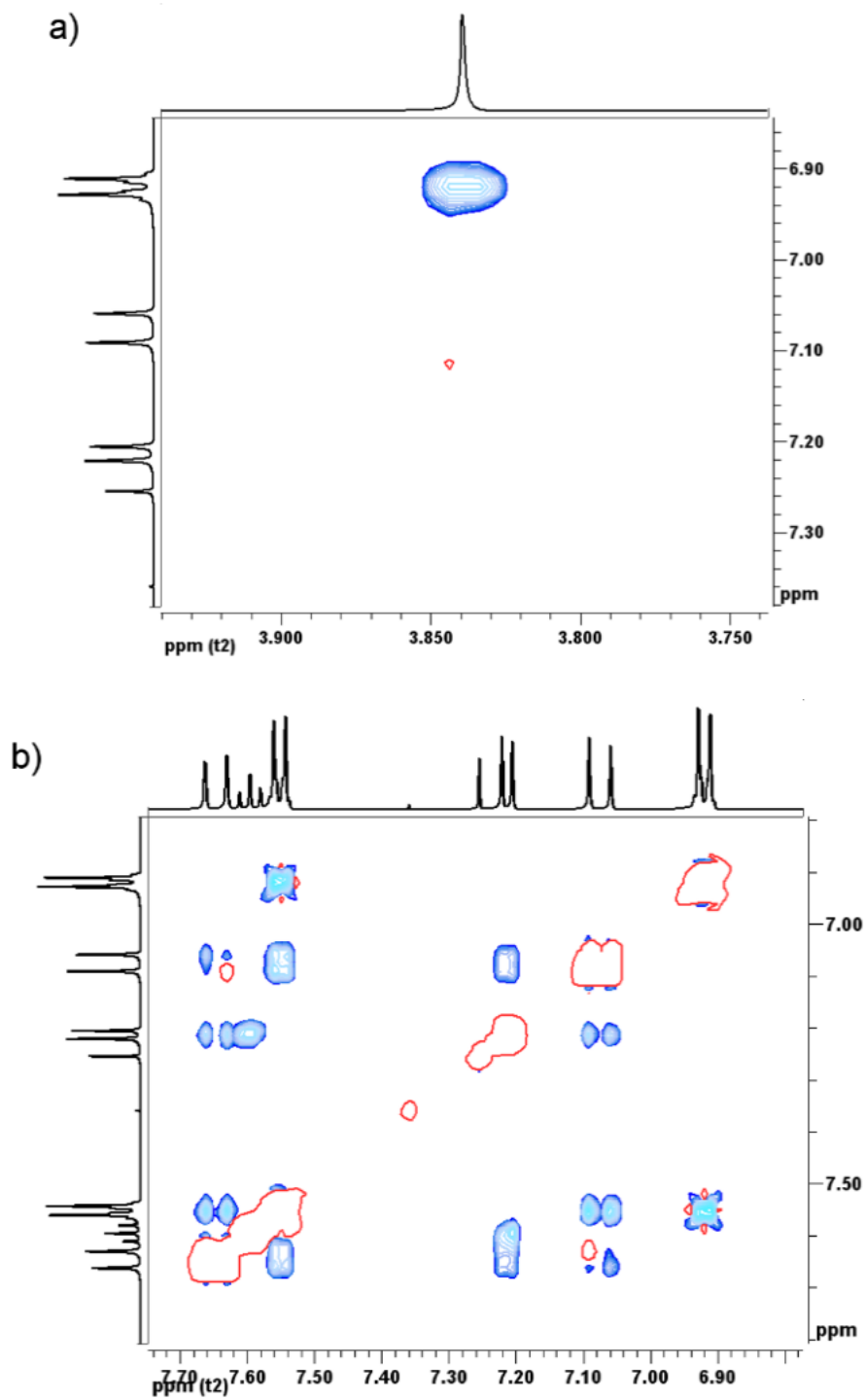
U ovoj disertaciji NAMFIS analiza je vršena na osnovu ^1H NMR i NOESY spektara jedinjenja **1** u hloroformu, zbog jasnih NOESY signala u spektru ovog jedinjenja. Deo ^1H NMR spektra jedinjenja **1** u hloroformu na kome se jasno vide pikovi od aromatičnih i vinilnih protona, prikazan je na slici 55.

Konstanta kuplovanja vinilnih protona od 16,02 Hz nedvosmisleno ukazuje na *trans* konfiguraciju (7,07 i 7,65 ppm). Pikovi od 4-MeO-Ph AB protona (6,92 i 7,55 ppm) ukazuju na postojanje nekoliko rotamera oko Ph-CH=CH- veza. NOESY signal između 4-MeO- vodonika i Ph AB protona nedvosmisleno pokazuje da dublet na 6,92 ppm potiče od protona u Ph prstenu u *orto*- položaju u odnosu na MeO- grupu (slika 56a).



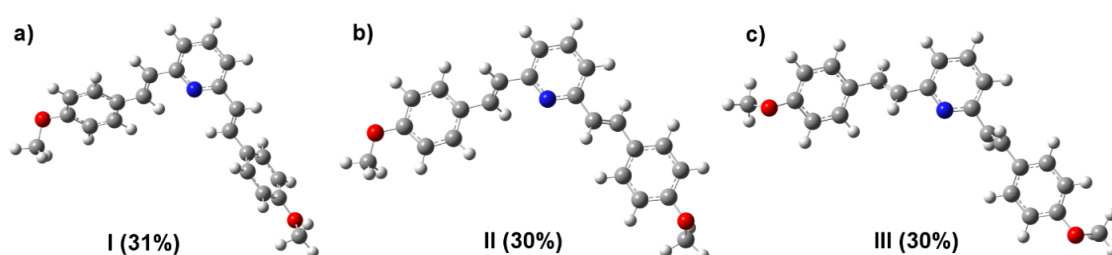
Slika 55. Deo ^1H NMR spektra jedinjenja **1** u hloroformu sa pikovima od aromatičnih i vinilnih protona

Deo NOESY spektra od 6,80 do 7,30 ppm ukazuje na prostornu blizinu protona $-\text{CH}=\text{CH}-$ grupe na 7,65 ppm i protona iz piridina u *meta*- položaju, kao i fenilnih protona u *orto*- položaju u odnosu na vinil- grupu (slika 56b). Protoni iz $-\text{CH}=\text{CH}-$ grupe na 7,08 ppm su takođe u blizini fenilnih protona u *orto*- položaju u odnosu na vinil- grupu. Na osnovu svega navedenog može se zaključiti da se „srednja“ konformacija molekula veoma razlikuje od tri konformacije prikazane na slici 51 koje su dobijene optimizacijom geometrije HF, DFT i MP2 proračunima za strukturno sličan 2,6-distirilpiridin derivat [180].

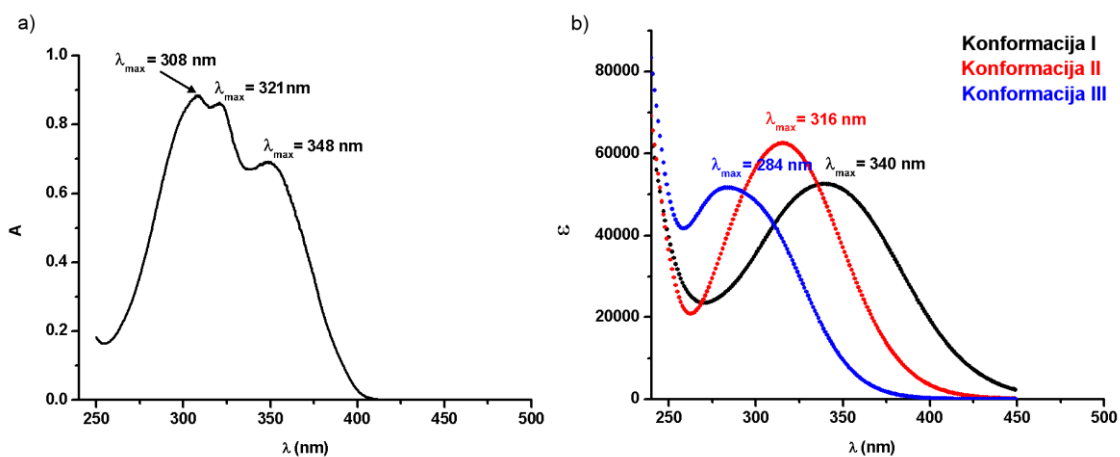


Slika 56. Delovi ^1H NOESY spektra jedinjenja 1: a) signal između 4-MeO- protona i protona fenilnog prstena u *orto*-položaju u odnosu na MeO- grupu; b) signali od aromatičnih i vinilnih protona

NAMFIS analizom došlo se do tri najzastupljenija konformera (**I–III**) koji su prikazani na slici 57. Kao što se može videti, 91 % molekula jedinjenja **1** u rastvoru nalazi se u jednoj od navedene tri konformacije. Da bi se izvršila dekonvolucija UV-Vis spektra udeli navedena tri konformera su normalizovani do 100%. UV-Vis spektar svakog konformera proračunat je ZINDO/S metodom [156], dok je intenzitet dobijenog spektra skaliran na osnovu udela svakog od konformera dobijenih NAMFIS analizom. Tako dobijeni UV-Vis spektri tri najzastupljenija konformera prikazani su i upoređeni sa eksperimentalno dobijenim UV-Vis spektrom jedinjenja **1** u hloroformu (slika 58).



Slika 57. Najzastupljeniji konformeri jedinjenja **1** u hloroformu na osnovu NOESY spektra i NAMFIS analize.



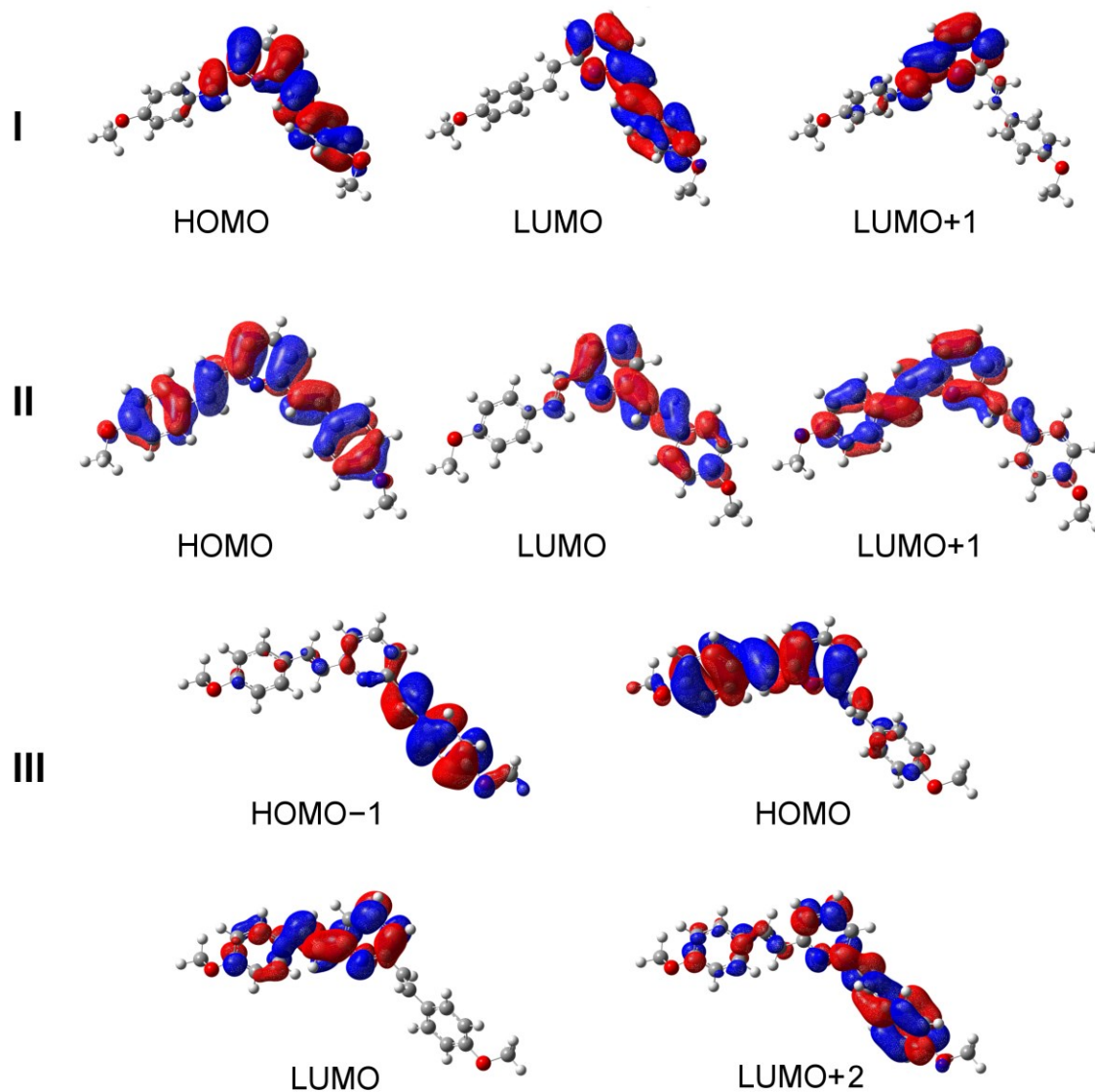
Slika 58. a) Eksperimentalno dobijeni UV-Vis spektar jedinjenja **1** u hloroformu;
b) proračunat UV-Vis spektar konformera **I–III**

Uočena razlika između eksperimentalno dobijenog i proračunatog UV-Vis spektra najverovatnije je posledica razlike u koncentracijama jedinjenja **1** u rastvorima

korišćenim za određivanje NMR i UV-Vis spektara. Naime, NMR spektri su određivani iz rastvora koncentracije $4,9 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} , dok su UV-Vis spektri snimani pri koncentraciji rastvora od 1×10^{-5} mol dm^{-3} . Takođe, s obzirom da je jedinjenje **1** simetrično supstituisano, na ^1H NMR spektru se vidi samo jedan par dubleta za protone iz obe vinilne grupe, kao i za aromatične protone iz fenilnih prstenova. Jedinjenje **1** tretirano je kao asimetrično tokom pripreme podataka za NAMFIS analizu, tj. konstante kuplovanja i NOESY signali su određeni za svaku Ph-CH=CH- grupu, pri čemu su samo protoni iz MeO- grupe smatrani ekvivalentnim, a tačnija predviđanja UV-Vis spektara se mogu dobiti za asimetrično supstituisane derivate [187].

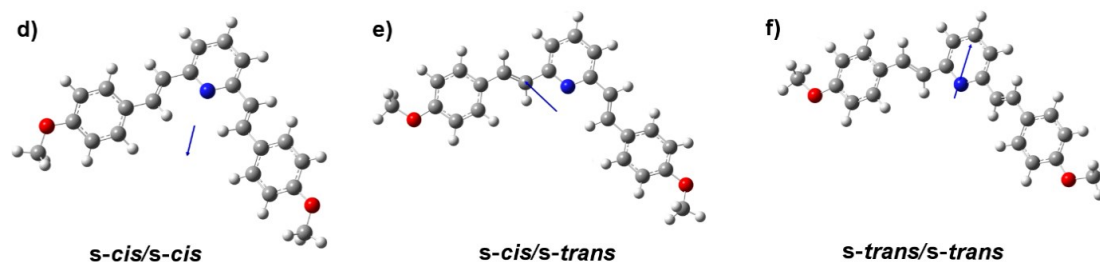
Položaji apsorpcionih maksimuma proračunatih UV-Vis spektara na ~ 320 i 340 nm odgovaraju eksperimentalno dobijenim položajima apsorpcionih maksimuma (slika 58). Proračunati pik na najvećoj talasnoj dužini (konformer **I**, $\lambda_{\text{max}} = 340$ nm) znatno je širi u odnosu na odgovarajući eksperimentalno dobijeni pik sa maksimumom na 348 nm. U navedenoj konformaciji **I**, torzioni ugao od $\sim 85^\circ$ između fenilnog prstena i vinil- grupe javlja se u jednoj polovini molekula, dok je u drugoj značajno manji. -CH=CH-Py-CH=CH- deo konformacije **I** grubo podseća na konformaciju **A** prikazanu na slici 51 (*s-cis/s-cis*). Proračunati pik od konformacije **III** ($\lambda_{\text{max}} = 284$ nm) je pomeren ka manjim talasnim dužinama u odnosu na odgovarajući eksperimentalno dobijeni pik ($\lambda_{\text{max}} = 308$ nm), pri čemu je i on znatno širi. U konformaciji **III** torzioni ugao između piridina i vinil- grupe iznosi $\sim 83^\circ$, dok torzioni ugao između fenilnog prstena i vinil- grupe u jednom delu molekula iznosi $\sim 48^\circ$, a u drugom $\sim 41^\circ$. -CH=CH-Py-CH=CH- deo konformacije **III** grubo podseća na konformaciju **B** prikazanu na slici 51 (*s-trans/s-trans*). Najbolje poklapanje položaja i širine proračunatog ($\lambda_{\text{max}} = 316$ nm) i eksperimentalno dobijenog pika ($\lambda_{\text{max}} = 321$ nm) dobijeno je za konformer **II**. Kod ove konformacije torzioni uglovi između Py- i -CH=CH-, kao i između Ph- i -CH=CH- se značajno razlikuju od gotovo koplanarne „idealne“ konformacije **C** prikazane na slici 51 (*s-cis/ s-trans*), pri čemu je ona manje simetrična u -CH=CH-Py-CH=CH- delu molekula u odnosu na konformacije **I** i **III**. Zbog toga je i proračunati UV-Vis spektar konformacije **II** najpribližniji eksperimentalno dobijenom piku na odgovarajućoj talasnoj dužini.

HOMO \rightarrow LUMO i HOMO \rightarrow LUMO+1 prelazi uglavnom doprinose apsorpciji konformacija **I** i **II** na 340 i 316 nm, dok HOMO \rightarrow LUMO i HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 prelazi doprinose apsorpciji konformacije **III** na 284 nm (slika 59).



Slika 59. Molekulske orbitale konformera I–III

Geometrije tri dominantna konformera jedinjenja **1** optimizovane su MP2 proračunima i 6-311G osnovnim setom u vakuumu (slika 60) polazeći od tri „idealne“ konformacije prikazane na slici 51 (*s-cis/s-cis*, *s-cis/ s-trans*, *s-trans/s-trans*). Vibraciona analiza je pokazala da ne postoje vibracije na imaginarnim frekvencijama, što je potvrda da se konformacije nalaze u lokalnim minimumima energije. Predviđena termalna energija, vibracione energije nulte tačke, energije molekulskih orbitala i vrednosti dipola proračunatih konformera (*s-cis/s-cis*, *s-cis/ s-trans*, *s-trans/s-trans*) prikazane su u tabeli 6.

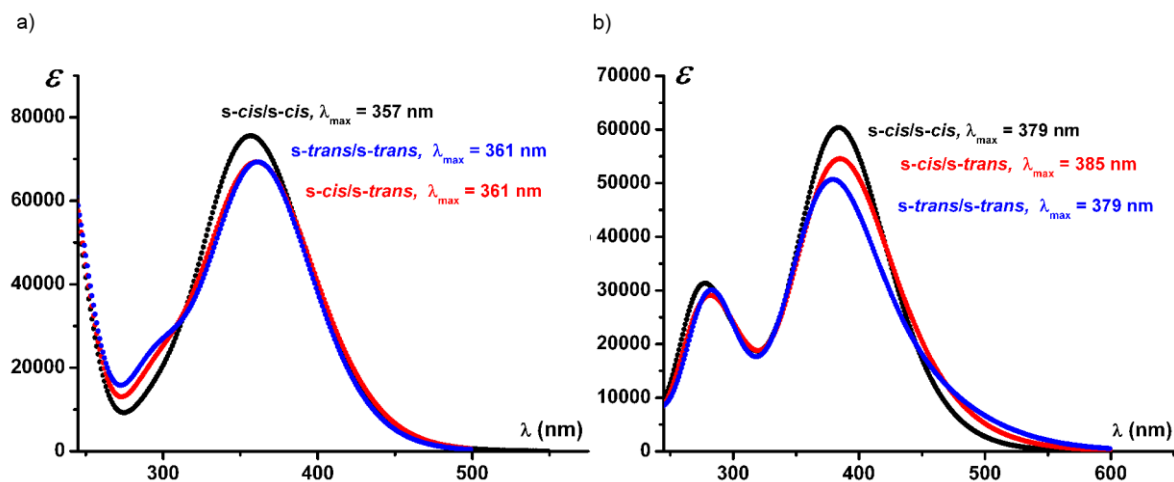


Slika 60. Geometrije konformera jedinjenja **1** optimizovane MP2 proračunima sa označenim dipolnim momentima (dipol konformera *s-trans/s-trans* smanjen je proporcionalno na 0,85)

Tabela 6. Proračunate energije (termalna, vibraciona, HOMO, LUMO) i dipolni momenti konformera jedinjenja **1** dobijenih MP2 proračunima sa 6-311G osnovnim setom na T=298,16 K i P=1 atm

Konformer	Termalna energija (kcal/mol)	Vibraciona energija nulte tačke (kcal/mol)	E HOMO (Hartree)	E LUMO (Hartree)	Dipolni moment (Debye)
<i>s-trans/s-trans</i>	250,597	235,272	-0,27507	0,07087	4,528
<i>s-cis/s-trans</i>	249,642	234,739	-0,27290	0,07100	2,674
<i>s-cis/s-cis</i>	250,233	234,783	-0,27184	0,06877	2,289

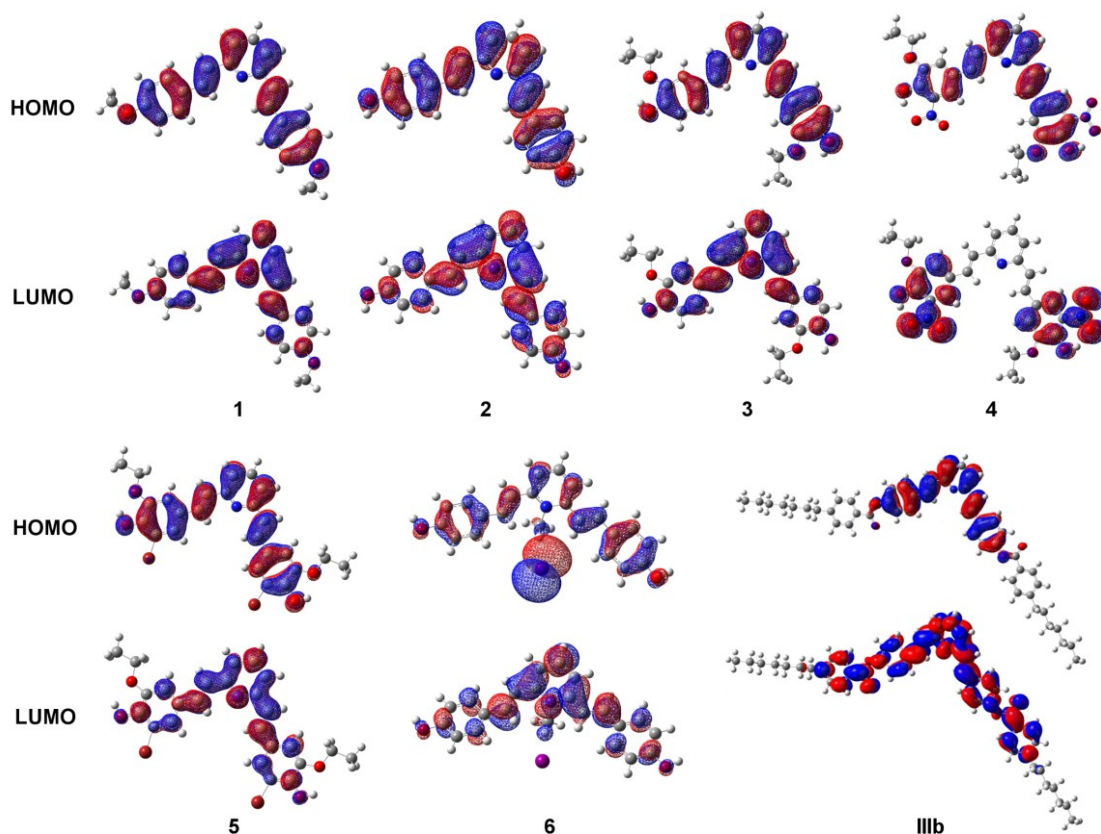
UV-Vis spektri konformacija dobijenih MP2 metodom proračunati su semiempirijskom ZINDO/S metodom i TD-DFT proračunima sa 6-311G osnovnim setom (slika 61). Kao što se može uočiti, UV-Vis spektri predviđeni ZINDO/S metodom su sličniji (položaji apsorpcionih maksimuma) eksperimentalno dobijenom UV-Vis spektru jedinjenja **1** u hloroformu u odnosu na spektre dobijene TD-DFT metodom. Međutim, oni i dalje značajno odstupaju od eksperimentalno dobijenog spektra, pa je neophodno navedene proračune izvršiti na asimetrično supstituisanim derivatima da bi se dobila preciznija predviđanja UV-Vis spektara.



Slika 61. UV-Vis spektri jedinjenja **1** u *s-cis/s-cis*, *s-trans/s-trans* i *s-cis/s-trans* konformacijama dobijeni korišćenjem: a) semiempirijske ZINDO/S metode; b) TD-DFT proračunima

4.4.3. Optimizacija geometrije derivata 2,6-distirilpiridina i analiza molekulskih orbitala

Geometrije optimizovanih molekula, kao i njihove najviše popunjene molekulske orbitale (HOMO) i najniže nepopunjene molekulske orbitale (LUMO) prikazani su na slici 62.



Slika 62. HOMO i LUMO orbitale jedinjenja **1–6** i **IIIb** dobijene DFT proračunima.

Prikazane optimizovane strukture neutralnih jedinjenja **1–5** i **IIIb**, dobijene su optimizacijom *s-cis/s-cis* konformacija primenom B3LYP/6–311G(d,p) nivoa DFT metode, dok je za jedinjenje **6**, zbog prisustva atoma joda u molekulu, optimizacija izvršena primenom DGDZVP osnovnog seta. Energije HOMO i LUMO orbitala, kao i njihova razlika (*E* gap) prikazane su u tabeli 7.

Tabela 7. Energije HOMO i LUMO orbitala, njihova razlika u energijama (E gap), dipolni momenti molekula i *Mülliken*-ova naelektrisanja atoma azota u piridinu

Jedinjenje	E HOMO (Hartree)	E LUMO (Hartree)	E gap (Hartree)	Dipolni moment (Debye)	<i>Mülliken</i> -ovo naelektrisanje atoma azota u piridinu (a.u.)
1	-0,19881	-0,06032	0,13849	1,823	-0,4187
2	-0,20250	-0,06288	0,13962	2,004	-0,4188
3	-0,20281	-0,06265	0,14016	4,152	-0,4198
4	-0,22270	-0,12715 (-0,12320) ^a	0,09555	8,176	-0,4192
5	-0,20622	-0,06987	0,13635	10,257	-0,4177
IIIb	-0,20923	-0,07246 (-0,06945) ^a	0,13677	2,166	-0,4161

^a U zagradama su date energije LUMO+1 orbitala

Sa slike 62 se može uočiti da su HOMO orbitale neutralnih jedinjenja ravnomerno delokalizovane preko celog molekula, dok su LUMO orbitale pomerene ka centralnom piridinskom prstenu izuzev kod jedinjenja **4** i **IIIb**. Uvođenje slabih elektron-donorskih etoksi- grupa kod jedinjenja **3** i **5** ne dovodi do značajnijih promena izgleda HOMO i LUMO orbitala u poređenju sa jedinjenjem **2**. Takođe, razlike u energijama između HOMO i LUMO orbitala kod jedinjenja **3** i **5** slične su kao i kod jedinjenja **2**, iako uvođenje kiseonikovog atoma neznatno smanjuje energiju HOMO orbitala (tabela 7). Uvođenje jake elektron-akceptorske nitro- grupe kod jedinjenja **4** dovodi do pomeranja elektronske gustine LUMO orbitala ka spoljašnjim fenilnim prstenovima. LUMO i LUMO+1 orbitale jedinjenja **4** imaju sličnu energiju i mogu se smatrati degenerisanim molekulskim orbitalama (tabela 7). Uvođenje nitro- grupe takođe dovodi do stabilizacije HOMO i LUMO orbitala čija razlika u energijama je niža u poređenju sa ostalim neutralnim jedinjenjima. Vrednosti dipolnih momenata neutralnih jedinjenja (tabela 7) rastu sa porastom broja supstituenata na spoljašnjim prstenovima kao i sa porastom elektron-akceptorskog karaktera navedenih supstituenata. Kod jedinjenja **IIIb** LUMO i LUMO+1 orbitale su delokalizovane preko celog savijenog dela molekula na asimetričan način iako je sam molekul simetričan, dok su energije orbitala nešto niže u poređenju sa energijama odgovarajućih orbitala jedinjenja **2**.

Kao posledica metilovanja atoma azota u centralnom piridinskom prstenu i prisustva jona joda, *s-cis/s-trans* konformer se pokazao kao najstabilnija konformacija

jedinjenja **6**. HOMO orbitala je delokalizovana preko celog molekula, dok je LUMO orbitala lokalizovana oko stiril-piridinijumskog jezgra sa minimalnom gustinom elektrona oko jona joda. Kako je optimizacija geometrije jedinjenja **6** vršena drugačijim osnovnim setom u poređenju sa neutralnim jedinjenjima, dobijene energije HOMO i LUMO orbitala se ne mogu porediti sa ostalim jedinjenjima.

4.4.4. Proučavanje solvatohromizma jedinjenja 2–6 metodom linearne korelacije energije solvatacije

Modeli linearne korelacije energije solvatacije (*Linear Solvation Energy Relationship* – LSER) *Kamlet–Taft*-a [188] i *Catalán*-a [189] su korišćeni za ispitivanje solvatohromnih svojstava, uticaja solvatacije na položaj apsorpcionih maksimuma, jedinjenja **2–6**. Troparametarski *Kamlet–Taft*-ov model (jednačina 2) opisuje sposobnost rastvarača da bude donor (α) odnosno akceptor (β) protona u vodoničnoj vezi, kao i uticaj polarnosti/polarizabilnosti rastvarača (π^*).

$$\tilde{\nu}_{max} = \tilde{\nu}_{max,0} + a \cdot \alpha + b \cdot \beta + s \cdot \pi^* \quad (2)$$

Doprinos svakog od navedenih efekata na solvatohromna svojstva određenog jedinjenja kvantifikuje se konstantama linearne korelacije a , b i s . Iako je *Kamlet–Taft*-ov model najčešće korišćen LSER model, njegov glavni nedostatak je što se njime ne određuju razdvojeni doprinosi polarnosti i polarizabilnosti rastvarača. Noviji *Catalán*-ov LSER model (3), omogućava odvojeno kvantifikovanje doprinosa polarnosti (SP) i polarizabilnosti (SdP) rastvarača, pored sposobnosti rastvarača da bude donor (SA) odnosno akceptor (SB) protona u vodoničnoj vezi. Koeficijenti a , b , c , d se kao i u prethodnom slučaju određuju odgovarajućom višestrukom linearnom regresijom. U oba navedena modela $\tilde{\nu}_{max,0}$ predstavlja frekvenciju apsorpcionog maksimuma u referentnom sistemu.

$$\tilde{\nu}_{max} = \tilde{\nu}_{max,0} + a \cdot SA + b \cdot SB + c \cdot SP + d \cdot SdP \quad (3)$$

Vrednosti parametara rastvarača korišćenih u navedenim modelima prikazani su u tabeli 8. Rezultati dobijeni višestrukom linearnom regresijom primenom *Kamlet–Taft*-ovog i *Catalán*-ovog modela prikazani su u tabelama 9 i 10.

Tabela 8. Vrednosti parametara rastvarača korišćenih u modelima *Kamlet-Taft*-a i*Catalán*-a

Rastvarač	<i>Kamlet-Taft</i>			<i>Catalán</i>			
	π^*	β	α	<i>SA</i>	<i>SB</i>	<i>SP</i>	<i>SdP</i>
1,4-Dioksan	0,55	0,37	0,00	0,000	0,444	0,737	0,312
Acetonitril	0,75	0,31	0,19	0,044	0,286	0,645	0,974
Anizol	0,73	0,22	0,00	0,084	0,299	0,820	0,543
Dietil-etar	0,27	0,47	0,00	0,000	0,562	0,617	0,385
Dihlormetan	0,82	0,00	0,30	0,040	0,178	0,761	0,769
Diizopropil-etar	0,27	0,49	0,00	0,000	0,657	0,625	0,324
Dimetilacetamid	0,88	0,76	0,00	0,028	0,650	0,763	0,987
Dimetilformamid	0,88	0,69	0,00	0,031	0,613	0,759	0,977
Dimetil-sulfoksid	1,00	0,76	0,00	0,072	0,647	0,830	1,000
Etil-acetat	0,55	0,45	0,00	0,000	0,542	0,656	0,603
Etanol	0,54	0,77	0,83	0,400	0,658	0,633	0,783
Etilen-glikol	0,92	0,52	0,90	0,717	0,534	0,777	0,910
Formamid	0,97	0,48	0,71	0,549	0,414	0,814	1,006
Hloroform	0,58	0,00	0,44	0,047	0,071	0,783	0,614
2-Propanol	0,48	0,95	0,76	0,283	0,830	0,633	0,808
Metanol	0,60	0,62	0,93	0,605	0,545	0,608	0,904
1-Butanol	0,47	0,88	0,79	0,341	0,809	0,674	0,655
<i>N</i> -Metilformamid	0,90	0,80	0,62	–	–	–	–
1-Propanol	0,52	0,90	0,78	0,367	0,782	0,658	0,748
Piridin	0,87	0,64	0,00	0,033	0,581	0,842	0,761
Sirćetna kiselina	0,64	0,45	1,12	0,689	0,390	0,651	0,676
<i>terc</i> -Butanol	0,41	1,01	0,68	0,145	0,928	0,632	0,732
Tetrahidrofuran	0,58	0,55	0,00	0,000	0,591	0,714	0,634
Toluen	0,54	0,11	0,00	0,000	0,128	0,782	0,284

Tabela 9. Rezultati višestruke linearne regresije primenom *Kamlet-Taft*-ovog modela

Jedinjenje	ν_0 (cm^{-1})	a	b	s	R^a	sd^b (cm^{-1})	F^c	sign. F^c	n^d
2	34374 (± 344)	-1114 (± 255)	-2137 (± 338)	-1035 (± 403)	0,924	396	32,9	$<1 \cdot 10^{-6}$	21 ^e
3	31337 (± 237)	-1741 (± 179)	-1092 (± 225)	-586 (± 299)	0,958	274	62,5	$<1 \cdot 10^{-8}$	21 ^f
4	32065 (± 962)	-4259 (± 634)	7132 (± 1216)	-5014 (± 856)	0,945	811	30,4	$<1 \cdot 10^{-4}$	15 ^g
5	33453 (± 594)	-2481 (± 450)	-2152 (± 576)	-1760 (± 718)	0,910	646	20,9	$<1 \cdot 10^{-4}$	17 ^h
6	21999 (± 484)	1238 (± 249)	-1094 (± 432)	2932 (± 534)	0,886	326	13,4	$<5 \cdot 10^{-4}$	15 ⁱ

^aKoeficijent korelacije

^bStandardna devijacija

^c*Fisher*-ov test

^dBroj rastvarača korišćenih u modelu

^eIzbačeni rastvarači: sirćetna kiselina, piridin, toluen

^fIzbačeni rastvarači: sirćetna kiselina, *N*-metilformamid, formamid

^gIzbačeni rastvarači: sirćetna kiselina, dihlormetan, metanol, hloroform, *N*-metilformamid, acetonitril, anizol, toluen, etanol

^hIzbačeni rastvarači: sirćetna kiselina, toluen, etanol, 1-propanol, acetonitril, formamid, *N*-metilformamid

ⁱIzbačeni rastvarači: dihlormetan, formamid, etilen-glikol, piridin; Jedinjenje je nerastvorno u anizolu, dietil-etru, diizopropil-etru, hloroformu i toluenu

Tabela 10. Rezultati višestruke linearne regresije primenom *Catalán*-ovog modela

Jedinjenje	ν_0 (cm ⁻¹)	a	b	c	d	R^a	sd^b (cm ⁻¹)	F^c	$sign. F^c$	n^d
2	35603	-2796	-2480	-2871	614	0,950	322	34,4	<1·10 ⁻⁶	20 ^e
	(±1032)	(±378)	(±410)	(±1297)	(±374)					
3	32582	-3971	-1597	-2326	443	0,975	211	66,2	<1·10 ⁻⁸	19 ^f
	(±628)	(±359)	(±247)	(±812)	(±252)					
4	43326	-5726	5876	-24002	4440	0,935	892	19,1	<1·10 ⁻⁴	16 ^g
	(±2467)	(±1004)	(±1740)	(±3750)	(±1491)					
5	41979	-8407	-3199	-13525	1340	0,914	843	18,9	<1·10 ⁻⁵	20 ^h
	(±2227)	(±1182)	(±981)	(±2904)	(±967)					
6	24077	771	-1682	-1880	2263	0,931	265	19,4	<1·10 ⁻⁴	17 ⁱ
	(±760)	(±273)	(±405)	(±952)	(±384)					

^aKoeficijent korelacije

^bStandardna devijacija

^cFisher-ov test

^dBroj rastvarača korišćenih u modelu

^eIzbačeni rastvarači: *N*-metilformamid, sirćetna kiselina, piridin, dimetil-sulfoksid

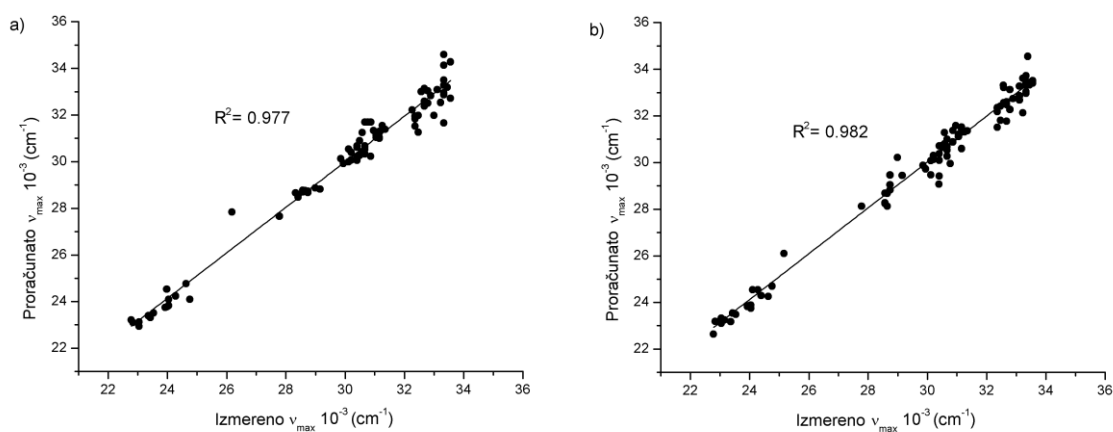
^fIzbačeni rastvarači: *N*-metilformamid, sirćetna kiselina, formamid, etilen-glikol, diizopropil-etar

^gIzbačeni rastvarači: *N*-metilformamid, sirćetna kiselina, hloroform, anizol, toluen, dihlormetan, 1,4-dioksan, piridin

^hIzbačeni rastvarači: *N*-metilformamid, sirćetna kiselina, etilen-glikol, 1-propanol

ⁱIzbačeni rastvarači: *N*-metilformamid, dihlormetan; Jedinjenje je nerastvorno u anizolu, dietil-etru, diizopropil-etru, hloroformu i toluenu

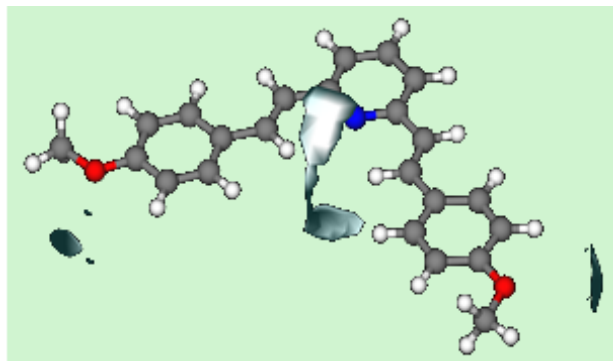
Kao što se iz prikazanih tabela može videti, vrednosti koeficijenta korelacije (R), određenih sa nivoom pouzdanosti od 95 %, za oba modela i za sva jedinjenja veći su od 0,91. Na osnovu toga i ostalih statističkih pokazatelja, može se zaključiti da su dobijene jednačine pogodne za analizu solvatohromizma jedinjenja **2–6**. Preciznost modela kod predviđanja položaja apsorpcionih maksimuma u različitim rastvaračima prikazana je na slici 63, poređenjem eksperimentalno određenih (v_{exp}) i modelom predviđenih (v_{calc}) frekvencija apsorpcionih maksimuma.



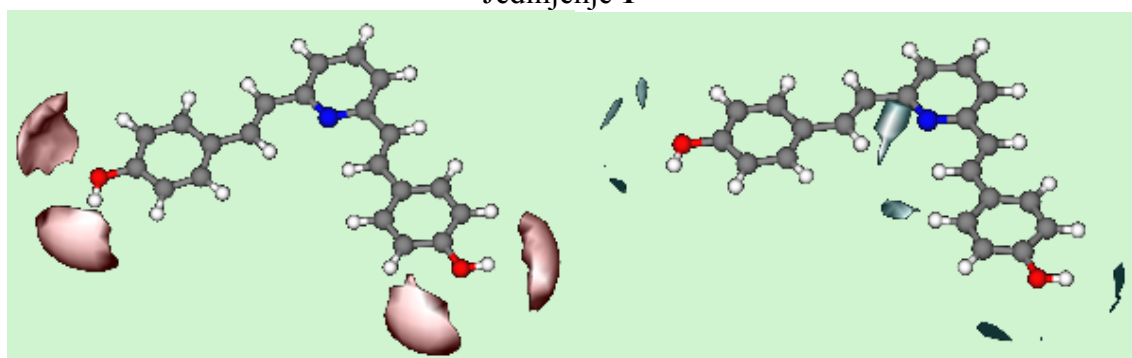
Slika 63. Poređenje eksperimentalno određenih (v_{exp}) i modelom predviđenih (v_{calc}) frekvencija apsorpcionih maksimuma na osnovu modela: a) *Kamlet-Taft-a*; b) *Catalán-a*

Kod oba modela koeficijentom a se opisuju interakcije između atomske grupe iz rastvarača koja daje proton (hydrogen-bond donating – HBD) i odgovarajuće atomske grupe iz jedinjenja koja prima proton (hydrogen-bond accepting – HBA), dok se koeficijentom b opisuju interakcije pri građenju vodonične veze, ali u obrnutom smeru (HBA grupe iz rastvarača i HBD grupe iz jedinjenja). Može se očekivati da HBD rastvarači interreaguju sa azotom iz piridina ili sa kiseonikovim atomom iz hidroksi-, etoksi- ili nitro- grupa u molekulu, pri čemu se jačine navedenih interakcija razlikuju za svako jedinjenje. Mogućnost uspostavljanja vodoničnih veza, kao i njihova jačina, kod jedinjenja u osnovnom stanju, procenjena je korišćenjem GRID softvera [157–159] na osnovu „probe“-a koje predstavljaju hidroksilnu grupu vezanu za alifatični alkil- lanac (HBD „probe“) i za alifatični etarski kiseonik (HBA „probe“). Polja molekulskih

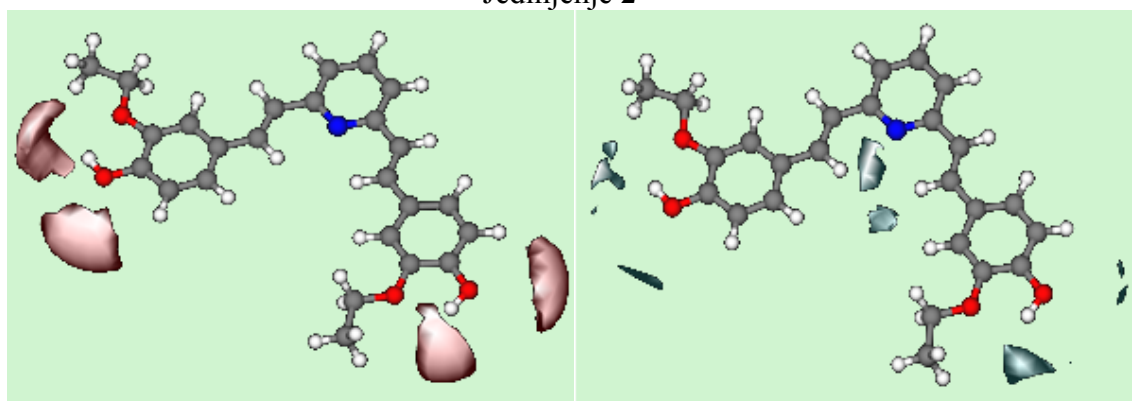
interakcija (MIF) sa izokonturama od $-4,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ za HBD „probe“-u, i od $-2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ za HBA „probe“-u, prikazana su na slici 64.



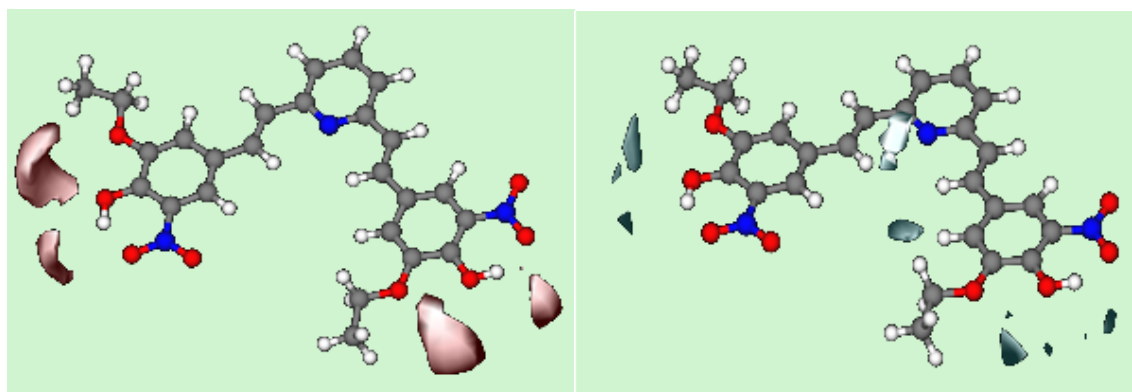
Jedinjenje 1



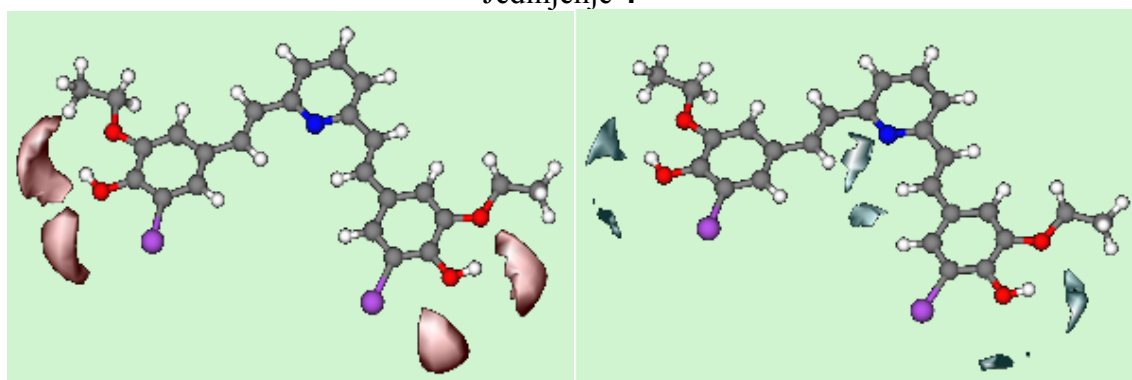
Jedinjenje 2



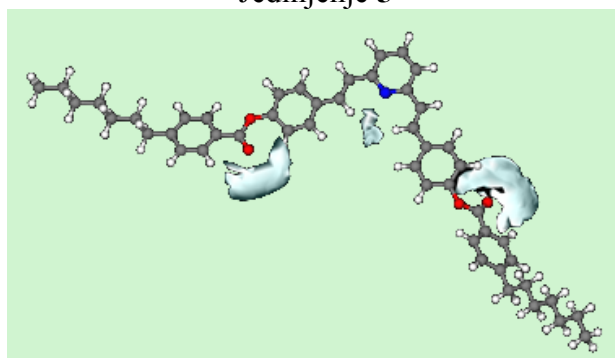
Jedinjenje 3



Jedinjenje 4



Jedinjenje 5



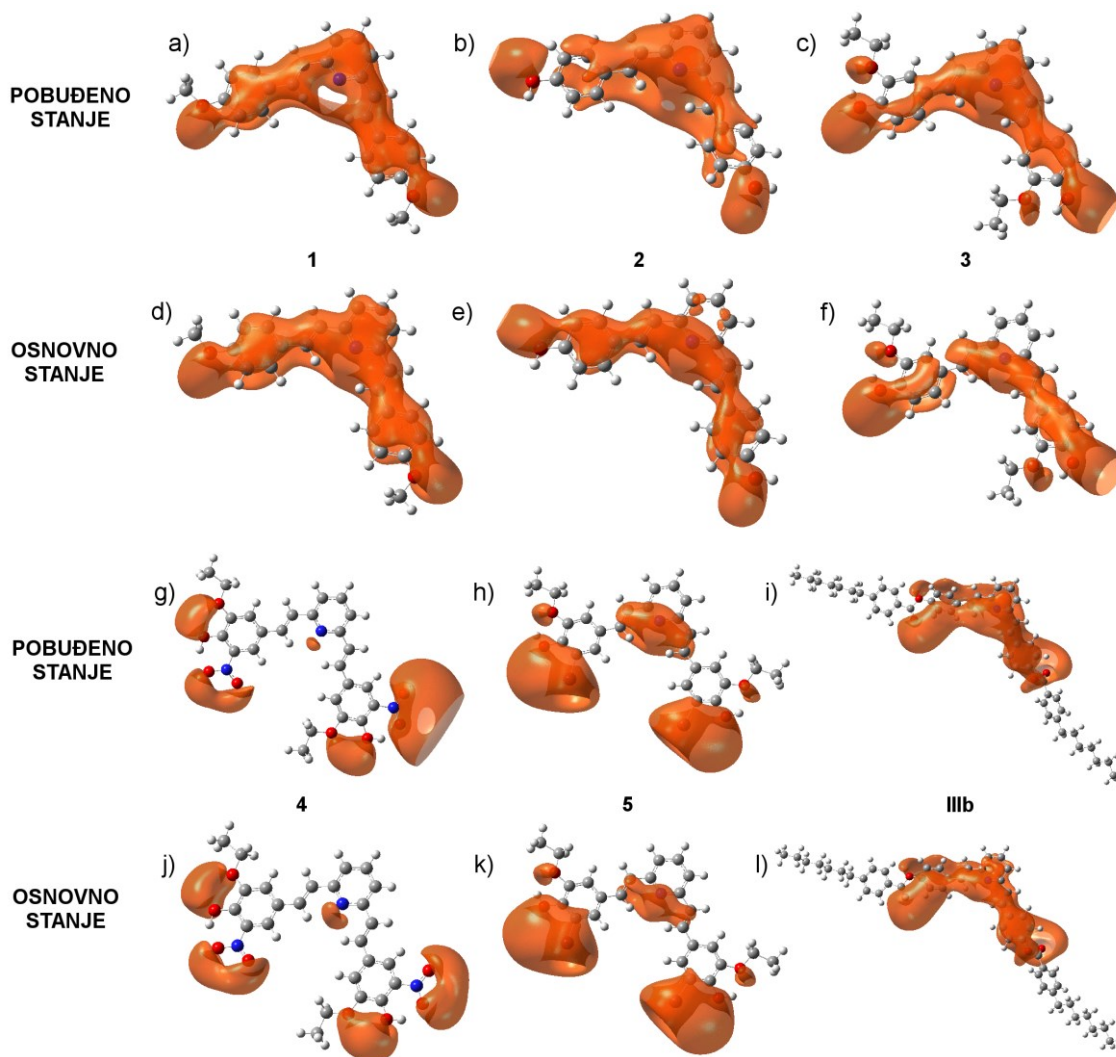
Jedinjenje **IIIb**

Slika 64. Polja molekularskih interakcija (MIF) sa izokonturama od $-4,5$ ($-3,8$ za jedinjenje 2) kcal mol^{-1} za HBD „probe“-u (svetlo plavo), i sa izokonturama od $-2,0$ kcal mol^{-1} za HBA „probe“-u (svetlo crveno)

Sa slike 64 se može videti da azot iz piridina ne može da gradi vodoničnu vezu sa HBD rastvaračima usled sternih smetnji zbog blizine $-\text{CH}=\text{CH}-$ grupe. Interakcije između OH grupa na spoljašnjim fenilnim prstenovima kod jedinjenja 2 sa HBD rastvaračima značajno su slabije u odnosu na interakcije EtO i OH, ili EtO, NO_2 i OH grupa kod jedinjenja 3–5. Zbog toga je MIF kod jedinjenja 2 za interakcije sa HBD

rastvaračem prikazan sa izokonturama od $-3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ da bi MIF uopšte bio vidljiv. Kod jedinjenja **4** HBD rastvarač interreaguje sa NO_2 grupom još slabije, ove interakcije se vide tek sa MIF izokonturama od oko $-3,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, pa zbog toga nisu prikazane na slici 64. Kod jedinjenja **IIIb** karbonilni kiseonik iz estarske grupe jače interreaguje sa HBD rastvaračem u poređenju sa kiseonikom iz estarske grupe ($-\text{C}(\text{O})\underline{\text{O}}-$) što je posledica sternih smetnji izazvanih susednim fenilnim prstenovima.

Raspodela naelektrisanja u osnovnom stanju molekula značajno se menja uvođenjem supstituenata na spoljašnjim fenilnim prstenovima. Navedeni uticaj supstituenata ilustrovan je grafičkim prikazom negativnog elektrostatičkog potencijala (*Electrostatic Potential* – ESP) u molekulima jedinjenja **1–5** i **IIIb**, dobijenim iz ukupne SCF gustine osnovnog stanja, ili iz ukupne CI gustine pobuđenog stanja molekula (slika 65). ESP površine su prikazane sa odgovarajućim izokonturama kojima se jasno vidi razlika među ispitivanim jedinjenjima, što nije moguće postići na osnovu proračuna naelektrisanja atoma (npr. naelektrisanje atoma azota iz piridina u tabeli 7). Negativni ESP je izabran zato što on pokriva delove molekula sa heteroatomima koji učestvuju u građenju intermolekulskih vodoničnih veza.



Slika 65. Negativni elektrostatički potencijal molekula jedinjenja **1–5** i **IIIb** u osnovnom i pobuđenom stanju dobijen iz ukupne SCF gustine, ili iz ukupne CI gustine optimizovanih geometrija molekula dobijenih DFT proračunima, prikazan sa izokonturama od 0,02 ili 0,03 (za jedinjenje **4**) e \AA^{-2}

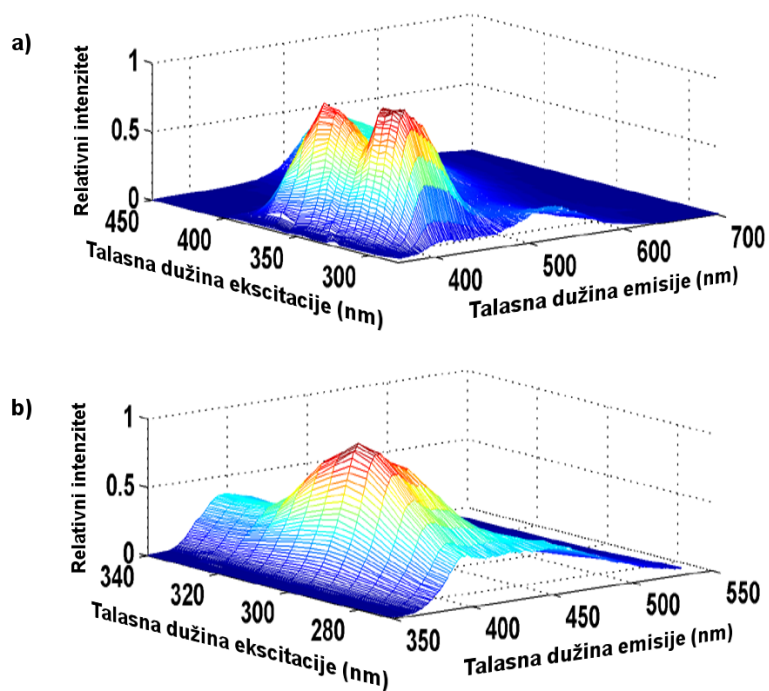
Kod jedinjenja **4**, pozitivna vrednost koeficijenta b ukazuje da najverovatnije dolazi do formiranja jakih intramolekulskih vodoničnih veza između nitro- i hidroksi-grupa, što onemogućava građenje vodoničnih veza sa HBD rastvaračima. U slučaju jedinjenja **5**, interakcije između HBA rastvarača i broma takođe moraju biti uzete u obzir [190].

Kod svih jedinjenja negativni elektrostatički potencijal pokriva veći deo piridinskog prstena u pobuđenom stanju u odnosu na osnovno stanje molekula. Najmanja razlika između ESP-a pobuđenog i osnovnog stanja može se uočiti kod jedinjenja **1**, koje i nije solvatohromno. S druge strane, kod jedinjenja **4** može se uočiti najveća razlika između ESP-a pobuđenog i osnovnog stanja kod jedne nitro- grupe. Navedeni rezultati dobijeni analizom raspodele ESP-a saglasni su sa rezultatima dobijenim primenom *Kamlet-Taft*-ovog i *Catalán*-ovog modela. Koeficijenti *a* i *b* koji opisuju interakcije sa HBD i HBA rastvaračima su istog znaka (osim u slučaju jedinjenja **4**), sa neznatnim promenama njihovih vrednosti u zavisnosti od jedinjenja. Kako se vrednosti koeficijenta *s* i *c* najviše menjaju, može se zaključiti da solvatohromna svojstva jedinjenja **2–6** najviše zavise od nespecifičnih elektrostatičkih interakcija sa rastvaračem. Navedena solvatohromna svojstva najverovatnije su posledica simetrije ispitivanih jedinjenja. Kod *Catalán*-ovog modela može se uočiti da je doprinos polarizabilnosti (*c*) znatno veći od doprinosa polarnosti (*d*). Najveće vrednosti koeficijenta *d* dobijene su kod jedinjenja **4** i **5**, koja takođe imaju i najveće vrednosti dipolnih momenata u osnovnom stanju (tabela 7), što je najverovatnije uzrokovano prisustvom elektron-akceptorskih supstituenata (NO₂ i Br). Kod jedinjenja **6** uočen je hipsohromni pomeraj sa porastom polarnosti/polarizabilnosti rastvarača (pozitivna vrednost koeficijenta *s*).

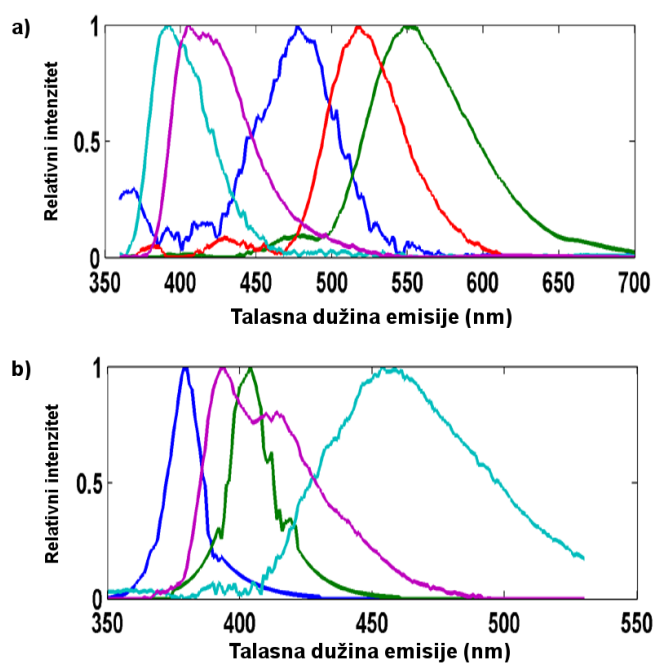
4.4.5. Analiza emisionih spektara MCR metodom

U ovom poglavlju je prikazana dekonvolucija emisionih spektara jedinjenja **2** i **IIIb** metodom multivarijacione rezolucije krivih (MCR) sa ciljem da se ispita efekat esterifikacije hidroksilne grupe jedinjenja **2** na položaj emisionih maksimuma i složenost samog spektra.

Na slici 66 prikazani su emisioni spektri jedinjenja **2** i **IIIb** u hloroformu dobijeni merenjem emisije u opsegu 360–700 nm i 350–530 nm, pri ekscitaciji sa različitim talasnim dužinama (sa korakom od 5 nm) u opsegu 280–450 nm i 270–340 nm, respektivno. Dekonvolucijom emisionih spektara MCR metodom dobijene su krive (spektralne komponente) prikazane na slici 67.



Slika 66. 3D emisijski spektri: a) jedinjenja 2; b) jedinjenja **IIIb**



Slika 67. Spektralne komponente dobijene MCR analizom: a) jedinjenja 2;
b) jedinjenja **IIIb**

MCR analiza je pokazala da emisijski spektri jedinjenja **2** sadrže pet spektralnih komponenti sa emisijskim maksimumima na sledećim talasnim dužinama: 392, 415, 480, 518 i 553 nm, za razliku od jedinjenja **IIIb** čiji spektri sadrže četiri komponente sa sledećim emisijskim maksimumima: 380, 394, 404 i 457 nm. Kako broj spektralnih komponenti odgovara broju fluorofora u molekulu, može se zaključiti da jedinjenje **2** ima više fluorofora u molekulu u poređenju sa jedinjenjem **IIIb**, pa samim tim i kompleksniji emisijski spektar. Takođe, spektralne komponente jedinjenja **2** su pomerenе ka većim talasnim dužinama u poređenju sa jedinjenjem **IIIb** što može biti posledica elektron-akceptorske kompeticije piridinskog prstena i estarske grupe jedinjenja **IIIb**. Pored toga i terminalni alkil- lanci jedinjenja **IIIb** mogu da izazovu agregaciju molekula naročito u polarnim rastvaračima.

5. Zaključak

U cilju proučavanja odnosa strukture i svojstava tečnih kristala, u okviru ove disertacije sintetisane su tri nove serije molekula oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom. Piridin je izabran zbog svoje aromatičnosti, jakog elektron-akceptorskog efekta, pH osetljivosti i jakih dipolnih interakcija. Da bi se ispitalo uticaj vezujućih grupa, koje povezuju centralni, srednji i spoljašnji prsten, na formiranje i vrstu mezofaze, korišćene su vezujuće grupe različite fleksibilnosti i polarnosti. U okviru svake serije jedinjenja sintetisani su molekuli sa različitim dužinama terminalnih lanaca da bi se ispitalo kako dužina terminalnih lanaca utiče na konformacije molekula i njihovo pakovanje, pa samim tim i na vrstu mezofaze. Struktura ispitivanih jedinjenja potvrđena je FTIR, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom, dok su temperature i entalpije faznih prelaza sintetisanih mezogena određene diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Ostala fizička svojstva sintetisanih mezogena ispitana su pomoću polarizacione optičke mikroskopije (POM), elektro-optičkih merenja i SAXS metode rasipanja rendgenskih zraka na malim uglovima. Na osnovu rezultata dobijenih navedenim metodama može se zaključiti da:

- 1) jedinjenja sa amidnim i azometinskim grupama (prva serija) imaju izuzetno visoke temperature topljenja ($>300\text{ }^\circ\text{C}$) usled građenja jakih inter- i intramolekulskih vodoničnih veza, pa samim tim njihova mezomorfna svojstva nisu mogla biti detaljno ispitana;
- 2) kod druge serije jedinjenja, koja umesto amidnih imaju manje polarne estarske vezujuće grupe, dolazi do snižavanja temperatura faznih prelaza i formiranja mezofaza koje nalikuju B2 i B7 mezofazama;
- 3) uvođenjem olefinskih vezujućih grupa između piridina i središnjih prstenova (treća serija) dodatno su snižene temperature faznih prelaza i polarnost, pri čemu je uočeno formiranje B1 i B7 mezofaza;
- 4) sa povećanjem dužine terminalnih lanaca kod sve tri serije ispitivanih jedinjenja dolazi do snižavanja temperatura faznih prelaza;

- 5) jedinjenja sa najkraćim terminalnim lancima ne formiraju mezofaze, dok jedinjenja sa najdužim terminalnim lancima u drugoj i trećoj seriji obrazuju spiralne domene nalik B7 mezofazi;
- 6) mezofaze koje formiraju jedinjenja **IIIb** i **IIIc** ne mogu biti okarakterisane ni kao fero- niti kao antiferoelektrične, jer pri maksimalnim vrednostima električnih polja koje su mogle biti primenjene nisu uočene ni elektro-optička preorijentacija molekula, kao ni polarizacija molekula.

Optimizacija geometrije sintetisanih tečnih kristala oblika banane, određivanje najstabilnijih konformera kao i njihova polarnost, vršeni su kvantno-hemijskim proračunima pomoću DFT metode. Kvantno-hemijski proračuni su pokazali da postoje po tri stabilna konformera za svaku seriju jedinjenja. Na osnovu proračunatih vrednosti dipolnih momenata, kao i površina elektrostatičkog potencijala potvrđeno je da polarnost jedinjenja opada od prve ka trećoj seriji. Proračunate vrednosti ugla savijanja α kod ispitivanih jedinjenja imaju manje vrednosti u poređenju sa tečnim kristalima oblika banane koji kao centralni prsten sadrže benzenov prsten, što može biti uzrok nastanka B7 mezofaze kod jedinjenja sa dužim terminalnim lancima.

Imajući u vidu da prekursori korišćeni za sintezu treće serije jedinjenja, tj. derivati 2,6-distirilpiridina spadaju u stiril boje sa širokom potencijalnom primenom, u okviru ove disertacije sintetisana je i serija od sedam simetričnih derivata 2,6-distirilpiridina. Strukture ispitivanih derivata 2,6-distirilpiridina potvrđene su FTIR, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom, dok je uticaj solvatacije na apsorpcione i emisione spektre ispitan pomoću UV-Vis spektroskopije i fluorimetrije. Analiza UV-Vis spektara vršena je relevantnim LSER modelima, a tako dobijeni rezultati su zatim dodatno analizirani sa stanovišta elektrostatičkog potencijala u osnovnom i pobuđenom stanju, proračunatog odgovarajućom kvantno-hemijskom metodom. Dekonvolucija emisionih spektara izvršena je metodom multivarijacione rezolucije krivih (MCR). Kvantno-hemijskim proračunima izvršena je optimizacija geometrije ispitivanih molekula, izračunate su energije HOMO i LUMO orbitala, kao i raspodela elektronske gustine. NAMFIS analizom 1D i 2D NMR spektara reprezentativnog derivata **1** u hloroformu, određena su

tri najstabilnija konformera i na osnovu toga izvršena je dekonvolucija njegovog UV-Vis spektra. Na osnovu rezultata dobijenih navedenim metodama može se zaključiti da:

- 1) neutralni derivati 2,6-distirilpiridina pokazuju pozitivan solvatohromizam (sa porastom polarnosti rastvarača javlja se batohromni efekat), dok metilovani derivat (kvaternerna piridiniumova so) pokazuje negativan solvatohromizam;
- 2) uticaj rastvarača na pomeranje emisionih maksimuma je značajniji u odnosu na pomeranje apsorpcionih maksimuma;
- 3) emisioni spektri u polarnim rastvaračima imaju šire pikove što ukazuje na formiranje ICT stanja ubrzo nakon ekscitacije molekula;
- 4) vrednosti Stoksovog pomeraja rastu sa porastom polarnosti rastvarača, što ukazuje da su njihovi dipolni momenti znatno veći u ekscitovanom nego u osnovnom stanju;
- 5) *Kamlet-Taft*-ovim i *Catalán*-ovim modelima je uspešno izvršena procena uticaja rastvarača na pomeranje apsorpcionih maksimuma, kao i procena doprinosa specifičnih i nespecifičnih interakcija, što je potvrđeno i analizom raspodele naelektrisanja u molekulu;
- 6) HOMO orbitale kod većine ispitivanih derivata su ravnomerno delokalizovane preko celog molekula, dok su LUMO orbitale pomerene ka centralnom piridinskom prstenu; uvođenje slabih elektron-donorskih grupa ne dovodi do značajnijih promena izgleda HOMO i LUMO orbitala, dok uvođenje jake elektron-akceptorske nitro- grupe dovodi do pomeranja elektronske gustine LUMO orbitala ka spoljašnjim fenilnim prstenovima;
- 7) vrednosti dipolnih momenata neutralnih jedinjenja rastu sa porastom broja supstituenata na spoljašnjim prstenovima kao i sa porastom elektron-akceptorskog karaktera navedenih supstituenata;
- 8) 91 % molekula reprezentativnog derivata **1** u hloroformu nalazi se u jednoj od tri najstabilnije konformacije (*s-cis/s-cis*, *s-cis/ s-trans*, *s-trans/s-trans*).

Rezultati ostvareni u ovoj disertaciji doprinose proširenju fundamentalnih znanja iz oblasti sinteze i strukture tečnih kristala oblika banane, kao i boljem razumevanju odnosa njihove strukture i svojstava.

Literatura

- [1] P.J. Collings, M. Hird, *Introduction to liquid crystals: Chemistry and physics*, Taylor&Francis, London, 1997.
- [2] P.J. Collings, *Liquid crystals: Nature's delicate state of matter*, Princeton University Press, New Jersey, 2002.
- [3] LiqCryst, <http://liqcryst.lci-publisher.com/en/>, 2014.
- [4] F. Reinitzer, *Beiträge zur kenntniss des cholesterins*, Monatsh. Chem. 9 (1888) 421–441.
- [5] O. Lehmann, *Die flüssige kristalle*, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1904.
- [6] D. Vorländer, *Einfluß der molekularen gestalt auf den krystallinisch-flüssigen zustand*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40 (1907) 1970–1972.
- [7] D. Vorländer, *Chemische kristallographie der flüssigkeiten*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1924.
- [8] G. Pelzl, I. Wirth, W. Weissflog, *The first "banana phase" found in an original Vorländer substance*, Liq. Cryst. 28 (2001) 969–972.
- [9] D. Vorländer, *Die richtung der kohlenstoff-valenzen in benzol-abkömmlingen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62 (1929) 2831–2835.
- [10] G.W. Gray, *Introduction and historical development*, in: D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Eds.), *Handbook of liquid crystals*, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, (1998) 1–16.
- [11] R.H. Chen, *Liquid crystal displays: Fundamental physics and technology*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2011.

- [12] L.M. Blinov, *Liquid crystal phases*, in: Structure and properties of liquid crystals, Springer, New York, (2011) 41–74.
- [13] M. Stojanović, *Ispitivanje feroelektričnih tečnih kristala sa hirlnim laktatnim grupama*, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, 2008.
- [14] H. Takezoe, Y. Takanishi, *Bent-core liquid crystals: Their mysterious and attractive world*, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 597–625.
- [15] A. Jákli, C. Bailey, J. Harden, *Physical properties of banana liquid crystals*, in: A. Ramamoorthy (Ed.), Thermotropic liquid crystals: Recent advances, Springer, Dordrecht, (2007) 59–84.
- [16] D.A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, E. Körblöva, et al., *Polarization-modulated smectic liquid crystal phases*, Science 301 (2003) 1204–1211.
- [17] P.K. Mukherjee, *Isotropic to ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals phase transitions*, Phase Transitions 85 (2012) 65–84.
- [18] H. Orihara, *Phase transitions in ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals*, Ferroelectrics 355 (2007) 19–27.
- [19] S. Singh, A.S. Parmar, A. Singh, *Phase transitions in ferroelectric liquid crystals*, Phase Transitions 81 (2008) 815–855.
- [20] S. Pirkl, M. Glogarová, *Ferroelectric liquid crystals with high spontaneous polarization*, in: M. Lallart (Ed.), Ferroelectrics - physical effects, InTech, Rijeka, (2011) 407–428.
- [21] J. Watanabe, T. Niori, T. Sekine, T. Furukawa, H. Takezoe, *Frustrated structure induced on ferroelectric smectic phases in banana-shaped molecular system*, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L139–L142.

- [22] D. Kardas, M. Prehm, U. Baumeister, D. Pocięcha, R. Amaranatha Reddy, G.H. Mehl, et al., *End functionalised liquid crystalline bent-core molecules and first DAB derived dendrimers with banana shaped mesogenic units*, J. Mater. Chem. 15 (2005) 1722–1733.
- [23] H.N.S. Murthy, B.K. Sadashiva, *Ferroelectric and antiferroelectric switching behaviour in new unsymmetrical bent-core compounds derived from 3-hydroxybenzoic acid*, J. Mater. Chem. 15 (2005) 2056–2064.
- [24] R.A. Reddy, V.A. Raghunathan, B.K. Sadashiva, *Novel ferroelectric and antiferroelectric smectic and columnar mesophases in fluorinated symmetrical bent-core compounds*, Chem. Mater. 17 (2005) 274–283.
- [25] D. Shen, A. Pegenau, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, *Molecular design of nonchiral bent-core liquid crystals with antiferroelectric properties*, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 1593–1601.
- [26] D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske, *Designing banana-shaped liquid crystals without Schiff's base units: m-terphenyls, 2,6-diphenylpyridines and V-shaped tolane derivatives*, J. Mater. Chem. 9 (1999) 661–672.
- [27] H. Chan, I. Dierking, *Growth laws for the phase ordering dynamics of the B1 phase of a bent-core liquid crystal*, Phys. Rev. E 70 (2004) 021703/1–021703/5.
- [28] W. Weissflog, C. Lischka, I. Benne, T. Scharf, G. Pelzl, S. Diele, et al., *New banana-shaped mesogens*, in: Proc. SPIE 3319, Liquid Crystals: Chemistry and Structure, 1998: p. 14.
- [29] J. Szydłowska, J. Mieczkowski, J. Matraszek, D.W. Bruce, E. Górecka, D. Pocięcha, et al., *Bent-core liquid crystals forming two- and three-dimensional modulated structures*, Phys. Rev. E 67 (2003) 031702/1–031702/5.

- [30] J.P. Bedel, J.C. Rouillon, J.P. Marcerou, M. Laguerre, H.T. Nguyen, M.F. Achard, *Novel mesophases in fluorine substituted banana-shaped mesogens*, *Liq. Cryst.* 27 (2000) 1411–1421.
- [31] J.P. Bedel, J.C. Rouillon, J.P. Marcerou, M. Laguerre, H.T. Nguyen, M.F. Achard, *Influence of fluoro substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped molecules*, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2214–2220.
- [32] K. Pelz, W. Weissflog, U. Baumeister, S. Diele, *Various columnar phases formed by bent-core mesogens*, *Liq. Cryst.* 30 (2003) 1151–1158.
- [33] E. Gorecka, N. Vaupotič, D. Pocięcha, M. Čepič, J. Mieczkowski, *Switching mechanism in polar columnar mesophases made of bent-core molecules*, *ChemPhysChem* 6 (2005) 1087–1093.
- [34] J. Ortega, M.R. la Fuente, J. Etxebarria, C.L. Folcia, S. Díez, J.A. Gallastegui, et al., *Electric-field-induced B1-B2 transition in bent-core mesogens*, *Phys. Rev. E* 69 (2004) 11703/1–11703/7.
- [35] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules*, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1231–1233.
- [36] T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S.-W. Choi, Y. Takanishi, et al., *Origin of helix in achiral banana-shaped molecular systems*, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 36 (1997) 6455–6463.
- [37] T. Sekine, Y. Takanishi, T. Niori, J. Watanabe, H. Takezoe, *Ferroelectric properties in banana-shaped achiral liquid crystalline molecular systems*, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 Lett.* 36 (1997) L1201–L1203.
- [38] D.R. Link, G. Natale, R. Shao, J.E. MacLennan, N.A. Clark, E. Körblova, et al., *Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules*, *Science* 278 (1997) 1924–1927.

- [39] G. Pelzl, S. Diele, S. Grande, A. Jákli, C. Lischka, H. Kresse, et al., *Structural and electro-optical investigations of the smectic phase of chlorine-substituted banana-shaped compounds*, *Liq. Cryst.* 26 (1999) 401–413.
- [40] W. Weissflog, H. Nádasi, U. Dunemann, G. Pelzl, S. Diele, A. Eremin, et al., *Influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens*, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2748–2758.
- [41] J. Mieczkowski, J. Szydłowska, J. Matraszek, D. Pocięcha, E. Górecka, B. Donnio, et al., *Bent-shaped mesogens without an azomethine joint*, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3392–3399.
- [42] J. Svoboda, V. Novotná, V. Kozmík, M. Glogarová, W. Weissflog, S. Diele, et al., *A novel type of banana liquid crystals based on 1-substituted naphthalene-2,7-diol cores*, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2104–2110.
- [43] A. Eremin, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfuss, H. Kresse, et al., *Structural characterization of the new polymorphic mesophases formed by bent-core molecules*, *Liq. Cryst.* 29 (2002) 775–782.
- [44] J. Etxebarria, C.L. Folcia, J. Ortega, M.B. Ros, *Induction of ferroelectricity in the B2 phase of a liquid crystal composed of achiral bent-core molecules*, *Phys. Rev. E* 67 (2003) 42702/1–42702/4.
- [45] J. Ortega, C.L. Folcia, J. Etxebarria, N. Gimeno, M.B. Ros, *Interpretation of unusual textures in the B2 phase of a liquid crystal composed of bent-core molecules*, *Phys. Rev. E* 68 (2003) 11707/1–11707/4.
- [46] R.A. Reddy, B.K. Sadashiva, *Unusual mesomorphic behaviour in bent-core compounds derived from 5-cyanoresorcinol*, *Liq. Cryst.* 31 (2004) 1069–1081.
- [47] Y. Takanishi, T. Ogasawara, K. Ishikawa, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi, et al., *Local layer structures in circular domains of an achiral bent-core mesogen*

- observed by x-ray microbeam diffraction*, Phys. Rev. E 68 (2003) 11706/1–11706/5.
- [48] S.-W. Choi, Y. Kinoshita, B. Park, H. Takezoe, T. Niori, J. Watanabe, *Second-harmonic generation in achiral bent-shaped liquid crystals*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 37 (1998) 3408–3411.
- [49] F. Kentischer, R. Macdonald, P. Warnick, G. Heppke, *Second harmonic generation (SHG) investigations of different phases of banana shaped molecules*, Liq. Cryst. 25 (1998) 341–347.
- [50] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Banana-shaped compounds—a new field of liquid crystals*, Adv. Mater. 11 (1999) 707–724.
- [51] J. Thisayukta, H. Takezoe, J. Watanabe, *Study on helical structure of the B4 phase formed from achiral banana-shaped molecule*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 40 (2001) 3277–3287.
- [52] Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, M. Yamashita, K. Kawase, *Terahertz spectroscopy in smectic phases of a bent-core molecule*, Phys. Rev. E 71 (2005) 061701/1–061701/3.
- [53] T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, S.W. Choi, H. Takezoe, *Spontaneous helix formation in smectic liquid crystals comprising achiral molecules*, J. Mater. Chem. 7 (1997) 1307–1309.
- [54] P. Collings, G. Heppke, D. Krüerke, C. Löhning, J. Rabe, W. Stocker, Abstracts of the workshop '*Banana-Shaped Liquid Crystals: Chirality by Achiral Molecules*', 1997: p. 15.
- [55] H. Nádasi, C. Lischka, W. Weissflog, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, et al., *B2-B4 dimorphism in a new series of banana-shaped mesogens*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 399 (2003) 69–84.

- [56] J. Salfetnikova, H. Schmalfluss, H. Nádasi, W. Weissflog, H. Kresse, *Dielectric characterization of B3 and B4 phases*, *Liq. Cryst.* 27 (2000) 1663–1667.
- [57] S. Diele, S. Grande, H. Kruth, C. Lischka, G. Pelzl, W. Weissflog, et al., *Structure and properties of liquid crystalline phases formed by achiral banana-shaped molecules*, *Ferroelectrics* 212 (1998) 169–177.
- [58] H. Nádasi, W. Weissflog, A. Eremin, G. Pelzl, S. Diele, B. Das, et al., *Ferroelectric and antiferroelectric “banana phases” of new fluorinated five-ring bent-core mesogens*, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1316–1324.
- [59] W. Weissflog, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfluss, T. Schoss, et al., *The N,N'-bis[4-(4-n-alkyloxybenzoyloxy)benzylidene]-phenylene-1,3-diamines: Mesophase behaviour and physical properties*, *Liq. Cryst.* 28 (2001) 1603–1609.
- [60] H.N.S. Murthy, B.K. Sadashiva, *Banana-shaped mesogens: Effect of lateral substituents on seven-ring esters containing a biphenyl moiety*, *Liq. Cryst.* 29 (2002) 1223–1234.
- [61] J.C. Rouillon, J.P. Marcerou, M. Laguerre, H.T. Nguyen, M.F. Achard, *New banana-shaped thiobenzoate liquid crystals with B6, B1 and B2 phases*, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2946–2950.
- [62] G. Pelzl, S. Diele, A. Jákli, C. Lischka, I. Wirth, W. Weissflog, *Helical superstructures in a novel smectic mesophase formed by achiral banana-shaped molecules*, *Liq. Cryst.* 26 (1999) 135–139.
- [63] G. Heppke, D.D. Parghi, H. Sawade, *Novel sulphur-containing banana-shaped liquid crystal molecules*, *Liq. Cryst.* 27 (2000) 313–320.
- [64] C.-K. Lee, A. Primak, A. Jákli, E.-J. Choi, W.-C. Zin, L.-C. Chien, *Ferroelectric smectic meso-phase formed by banana-shaped achiral liquid crystals*, *Liq. Cryst.* 28 (2001) 1293–1299.

- [65] H.N.S. Murthy, B.K. Sadashiva, *Banana-shaped mesogens: a new homologous series of compounds exhibiting the B7 mesophase*, *Liq. Cryst.* 30 (2003) 1051–1055.
- [66] R.A. Reddy, B.K. Sadashiva, *Occurrence of the B7 mesophase in two homologous series of seven-ring achiral compounds composed of banana-shaped molecules*, *Liq. Cryst.* 30 (2003) 273–283.
- [67] A. Jáklí, C. Lischka, W. Weissflog, G. Pelzl, A. Saupe, *Helical filamentary growth in liquid crystals consisting of banana-shaped molecules*, *Liq. Cryst.* 27 (2000) 1405–1409.
- [68] J.P. Bedel, J.C. Rouillon, J.P. Marcerou, M. Laguerre, H.T. Nguyen, M.F. Achard, *New switchable smectic phases in banana-shaped compounds*, *Liq. Cryst.* 28 (2001) 1285–1292.
- [69] A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, H. Nádasi, W. Weissflog, *Experimental evidence for Sm-CG→Sm-CP polymorphism in fluorinated bent-shaped mesogens*, *Phys. Rev. E* 67 (2003) 021702/1–021702/8.
- [70] M. Barón, *Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals*, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 845–895.
- [71] H. Matsuzaki, Y. Matsunaga, *New mesogenic compounds with unconventional molecular structures 1,2-Phenylene and 2,3-naphthylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates] and related compounds*, *Liq. Cryst.* 14 (1993) 105–120.
- [72] V. Prasad, *Liquid crystalline compounds with V-shaped molecular structures: synthesis and characterization of new azo compounds*, *Liq. Cryst.* 28 (2001) 145–150.
- [73] D.M. Walba, E. Körblova, R. Shao, N.A. Clark, *A bow-phase mesogen showing strong, robust analog electro-optics*, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2743–2747.

- [74] R.K. Nath, R. Deb, N. Chakraborty, G. Mohiuddin, D.S.S. Rao, N.V.S. Rao, *Influence of the chloro substituent on the mesomorphism of unsymmetrical achiral four-ring bentcore compounds: 2D polarization modulated banana phases*, J. Mater. Chem. C 1 (2013) 663–670.
- [75] S. Findeisen-Tandel, W. Weissflog, U. Baumeister, G. Pelzl, H.N.S. Murthy, C.V. Yelamaggad, *Laterally substituted symmetric and nonsymmetric salicylideneimine-based bent-core mesogens*, Beilstein J. Org. Chem. 8 (2012) 129–154.
- [76] R.A. Reddy, B.K. Sadashiva, *Synthesis and mesomorphic properties of banana-shaped compounds derived from 2,7-dihydroxynaphthalene*, Liq. Cryst. 27 (2000) 1613–1623.
- [77] J. Thisayukta, Y. Nakayama, J. Watanabe, *Effect of chemical structure on the liquid crystallinity of banana-shaped molecules*, Liq. Cryst. 27 (2000) 1129–1135.
- [78] J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe, J. Watanabe, *Effect of chiral dopant on a helical Sm1 phase of banana-shaped N-n-O-PIMB molecules*, J. Mater. Chem. 11 (2001) 2717–2721.
- [79] M. Kohout, J. Svoboda, V. Novotná, D. Pocięcha, *Non-symmetrical bent-shaped liquid crystals based on a laterally substituted naphthalene central core with four ester groups*, Liq. Cryst. 38 (2011) 1099–1110.
- [80] R.A. Reddy, B.K. Sadashiva, S. Dhara, *Banana-shaped mesogens: observation of a direct transition from the antiferroelectric B2 to nematic phase*, Chem. Commun. 19 (2001) 1972–1973.
- [81] T.J. Dingemans, E.T. Samulski, *Non-linear boomerang-shaped liquid crystals derived from 2,5-bis(p-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole*, Liq. Cryst. 27 (2000) 131–136.

- [82] J. Matraszek, J. Mieczkowski, J. Szydłowska, E. Górecka, *Nematic phase formed by banana-shaped molecules*, *Liq. Cryst.* 27 (2000) 429–436.
- [83] H.T. Nguyen, J.C. Rouillon, J.P. Marcerou, J.P. Bedel, P. Barois, S. Sarmiento, *Mesomorphic and electro-optical properties of new achiral banana-shaped molecules*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 328 (1999) 177–184.
- [84] J.P. Bedel, J.C. Rouillon, J.P. Marcerou, M. Laguerre, M.F. Achard, H.T. Nguyen, *Physical characterization of B1 and B2 phases in a newly synthesized series of banana shaped molecules*, *Liq. Cryst.* 27 (2000) 103–113.
- [85] W. Weissflog, C. Lischka, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, S. Grande, et al., *Banana-shaped or rod-like mesogens? Molecular structure, crystal structure and mesophase behaviour of 4,6-dichloro-1,3-phenylene bis[4-(4-n-subst.-phenyliminomethyl)benzoates]*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 333 (1999) 203–235.
- [86] M. Zennyoji, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Thisayukta, J. Watanabe, H. Takezoe, *Molecular chirality due to twisted conformation in a bent-shaped liquid crystal studied by polarized FT-IR spectroscopy*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 366 (2001) 693–701.
- [87] D. Shen, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, *A novel class of nonchiral banana-shaped liquid crystals with ferroelectric properties*, *Chem. Commun.* 23 (1998) 2573–2574.
- [88] G. Dantlgraber, D. Chen, S. Diele, C. Tschierske, *Antiferroelectric switchable mesophases of nonchiral bent-core liquid crystals containing fluorinated central cores*, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1149–1158.
- [89] G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl, et al., *Chirality and macroscopic polar order in a ferroelectric smectic liquid-crystalline phase formed by achiral polyphilic bent-core molecules*, *Angew. Chemie. Int. Ed.* 114 (2002) 2514–2518.

- [90] G. Pelzl, S. Diele, A. Jákli, C. Lischka, I. Wirth, W. Weissflog, *Preliminary communication Helical superstructures in a novel smectic mesophase formed by achiral banana-shaped molecules*, Liq. Cryst. 26 (1999) 135–139.
- [91] I. Wirth, S. Diele, A. Eremin, G. Pelzl, S. Grande, L. Kovalenko, et al., *New variants of polymorphism in banana-shaped mesogens with cyano-substituted central core*, J. Mater. Chem. 11 (2001) 1642–1650.
- [92] W. Weissflog, C. Lischka, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, *New banana-shaped mesogens exhibiting switchable phases at relatively low temperatures*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 328 (1999) 101–109.
- [93] A. Jákli, C. Lischka, W. Weissflog, G. Pelzl, S. Rauch, G. Heppke, *Structural transitions of smectic phases formed by achiral bent-core molecules*, Ferroelectrics 243 (2000) 239–247.
- [94] A. Jákli, C. Lischka, W. Weissflog, G. Pelzl, *Textural transformations of a smectic phase with asymmetric banana-shaped molecules*, Liq. Cryst. 27 (2000) 715–719.
- [95] E. Mátyus, K. Fodor-Csorba, *Synthesis and liquid crystal properties of new banana-shaped cinnamoyl derivatives*, Liq. Cryst. 30 (2003) 445–450.
- [96] K. Fodor-Csorba, A. Vajda, G. Galli, A. Jákli, D. Demus, S. Holly, et al., *Ester-type banana-shaped monomers and investigations of their electro-optical properties*, Macromol. Chem. Phys. 203 (2002) 1556–1563.
- [97] S. Shubashree, B.K. Sadashiva, S. Dhara, *Banana-shaped mesogens: effect of 2-methylresorcinol as the central unit on the mesomorphic properties of five-ring esters*, Liq. Cryst. 29 (2002) 789–797.
- [98] R.A. Reddy, B.K. Sadashiva, *Helical superstructures in the mesophase of compounds derived from 2-cyanoresorcinol*, Liq. Cryst. 29 (2002) 1365–1367.

- [99] R.A. Reddy, B.K. Sadashiva, *Influence of fluorine substituent on the mesomorphic properties of five-ring ester banana-shaped molecules*, *Liq. Cryst.* 30 (2003) 1031–1050.
- [100] C.-K. Lee, S.-S. Kwon, S.-T. Shin, E.-J. Choi, S. Lee, L.-C. Chien, *Ferroelectric liquid crystals from banana-shaped achiral molecules with vinyl end groups*, *Liq. Cryst.* 29 (2002) 1007–1013.
- [101] L. Kovalenko, W. Weissflog, S. Grande, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, *Dimorphism SmA-B2 in bent-core mesogens with perfluorinated terminal chains*, *Liq. Cryst.* 27 (2000) 683–687.
- [102] L. Kovalenko, D. Lose, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Proceedings of the 26th Arbeitstagung der Flüssigkristalle*, 1998: p. 40.
- [103] L. Kovalenko, W. Weissflog, J. Risse, I. Wirth, D. Lose, S. Diele, et al., *Proceedings of the 7th International Conference on Ferroelectric Liq. Cryst.*, Darmstadt, Germany, 1999.
- [104] A.-J. Attias, C. Cavalli, B. Bloch, N. Guillou, C. Noël, *New liquid crystalline conjugated derivatives of 3,3'-bipyridine as components for optoelectronic materials*, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2057–2068.
- [105] V.F. Petrov, A.I. Pavluchenko, *Study of some liquid crystalline 2,5-disubstituted pyridine derivatives*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 383 (2002) 63–79.
- [106] S.M. Kelly, J. Fünfschilling, A. Villiger, *Smectic C phenylpyridines with an alkenyloxy chain*, *Liq. Cryst.* 14 (1993) 1169–1180.
- [107] A.J.J.M. van Breemen, P.T. Herwig, C.H.T. Chlon, J. Sweelssen, H.F.M. Schoo, S. Setayesh, et al., *Large area liquid crystal monodomain field-effect transistors*, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 2336–2345.

- [108] Y. Getmanenko, *Design, synthesis and mesomorphic behavior of 2,5- disubstituted pyridine liquid crystals*, PhD Dissertation, Kent State University, USA, 2007.
- [109] A.I. Pavluchenko, V. V. Titov, N.I. Smirnova, *Advances in liquid crystal research and applications*, Pergamon Press-Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981.
- [110] A.I. Pavluchenko, V.F. Petrov, N.I. Smirnova, *Liquid crystalline 2,5-disubstituted pyridine derivatives*, *Liq. Cryst.* 19 (1995) 811–821.
- [111] A.I. Pavluchenko, N.I. Smirnova, V.F. Petrov, M.F. Grebyonkin, V. V. Titov, *Liquid crystal pyridine derivatives of high positive dielectric anisotropy*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 209 (1991) 155–169.
- [112] N.L. Allinger, M.J. Hickey, *Conformational analysis. CVIII. Calculation of the structures and energies of alkanethiols and thiaalkanes by the molecular mechanics method*, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5167–5177.
- [113] E. Dalcanale, C. Arena, M. Catellani, G.P. Chiusoli, *Mesogenic aromatic esters with sulphur containing alkyl chains*, *Liq. Cryst.* 12 (1992) 905–912.
- [114] M.P. Burrow, G.W. Gray, D. Lacey, K.J. Toyne, *The synthesis and liquid crystal properties of some 2,5-disubstituted pyridines*, *Liq. Cryst.* 3 (1988) 1643–1653.
- [115] A.I. Pavluchenko, V.F. Petrov, S. Takenaka, *Proc. Proceedings of the 5th International Display Workshops, Kobe, Japan, 1998*: p. 835.
- [116] H. Schubert, H.-J. Lorenz, R. Hoffmann, F. Franke, *Neue kristallin-flüssige p-terphenylderivate*, *Z. Chem.* 6 (2010) 337–338.
- [117] J. Mieczkowski, K. Gomola, J. Koseska, D. Pocięcha, J. Szydłowska, E. Gorecka, *Liquid crystal phases formed by asymmetric bent-shaped molecules*, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2132–2137.

- [118] A. Pérez, N. Gimeno, F. Vera, M.B. Ros, J.L. Serrano, M.R. De la Fuente, *New H-bonded complexes and their supramolecular liquid-crystalline organizations*, Eur. J. Org. Chem. 2008 (2008) 826–833.
- [119] N. Gimeno, M.B. Ros, J.L. Serrano, M.R. de la Fuente, *Hydrogen-bonded banana liquid crystals*, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 5235–5238.
- [120] N. Gimeno, M.B. Ros, J.L. Serrano, M.R. De la Fuente, *Noncovalent interactions as a tool to design new bent-core liquid-crystal materials*, Chem. Mater. 20 (2008) 1262–1271.
- [121] M. Alaasar, C. Tschierske, M. Prehm, *Hydrogen-bonded supramolecular complexes formed between isophthalic acid and pyridine-based derivatives*, Liq. Cryst. 38 (2011) 925–934.
- [122] B.I. Ostrovskii, *Packing and molecular conformation, and their relationship with LC phase behaviour*, in: D.M.P. Mingos (Ed.), *Liquid crystals I: Structure and bonding*, Springer, New York (1999) 199–240.
- [123] J.P.F. Lagerwall, G. Scalia, *A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology*, Curr. Appl. Phys. 12 (2012) 1387–1412.
- [124] R. Macdonald, F. Kentischer, P. Warnick, G. Heppke, *Antiferroelectricity and chiral order in new liquid crystals of nonchiral molecules studied by optical second harmonic generation*, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 4408–4411.
- [125] R. Macdonald, F. Kentischer, P. Warnick, G. Heppke, *Investigation of polar order in liquid crystals of nonchiral, banana shaped molecules by second harmonic generation*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 320 (1998) 101–113.
- [126] O.G. Morales-Saavedra, A. Jákli, G. Heppke, H.J. Eichler, *Polar micro structures of the B2- and B4-phases of bent-shaped molecules resolved by nonlinear optical microscopy*, J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. 15 (2006) 287–302.

- [127] W. Pisula, M. Zorn, J.Y. Chang, K. Muellen, R. Zentel, *Liquid crystalline ordering and charge transport in semiconducting materials*, *Macromol. Rapid Commun.* 30 (2009) 1179–1202.
- [128] S. Sergeyev, W. Pisula, Y. Geerts, *Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors*, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 1902–1929.
- [129] M. O’Neill, S. Kelly, *Liquid crystals for charge transport, luminescence, and photonics*, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1135–1146.
- [130] M. O’Neill, S. Kelly, *Ordered materials for organic electronics and photonics*, *Adv. Mater.* 23 (2011) 566–584.
- [131] M. Chambers, R. Verduzco, J.T. Gleeson, S. Sprunt, A. Jákli, *Flexoelectricity of a calamitic liquid crystal elastomer swollen with a bent-core liquid crystal*, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 7909–7913.
- [132] M. Chambers, R. Verduzco, J. T., Gleeson, S. Sprunt, A. Jákli, *Calamitic liquid-crystalline elastomers swollen in bent-core liquid-crystal solvents*, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1622–1626.
- [133] A. Jákli, *Electro-mechanical effects in liquid crystals*, *Liq. Cryst.* 37 (2010) 825–837.
- [134] J. Harden, M. Chambers, R. Verduzco, P. Luchette, J.T. Gleeson, S. Sprunt, et al., *Giant flexoelectricity in bent-core nematic liquid crystal elastomers*, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 102907.
- [135] C. Jang, L. Cheng, C. Olsen, N. Abbott, *Anchoring of nematic liquid crystals on viruses with different envelope structures*, *Nano Lett.* 6 (2006) 1053–1058.
- [136] S. Sivakumar, K.L. Wark, J.K. Gupta, N.L. Abbott, F. Caruso, *Liquid crystal emulsions as the basis of biological sensors for the optical detection of bacteria and viruses*, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2260–2265.

- [137] V. Gupta, J. Skaife, T. Dubrovsky, N. Abbott, *Optical amplification of ligandreceptor binding using liquid crystals*, *Science* 279 (1998) 2077–2080.
- [138] S. Kim, N. Abbott, *Rubbed films of functionalized bovine serum albumin as substrates for the imaging of protein-receptor interactions using liquid crystals*, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1445–1449.
- [139] J. Brake, M. Daschner, Y. Luk, N. Abbott, *Biomolecular interactions at phospholipid-decorated surfaces of liquid crystals*, *Science* 302 (2003) 2094–2097.
- [140] A. Price, D. Schwartz, *DNA hybridization-induced reorientation of liquid crystal anchoring at the nematic liquid crystal/aqueous interface*, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8188–8194.
- [141] C.-H. Chen, K.-L. Yang, *Detection and quantification of DNA adsorbed on solid surfaces by using liquid crystals*, *Langmuir* 26 (2010) 1427–1430.
- [142] M. Malmsten, *Soft drug delivery systems*, *Soft Matter* 2 (2006) 760–769.
- [143] O. Farokhzad, R. Langer, *Impact of nanotechnology on drug delivery*, *ACS Nano* 3 (2009) 16–20.
- [144] P. Langer, S. Amiri, A. Bodtke, N.N.R. Saleh, K. Weisz, H. Görls, et al., *3,5,7,9-Substituted hexaazaacridines: Toward structures with nearly degenerate singlet-triplet energy separations*, *J. Org. Chem.* 73 (2008) 5048–5063.
- [145] A. Gamliel, M. Afri, A.A. Frimer, *Determining radical penetration of lipid bilayers with new lipophilic spin traps*, *Free Radic. Biol. Med.* 44 (2008) 1394–405.
- [146] B.T. Thaker, B.S. Patel, D.B. Solanki, Y.T. Dhimmer, J.S. Dave, *Role of terminal heterocyclic ring on mesomorphic properties of homologous series*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 517 (2010) 63–80.

- [147] E.D. Bergmann, S. Pinchas, *Condensation reactions of 2,6-lutidine and an estrogenic 2,6-distyrylpyridine derivative*, J. Org. Chem. 15 (1950) 1184–1190.
- [148] S. Kutsumizu, H. Mori, M. Fukatami, S. Naito, K. Sakajiri, K. Saito, *Cubic phase formation and interplay between alkyl chains and hydrogen bonds in 1,2-bis(4'-n-alkoxybenzoyl)hydrazines (BABH-n)*, Chem. Mater. 20 (2008) 3675–3687.
- [149] J. Lee, W. Freudenberg, *Piperidine derivatives. Part I. Lobelan and related compounds*, J. Org. Chem. 09 (1944) 537–546.
- [150] J.L. Grenier, N. Cotelle, J.P. Catteau, P. Cotelle, *Synthesis and physico-chemical properties of nitrocaffeic acids*, J. Phys. Org. Chem. 13 (2000) 511–517.
- [151] D. V. Rao, F.A. Stuber, *An efficient synthesis of 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde from vanillin*, Synthesis (Stuttg). 1983 (1983) 308.
- [152] J. Mendieta, M.S. Diaz-Cruz, M. Esteban, R. Tauler, *Multivariate curve resolution: a possible tool in the detection of intermediate structures in protein folding*, Biophys. J. 74 (1998) 2876–2888.
- [153] S.H. Hong, R. Verduzco, J.C. Williams, R.J. Twieg, E. DiMasi, R. Pindak, et al., *Short-range smectic order in bent-core nematic liquid crystals*, Soft Matter 6 (2010) 4819–4827.
- [154] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul,

- S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian03/09, Revision C.02 2003/2009.
- [155] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D, <http://www.jmol.org/>.
- [156] J.E. Ridley, M.C. Zerner, *An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines*, Theor. Chem. Acc. 32 (1973) 111–134.
- [157] GRID Version 22c, Molecular Discovery Ltd. <http://www.moldiscovery.com>.
- [158] P.J. Goodford, *A computational procedure for determining energetically favorable binding sites on biologically important macromolecules*, J. Med. Chem. 28 (1985) 849–857.
- [159] G. Cruciani, ed., *Molecular interaction fields. Applications in drug discovery and ADME prediction*, Wiley-VCH, Zürich, Switzerland, 2006.
- [160] R.W. Harrison, *Stiffness and energy conservation in molecular dynamics: An improved integrator*, J. Comput. Chem. 14 (1993) 1112–1122.
- [161] A. Pedretti, L. Villa, G. Vistoli, *VEGA - An open platform to develop chemo-bio-informatics applications, using plug-in architecture and script programming*, J. Comput. Aided. Mol. Des. 18 (2004) 167–173.
- [162] D.A. Evans, M.J. Bodkin, S.R. Baker, G.J. Sharman, *Janocchio—a Java applet for viewing 3D structures and calculating NMR couplings and NOEs*, Magn. Reson. Chem. 45 (2007) 595–600.
- [163] O. Atasoylu, G. Furst, C. Risatti, A.B. Smith III, *The solution structure of (+)-spongistatin 1 in DMSO*, Org. Lett. 12 (2010) 1788–1791.

- [164] J.J.P. Stewart, MOPAC2012, Stewart computational chemistry; Colorado Springs, CO, USA. <http://openmopac.net>.
- [165] J.J.P. Stewart, *Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements*, J. Mol. Model. 13 (2007) 1173–1213.
- [166] J.M. Marković, N.P. Trišović, T. Tóth-Katona, M.K. Milčić, A.D. Marinković, C. Zhang, A.J. Jákli, K. Fodor-Csorba, *A structure–property relationship study of bent-core mesogens with pyridine as the central unit*, New J. Chem. 38 (2014) 1751–1760.
- [167] K. Gomola, L. Guo, D. Pocięcha, F. Araoka, K. Ishikawa, H. Takezoe, *An optically uniaxial antiferroelectric smectic phase in asymmetrical bent-core compounds containing a 3-aminophenol central unit*, J. Mater. Chem. 20 (2010) 7944–7952.
- [168] V. Kozmík, M. Horčic, J. Svoboda, V. Novotná, D. Pocięcha, *3-Aminophenol based bent-shaped liquid crystals with an amide linking group*, Liq. Cryst. 39 (2012) 943–955.
- [169] C. Zhang, N. Diorio, S. Radhika, B.K. Sadashiva, S.N. Sprunt, A. Jákli, *Two distinct modulated layer structures of an asymmetric bent-shape smectic liquid crystal*, Liq. Cryst. 39 (2012) 1149–1157.
- [170] N. Vaupotič, M. Čopič, E. Gorecka, D. Pocięcha, *Modulated structures in bent-core liquid crystals: Two faces of one phase*, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 247802.
- [171] S. Kaur, L. Tian, H. Liu, C. Greco, A. Ferrarini, J. Seltmann, et al., *The elastic and optical properties of a bent-core thiadiazole nematic liquid crystal: the role of the bend angle*, J. Mater. Chem. C 1 (2013) 2416–2425.
- [172] S.A.R. Krishnan, W. Weissflog, G. Pelzl, S. Diele, H. Kresse, Z. Vakhovskaya, et al., *DFT and MD studies on the influence of the orientation of ester linkage groups in banana-shaped mesogens*, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 1170–1177.

- [173] A. Marini, R.Y. Dong, *Density-functional-theory investigation of conformations, ^{13}C shielding, and magnetic field interactions in a V-shaped phenylene bis carboxylate homologous series*, Phys. Rev. E 83 (2011) 041712–1–041712–13.
- [174] P. Mahboubi Anarjan, N. Noshiranzadeh, R. Bikas, M. Woińska, K. Wozniak, *N,N' -(Pyridine-2,6-diyl)dibenzamide*, Acta Crystallogr. Sect. E 69 (2013) o102.
- [175] V.M. Chapela, M.J. Percino, C. Rodríguez-Barbarín, *Crystal structure of 2,6-distyrylpyridine*, J. Chem. Crystallogr. 33 (2003) 77–83.
- [176] F.H. Allen, *The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising*, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 58 (2002).
- [177] J.M. Marković, N.P. Trišović, D. Mutavdžić, K. Radotić, I.O. Juranić, B.J. Drakulić, et al., *Solvatochromism of symmetrical 2,6-distyrylpyridines. An experimental and theoretical study*, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 135 (2015) 435–446.
- [178] T. Deligeorgiev, A. Vasilev, S. Kaloyanova, J.J. Vaquero, *Styryl dyes - synthesis and applications during the last 15 years*, Color. Technol. 126 (2010) 55–80.
- [179] G. Bartocci, A. Spalletti, U. Mazzucato, *Conformational aspects of organic photochemistry*, in: J. Waluk (Ed.), *Conformational analysis of molecules in excited states*, Wiley, New York, 2000.
- [180] F.J. Melendez, O. Urzúa, M.J. Percino, V.M. Chapela, *A theoretical study on three conformational structures of 2,6-distyrylpyridine*, Int. J. Quantum Chem. 110 (2010) 838–849.
- [181] H. Xiao, C. Mei, N. Ding, T. Wei, Y. Zhang, B. Li, *Synthesis and photophysical properties of a novel pyridinium salt based on dipicolinate*, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 273 (2014) 29–33.

- [182] P. Jacques, B. Graff, V. Diemer, E. Ay, H. Chaumeil, C. Carré, et al., *Negative solvatochromism of a series of pyridinium phenolate betaine dyes with increasing steric hindrance*, Chem. Phys. Lett. 531 (2012) 242–246.
- [183] J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, Singapore, 2006.
- [184] U. Mazzucato, F. Momicchioli, *Rotational isomerism in trans-1,2-diarylethylenes*, Chem. Rev. 91 (1991) 1679–1719.
- [185] C.D. Blundell, M.J. Packer, A. Almond, *Quantification of free ligand conformational preferences by NMR and their relationship to the bioactive conformation*, Bioorg. Med. Chem. 21 (2013) 4976–4987.
- [186] D.O. Cicero, G. Barbato, R. Bazzo, *NMR analysis of molecular flexibility in solution: a new method for the study of complex distributions of rapidly exchanging conformations. Application to a 13-residue peptide with an 8-residue loop*, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 1027–1033.
- [187] I. Kikaš, B. Carlotti, I. Škorić, M. Šindler-Kulyk, U. Mazzucato, A. Spalletti, *Synthesis, spectral properties and photobehaviour of push–pull distyrylbenzene nitro-derivatives*, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 244 (2012) 38–46.
- [188] M.J. Kamlet, J.-L.M. Abboud, M.H. Abraham, R.W. Taft, *Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation*, J. Org. Chem. 48 (1983) 2877–2887.
- [189] J. Catalán, *Toward a generalized treatment of the solvent effect based on four empirical scales: dipolarity (SdP, a new scale), polarizability (SP), acidity (SA), and basicity (SB) of the medium*, J. Phys. Chem. B. 113 (2009) 5951–5960.
- [190] T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer, *Halogen bonding: the sigma-hole*, J. Mol. Model. 13 (2007) 291–296.

BIOGRAFIJA AUTORA

Jelena Marković rođena je 26.04.1985. godine u Gornjem Milanovcu gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Osnovne studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu započela je 2004/2005. školske godine, smer Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo. Diplomirala je 2010. godine sa prosečnom ocenom 9,32. Diplomski rad pod nazivom „Ispitivanje sorpcionih svojstava netretiranih, oksidovanih i etilendiamin funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi za uklanjanje As(V)-jona“ odbranila je sa ocenom 10.

Jelena Marković je dobila nagradu Panta S. Tutundžić za postignute rezultate u prvoj godini studiranja. Dobitnik je i Specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh tokom studija. Takođe je bila stipendista Republičke fondacije za razvoj naučnog i umetničkog podmlatka (2009-2010.) i Fonda za mlade talente Ministarstva za omladinu i sport (2008-2009.).

Školske 2010/11. se upisala na doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemija. U okviru doktorskih studija, položila je sve ispite, sa prosečnom ocenom 10. Završni ispit pod nazivom „Sinteza i karakterizacija mezogena oblika banane“ je odbranila u septembru 2012. godine sa ocenom 10. U toku oktobra 2012., marta i avgusta 2013. godine boravila je na Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics, H.A.S, u Budimpešti u cilju izrade eksperimentalnog dela doktorske teze. Član je Srpskog hemijskog društva.

Jelena Marković je od 1. februara 2011. zaposlena na Tehnološko-metalurškom fakultetu, u okviru projekta osnovnih istraživanja iz hemije pod nazivom „*Proučavanje sinteze, strukture i aktivnosti organskih jedinjenja prirodnog i sintetskog porekla*“. Takođe je bila angažovana na projektima koji su realizovali Sekretarijat za zaštitu životne sredine Grada Beograda i Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu (2011-2013).

Koautor je 6 radova objavljenih u časopisima međunarodnog značaja i 12 naučnih saopštenja u zbornicima radova sa međunarodnih i nacionalnih skupova, kao i dve patentne prijave.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a Jelena M. Marković

broj indeksa 4045/2010

Izjavljujem

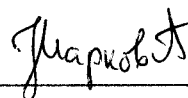
da je doktorska disertacija pod naslovom

Proučavanje strukture i svojstava tečnih kristala oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 01.10.2014.



Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Jelena M. Marković

Broj indeksa 4045/2010

Studijski program Hemija

Naslov rada Proučavanje strukture i svojstava tečnih kristala oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom

Mentor Dr Aleksandar Marinković, docent

Potpisani/a Jelena M. Marković

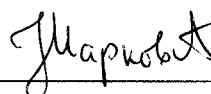
Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 01.10.2014.



Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Proučavanje strukture i svojstava tečnih kristala oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (*Creative Commons*) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo

2. Autorstvo - nekomercijalno

3. **Autorstvo - nekomercijalno - bez prerade**

4. Autorstvo - nekomercijalno - deliti pod istim uslovima

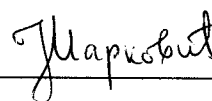
5. Autorstvo - bez prerade

6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

U Beogradu, 01.10.2014.

Potpis doktoranda



1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. Autorstvo - nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. Autorstvo - nekomercijalno - bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. Autorstvo - nekomercijalno - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. Autorstvo - bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.