

STRUKTUR-EIGENSCHAFTS- UNTERSUCHUNGEN AN GEBOGENEN MESOGENEN

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie und Physik-
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Diplomchemikerin Ulrike Bernasch

geboren am 4. Mai 1977 in

Halle/Saale

Gutachter: 1. Prof. W. Weißflog
2. Prof. R. Zentel

Halle (Saale), 17. Dezember 2007

urn:nbn:de:gbv:3-000014192

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000014192>]

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Publikationen	IV
Abkürzungen und Symbole	V
1. Der flüssigkristalline Zustand	1
1.1 Kalamitische Flüssigkristalle	2
1.2 Gebogene Mesogene	4
1.3 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gebogener Mesogene	7
1.3.1 Zentralfragment	8
1.3.2 Verknüpfungsgruppen	9
1.3.3 Terminalen Ketten	10
1.3.4 Laterale Substituenten	10
1.3.5 Substitution am Zentralfragment	11
1.3.6 Substituenten an den Schenkelgruppen	12
2. Zielstellung	14
3. Methoden	16
3.1 Polarisationsmikroskopie	16
3.2 Kalorimetrische Untersuchungen	16
3.3 Elektrooptische Untersuchungen	17
3.4 Röntgenbeugungsuntersuchungen [88]	20
3.4.1 Theoretische Grundlagen	20
3.4.2 Untersuchungen an unorientierten Proben	21
3.4.3 Untersuchungen an orientierten Proben	22
4. Synthese	23
5. Der Einfluss lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten von gebogenen Fünfkernverbindungen	28
5.1 1,3-Phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 1	29
5.2 2-Nitro-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 2	31
5.3 5-Fluor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 3	33
5.4 5-Fluor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-chlor-4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 3a, 3d, 3e mit der Phasensequenz B_7-SmCP_A	35
5.4.1 Polarisationsmikroskopische Untersuchung	35
5.4.2 Elektrooptische Messungen	36
5.4.3 Röntgenographische Ergebnisse	38
5.5 4-Methyl-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 4	40
5.6 4-Chlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 5	41
5.7 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 6	45
5.8 Abhängigkeit des Schaltmechanismus in der $SmCP_A$ -Phase von der Temperatur	46
5.9 4-Cyan-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 7	53

5.10	Verschiedene 2-substituierte 1,3-Phenylen-bis-[4-(3-chlor-4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate	8	60
6.	Benzoylderivate sekundärer cyclischer Amine – ein neues Zentralfragment für gebogene Mesogene		63
6.1	1-[4-(4-n-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-[4-[4-(4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl]piperazine	9	65
6.2	1-[4-(4-n-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-4-[4-[4-(4-n-alkyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl]piperazine	10	66
6.3	1-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-[4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl]piperazine	11	70
6.4	1-[4-(4-n-Alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyl]-4-[4-[4-(4-n-alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyloxy]phenyl]piperazine	12	76
6.5	1-[4-(2-bzw. 3-subst.-4-n-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-[4-[4-(2-bzw. 3-subst.-4-n-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl]piperazine	13	80
6.6	1-[4-(3-subst.-4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-[4-(3-subst.-4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl]piperazine	14-16	85
6.6.1	1-[4-(3-Fluor-4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-[4-(3-fluor-4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl]piperazine	14	86
6.6.2	1-[4-(3-Chlor-4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-[4-(3-chlor-4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl]piperazine	15	88
6.6.3	1-[4-(3-Brom-4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-[4-(3-brom-4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl]piperazine	16	90
6.7	Variation der Acylierungsposition am Hydroxy-phenylpiperazin		91
6.7.1	1-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[3-[4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl]piperazine	17	91
6.7.2	1-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[2-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl]piperazin	18	93
6.8	4-Hydroxy-piperidin und 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin – zwei neue Zentralfragmente		94
6.8.1	1-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]piperidine	19	94
6.8.2	1-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[2-[4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]ethyl]piperazine	20	96
6.9	1-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine	21	97
6.10	1-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine	22	99
6.11	Einfluss von verschiedenen Verknüpfungsgruppen in 1-Acyl-4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazinen	23-25	100
6.12	1-(4-n-Alkyloxy-benzoyl)-4-[4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine	26	103
6.13	1-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyl)-4-(4-n-heptadecanoyloxy-phenyl)piperazin	27	106
6.14	1-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-(4-n-alkyloxy-phenyl)piperazine	28, 29	106
6.15	1-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)phenyl]piperazin	30	107
6.16	1-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzyl]-4-[4-[4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]phenyl]piperazine	31	109
7.	Zusammenfassung		111
8.	Experimentelles		117
8.1	Allgemeine Bemerkungen		117
8.2	Chemikalien		117
8.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften		118
8.4	Synthese der Zwischenverbindungen S1, S9-S15		120
8.4.1	2-Brom-4-nitro-phenol S1a		120

8.4.2	2-Methyl-4-nitro-phenol S1b	120
8.4.3	1-tert-Butoxycarbonyl-4-(4-hydroxy-phenyl)piperazin S9	121
8.4.4	1-(tert-Butyloxycarbonyl)-4-[(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine S10a-b	121
8.4.5	1-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine S11a-b	122
8.4.6	1-(tert-Butyloxycarbonyl)-4-(4- <i>n</i> -alkanoyloxy-phenyl)piperazine S12a-b	123
8.4.7	1-(4- <i>n</i> -Alkanoyloxy-phenyl)piperazine S13a-b	123
8.4.8	1-[4-(4- <i>n</i> -Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-(4-nitro-phenyl)piperazin S14	123
8.4.9	1-[4-(4- <i>n</i> -Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-(4-amino-phenyl)piperazin S15	124
8.5	<i>Darstellung der Resorcin-Derivate 1-8</i>	124
8.5.1	1,3-Phenylen-bis-[4-(3-subst.-4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyleniminomethyl)benzoate] 1a-d	124
8.5.2	2-Nitro-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 2a-d	125
8.5.3	5-Fluor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 3a-f	125
8.5.4	4-Methyl-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 4a-e	126
8.5.5	4-Chlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 5a-d	126
8.5.6	4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 6a-j	127
8.5.7	4-Cyan-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 7a-e	127
8.5.8	2-subst.-1,3-Phenylen-bis-[4-(3-subst.-4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 8a-b	128
8.6	<i>Darstellung der heterocyclischen Amide 9-20, 26</i>	129
8.6.1	1-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-{4-[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine 9a-c	129
8.6.2	1-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-4-{4-[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl}piperazine 10a-c	129
8.6.3	1-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine 11a-j	130
8.6.4	1-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyl]-4-{4-[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine 12a-c	131
8.6.5	1-[4-(2-bzw. 3-subst.-4- <i>n</i> -Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-{4-[4-(2-bzw. 3-subst.-4- <i>n</i> -octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine 13a-g	131
8.6.6	1-[4-(3-subst.-4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(3-subst.-4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine 14-16	132
8.6.7	1-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{3-[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine 17a-c	133
8.6.8	1-[4-(4- <i>n</i> -Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{2-[4-(4- <i>n</i> -dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazin 18	133
8.6.9	1-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]piperidine 19a-f	134
8.6.10	1-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{2-[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]ethyl}piperazine 20a-b	134
8.7.11	1-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzoyl)-4-[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine 26a-g	135
8.7	<i>Synthese unsymmetrisch aufgebauter Mesogene 21-31</i>	135
8.7.1	1-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4- <i>n</i> -dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine 21a-c	135
8.7.2	1-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4- <i>n</i> -hexadecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine 22a-c	136
8.7.3	1-[4-(4- <i>n</i> -Dodecyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyl]-4-[4-(4- <i>n</i> -dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazin 23	136
8.7.4	1-[4-(4- <i>n</i> -Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-[4-(4- <i>n</i> -dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazin 24	137
8.7.5	1-[4-(4- <i>n</i> -Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-4-[4-(4- <i>n</i> -dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]-4-piperazin 25	137
8.7.6	1-(4- <i>n</i> -Hexadecyloxy-benzoyl)-4-(4- <i>n</i> -hexadecanoyloxy-phenyl)piperazin 27	138
8.7.7	1-[4-(4- <i>n</i> -Octadecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-(4- <i>n</i> -hexadecanoyloxy-phenyl)piperazin 28	138
8.7.8	1-[4-(4- <i>n</i> -Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-(4- <i>n</i> -octanoyloxy-phenyl)piperazin 29	139
8.7.9	1-[4-(4- <i>n</i> -Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4- <i>n</i> -dodecyloxy-benzylidenamino)phenyl]piperazin 30	139
8.7.10	1-[4-(4- <i>n</i> -Dodecyloxy-benzoyloxy)benzyl]-4-{4-[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]phenyl}piperazine 31a-b	140
	Bibliographie	141
	Anhang	

Publikationen

WEISSFLOG, W.; NÁDASI, H.; DUNEMANN, U.; PELZL, G.; DIELE, S.; EREMIN, A.; KRESSE, H.: Influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens. In *J. Mater. Chem.* **11** (2001), 2748-2758.

KRESSE, H.; SCHLACKEN, H.; DUNEMANN, U.; SCHRÖDER, M. W.; PELZL, G.; WEISSFLOG, W.: Dielectric investigations on oriented phases formed by banana-shaped molecules. In *Liq. Cryst.* **29** (2002), 1509-1512.

SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; DUNEMANN, U.; KRESSE, H.; WEISSFLOG, W.: Different nematic phases and a switchable SmCP phase formed by homologues of a new class of asymmetric bent-core mesogens. In *J. Mater. Chem.* **13** (2003), 1877-1882.

SCHRÖDER, M. W.; PELZL, G.; DUNEMANN, U.; WEISSFLOG, W.: Chiral domains of the SmCP_A phase formed by cooling the isotropic liquid or by field-induced nucleation above the clearing temperature. In *Liq. Cryst.* **31** (2004), 633-637

PELZL, G.; SCHRÖDER, M. W.; DUNEMANN, U.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W.; JONES, C.; COLEMAN, D.; CLARK, N. A.; STANNARIUS, R.; JIANJUN, L.; DAS, B.; GRANDE, S.: The first bent-core mesogens exhibiting a dimorphism B₇ – SmCP_A. In *J. Mater. Chem.* **14** (2004), 2492-2498

WEISSFLOG, W.; DUNEMANN, U.; SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; KRESSE, H.; GRANDE, S.: Field-induced inversion of chirality in SmCP_A phase of new achiral bent-core mesogens. In *J. Mater. Chem.* **15** (2005), 939-946

DUNEMANN, U.; SCHRÖDER, M. W.; PELZL, G.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W.: A new class of bent-core mesogens exhibiting unusual mesophase behaviour. In *Liq. Cryst.* **32** (2005), 151-161

KRESSE, H.; VAKHOVSKAYA, Z.; DUNEMANN, U.; HAUSER, A.: Dielectric characterization of samples showing the SmCP_A – B₇ transition. In *Liq. Cryst.* **32** (2005), 463-468

DUNEMANN, U.; SCHRÖDER, M. W.; REDDY, R. A.; PELZL, G.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W.: The influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens. Part II. In *J. Mater. Chem.* **15** (2005), 4051-4061

KRESSE, H.; VAKHOVSKAYA, Z.; DUNEMANN, U.; WEISSFLOG, W.; HAUSER, A.: Dielectric characterization of a compound showing the SmCP_A – B₇ transition. In *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **449** (2006), 1-9

Abkürzungen und Symbole

abs.	absolut
ber.	berechnet
B ₁₋₇	„Bananen-Phasen“, Mesophasen gebogener „bananenförmiger“ Moleküle
Cr	kristalliner Zustand
d	d-Wert (Schichtdicke)
d.Th.	der Theorie
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
E	elektrisches Feld
Fp	Schmelzpunkt
gef.	gefunden
I	isotrope Phase
Kp	Siedepunkt
L	Moleküllänge
N	nematische Phase
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie
P _s	spontane Polarisierung
SmA, B, C	smektische Phase des Typs A, B, C
SmCP, AP	„Bananen-Phasen“, polare smektische C und A-Phase
TEA	Triethanolamin
THF	Tetrahydrofuran
X	nicht näher identifizierte Mesophase

1. Der flüssigkristalline Zustand

Der flüssigkristalline Zustand, welcher sowohl die Eigenschaften des flüssigen als auch des festen Aggregatzustandes in sich vereint und unter bestimmten Voraussetzungen zwischen diesen klassischen Aggregatzuständen auftritt, hat mit dem flüssigen Zustand eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluidität gemeinsam, während die physikalischen Eigenschaften wie im kristallinen Festkörper anisotrop sind. Da flüssigkristalline Phasen zwischen der flüssigen Phase und der festen Phase auftreten, werden sie als Mesophasen bezeichnet. Mesophasen werden von reinen Verbindungen, Mischungen und Lösungen anisometrischer Mesogene gebildet und lassen sich in thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle einteilen. Thermotrope Flüssigkristalle sind reine Verbindungen oder Mischungen mesogener Moleküle, deren Mesophasenverhalten temperaturabhängig ist. Lyotrope Flüssigkristalle hingegen werden von Lösungen mesogener Moleküle oder Aggregaten mesogener Moleküle gebildet, wobei der flüssigkristalline Zustand nicht nur von der Temperatur sondern ebenso von der Konzentration der Lösung abhängt. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind ausschließlich thermotrope Flüssigkristalle.

Flüssigkristalle haben einen festen Platz in alltäglich genutzten Geräten gefunden und sind hier aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften nicht mehr wegzudenken. Die Palette reicht von einfachen elektronischen strom- und platzsparenden Displays in Digitaluhren und Taschenrechnern, in Mobiltelefonen und Notebooks, bis hin zu Fernsehern mit Bildschirmdiagonalen von über einem Meter. Schon seit einigen Jahren werden mehr PC-Monitore und Fernseher mit Flüssigkristallanzeigen verkauft, als solche mit Kathodenstrahlröhren.

Am Anfang stand die Entdeckung des Botanikers F. REINITZER, der 1888 das Auftreten zweier Schmelzpunkte am Cholesterylbenzoat beobachtete [1]. O. LEHMANN wies die Doppelbrechung flüssigkristalliner Phasen nach [2]. In den 20er und 30er Jahren des letzten Jahrhunderts legte D. VORLÄNDER in Halle mit über 2000 flüssigkristallinen Verbindungen den Grundstein für das Verständnis der Bedeutung der Molekülform für das Auftreten flüssigkristalliner Phasen [3]. Bedeutende Beiträge in dieser Zeit leistete auch G. FRIEDEL, der zahlreiche Begriffe, wie beispielsweise den der Mesophase, prägte [4].

Lange Zeit blieb der flüssigkristalline Zustand ein relativ unbeachtetes, eher exotisches Objekt wissenschaftlicher Forschung. Nachdem jedoch G. HEILMEIER 1968 die Anwendbarkeit flüssigkristalliner Systeme für elektrooptische Anzeigen demonstrierte [5], setzte eine Intensivierung der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ein.

Mesophasen von Flüssigkristallen zeichnen sich, wie schon erwähnt, durch ihre anisotropen physikalischen Eigenschaften aus. Diese resultieren aus einer verschiedengradigen Ausbildung einer Orientierungs- bzw. Positionsordnung in ein, zwei und ggf. drei Dimensionen. Eine bedeutende Rolle bei der Ausbildung von Mesophasen spielt dabei die Struktur der Moleküle. Bis in die siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts ging man davon aus, dass nur einfache formanisotrope stäbchenförmige (kalamitische) Moleküle in der Lage sind, Mesophasen auszubilden. Mit der Entdeckung CHANDRASEKHARS [6] beginnend, dass auch Substanzen mit scheibenförmigen (diskotischen) Molekülen flüssigkristalline Eigenschaften besitzen, wurde das Aufbaukonzept der Formanisotropie ständig erweitert. So wurden sanidische, pyramidale und gebogene Mesogene synthetisiert, charakterisiert und beschrieben.

1.1 Kalamitische Flüssigkristalle

Die Mehrzahl der beschriebenen thermotropen Flüssigkristalle ist von stäbchenförmiger Molekülgestalt. Typischerweise bilden solche Flüssigkristalle nematische und smektische Mesophasen aus. In der nematischen Phase sind die Moleküllängsachsen im Mittel parallel orientiert und die Molekülschwerpunkte statistisch verteilt. Das heißt es existiert keine Positionsfernordnung. Die Vorzugsorientierung der Moleküllängsachsen ist durch den Direktor n definiert. Der Ordnungsgrad der nematischen Phase nimmt mit steigender Temperatur ab, da gleichzeitig die thermisch bedingten Winkelschwankungen anwachsen. Da die einachsige nematische Phase nur eine eindimensionale Orientierungsfernordnung aufweist, lässt sich die Ordnung durch den Ordnungsparameter S , der auch als Maß der Parallelität der Moleküle bezeichnet werden kann, folgendermaßen beschreiben:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\vartheta - 1 \rangle \quad (1)$$

Der Winkel zwischen der Moleküllängsachse und dem lokalen Direktor wird mit ϑ bezeichnet. Der Ordnungsgrad ist von der Temperatur abhängig. Dessen Wert wird bei Annäherung an den Klärpunkt signifikant kleiner und fällt am Klärpunkt schnell auf null ab. Ein Ordnungsgrad von $S = 1$ entspricht einer idealen und vollständigen Parallelität aller Moleküllängsachsen, während $S = 0$ für eine isotrope Verteilung derselben und damit für eine isotrope Phase steht.

In smektischen Phasen wird zusätzlich zur Orientierungsfernordnung eine Positionskorrelation in ein oder zwei Dimensionen beobachtet. Die Moleküle ordnen sich hierbei in Schichten an. Die wichtigsten smektischen Phasen sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die Bezeichnung der Phasen (SmA, SmB, SmC, ...) erfolgte dabei nicht nach strukturellen Gesichtspunkten sondern in der Reihenfolge ihrer Entdeckung.

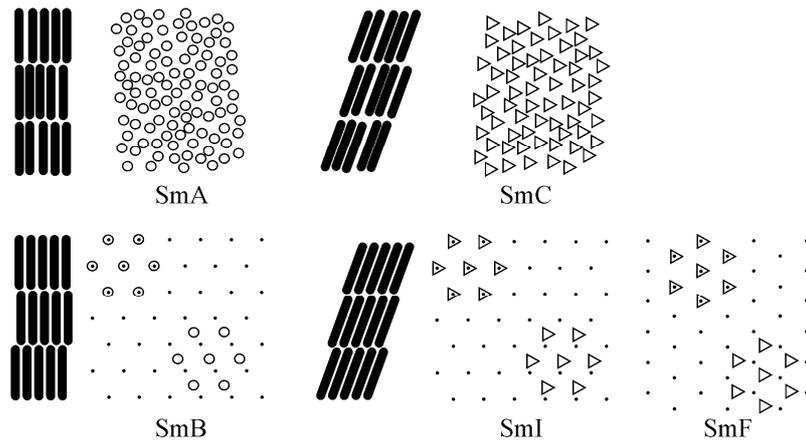


Abbildung 1 Schematische Darstellung der smektischen Phasenstrukturen nach GRAY und GOODBY [7]. Eine Neigung der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten ist durch Dreiecke symbolisiert.

In der SmA-Phase sind die Moleküllängsachsen im Mittel parallel zu den Schichtnormalen angeordnet und die Molekülschwerpunkte besitzen keine Positionsfernordnung innerhalb der Schichten. Wie in der SmA-Phase sind in der SmC-Phase die Moleküle parallel in den Schichten ohne Positionsfernordnung angeordnet. Jedoch ist der Direktor \mathbf{n} gegen die Schichtnormale \mathbf{k} um den Winkel ϑ geneigt. Der Neigungswinkel ϑ ist häufig temperaturabhängig und nimmt gewöhnlich mit Erhöhung der Temperatur ab. In der SmA-Phase entspricht der Schichtabstand d meistens der Moleküllänge L , während der Schichtabstand d in der SmC-Phase entsprechend Gleichung (2) kleiner als die Moleküllänge L ist.

$$d = L \cos \vartheta \quad (2)$$

Weiterhin existieren smektische Phasen, die eine Positionsnaheordnung der Moleküle in schwach oder nicht gekoppelten zweidimensionalen Schichten und zusätzlich eine Fernordnung der Bindungsorientierung (*bond-orientational order*) aufweisen. Von diesen hexatischen smektischen Phasen sind drei verschiedene bekannt: SmB, SmF und SmI. In der SmB-Phase sind die Moleküle orthogonal angeordnet. Die Moleküle in der SmF-Phase sind in Richtung einer Seite und in der SmI-Phase in Richtung einer Ecke der Sechsecke geneigt.

Für diskotische Moleküle sind kolumnare Mesophasen typisch, in denen sich die Moleküle zu Säulen anordnen (Abbildung 2a). Man unterscheidet je nach Anordnung der Säulen zueinander zwischen hexagonalen, rechtwinkligen und schiefwinkligen Gittern. Es werden jedoch auch nematische Phasen beobachtet (Abbildung 2b).



Abbildung 2 Strukturmodelle kolumnarer Mesophasen: a) kolumnare Phase mit rechteckiger Anordnung der Spalten (Col_r) und b) kolumnar nematische Phase (N_{Col}).

Eine enge Verknüpfung der beiden großen Gebiete der calamitischen und diskotischen Flüssigkristalle erfolgte durch die Synthese polykatenerer und Doppelschwabenschwanz-Verbindungen [8].

Eine weitere Gruppe der thermotropen Flüssigkristalle wird von den „bananenförmigen“ Mesogenen gebildet.

VORLÄNDER postulierte 1923, dass eine gebogene Molekülgestalt von Nachteil sei für die Ausbildung von Mesophasen [9]. Trotzdem stellte er eine flüssigkristalline Substanz mit gebogener Molekülgestalt vor, deren Mesophase später von PELZL *et al.* als eine B_6 -Phase klassifiziert wurde [10]. Erst AKUTAGAWA *et al.* berichteten 1994 wieder über gebogene Mesogene, wobei die unbekannte smektische Phase jedoch nicht umfassend charakterisiert wurde [11]. Eine analoge Reihe von achiralen 1,3-Phenyl-bis[4-(4-alkylphenyliminomethyl)benzoaten] wurde 1996 von NIORI *et al.* untersucht [12], die dabei eine neuartige schaltbare Mesophase fanden. Diese Entdeckung leitete die intensive wissenschaftliche Bearbeitung des Forschungsgebietes der gebogenen Mesogene ein.

1.2 Gebogene Mesogene

Sieben neue Mesophasen gebogener Mesogene sind bisher bekannt. Diese wurden nach einer vorläufigen Vereinbarung in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Entdeckung fortlaufend nummeriert und mit B_1 , B_2 , B_3 , B_6 , B_7 benannt.* Die in dieser Reihe fehlenden mit B_3 [13] und B_4 [14, 15] bezeichneten Phasen sind kristalline bzw. kristallähnliche Phasen und werden deshalb nicht weiter berücksichtigt.

* Auf dem Workshop „Banana-Shaped Liquid Crystals: Chirality by Achiral Molecules“ 1997 in Berlin wurden bis zur endgültigen Klärung des Aufbaus der Mesophasen die Bezeichnungen B_1 ... B_7 vorgeschlagen. Für Mesophasen, deren Struktur bekannt ist, wird in dieser Arbeit davon abgewichen und die systematische, den Phasenaufbau beschreibende Bezeichnung verwendet.

Die Gestalt gebogener Moleküle begünstigt deren Anordnung in Schichten. Diese Schichten werden durch die Schichtnormale \mathbf{k} definiert, während die Orientierung des Moleküls über zwei Direktoren beschrieben wird. Parallel zur Längsachse befindet sich der Direktor \mathbf{n} und der Direktor \mathbf{p} gibt die Richtung der Biegung des Moleküls an. Bei symmetrischen Molekülen mit einer zweizähligen Symmetrieachse liegt \mathbf{p} parallel zum Dipolmoment und entspricht damit der polaren Achse des Moleküls. Mit Hilfe der drei Vektoren \mathbf{k} , \mathbf{n} , \mathbf{p} gelingt es die Möglichkeiten der Molekülanordnung innerhalb der Schicht mathematisch zu beschreiben. Die möglichen Anordnungen nach BRAND *et al.* [16] sind in Abbildung 3a-e gezeigt. Bemerkenswerterweise können chirale Strukturen auftreten, obwohl die Moleküle selbst achiral sind. Drei der dargestellten Anordnungen sind in realen Mesophasen wiederzufinden.

Abbildung 3a zeigt die Phase mit der höchsten Symmetrie (Punktgruppe C_{2v}), die C_P -Phase. Hier liegt der Direktor \mathbf{n} parallel zur Schichtnormalen \mathbf{k} , während \mathbf{p} senkrecht zu dieser steht. Erstmals experimentell nachgewiesen und beschrieben wurde diese Phase, welche die Merkmale einer polaren SmA-Phase aufweist, von EREMIN *et al.* [17]. Aus der Packung der Moleküle in der Richtung der polaren Achse \mathbf{p} folgt eine spontane Polarisation innerhalb der Schicht. Bisher konnte nur die antiferroelektrische Variante dieser Phase beobachtet werden, bei der, bedingt durch die antiparallele Ausrichtung der polaren Vektoren benachbarter Schichten, die spontane Polarisation makroskopisch kompensiert wird. Ein weiteres Beispiel ist die von REDDY *et al.* [18] und MURTHY *et al.* [19] beschriebene, aus unsymmetrischen gebogenen Molekülen aufgebaute, polare biaxiale antiferroelektrische SmA-Phase (SmA_dP_A).

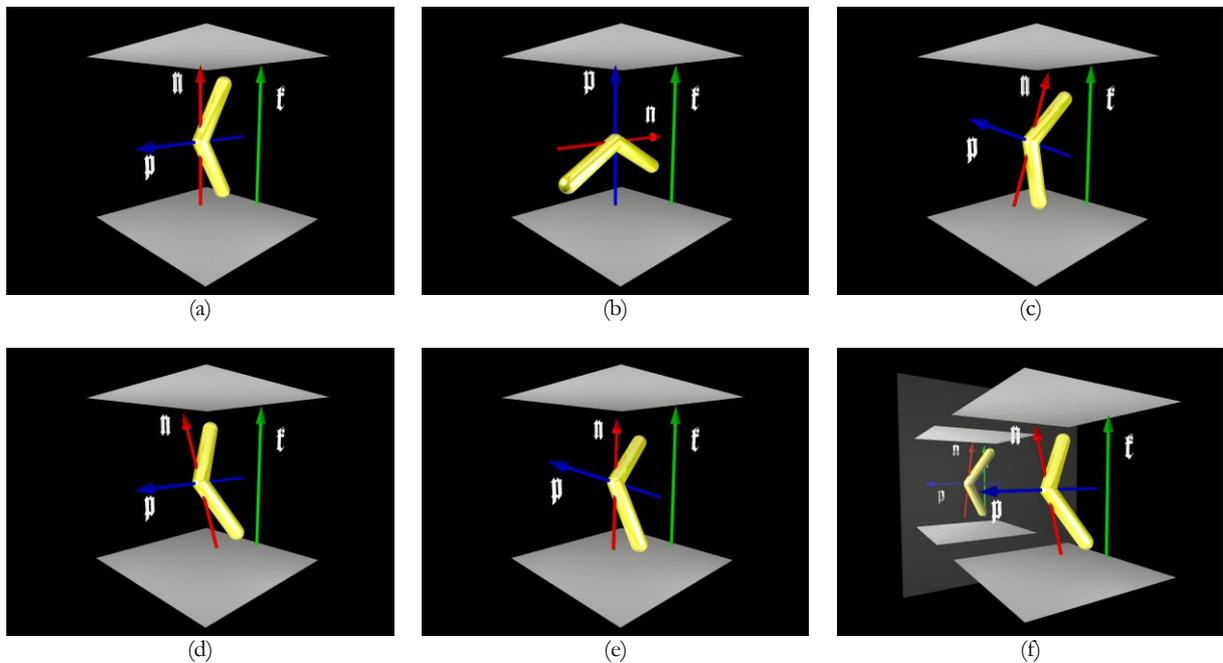


Abbildung 3 Mögliche Anordnungen gebogener Moleküle in Schichten nach BRAND *et al.* [16]. Mit der Angabe der Phasenbezeichnung, der Punktgruppe und der Chiralität: C_P , C_{2v} , achiral a); C_P , C_{2v} , achiral b); C_{B1} , C_{1h} , achiral c); C_{B2} , C_2 , chiral d); C_G , C_1 , chiral e); chirale Anordnung eines gebogenen Moleküls innerhalb der Schicht einer C_{B2} -Phase und dessen spiegelbildliches Gegenstück entgegengesetzter Händigkeit f).

Die C_{B_2} -Phase, welche eine polare SmC-Phase ist und auch als B_2 -Phase bezeichnet wird, ist von niedriger Symmetrie (Punktgruppe C_2) [20, 21]. Ein wichtiges Merkmal der SmCP-Phase sind die in der Schicht geneigten Moleküle: der Direktor \mathbf{n} ist geneigt zur Schichtnormalen \mathbf{k} , während \mathbf{p} orthogonal auf \mathbf{k} steht. Auch hier erfolgt eine Spontanpolarisation innerhalb der Schicht. Bemerkenswert an dieser Phase ist das Auftreten von Chiralität, obwohl die Moleküle selbst achiral sind. Der Symmetriebruch der achiralen, orthogonalen CP-Phase entsteht durch die Neigung der Moleküle in der C_{B_2} -Phase. Damit geht die Spiegelebene verloren und zwei komplementäre chirale Anordnungen der Moleküle sind möglich (Abb. 3f). In der SmCP-Phase sind, durch Kombination von synkliner oder antikliner Anordnung und gleicher oder entgegengesetzter Richtung der Polarisationsvektoren, vier Konfigurationen möglich. Antiferroelektrische Zustände sind dabei in der Regel die Grundzustände, da diese meist den energieärmeren Zustand darstellen. Ferroelektrische SmCP-Phasen treten deutlich seltener auf [22, 23]. Die SmCP-Phase ist durch ein äußeres elektrisches Feld schaltbar. Obwohl das Auftreten ferroelektrischer Mesophasen durchaus möglich ist, konnten diese bisher nicht nachgewiesen werden.

Die B_5 -Phase besitzt wie die SmCP-Phase eine Schichtstruktur mit zur Schichtnormalen geneigten Molekülen. Die B_5 -Phase ist elektrooptisch schaltbar, sie weist jedoch eine Dichtemodulation innerhalb der Schichten auf, die im Nahordnungsbereich zu einer zweidimensionalen rechtwinkligen Zelle führt [13, 24, 25].

Eine interkalierte Variante der SmCP-Phase ist die B_6 -Phase, auch als SmC_C bezeichnet. Meist findet man diese Phase bei kurzkettigen Homologen. Im Gegensatz zur SmCP-Phase ist die B_6 -Phase nicht schaltbar [13].

Eine kolumnare, zweidimensionale Phase ist die B_1 -Phase. Das bisherige Modell dieser Phase von WATANABE *et al.* [26] basiert auf einer Anordnung von Molekülen, welche die Anforderungen der Ebenengruppe $p2mg$ erfüllt. PELZ *et al.* [27] schlugen auf der Basis röntgenographischer Untersuchungen an zahlreichen Verbindungen mit gebogener Molekülgestalt und deren theoretischer Deutung ein neues Modell zur Beschreibung kolumnaren Phasen gebogener Mesogene vor (Abbildung 4). Ein Teil der kolumnaren Phasen ist schaltbar.

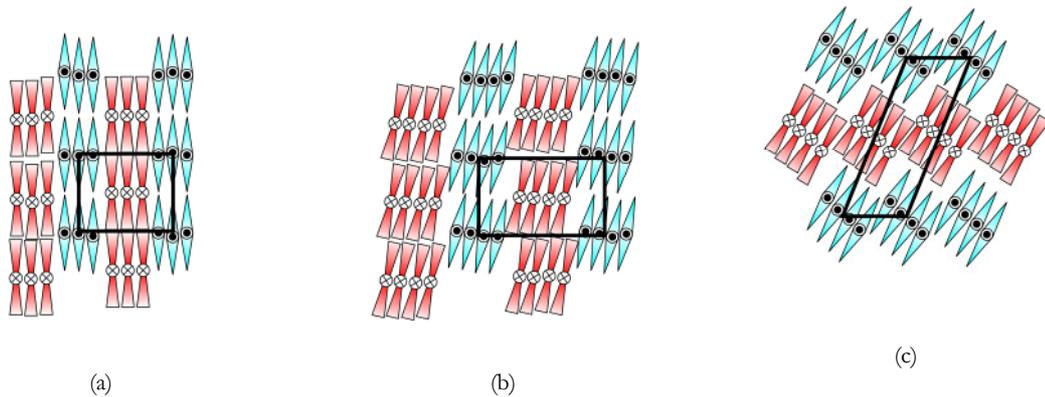


Abbildung 4 Strukturmodelle kolumnarer Phasen gebogener Mesogene nach K. PELZ: Col_r^{pmmm} -Phase a), eine kolumnare Phase, die aus Schichtfragmenten orthogonal angeordneter gebogener Moleküle aufgebaut ist und deren Phasenstruktur der orthorhombischen rechtwinkligen Schichtgruppe $pmmm$ gehorcht. Col_r^{p11n} -/ $\text{Col}_r^{p112/n}$ -Phase b), eine kolumnare Phase, die aus Schichtfragmenten geneigt angeordneter gebogener Moleküle aufgebaut ist und deren Phasenstruktur der monoklinen Schichtgruppe $p11n$ oder $p112/n$ gehorcht. Col_{ob}^{p11a} -/ $\text{Col}_{ob}^{p112/a}$ -Phase c), eine aus korrelierten undulierten Schichten aufgebaute kolumnare Phase, deren Phasenstruktur der monoklinen Schichtgruppe $p11a$ oder $p112/a$ gehorcht.

B_7 -Phasen fallen polarisationsmikroskopisch durch äußerst interessante und attraktive Texturen und Defekte auf [28, 29, 30, 31, 32, 33]. Es können sich Spiralen und telefonkabelartige Formen am Übergang $I \rightarrow B_7$ bilden, wobei die Anzahl an rechts- und linkshändigen Domänen dabei ungefähr gleich ist. Weiterhin werden zirkuläre Domänen mit äquidistanten Streifen und schachbrettartige Muster beobachtet. Die Struktur der B_7 -Phase konnte bis zum heutigen Tag noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Röntgenographische Untersuchungen zeigen eine Vielzahl an inkommensurablen Reflexen. Daraus lässt sich ableiten, dass es sich nicht um eine einfache Schichtstruktur handeln kann. Der flüssigkristalline Charakter der Phase wird durch das Auftreten einer diffusen Streuung im Weitwinkelbereich belegt.

1.3 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gebogener Mesogene

Die Fähigkeit zur Ausbildung einer Mesophase ist abhängig von der Molekülstruktur. Ein gebogenes Mesogen besteht aus einem Zentralfragment und zwei Molekülschenkeln, deren aromatische Ringe durch Ester- oder Azomethineinheiten miteinander verbunden sein können. Des Weiteren befinden sich terminale Ketten an den Enden der Schenkelgruppen. Mit der Einführung von lateralen Substituenten am Zentralfragment und/oder an den äußeren Ringen bestehen weitere Möglichkeiten, die Polarität und sterische Beschaffenheit eines Mesogens zu verändern und damit die Eigenschaften der flüssigkristallinen Phasen zu beeinflussen.

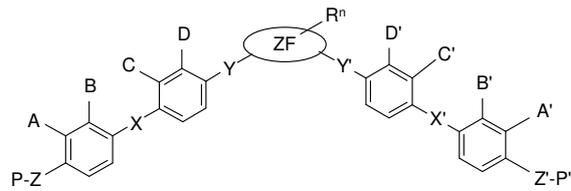


Abbildung 5 Allgemeine Strukturformel gebogenen Mesogene (ZF Zentralfragment; X, X', Y, Y' Verknüpfungsgruppen; Z-P, Z'-P' terminale Ketten; Rⁿ, A-D, A'-D' laterale Substituenten).

Ein gebogenes Mesogen kann auf verschiedene Arten modifiziert werden, was in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden soll.

1.3.1 Zentralfragment

Für die Ausbildung von polaren smektischen Mesophasen ist es wichtig, dass der Öffnungswinkel zwischen den zwei Schenkeln des Moleküls Werte zwischen 100° und 140° aufweist. Dies ist nicht nur mit einem 1,3-disubstituierten Phenylring möglich, genauso kann ein 2,7-disubstituiertes Naphthalen- [34] oder eine 1,3'-disubstituierte Biphenyleinheit [35] eingebaut werden. Die von REDDY *et al.* [36] zusammengetragenen Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Anzahl der aromatischen Ringe am Zentralfragment die Umwandlungstemperaturen steigen und bevorzugt kolumnare Phasen gebildet werden. ORTEGA *et al.* [37, 38] führten 4,4'-Diphenylsulfid- und 4,4'-Diphenylmethaneinheiten als Zentralfragment ein, die mit ihren flüssigkristallinen Verhalten und ihren Umwandlungstemperaturen in das Schema von REDDY *et al.* [36] eingeordnet werden können.

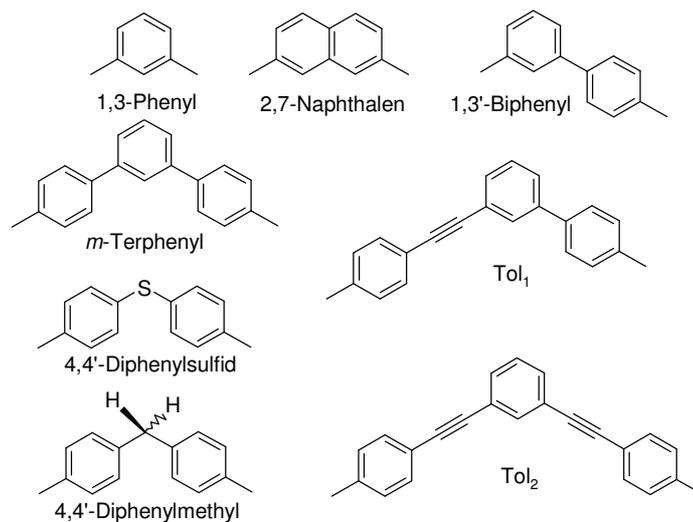


Abbildung 6 Allgemeine Strukturformeln der Zentralfragmente gebogener Mesogene.

Desweiteren gibt es Verbindungen, die an Stelle eines aromatischen Rings alicyclische oder heteroalicyclische Einheiten als Zentralfragment besitzen. Beispiele für diese Konzept sind Fünf-Kern-Verbindungen mit Tetrahydropyran- [39], 1,3,4-Oxadiazol- [40], 1,3-Oxazolderivaten [41] oder eine Fünf-Kern-Verbindung eines 1,2,4-Oxadiazolderivat [42], wobei man sich hier bedingt durch den großen Öffnungswinkel in einem Grenzgebiet zwischen gebogenen und kalamitischen Mesogenen bewegt.

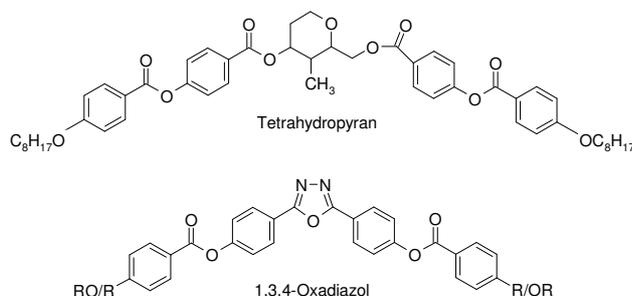


Abbildung 7 Beispiele gebogener Mesogene mit Tetrahydropyran- und 1,3,4-Oxadiazolderivaten

Die Verknüpfung der zwei kalamitischen Fragmente kann ebenso durch flexible nicht-cyclische Spacer [43, 44, 45] oder sehr kurze und gewinkelte Einheiten, zum Beispiel: CO, O, CH₂OOC [28, 46], erfolgen.

Anzumerken sei an dieser Stelle, dass *bent-core* Mesogene mit weniger als fünf Kernen in der Regel keine polaren flüssigkristallinen Phasen bilden. Bei gebogenen Drei-Kern-Verbindungen handelt es sich häufig um „*hockey stick*“-Moleküle mit kalamitischen flüssigkristallinen Eigenschaften [47]. Die Ergebnisse vom Übergang *hockey stick*- zu gebogenen Fünf-Kern-Verbindungen stellten YU und YU zusammen [48].

1.3.2 Verknüpfungsgruppen

Als Verknüpfungsgruppen (X, X'; Y, Y') verwendet man in den meisten Fällen Azomethineinheiten (auch als SCHIFFSche Basen bezeichnet) und Carboxyl-Gruppen. In den letzten Jahren gewannen letztere an Popularität, zuerst beschrieben an Biphenylderivaten [49], da diese Verbindungen eine höhere chemische und thermische Stabilität im Vergleich zu den jeweiligen Azomethinverbindungen besitzen. Da aber azomethinverknüpfte Verbindungen interessante Polymorphien zeigen, versuchte man durch die Einführung von Ethylen- [50] und Ethin- [51] Verknüpfungsgruppen, ähnliche Ergebnisse zu erzielen. Diese weisen jedoch sehr hohe Umwandlungstemperaturen auf. Durch die Einführung von Thioestergruppen (X=COS; X'=SCO) bleibt die Polymorphie, verglichen mit Azomethineinheiten, erhalten [52]. Intramolekulare Wasserstoffbrücken in Salicylideniminderivaten können die Azomethinbindung stabilisieren.

An diesen Verbindungen konnten polare Mesophasen gefunden werden, jedoch sind auch hier die Klärpunkte regelmäßig erhöht [53, 54]. Ebenso wurden azoverknüpfte Verbindungen synthetisiert, die polare smektische Phasen (SmCP) ausbilden können [55, 56].

Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass die Richtung der Verknüpfungsgruppe einen starken Einfluss auf das Mesophasenverhalten ausübt [57, 58, 59], was ebenso auf thioesterverknüpfte gebogene Mesogene zutrifft [60].

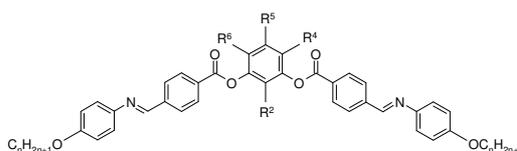
1.3.3 Terminalen Ketten

Eine wichtige Rolle bei der Ausbildung von polaren smektischen Mesophasen spielen die Ketten in den terminalen Positionen eines gebogenen Moleküls. In der überwiegenden Zahl sind das Alkyl- und Alkyloxyketten [13]. Häufig wird bei kurz-kettigen Homologen in einem ansonsten chemisch äquivalenten gebogenen Molekül eine kolumnare Mesophase gefunden, während die langkettigen Homologen eine SmCP-Phase ausbilden [61, 62]. Weitere Beispiele terminaler Ketten sind Alkyloxycarbonyl- [63] und Alkenylketten [64, 65]. Über die Einführung von terminalen Alkylthioketten berichteten HEPPKE *et al.* [66], wobei die vorgestellten Verbindungen eine B₃-Phase und eine schaltbare Hochtemperaturphase zeigten. Die Umwandlungstemperaturen sind hier leicht erniedrigt. Perfluorierte Ketten können durch Mikroseggregation polare smektische Mesophasen stabilisieren, während jedoch gleichzeitig die Klärpunkte ansteigen [67]. Mikroseggregation kann durch das Bestreben einer Entmischung von verschiedenen Molekülsegmenten innerhalb einer Volumenphase entstehen. Ursache können z.B. die abstoßende Wirkung unverträglicher polarer und unpolarer Gruppen oder sterische Faktoren sein. Kommen in einem Molekül Perfluoralkylketten, Oligo(siloxan)- und Oligo(carbosilan)einheiten gemeinsam mit aliphatischen und aromatischen Fragmenten vor, auch als Blöcke bezeichnet, kann man von einer Mikrophasenseparation ausgehen. Vorallem die Arbeiten von TSCHERSKE *et al.* [68, 69] seien zu diesem Thema erwähnt.

1.3.4 Laterale Substituenten

Laterale Substituenten haben einen großen Einfluss auf die Bildung der Mesophasen. An einem gebogenen Molekül ist es möglich sowohl an den äußeren Ringen als auch am Zentralfragment gleichzeitig mehrere Substituenten einzuführen. Wichtige Einflussfaktoren sind dabei deren Position, Größe und Polarität. Die Zusammenhänge sollen am Beispiel der von NIORI *et al.* [12] beschriebenen bananenförmigen Verbindungsklasse erklärt werden, weil diese in der vorliegenden Dissertation weiter bearbeitet wurden.

1.3.5 Substitution am Zentralfragment



Am 1,3-Phenylen-Zentralfragment eines „klassisch“ gebogenen Moleküls besteht die Möglichkeit des Einbaus von lateralen Substituenten an vier verschiedenen Stellen (R^2 ; R^4 ; R^5 ; R^6). Zum Einsatz kommen dabei nicht nur Atome, sondern auch kleinere Gruppen wie zum Beispiel Nitro-, Cyano- oder Methylgruppen, wobei der Substituent eine bestimmte Größe nicht überschreiten darf. So wurden bei einer Substitution einer Cyano-Gruppe in 5-Position am Zentralfragment keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet [17]. Dieses Ergebnis wird auch mit anderen eingeführten Substituenten (z.B. Cl; CH_3 ; OCH_3) erhalten [13]. Während eine CN-Substitution in 4-Position zu einer interessanten Polymorphie (SmCP_A - SmC - SmA) führt [70]. In 5-Fluorresorcinderivaten werden dagegen mehrere SmCP -Phasen gefunden [71].

UMADEVI *et al.* [72] zeigten, dass eine Methoxygruppe in 5-Position am Zentralfragment durchaus zu flüssigkristallinen Verbindungen führen kann. Der Grund liegt in der Erhöhung der aromatischen Ringanzahl durch den Einbau von terminalen Biphenyleinheiten.

Systematische Untersuchungen von WEISSFLOG *et al.* [70] zeigten einen Zusammenhang zwischen der Anzahl der eingeführten Chloratome am Zentralfragment und dem Öffnungswinkel (Tabelle 1).

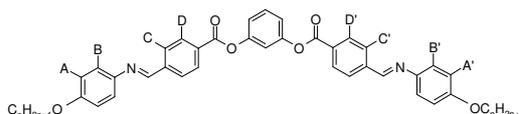
Tabelle 1 Einfluss der Anzahl der eingebauten Chloratome auf das flüssigkristalline Verhalten [70].

Nr.	R^4	R^6	Cr	SmC_1	SmC_2	N	B_4	SmCP_A	I
L1d	H	H	–	–	–	–	• 141	• 170	•
L5c	Cl	H	• 115	–	–	–	–	• 142	•
L6c	Cl	Cl	• 111	SmCX	113	• 121	• 137	–	•

Die am Zentralfragment unsubstituierte Verbindung **L1d** besitzt die für gebogene Moleküle typischen polaren Phasen. Auch für Verbindung **L5c** wird eine polare smektische Phase gefunden. Die Dichlorverbindung **L6c** zeigt eine ganz andere Polymorphie. Es werden nur Mesophasen erhalten, die charakteristisch für calamitische Flüssigkristalle sind (SmCN). Der Grund liegt in der Aufweitung des Öffnungswinkels der Moleküle, der Werte bis zu 160° annehmen kann und somit mehr einem stäbchenförmigen Flüssigkristall ähnelt, als einem gebogenen. Man befindet sich im Grenzgebiet zwischen polaren und unpolaren Mesophasen.

Die Untersuchung zum Einfluss von lateralen Substituenten in 1-Position an 2,7-disubstituierten Naphthaleneinheiten erfolgte unter anderem durch SVOBODA *et al.* [73, 74]. An den un- bzw. Cl-, CN-, CH₃- oder NO₂-substituierten kurzkettigen Verbindungen wurde eine B₁-Phase gefunden, während für die länger-kettigen Verbindungen eine SmCP_A-Phase (Cl- und CH₃-substituiert) oder eine B₇-Phase (CN- und NO₂-substituiert) nachgewiesen werden konnte.

1.3.6 Substituenten an den Schenkelgruppen



Laterale Substituenten an den äußeren Ringen werden in „klassisch“ gebogenen Molekülen in den Positionen A, A'; B, B'; C, C'; D, D' eingebaut. Bevorzugt werden Halogenatome verwendet, die in Abhängigkeit der Substitutionsposition die flüssigkristallinen Eigenschaften begünstigen können [75, 76, 77, 78].

BEDEL *et al.* [79] untersuchte den Einfluss von Fluoratomen an den äußeren Ringen. Es wurde dabei die Anzahl und die Position des Halogensubstituenten variiert. Für die kurzkettigen Vertreter wurde eine B₁-Phase beobachtet, während für die langkettigen, in Abhängigkeit der Substitutionsposition entweder eine SmCP- oder eine B₇ ähnliche Phase klassifiziert wurde.

In den Positionen A und A' in ethylen-verknüpften gebogenen Mesogenen wurden von MIECZKOWSKI *et al.* [80] verschiedene Substituenten eingeführt (A ≠ A'; A, A' = F, Cl, I, CH₃). Die dadurch entstandenen unsymmetrischen Verbindungen zeigten eine große Phasenvielfalt. Bevorzugt wurden kolumnare und antiferroelektrische Phasen beobachtet.

NOVOTNÁ *et al.* [81] substituierten Mesogene mit Methoxygruppen in den Positionen D und D'. Es wurden B₇-SmCP Phasensequenzen nachgewiesen.

Eine nur in Position A fluorsubstituierte Verbindung und ihre Eigenschaften untersuchten ACHTEN *et al.* [82]. Die monofluorsubstituierte Verbindung besitzt eine polare smektische Mesophase mit einem antiferroelektrischen Grundzustand.

Gebogene Siebenkern-Verbindungen, abgeleitet von 5-Chlor-resorcin wurden von UMADEVI *et al.* [83] in Position D und D' mit Fluoratomen substituiert. Die kurzkettigen Verbindungen besitzen eine B₁ während die langkettigen schaltbare polare Phase bilden.

Fluor als Substituent nimmt aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften eine Sonderstellung ein. Es ist im Vergleich zu den anderen Halogenatomen kleiner, was einen möglichen sterischen Effekt reduziert. Durch seinen elektronegativen Charakter hat es einen starken Einfluss auf das lokale Dipolmoment und somit auf die Polarität und Polarisierbarkeit. Es ist in der Lage Mesophasen zu stabilisieren oder die Klärtemperaturen zu senken [36]. An der vorgestellten Verbindungsklasse wurden systematische Untersuchungen von NÁDASI [84] aus unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.

Die wenigen Beispiele sollen zeigen, wie stark die Ausbildung einer Mesophase von der Struktur des Moleküls abhängig ist, und wie weit man in der Lage ist, dieses Molekül zu variieren, um durch eine kleine Änderung zu neuen Eigenschaften zu gelangen.

2. Zielstellung

Bisher sind die Möglichkeiten der Vorhersage, in wie weit sich eine spezifische Änderung der Struktur eines gebogenen Mesogens auf das flüssigkristalline Verhalten auswirkt, stark eingeschränkt, da die von den Kalamiten bekannten Zusammenhänge nicht uneingeschränkt auf gebogene Mesogene übertragbar sind.

Es war daher das Ziel, die Kenntnisse in einer bekannten Verbindungsklasse von 1,3-Phenylen-bis[4-(4-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoaten] durch die systematische Einführung von Substituenten sowohl am Zentralfragment als auch an den äußeren Phenylringen zu erweitern.

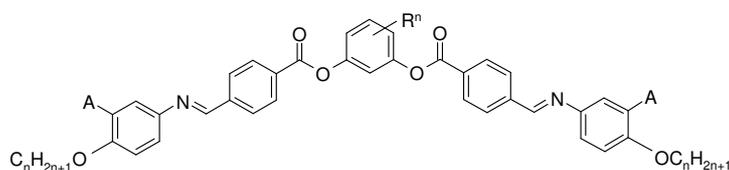


Abbildung 8 Allgemeine Strukturformel der subst. 1,3-Phenylen-bis[4-(4-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate]; R^n , A laterale Substituenten; n Anzahl der Kohlenstoffatome.

Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf Verbindungen gelegt, die in der Lage sind, sowohl nematische bzw. smektische Phasen als auch polare smektische Mesophasen zu bilden. Basierend auf den Vorarbeiten von WEISSFLOG *et al.* [70], die an 4,6-Dichlorresorcin- und 4-Cyanresorcinderivaten die Phasensequenz $SmCP_A-SmC-SmA$ beobachteten, wurden laterale Substituenten an den äußeren Ringen des gebogenen Moleküls positioniert. Um die Klärtemperaturen niedrig zu halten, wurden azomethinverknüpfte Schenkelgruppen verwendet. Es wurden zahlreiche homologe Reihen solcher Mesogene hergestellt und der Einfluss der terminalen Kettenlänge auf das Mesophasenverhalten untersucht.

Mit der Einführung verschiedener Acylamin-Fragmente, abgeleitet von 1-(4-Hydroxy)phenylpiperazin, 4-Hydroxy-piperidin, 1-(2-Hydroxy-ethyl)piperazin in die zentrale Position, sollen neue Substanzklassen von gebogenen Mesogenen erschlossen werden.

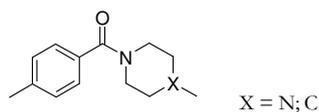


Abbildung 9 Zentralfragment der neuen Verbindungsklasse alicyclischer Amine.

Auch hier wurden die terminale Kettenlänge, laterale Substituenten und Richtung bzw. Typ der Verknüpfungsgruppen systematisch variiert, um deren Einfluss auf das Mesophasenverhalten zu bestimmen.

Zur Aufklärung der Mesophasenstrukturen kam ein breites Spektrum verschiedener physikalischer Messmethoden zum Einsatz, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

3. Methoden

3.1 Polarisationsmikroskopie

Doppelbrechung, welche die überwiegende Zahl der flüssigkristallinen Phasen zeigt, ist durch die Anisotropie der optischen Eigenschaften bedingt. Die Volumenphasen flüssigkristalliner Substanzen weisen dabei häufig zahlreiche Defekte auf, woraus eine ungleichförmige Direktorverteilung folgt. Diese Defekte lassen sich als charakteristische Texturen polarisationsmikroskopisch sichtbar machen, wenn die flüssigkristallinen Substanzen in dünnen Schichten präpariert werden. Aus der Entstehung, der Prägung und der Veränderung der Texturen vor allem während der Phasenübergänge ist unter gewissen Einschränkungen eine erste, vorläufige Phasenzuordnung möglich. Ändern sich die Texturen bei der Phasenumwandlung sind ebenfalls die Phasenumwandlungstemperaturen bestimmbar.

Die Untersuchungen erfolgten mit einem Polarisationsmikroskop Leitz Orthoplan. Die flüssigkristalline Substanz wurde als Film zwischen zwei Glasplatten präpariert und mit einem Heitzisch Modell THM 600/S der Fa. *Linkam* mit einer Temperaturkonstanz von 0.1 K temperiert. Die Texturen wurden mit einer Spiegelreflex-Kamera *Nikon F601* fotografiert. Die Aufnahme der Texturen erfolgte bis auf wenige Ausnahmen, die in den entsprechenden Abbildungsunterschriften vermerkt sind, in der gekreuzten Stellung der Polarisatoren. In den gezeigten Abbildungen waren die Polarisatoren senkrecht und waagrecht orientiert.

3.2 Kalorimetrische Untersuchungen

Die Phasenumwandlungstemperaturen und die verbundenen Phasenumwandlungsenthalpien wurden mittels dynamischer Differenz-Kalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) bestimmt. Diese Methode vereint eine hohe Empfindlichkeit bei sehr kleinen Probenmengen mit schneller und einfacher Handhabung. Bei DSC-Messungen werden die Substanzprobe und eine Referenzprobe einem definierten Temperaturprogramm unterworfen. Auf die Referenzprobe wirkt dabei eine konstante Heiz- oder Abkühlrate dH_{Ref}/dt ein, was zu einer gleichmäßigen und linearen Temperaturänderung führt. Durch eine Anpassung der Heizleistung und damit des Wärmestroms dH_{Probe}/dt wird die Proben temperatur so geregelt, dass diese der Temperatur der Referenzprobe folgt.

Die Differenz der Wärmeströme $dH/dt = dH_{\text{Probe}}/dt - dH_{\text{Ref}}/dt$ wird aufgezeichnet. Das Integral $\int(dH/dt)$ eines Peaks der DSC-Kurve enthält die Enthalpie der entsprechenden Phasenumwandlung. Für die kalorimetrischen Untersuchungen wurde ein Kalorimeter DSC Pyris 1 von Perkin-Elmer verwendet.

3.3 Elektrooptische Untersuchungen

Besonderes Augenmerk verdient die Eigenschaft der elektrooptischen Schaltbarkeit, welche einige flüssigkristalline Phasen zeigen. Diese ist die Grundlage der bedeutendsten praktischen Anwendungen flüssigkristalliner Systeme. Deshalb nehmen Untersuchungen des elektrooptischen Schaltverhaltens der Mesophasen neuer flüssigkristalliner Phasen eine Schlüsselposition bei deren Charakterisierung ein. Derzeit wird überwiegend die Schaltbarkeit nematischer Phasen zur Realisierung elektrooptischer Anzeigen genutzt, wobei die Schaltbarkeit auf der Kopplung des elektrischen Feldes mit der dielektrischen Anisotropie beruht.

Die bekannteste flüssigkristalline ferroelektrische Phase ist die SmC*-Phase. In dieser führt die Chiralität der Moleküle selbst oder eine chirale Dotierung zu einem Bruch der Symmetrie der SmC-Phase. Der damit verbundene Verlust der Spiegelebene als Symmetrieelement führt zur Ausbildung einer spontanen Polarisation. Der Vektor der Polarisation steht senkrecht auf der Neigungsebene und lässt sich im elektrischen Feld umkehren. Dieser Effekt wurde erstmals von MEYER *et al.* an chiralen Mesogenen beschrieben [85]. Die SmCP_A-Phase besteht im Gegensatz zur SmC*-Phase, die aus chiralen Molekülen aufgebaut ist oder durch chirale Dotierung induziert wird, aus achiralen molekularen Bausteinen. Durch ihr charakteristisches elektrooptisches Schaltverhalten lassen sich ferroelektrische und antiferroelektrische Mesophasen unterscheiden [86, 87].

Die mit flüssigkristalliner Substanz gefüllte Zelle kann näherungsweise als Kondensator der Kapazität C mit dem Innenwiderstand R angesehen werden. Der OHMsche Stromanteil, der beim Anlegen eines elektrischen Feldes E durch die Zelle mit der Elektrodenfläche A fließt, ist proportional zur Stärke des angelegten Feldes. Der Proportionalitätsfaktor ist die elektrische Leitfähigkeit σ_{el} :

$$I_{\text{R}} = \sigma_{\text{el}} A E \quad (3)$$

Der kapazitive Anteil des durch die Zelle fließenden Stromes hingegen ist proportional der zeitlichen Änderung des elektrischen Feldes (ϵ : Dielektrizitätskonstante):

$$I_{\text{C}} = \epsilon A \frac{dE}{dt} \quad (4)$$

Liegt eine ferroelektrische Phase vor, so fließt neben dem OHMschen und kapazitiven Strom der Umkehrstrom I_{p} der spontanen Polarisation, weil sich in Abhängigkeit vom Vorzeichen des elektrischen Feldes die Richtung der spontanen Polarisation P_{s} ändert:

$$I_{\text{P}} = A \frac{dP_{\text{s}}}{dt} \quad (5)$$

Wird von $-P_S$ (bei $t = t_1$) nach $+P_S$ (bei $t = t_2$) integriert, so ergibt sich

$$\frac{1}{A} \int_{t_1}^{t_2} I_P dt = \int_{-P_S}^{+P_S} dP_S = 2P_S \quad (6)$$

und daraus folgt für die spontane Polarisation:

$$P_S = \frac{1}{2A} \int_{t_1}^{t_2} I_P dt = \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} i_P dt \quad (7)$$

Die spontane Polarisation kann also durch Integration des Polarisationsumkehrstromes, der bei einem feldinduzierten Schaltvorgang fließt, ermittelt werden. Zur Bestimmung der spontanen Polarisation ist es notwendig, den Polarisationsumkehrstrom I_P von den OHMschen und kapazitiven Anteilen zu separieren. Beim Anlegen eines elektrischen Dreiecksfeldes (Abbildung 10a) ist nach Gleichung 3 der OHMsche Anteil ebenfalls eine Dreiecksfunktion, die dem angelegten Feld ohne Verzögerung folgt (blaue Kurve in Abbildung 10b und c). Der kapazitive Anteil ist proportional der Ableitung des Dreiecksfeldes nach der Zeit. Der kapazitive Strom wird damit durch eine Rechteckfunktion beschrieben, die an den Feldumkehrpunkten sprunghaft ihr Vorzeichen wechselt (grüne Kurve in Abbildung 10b und c). Die Umkehrstromkurve für eine polare Phase mit einem ferroelektrischen Grundzustand weist einen Peak pro Halbperiode des angelegten Dreiecksfeldes auf (rote Kurve in Abbildung 10b). Eine polare Phase mit einem antiferroelektrischen Grundzustand ist durch das Auftreten von zwei Peaks pro Halbperiode des angelegten Dreiecksfeldes gekennzeichnet (rote Kurve in Abbildung 10c). Der durch die Zelle fließende Gesamtstrom setzt sich additiv aus den drei beschriebenen Anteilen zusammen:

$$I_{\text{ges}} = I_R + I_C + I_P \quad (8)$$

Die Änderung der Summe $I_R + I_C$ erfolgt während einer Anstiegs- oder Abfallflanke des Dreiecksfeldes linear, somit kann dieser durch lineare Extrapolation der Basislinie abgetrennt werden. Die spontane Polarisation P_S wird nach Gleichung 7 durch Integration der Fläche zwischen der Basislinie und der gemessenen Stromdichtekurve erhalten (Abbildung 10d und e).

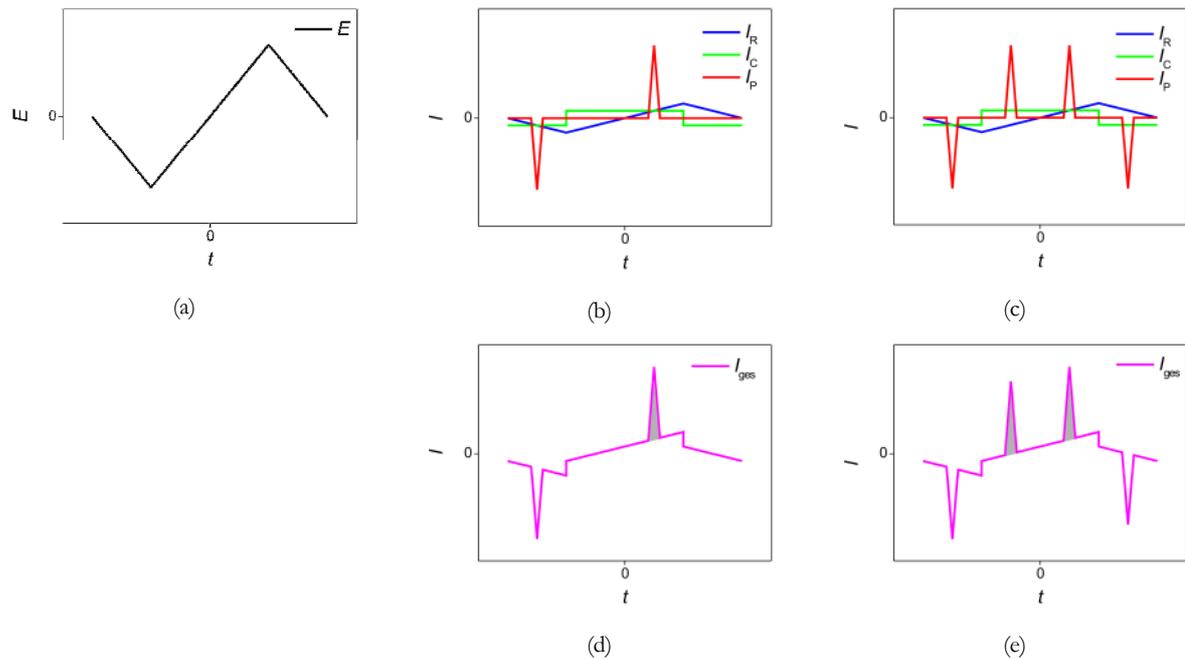


Abbildung 10 Schematische Darstellung der Stromantwortkurven einer polaren flüssigkristallinen Phase in einer Messzelle unter Einwirkung eines elektrischen Dreiecksfeldes a): Umkehrstromkurve, Ohmsche und kapazitive Stromkurve einer polaren Phase mit ferroelektrischen Grundzustand b); Umkehrstromkurve, Ohmsche und kapazitive Stromkurve einer polaren Phase mit antiferroelektrischen Grundzustand c); Resultierende Stromantwort einer polaren Phase mit ferroelektrischen Grundzustand d); Resultierende Stromantwort einer polaren Phase mit antiferroelektrischen Grundzustand e). Die grau unterlegte Fläche entspricht der doppelten spontanen Polarisation ($2P_s$). [88]

Abbildung 11 zeigt schematisch den elektrischen Aufbau der Messapparatur. Das elektrische Wechselfeld wird durch den Funktionsgenerator (*Keithley 3910*) mit nach geschaltetem Verstärker (*Krohn-Hite KH7500*) geliefert. Die flüssigkristallgefüllte Messzelle ist mit einem dekadischen Widerstand (*Burster Präzisionsmesstechnik*) in Reihe geschaltet. Der durch den Messwiderstand fließende Strom I_{ges} kann über die OHMSche Gleichung aus der am Messwiderstand abfallenden Spannung berechnet werden:

$$I_{ges} = \frac{U_R}{R_M} \quad (9)$$

Für die elektrooptischen Untersuchungen wurden im Allgemeinen ITO-Zellen (*E.H.C. Co. Ltd.*) mit einer Elektrodenfläche von $A = 1 \text{ cm}^2$ und einer Zelldicke von $d = 6 \mu\text{m}$ verwendet. Die polyimidbeschichteten Oberflächen waren einheitlich parallel gerieben. Die Beobachtung der feldinduzierten Texturänderungen erfolgte unter Anlegen eines elektrischen Gleichspannungsfeldes. Die bei den Messungen des Polarisationsumkehrstromes verwendete Frequenz des angelegten elektrischen Wechselfeldes ist den Abbildungsunterschriften zu entnehmen. Die Genauigkeit der erhaltenen Werte der spontanen Polarisation ist in hohem Maße von der Homogenität der Orientierung der Probe abhängig.

Genauere Werte der spontanen Polarisation erhält man nur, wenn die smektischen Schichten senkrecht zu den Elektrodenoberflächen angeordnet sind (*book-shelf*-Anordnung). Eine solche Orientierung ist nur selten durch Schmelzen der festen Phase oder durch Abkühlen der isotropen Flüssigkeit zu erhalten. Jedoch können in der Mehrzahl der Fälle die smektischen Schichten wegen der relativ hohen Werte der spontanen Polarisation durch ein äußeres elektrisches Feld ausgerichtet werden, so dass die Orientierung einer *book-shelf*-Anordnung nahe kommt. Die elektrische Leitfähigkeit der Proben stellt ein weiteres Problem dar, das die Auswertung erschweren kann. Die Messdaten wurden mittels eines Vierkanal-Speicheroszilloskops (*Hewlett-Packard* HP54601A) mit PC-Anbindung aufgezeichnet.

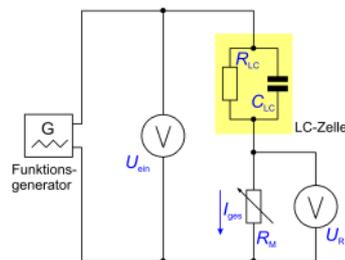


Abbildung 11 Elektrische Schaltung der elektrooptischen Messapparatur. R_{LC} : innerer Widerstand der LC-Zelle; C_{LC} : Kapazität der LC-Zelle; R : Messwiderstand; U_{ein} : Eingangsspannung; U_R : am Messwiderstand abfallende Spannung; I_{ges} : während der Messung fließender Strom [80].

3.4 Röntgenbeugungsuntersuchungen [88]

Die Anwendung von Röntgenbeugungsuntersuchungen auf flüssigkristalline Systeme erlaubt es, den strukturellen Aufbau flüssigkristalliner Phase aufzudecken, da die detektierte Streustrahlung ein direktes Abbild der Anordnung der die Mesophase aufbauenden Moleküle oder Molekülaggregate ist. Im folgenden Abschnitt werden einige Grundlagen der Röntgenbeugung erläutert. Umfassende Abhandlungen zu Theorie und Praxis der Röntgenbeugungsuntersuchungen finden sich unter anderem bei KLEBER [89], KRISCHNER [90], WÖLFEL [91] und SPIESS [92].

3.4.1 Theoretische Grundlagen

Wenn Röntgenstrahlung auf Materie trifft, so treten Wechselwirkungseffekte auf. Es kommt dabei zur Absorption, das heißt zur Schwächung von Energie und Intensität der Strahlung, und zur Streuung der Strahlung, durch welche sich die Ausbreitungsrichtung ändert. Es müssen dabei verschiedene Streueffekte voneinander unterschieden werden: elastische Streuung, inelastische Streuung, kohärente Streuung und inkohärente Streuung. Bei der elastischen Streuung ist die Frequenz der Sekundärwelle unverändert zur eingestrahlteten Welle.

Im Unterschied dazu ändert sich durch Anregungsprozesse in der bestrahlten Materie bei der inelastischen Streuung die Frequenz. Bei der kohärenten Streuung gibt es eine feste Phasenbeziehung zwischen Primärwelle und Sekundärwelle, was bei der inkohärenten Streuung nicht der Fall ist.

Die Basis der zur Charakterisierung der flüssigkristallinen Verbindungen durchgeführten Röntgenbeugungsexperimente ist die kohärente Streuung, für deren Auftreten elastische Streuprozesse zwischen dem Streuvolumen und der auftreffenden Wellenfront der Röntgenstrahlung innerhalb des Kohärenzvolumens verantwortlich sind.

Die Beugung kann als partielle Reflexion der Röntgenwelle an den Netzebenenscharen des Gitters erklärt werden. Die unter dem Winkel θ einfallende Röntgenstrahlung wird dabei an der Netzebene teilweise reflektiert. Entsprechend dem Reflexionsgesetz sind Einfallswinkel und Ausfallwinkel gleich. Nur in den Fällen, bei denen der Gangunterschied zwischen den an benachbarten Netzebenen reflektierten Wellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, kommt es zu konstruktiver Interferenz. Diesen Zusammenhang beschreibt die BRAGGSche Gleichung:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (10)$$

3.4.2 Untersuchungen an unorientierten Proben

Pulveraufnahmen wurden an flüssigkristallgefüllten Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0.7 oder 1.0 mm und einer Wanddicke von 0.01 mm („Markröhrchen“, Hilgenberg) durchgeführt. Als Probenhalter und Heizung dienten Eigenbauten des Instituts, welche Untersuchungen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca. 200 °C mit einer Temperaturkonstanz von 0.1 K erlaubten. Die Guinierkamera und das Guiniergoniometer stammen von der Fa. Huber Diffraktionstechnik GmbH. Bei der Guinierkamera wird die Streuung mittels Filmmaterial detektiert, während die Detektion beim Guiniergoniometer mit Hilfe eines Zählrohrs erfolgt, welches eine Positioniergenauigkeit von 0.001° besitzt. Der Kleinwinkelbereich wird dabei von 0.6° bis 14° erfasst. Als Röntgenquelle dient eine Röntgenröhre mit Cu-Anode. Zur Messung dient monochromatische Röntgenstrahlung der Cu- K_{α_1} -Linie ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), welche durch Filterung über einen fokussierenden Germanium-Einkristall-Monochromator erhalten wird.

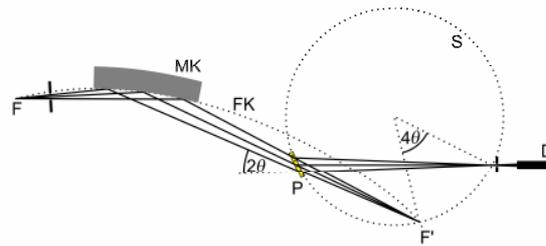


Abbildung 12 Schematische Darstellung eines Seemann-Bohlin-Diffraktometers. F: Strichfokus der Röntgenröhre, F': Fokallinie, MK: Monochromatorkristall, FK: Fokussierkreis des Monochromators, S: Seemann-Bohlin-Fokussierkreis, P: Probe, D: Detektor [93, 94].

Abbildung 12 ist die schematische Darstellung der Diffraktometeranordnung nach SEEMANN und BOHLIN [93, 94] zu entnehmen. Bei dieser Anordnung müssen die Fokallinie F' des Primärstrahls und die Probe P auf demselben Kreis (SEEMANN-BOHLIN-Fokussierkreis S) liegen, so dass der an der Probe gestreute Strahl wiederum auf S fokussiert und dort detektiert werden kann. Mittels des gebogenen Monochromatorkristalls kann sowohl ein größerer Winkelanteil der erzeugten Röntgenstrahlung genutzt werden, was zu einer deutlichen Intensitätserhöhung führt, als auch in Abhängigkeit von der Qualität des Kristalls und dessen exakter Justage eine verbesserte Winkelauflösung gegenüber dem ursprünglichen Debye-Scherrer-Verfahren erreicht werden.

3.4.3 Untersuchungen an orientierten Proben

Orientierte Proben wurden durch langsames Abkühlen eines isotropen Tropfens der Substanz auf einem Glaträger oder durch längeres Tempern der Probe um die Klärtemperatur erhalten. Als Probenhalter und Heizung diente dabei ein Aluminiumzylinder in einer Teflonkonstruktion, der durch eine Heizfolie erwärmt wird und Probentemperaturen von Raumtemperatur bis $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermöglicht. In einigen Fällen erfolgte die Orientierung der in Kapillaren gefüllten Proben mittels eines permanenten magnetischen Feldes. Verwendet wurde dabei ein Magnetofen, der Probentemperaturen von Raumtemperatur bis $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ erlaubt. Der Röntgenstrahl wird mit Nickel gefiltert und mittels eines Kollimators ($d = 0.3\text{ mm}$) in seiner Divergenz begrenzt. Im Fall des Plattenofens durchquert der Röntgenstrahl die Substanzprobe nahezu parallel zum Probenträger. Dabei kommt es konstruktionsbedingt zu einer Abschattung im unteren Teil des Streubildes. Beim Magnetofen durchläuft der Röntgenstrahl die horizontal angeordnete Probenkapillare, ohne dass es zu einer Abschattung kommt. Die Streustrahlung wurde mit einem Flächendetektor (Siemens HI-STAR) registriert.

4. Synthese

Ausgehend von „klassisch“ gebogenen Molekülen mit lateralen Substituenten an verschiedenen Positionen am Zentralfragment und an den äußeren Ringen war die Frage zu beantworten, inwieweit eine Voraussage über den Einfluss der Substituenten auf das flüssigkristalline Verhalten getroffen werden kann. Die Untersuchungen wurden in der Verbindungsklasse der substituierten 1,3-Phenylen-bis[4-(4-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] durchgeführt, da es hier Vorarbeiten in unserer Arbeitsgruppe gab.

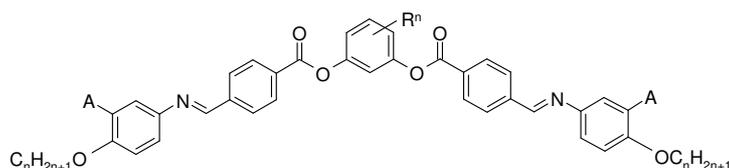


Abbildung 13 Allgemeine Strukturformel der Verbindungsklasse 1,3-Phenylen-bis[4-(4-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate].

Im zweiten Teil der Arbeit wird ein neues Zentralfragment eingebaut, welches durch Acylierung von 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazin bzw. 4-Hydroxy-piperidin, 1-(2-Hydroxy-ethyl)piperazin und 1-(4-Nitro-phenyl)piperazin gebildet wird.

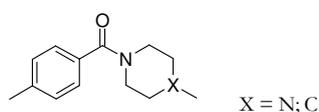


Abbildung 14 Zentralfragment der alicyclischen Amine.

Sowohl für die Acylierung der substituierten Resorcine als auch der genannten alicyclischen Amine werden sogenannte „Zweikernsäuren“ benötigt.

Azomethinverknüpfte Zweikernsäuren werden nach Abbildung 15 dargestellt. Der erste Schritt besteht in der Veretherung der 2- bzw. 3-substituierten Nitrophenole **S1** nach WILLIAMSON zu den 2- bzw. 3-substituierten 4-*n*-Alkyloxy-nitrobenzolen **S2**. Die Reaktion findet in trockenen DMF und mit Kaliumcarbonat als Base statt. Nach Reinigung durch Vakuumdestillation oder Umkristallisation mit Ethanol wird die Nitrogruppe mit Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle zu den Anilinen **S3** reduziert. Bei den halogensubstituierten Nitrobenzolen kann dabei die Gefahr einer Abspaltung der Halogene bestehen, vor allem bei den bromsubstituierten Verbindungen. Es wurde daher nach einer alternativen Reduktionsmethode gesucht. Während in der Literatur von einer Reduktion mit Raney-Nickel berichtet wird [95], schien die Methode mit Zinnchlorid (SnCl₂·H₂O), durch die milderen Reaktionsbedingungen, geeigneter zu sein [96]. Nach Vergleich der analytischen Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass es zu keinem Verlust der Halogenatome gekommen ist.

Die anschließende Kondensationsreaktion des Anilins mit Terephthalaldehydsäure führt zu den Zweikernsäuren **S4**. Die Synthese erfolgte analog [70]. Die flüssigkristallinen Eigenschaften sind im Anhang wiedergegeben.

Es ist bekannt, dass sowohl die Art als auch die Richtung der Verknüpfungsgruppen einen großen Einfluss auf die Ausbildung von Mesophasen haben, weshalb weitere Zweikernsäuren hergestellt und verwendet wurden. Sowohl die zu den Verbindungen isomeren 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoesäuren als auch die 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren, 4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoesäuren standen in der Arbeitsgruppe zur Verfügung.

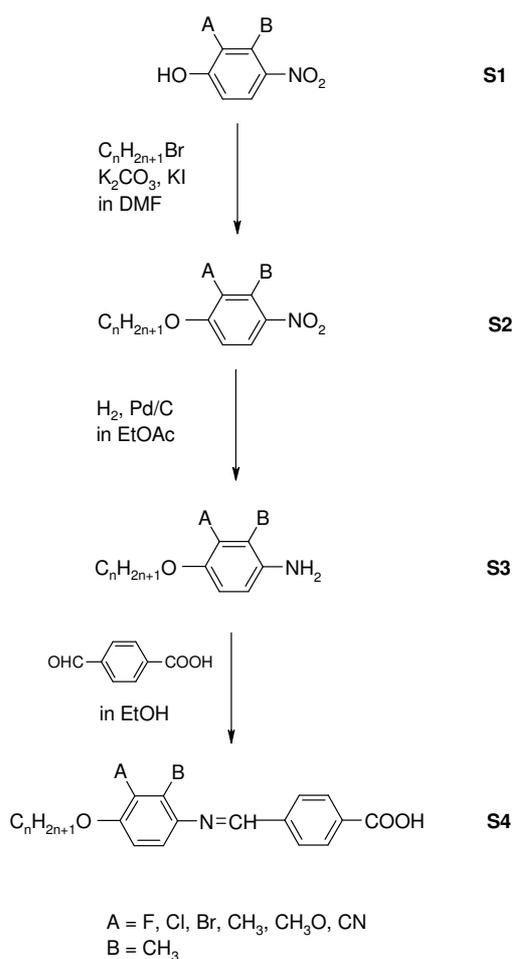


Abbildung 15 Synthese der Zweikernsäuren **S4**.

Die lateral halogensubstituierten ester verknüpften Zweikernsäuren **S8** wurden nach einer Vorschrift von NOZARY *et al.* [97] unter Verwendung von Benzyl-4-hydroxybenzoat, dessen Acylierung mit DCC zu den benzylgeschützten Verbindungen **S7** führt, und anschließende Abspaltung der Benzylschutzgruppe mit Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle dargestellt (siehe Abbildung 16).

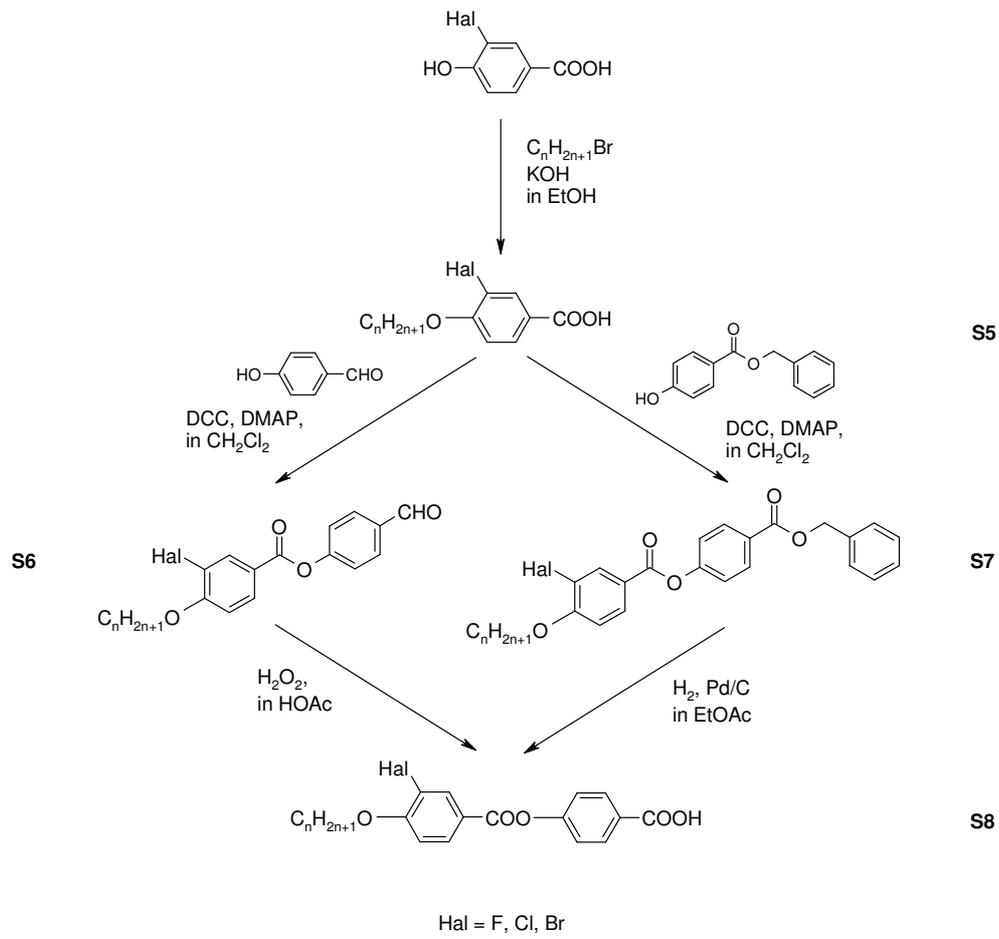


Abbildung 16 Syntheseweg zu den esterverknüpften Zweikernsäuren **S8**.

Zur Herstellung der Endprodukte **1-20** erfolgte die Kondensation des Amins bzw. des substituierten Resorcins mit den zuvor beschriebenen Zweikernsäuren nach STEGLICH mit DCC und DMAP in Dichlormethan (Abbildung 17). Nur die Umsetzung von 4-Hydroxy-piperidin, 1-(2-Hydroxy-ethyl)piperazin und 1-(4-Nitro-phenyl)piperazin erfolgte mit den entsprechenden Säurechloriden, Triethylamin als Base und DMAP als Katalysator in trockenem Toluol.

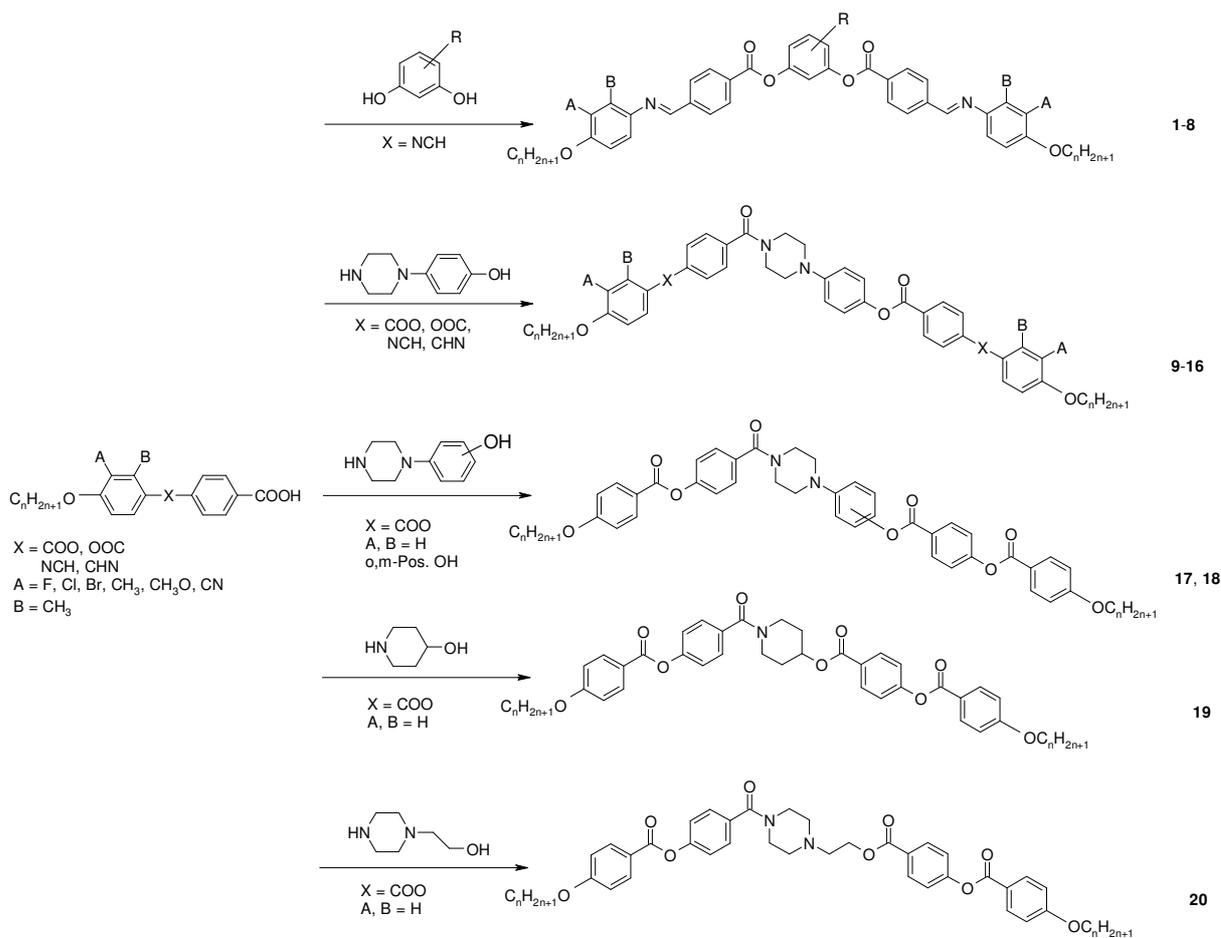


Abbildung 17 Syntheschema zur Darstellung der Endverbindungen 1-20.

Es zeigte sich sehr schnell, dass das N-Benzoylamin-Fragment gut zum Aufbau von *bent-core* Mesogenen geeignet ist. Jedoch liegen die Umwandlungstemperaturen der Sechskern-Verbindungen 9-20 vergleichsweise hoch. So bestand ein großes Interesse an der Herstellung kleinerer und auch unsymmetrisch aufgebauter Moleküle. Dies machte die gezielte Umsetzung von entsprechenden Carbonsäuren an nur einer funktionellen Gruppe des 1-(4-Hydroxyphenyl)piperazin erforderlich. Im ersten Schritt dazu wird das 1-(4-(Hydroxy-phenyl)piperazin mit Hilfe des Di-tert-butylcarbonats (Boc-Anhydrid) unter einer Schutzatmosphäre am Stickstoffatom geschützt [98]. Im Anschluss daran kann die Hydroxy-Funktion des 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazin verestert werden, hier mit einer Einkernsäure oder einem Alkansäurechlorid. Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgte mit Trifluoressigsäure unter einer Schutzatmosphäre [99]. Beim letzten Schritt handelt es sich wieder um eine Veresterung mit DCC und DMAP als Katalysator (Abbildung 18).

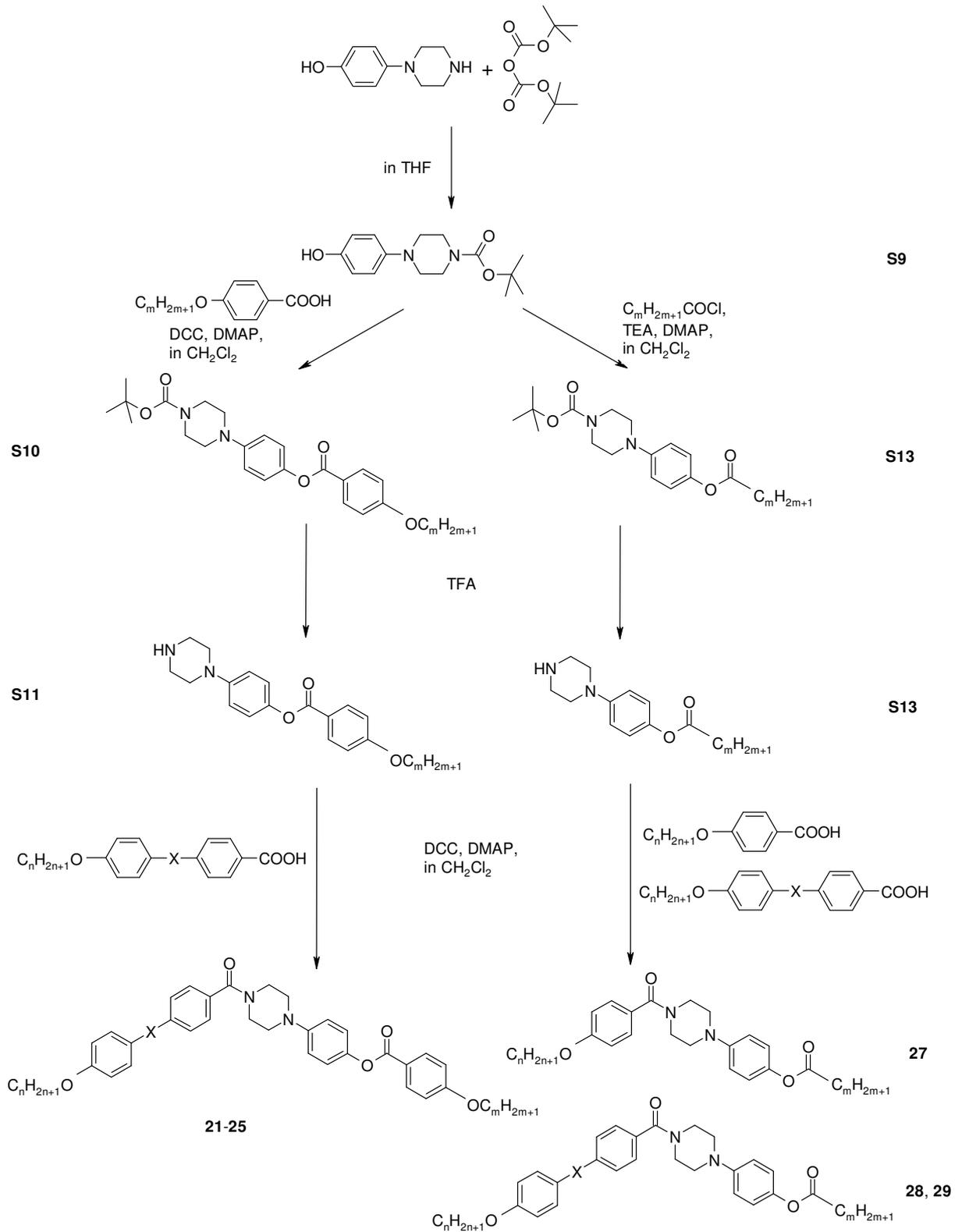


Abbildung 18 Syntheschema zur Herstellung der unsymmetrisch aufgebauten Verbindungen 21-29.

5. Der Einfluss lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten von gebogenen Fünfkernverbindungen

Gebogene Mesogene sind in der Lage sowohl polare Mesophasen als auch für calamitische Flüssigkristalle typische nematische und smektische Phasen zu bilden. Eine Ursache kann in der Einführung lateraler Substituenten liegen. In vorangegangenen Arbeiten konnte dabei gezeigt werden, dass der Einfluss lateraler Substituenten auf die Mesophasenstabilität und die Polymorphie bei gebogenen Mesogen ausgeprägter ist, als bei calamitischen Verbindungen [13, 70, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106].

Durch die Einführung von Substituenten sowohl am Zentralfragment als auch an den äußeren Ringen kann sich die Konformation und damit die Gestalt der Moleküle sowie der intermolekulare Abstand ändern. Jedoch kann durch die Einführung von lateralen Substituenten in einigen Fällen auch der Verlust der flüssig-kristallinen Eigenschaften beobachtet werden.

Wie von PELZL *et al.* gezeigt werden konnte [13], übt eine laterale Substitution am Zentralfragment einen markanteren Einfluss auf das Mesophasenverhalten aus als eine Substitution an den äußeren Ringen. Der Grund dafür kann eine Aufweitung des Öffnungswinkels sein, deren Stärke darüber entscheidet, ob konventionelle smektische Phasen oder polare smektischen Phasen gebildet werden. Der Öffnungswinkel der meisten der bisher beschriebenen *bent-core* Mesogene beträgt im Mittel 120-140°, was an ausgewählten Verbindungen mit Festkörper-NMR nachgewiesen wurde [107]. Chlor-Substituenten in 4- und 6-Position am Zentralfragment führen zu einer Aufweitung des Öffnungswinkels auf Werte bis zu 160°. Damit befinden sich diese im Grenzgebiet zwischen gebogenen und calamitischen Flüssigkristallen.

Systematische Untersuchungen zu Substituenteneffekten wurden vor allem in der Substanzklasse der 1,3-Phenyl-bis(4-subst.-phenyliminomethylbenzoate) durchgeführt, wobei wesentliche Ergebnisse aus unserer Arbeitsgruppe stammen. Der zentrale Phenylring wurde bisher mit folgenden Atomen bzw. Gruppen mono-substituiert: 2-CH₃, 2-NO₂, 4-Cl, 4-Br, 4-CN, 5-F. Eine Disubstitution mit zwei Chloratomen in den Positionen 4 und 6 wurde ebenfalls beschrieben. Die Einführung von zusätzlichen lateralen Substituenten - vor allem von Fluoratomen - in die Position A der äußeren Ringe hatte zu unerwartet interessanten Ergebnissen geführt [70].

Dies war der aktuelle Anlass, die Position A der äußeren Phenylringe mit Chlor- und Bromatomen sowie mit einer Methylgruppe, die als lateraler Substituent in calamitischen Mesogenen eine vergleichbare Wirkung wie ein Chloratom aufweist, zu substituieren und den Einfluss dieser Substituenten auf das Mesophasenverhalten der gebogenen Mesogene zu untersuchen. Der zentrale Phenylring entspricht dem oben genannten Substituentenmuster, zusätzlich sollte in diesen auch eine Methylgruppe in 4-Position eingeführt werden.

Die chemische Struktur des Basismoleküls und die Position der lateralen Substituenten sind in der folgenden allgemeinen Formel dargestellt.

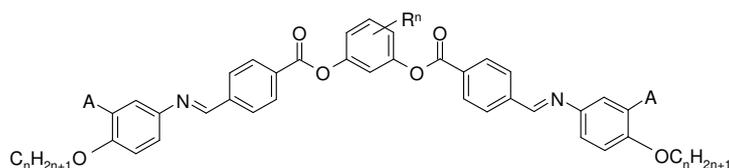
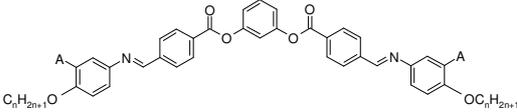


Abbildung 19 Allgemeine Strukturformel der substituierten 1,3-Phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkoxyphenyliminomethyl)benzoate].

5.1 1,3-Phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkoxyphenyliminomethyl)benzoate] 1

Die Serie **1** leitet sich vom Resorcin ab, die lateral unsubstituierten Verbindungen ($A = H$) entsprechen der von SEKINE *et al.* [108] beschriebenen P-*n*-O-PIMB-Serie. Die japanische Arbeitsgruppe um TAKEZOE *et al.* [12] hatte an Vertretern dieser Verbindungsklasse erstmals die polaren Eigenschaften der von *bent-core* Mesogenen gebildeten $SmCP_A$ -Phasen bewiesen und damit die Ära der bananen-förmigen Flüssigkristalle eingeleitet. Die in Position A fluor- und chloresubstituierten Verbindungen (**L1c**, **L1d**) mit einer Kettenlänge $n = 8$ wurden bereits von LEE *et al.* [76] und HEPPKE *et al.* [109] untersucht und beschrieben.

In Tabelle 2 sind die Phasenumwandlungstemperaturen und –enthalpien der neu synthetisierten Verbindungen **1a-d** wiedergegeben. Um den Einfluss der lateralen Substituenten besser diskutieren zu können, werden jeweils die Phasensequenzen von Verbindungen, die bereits in der Literatur beschrieben wurden oder auch zuvor von unserer Arbeitsgruppe publiziert worden, sind mit in die Tabellen eingetragen. Zum besseren Verständnis werden die lateralen Substituenten der Größe und die terminalen Ketten der Länge nach geordnet.

Tabelle 2 1,3-Phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] **1**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].


Nr.	A	<i>n</i>	Cr	B ₄	B ₃	SmCP _A	SmCG	I			
L1a	H	8	^a	•	139	•	152	•	174	–	•
L1b	F	8	•	128	(• 98)	–	•	164	•	166	•
L1c	Cl	8	•	74	–	–	•	140	–	–	•
1a	Br	8	•	54	–	–	•	129	–	–	•
				[23.7]				[14.6]			
1b	CH ₃	8	•	103	–	–	•	111	–	–	•
				[19.2]				[16.8]			
L1d	H	12	^a	•	141	–	•	170	–	–	•
L1e	F	12	•	120	(• 98)	–	•	132	•	160	•
1c	Cl	12	•	83	–	–	•	152	–	–	•
				[30.1]				[17.7]			
1d	CH ₃	12	•	90	–	–	•	92	–	–	•
				[49.6]				[11.1]			

^a Der Schmelzpunkt wurde in der Literatur nicht angegeben.

L1a, L1d [108]; **L1b** [70]; **L1c** [76]; **L1e** [116]

Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass mit steigender Größe der Halogensubstituenten die Klär- und Schmelztemperaturen sinken. Der Existenzbereich der SmCP_A-Phase wird breiter mit größer werdenden Volumen der Halogensubstituenten. Vergleicht man das Mesophasenverhalten der chlor- bzw. methylsubstituierten Verbindungen **1c** und **1d**, so verursacht die laterale Methylgruppe in der Position A einen Abfall der Klärtemperaturen um 60 K, ein Trend, der in den weiteren Arbeiten immer wieder beobachtet wurde. Nur bei den Fluorverbindungen **L1b** und **L1e** wurde das Auftreten einer SmCG-Phase beschrieben.

Auffällig an diesen Verbindungen **1** ist, dass mit der Einführung der lateralen Substituenten die Phasenvielfalt, gefunden an der unsubstituierten Verbindung **L1a** (Phasensequenz: B₃–B₄–SmCP_A), auf Kosten der SmCP_A-Phase verloren geht.

Die Verbindungen **1a-d** besitzen eine enantiotrope SmCP_A-Phase. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit wird unter dem Polarisationsmikroskop eine unspezifische Textur beobachtet, wie sie für polare smektische Mesophasen typisch ist. Elektrooptische Untersuchungen weisen ein

polares Schalten nach. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung werden zwei Peaks pro Halbperiode erhalten, wie in Abbildung 20 für Verbindung **1d** gezeigt wird.

Die Mesophase besitzt einen antiferroelektrischen Grundzustand, der durch das elektrische Feld in die zwei ferroelektrischen Zustände geschaltet werden kann. Aus den Röntgenstreudiagrammen an nicht orientierten Proben lässt sich eine einfache Schichtstruktur ableiten. Durch den röntgenographisch bestimmten Schichtabstand d und die Moleküllänge L , die aus dem CPK-Modell unter Annahme eines Öffnungswinkels von 120° ermittelt wurde, kann unter Zuhilfenahme der Gleichung $\cos\vartheta = d/L$ die Neigung der Moleküle innerhalb der Schicht berechnet werden. Für Verbindung **1d** wird ein Schichtabstand d von 40.4 \AA erhalten. Die Moleküllänge L beträgt 55 \AA . Daraus ergibt sich eine Neigung der Moleküle von 43° . Die Mesophasen der Derivate **1a** und **1c** verhalten sich analog. Aufgrund dieser Ergebnisse kann die Mesophase der Verbindungen **1a-d** als SmCP_A -Phase klassifiziert werden.

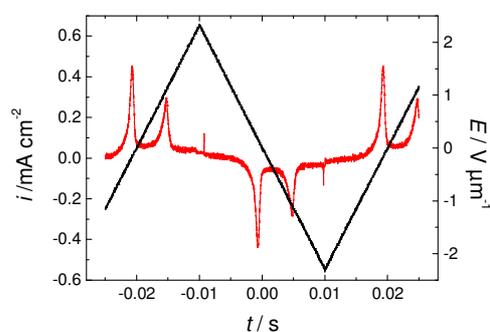


Abbildung 20 Stromantwortkurve bei angelegter Dreiecksspannung der Verbindung **1d** in der SmCP_A -Phase (Zelldicke: $10 \mu\text{m}$; $E = \pm 2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 20 \text{ Hz}$; $T = 82 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_S \approx 400 \text{ nC cm}^{-2}$).

5.2 2-Nitro-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 2

An entsprechenden Estern des 2-Nitro-resorcins (z. B. **L2a**) wird meist die klassische B_7 -Phase [28] mit Spiralen und telefonkabelartigen Formen und zirkularen Domänen mit äquidistanten Streifen und schachbrettartigen Mustern beobachtet.

In Tabelle 3 sind die Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien weiterer Nitro-Verbindungen zusammengefasst.

Die B_X -Phase unterhalb der B_7 -Phase der Verbindung **L2b** zeigt beim Abkühlen keinen Übergang in den kristallinen Zustand. AFM-Messungen und dielektrische Untersuchungen deuten auf das Vorliegen einer Überstruktur in der B_X -Phase hin, die jedoch nicht näher charakterisiert wurde [110].

Während die Einführung von Chloratomen in den Positionen A zu einer Erniedrigung der Klärtemperaturen führt (**L2c**), resultiert aus der Kombination von Bromatomen bzw. Methylgruppen (**2a**, **2b** und **2d**) an den äußeren Ringen mit einer Nitrogruppe in 2-Position des zentralen Ringes überraschenderweise ein Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften.

Tabelle 3 2-Nitro-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] **2**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	A	<i>n</i>	Cr	SmCP _A	B _X	B ₇	I
L2a	H	8	•	87	–	• 129	• 177
L2b	F	8	•	147 ^a	–	(• 142)	• 169
L2c	Cl	8	•	117	–	–	• 148
2a	Br	8	•	139 [31.3]	–	–	–
2b	CH ₃	8	•	136 [22.1]	–	–	–
L2d	H	12	•	85	–	–	• 173
L2e	F	12	•	148	–	–	• 167
2c	Cl	12	•	149 [26.2]	• 155 [6.03]	–	–
2d	CH ₃	12	•	118 [30.2]	–	–	–

^a Der Schmelzpunkt ist kalorimetrisch nicht detektierbar und wurde polarisationsmikroskopisch bestimmt.

L2a, L2c-L2e [70]; **L2b** [110]

Interessant ist das Phasenverhalten der lateral chlosubstituierten Verbindung **2c**. Sie besitzt eine relativ hohe Klärtemperatur. Unter dem Polarisationsmikroskop wird beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit die sporadische Bildung schraubenförmiger Domänen beobachtet, typisch für klassische B₇-Phasen. Beim weiteren langsamen Abkühlen bildet sich ein Netzwerk von Filamenten, die zu einer unspezifischen Textur zusammenwachsen. Diese Texturmerkmale deuten ebenfalls auf eine B₇-Phase hin, wie sie erstmals von PELZL *et al.* [28, 29] und LEE *et al.* [111] beschrieben wurde. Die röntgenographischen Aufnahmen der Verbindung **2c** weisen allerdings kommensurable Reflexe im Kleinwinkelbereich auf, was auf das Vorliegen einer einfachen Schichtstruktur hindeutet. Ein diffuses Streumaximum im Weitwinkelbereich zeigt flüssigkeitsartiges Verhalten innerhalb der smektischen Schichten an. Damit ist das Vorliegen einer klassischen B₇-Phase auszuschließen. Bei relativ hohen elektrischen Feldern

($E \approx 20 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) kann eine sehr schwache elektrooptische Antwort beobachtet werden. Aus den Ergebnissen der röntgenographischen und elektrooptischen Untersuchungen kann auf das Vorliegen einer SmCP_A -Phase geschlossen werden.

Die unsubstituierten, fluorsubstituierten und die kurzketzig chloresubstituierte Verbindung **L2a-e** bilden die klassischen B_7 -Phasen, während bei der Einführung von Chloratomen in die Position A der dodecyloxysubstituierten Verbindung **2c** eine SmCP_A -Phase beobachtet werden kann.

5.3 5-Fluor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 3

In der Mehrzahl der Fälle verursacht die Einführung eines Substituenten in 5-Position am Zentralfragment von gebogenen Fünfkern-Mesogenen den Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften [70]. Eine Ausnahme bildet Fluor als Substituent in dieser Position [71], wie an den Beispielen **L3b** und **L3d** (Tabelle 4) deutlich wird.

Der Vergleich der flüssigkristallinen Eigenschaften der Verbindungen **L3a** und **L3d** zeigt, dass sich durch die Einführung von Fluoratomen in Position A das Phasenverhalten markant ändert: Hier wurde die einmalige Polymorphie einer SmCP_A -Phase zusammen mit mehreren B_5 -Phasen nachgewiesen. Dieser Sachverhalt war ein wesentlicher Grund für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Struktur-Eigenschaftsuntersuchungen.

Tabelle 4 5-Fluor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] **3**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	A	<i>n</i>	Cr		B _{5F}	B _{5A}	B ₇	SmCP _A	I		
L3a	H	8	•	158	–	–	–	•	179	•	
L3b	F	8	•	113	•	131	•	140	–	•	
3a	Cl	8	•	79	–	–	•	137	•	157	•
				[20.2]				[5.4]		[22.4]	
3b	Br	8	•	101	–	–	–	•	142	•	
				[21.8]						[3.54]	
3c	CH ₃	8	•	119	–	–	–	–	–	•	
				[36.0]							
3d	Cl	10		^a	–	–	•	117	•	137	•
								[2.7]		[20.3]	
L3c	H	12	•	149	–	–	–	•	169	•	
L3d	F	12	•	112	•	123	•	128	–	157	•
3e	Cl	12	•	59	–	–	•	114	•	137	•
				[61.7]				[3.1]		[19.8]	
3f	CH ₃	12	•	90	–	–	–	(•	86)	•	
				[93.8]						[16.1]	

^a Der Schmelzpunkt konnte weder kalorimetrisch noch polarisationsmikroskopisch nachgewiesen werden, da die Verbindung nicht auskristallisierte.

L3a, L3c [71]; **L3b, L3d** [112]

Durch den Austausch der Fluor- gegen Chlorsubstituenten in der Position A ändert sich das Mesophasenverhalten drastisch. Die chlorsubstituierten Verbindungen **3a**, **3d**, **3e** zeigen eine neue Phasensequenz SmCP_A-B₇, auf die im nächsten Abschnitt gesondert eingegangen werden soll.

Die bromsubstituierte Verbindung **3b** bildet unter dem Polarisationsmikroskop beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit eine unspezifische Textur. Elektrooptische Untersuchungen zeigen beim Anlegen einer Dreiecksspannung zwei Peaks pro Halbperiode, die charakteristisch für einen antiferroelektrischen Grundzustand sind. Die Ergebnisse sprechen für das Vorliegen einer polaren smektischen C-Phase (SmCP_A).

Die Einführung einer lateralen Methylgruppe in die Position A führt bei der Octyloxy-Verbindung **3c** zum Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften. Die langkettige Verbindung **3f** weist beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit eine unspezifische Textur auf. Elektrooptische Untersuchungen offenbaren den polaren Charakter der Phase. Es handelt sich wahrscheinlich um eine SmCP-Phase, die jedoch aufgrund ihres metastabilen Charakters nicht näher untersucht werden konnte. Auffällig an den methylsubstituierten Verbindungen sind, im Vergleich zu den chloresubstituierten Verbindungen **3a**, **3d** und **3e**, die höheren Schmelz- und niedrigeren Klärtemperaturen.

5.4 5-Fluor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-chlor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate **3a**, **3d**, **3e** mit der Phasensequenz B_7 -SmCP_A

Eine Besonderheit unter den polaren smektischen Mesophasen gebogener Mesogene ist die B₇-Phase [28, 29, 30, 31, 32, 33]. Sie zeichnet sich durch spezielle Texturbilder aus, die beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit entstehen. Dabei wachsen helix- oder schraubenförmige Keime mit gleicher Anzahl von links- und rechtshändigen chiralen Domänen. Gleichzeitig bilden sich ovale oder zirkuläre Domänen mit äquidistanten Streifen, die an cholesterische Phasen erinnern und auf eine helikale Überstruktur hinweisen. JAKLI *et al.* [29] zeigten, dass die schraubenförmigen Domänen aus smektischen Filamenten bestehen, welche einfache, doppelte und dreifache Spiralen bilden. Das Auftreten helikaler Keime ist hierbei offensichtlich die Folge eines Symmetriebruches der smektischen Schichten.

5.4.1 Polarisationsmikroskopische Untersuchung

Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit erscheint bei allen drei Verbindungen **3a**, **3d**, **3e** eine unspezifische Textur (*grainy texture*). In einigen Bereichen entstehen fraktale Keime, die zu einer schwach doppelbrechenden Textur zusammenwachsen. Bei der Drehung eines Polarisators um einen kleinen Winkel (5°) aus der gekreuzten Position werden dunkle und helle Domänen sichtbar. Bei einer Drehung des Polarisators in entgegengesetzter Richtung werden die dunklen Domänen hell und umgekehrt (Abbildung 21). Dies ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen chiraler Domänen entgegengesetzter Händigkeit.

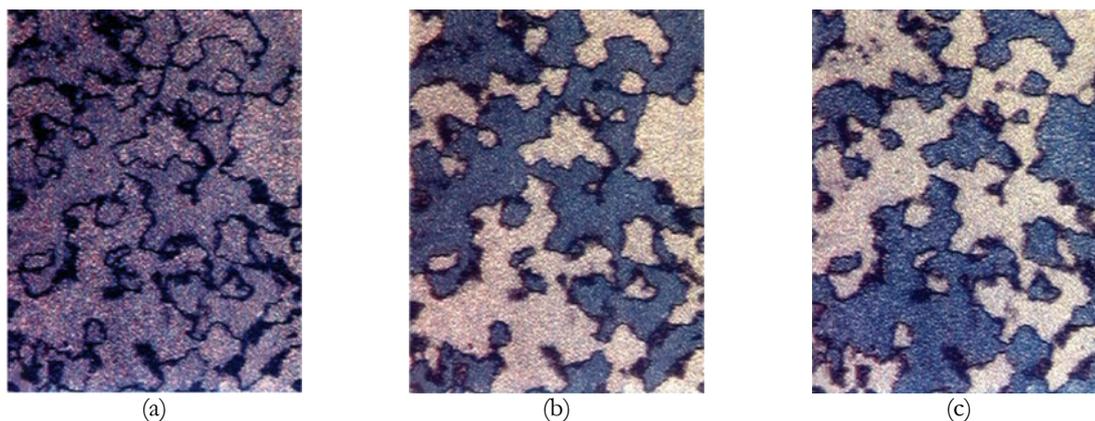


Abbildung 21 Textur der Hochtemperaturphase der Verbindung **3e**
 a) bei gekreuzten Polarisatoren, b) und c) bei einer Drehung eines
 Polarisatoren um einem Winkel von $+5^\circ$ und -5° , aus den gekreuzten
 Position bei einer Temperatur von 130°C .

Beim weiteren Abkühlen und dem durch einen kalorimetrischen Peak angezeigten Übergang in die Tieftemperaturphase kann keine Texturänderung beobachtet werden. Die chiralen Domänen sind sowohl in der Tieftemperatur- als auch in der Hochtemperaturphase durch mechanischen Stress zerstörbar. Die Bildung solcher Domänen in Mesophasen gebogener Moleküle wurde zum ersten Mal von THISAYUKTA *et al.* [113, 114] und später von anderen Autoren [115, 116, 117] beschrieben.

5.4.2 Elektrooptische Messungen

Wird die Substanz aus der isotropen Flüssigkeit in Gegenwart eines elektrischen Wechselfeldes abgekühlt, erscheint eine fächerförmige Textur (Abbildung 22a). Oberhalb einer Schwellenfeldstärke von $2.5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ schaltet die fächerförmige Textur. Dieses Schalten wird von starken hydrodynamischen Bewegungen begleitet. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung in der Hochtemperaturphase werden zwei Peaks pro Halbperiode gemessen, die auf einen antiferroelektrischen Grundzustand hinweisen (Abbildung 24a). Aus der Stromantwort kann eine Polarisation von 580 nC cm^{-2} ermittelt werden. Es handelt sich bei der Hochtemperaturphase offensichtlich um eine SmCP_A -Phase.

Eine deutliche Änderung der fächerförmigen Textur wird beim weiteren Abkühlen am Übergang in die Tieftemperaturphase beobachtet, es entsteht eine unspezifische Textur (Abbildung 22b).



Abbildung 22 a) Fächerförmige Textur der SmCP_A-Phase der Verbindung **3e** erhalten beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit bei einem angelegten Feld (Zelldicke: 6 μm ; $U = 100 \text{ V}$; $f = 20 \text{ Hz}$; $T = 115 \text{ }^\circ\text{C}$), b) *grainy* Textur der B₇-Phase, die beim Abkühlen aus der fächerförmigen Textur entsteht ($T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$).

Der Charakter des Schaltens ändert sich beim Übergang in die Tieftemperaturphase deutlich. Oberhalb einer Schwellenfeldstärke schaltet die unspezifische Textur (*grainy texture*) in eine glatte fächerartige Textur, die von der Polarität des angelegten Feldes abhängig ist (Abbildung 23).



Abbildung 23 Abhängigkeit der Textur der B₇-Tieftemperaturphase von der Polarität des angelegten Feldes der Verbindung **3e** (Zelldicke: 6 μm ; $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$): a) $U = +100 \text{ V}$ und b) $U = -100 \text{ V}$.

Die Schwellenfeldstärke steigt von $12 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $35 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Ebenso vergrößern sich die Schaltzeiten mit sinkender Temperatur. Im Gegensatz zur SmCP_A-Phase weist die Tieftemperaturphase einen ferroelektrischen Grundzustand auf, der durch das bistabile Schalten und die charakteristische Stromantwortkurve nachgewiesen werden kann (Abbildung 24b).

Der Wert der Polarisation der Tieftemperaturphase beträgt 835 nC cm^{-2} .

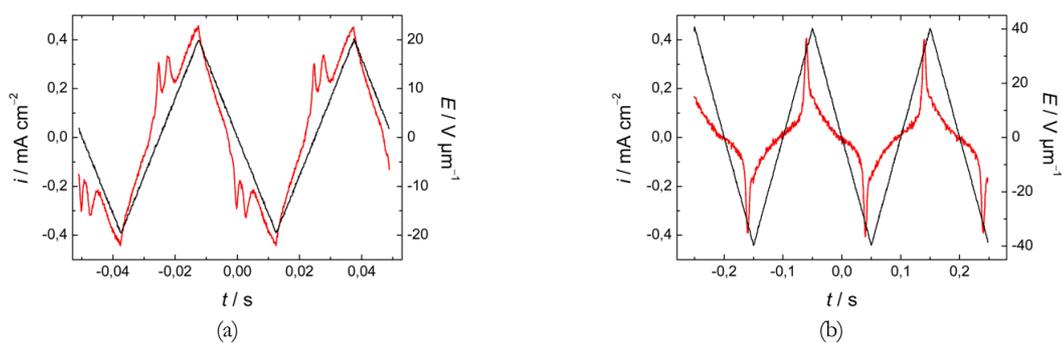


Abbildung 24 Stromantwortkurve erhalten beim Anlegen einer Dreiecksspannung der Verbindung **3e** a) in der SmCP_A -Phase ($E = \pm 20 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 20 \text{ Hz}$; $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$) und b) in der B_7 -Phase ($E = \pm 40 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 5 \text{ Hz}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$).

Ein weiteres interessantes elektrooptisches Verhalten konnte an Verbindung **3e** beobachtet werden. Oberhalb der Klärtemperatur kommt es beim Anlegen eines ausreichend hohen elektrischen Feldes zur Keimbildung der flüssigkristallinen Phase. Wenn das Feld entfernt wird, verschwinden die Keime wieder. Bei einem Feld von $17 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ wird das Keimwachstum der SmCP_A -Phase 1 K oberhalb der Klärtemperatur beobachtet. Beim Anlegen eines Feldes von ca. $40 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ steigt die Klärtemperatur um 4 K . Dieses Verhalten ist bisher nur an wenigen *bent-core* Mesogenen beobachtet und erstmals in [118, 119, 120] beschrieben worden. Erklärt wird dieser Effekt durch die Annahme, dass bereits innerhalb der isotropen Flüssigkeit ferroelektrische Cluster im Nahordnungsbereich existieren. Diese Cluster richten sich in einem ausreichend hohen elektrischen Feld aus und es erfolgt die feldinduzierte Ausbildung der Mesophase (Abbildung 25).

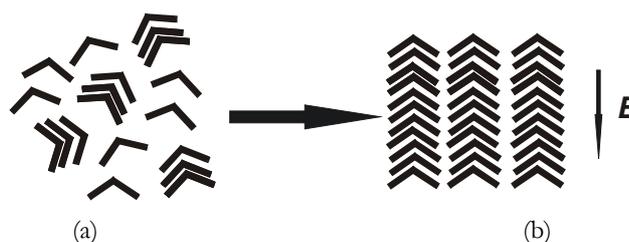


Abbildung 25 Ferroelektrische Cluster in der isotropen Flüssigkeit oberhalb der Klärtemperatur: a) ohne Feld; b) mit Feld.

5.4.3 Röntgenographische Ergebnisse

Röntgenographische Untersuchungen konnten nur an unorientierten Proben durchgeführt werden, da keine Monodomänen erhalten wurden. Das Streudiagramm der Hochtemperaturphase von Verbindung **3e** zeigt starke Reflexe, auch höherer Ordnung im Kleinwinkelbereich, was eine einfache Schichtstruktur anzeigt.

Das diffuse Streumaximum im Weitwinkelbereich weist auf eine flüssigkeitsähnliche Ordnung innerhalb der smektischen Schichten hin. Der Schichtabstand d (42.4 Å) ist deutlich kleiner als die Moleküllänge L (56 Å), die aus dem CPK-Modell und der Annahme eines Öffnungswinkels von 120° ermittelt wird. Mit Hilfe der Formel $\cos \vartheta = d/L$ kann ein Neigungswinkel von etwa 40° abgeschätzt werden. Der Neigungswinkel ist unabhängig von der Temperatur. Mit den Ergebnissen aus den elektrooptischen und röntgenographischen Untersuchungen ist bei der Hochtemperaturphase von einer antiferroelektrischen SmCP-Phase auszugehen. Der Übergang in die Tieftemperaturphase wird von einem Hinzutreten mehrerer zusätzlicher Reflexe begleitet, die kein Vielfaches der Schichtreflexe sind. Die diffuse Weitwinkelstreuung ist verändert und zwei Maxima können separiert werden.

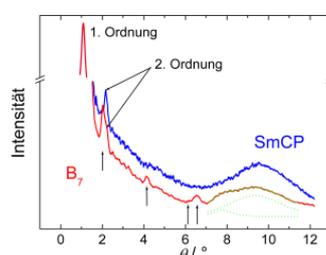


Abbildung 26 Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung **3e** in der SmCP_A- ($T = 127$ °C) und B₇-Phase ($T = 80$ °C).

Die röntgenographischen Streubilder der Tieftemperaturphase besitzen eine große Ähnlichkeit mit denen der klassischen B₇-Phasen [28, 29, 30, 31, 32, 121]. Daher wird diese den B₇-Phasen zugeordnet, obwohl die charakteristischen schraubenförmigen und telefonkabelartigen Keime und Texturen nicht beobachtet werden konnten. Die Tieftemperaturphase bildet Domänen entgegengesetzter Händigkeit, was eindeutig die Existenz einer chiralen Struktur kennzeichnet.

Es soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass von CLARK *et al.* [122] in einer anderen Substanzklasse ebenfalls über eine Polymorphie SmCP–B₇ berichtet wurde, allerdings in umgekehrter Phasenabfolge bezüglich der Temperatur. Vergleichende Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, dass es sich um verschiedene Modifikationen der B₇-Phase handelt. Während bei den von uns untersuchten Verbindungen **3a**, **3d** und **3e** in Analogie zu den klassischen B₇-Phasen inkommensurable Reflexe im mittleren Streuwinkelbereich auftreten, ist bei den von CLARK *et al.* [122] berichteten Verbindungen von einer undulierten smektischen Phase (auch als B₇'-Phase bezeichnet) auszugehen. Dafür sprechen scharfe kommensurable Reflexe im Kleinwinkelbereich und zusätzlich auftretende Satelliten. Somit ist die in Abhängigkeit von der Temperatur gefundene unterschiedliche Phasensequenz zugleich ein Hinweis auf die verschiedene Natur der B₇- und B₇'-Phasen.

5.5 4-Methyl-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 4

Ein Chloratom und eine Methylgruppe besitzen ungefähr das gleiche Van-der-Waals-Volumen. Sie unterscheiden sich aber in ihren elektronischen Eigenschaften. Durch die Synthese von 4-Methyl-resorcinderivaten ist es möglich, deren Mesophasenverhalten mit dem analoger 4-chlorsubstituierter Resorcinderivate **5** zu vergleichen.

Tabelle 5 4-Methyl-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 4. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und –enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	A	<i>n</i>	Cr	SmCP _A		I
4a	Cl	8	•	91 [10.7]	–	•
4b	Cl	12	•	83 [40.5]	•	105 [11.8]
4c	Br	8	•	85 [8.51]	(•	78) [7.85]
4d	CH ₃	8	•	85 [50.7]	(•	68) [7.49]
4e	CH ₃	12	•	85 [35.1]	(•	65) [11.0]

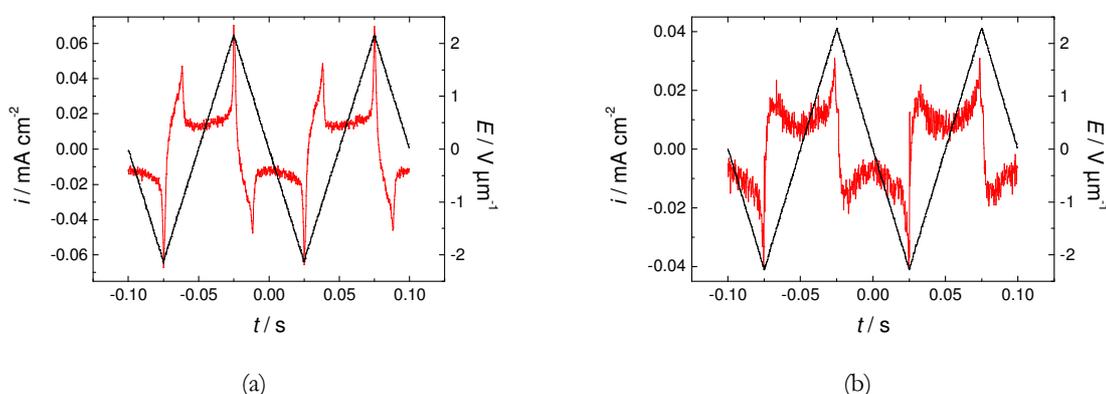
Während für das kurzketzige Homologe **4a** mit einem lateralen Chloratom an beiden äußeren Ringen kein kristallin-flüssiges Verhalten beobachtet werden konnte, besitzt das Dodecyloxy-Derivat **4b** eine Mesophase, die in elektrooptischen Untersuchungen ein polares Schalten zeigt. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung werden zwei Peaks pro Halbperiode erhalten, die auf einen antiferroelektrischen Grundzustand hindeuten. Somit besitzt Verbindung **4b** eine enantiotrope SmCP_A-Phase.

Wie im vorigen Abschnitt bei Verbindung **3e** beschrieben, konnte an Verbindung **4b** ein interessantes elektrooptisches Verhalten beobachtet werden. Das Anlegen eines Wechselfeldes von $20 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ an die isotrope Flüssigkeit, das heißt oberhalb der Klärtemperatur, führt zur Ausbildung einer Mesophase. Das heißt, der Klärpunkt kann durch ein elektrisches Feld um 1 K erhöht werden.

Die Ergebnisse elektrooptischer und röntgenographischer Untersuchungen an der bromsubstituierten Verbindung **4c** indizieren eine SmCP_A-Phase. Bei elektrooptischen Messungen wurden mit Hilfe der Dreiecksspannungsmethode Stromantwortkurven aufgezeichnet, die zwei Peaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung zeigen.

Die Mesophase besitzt einen antiferroelektrischen Grundzustand und eine Polarisation von ungefähr 650 nC cm^{-2} . Die Röntgenbeugung an nicht orientierten Proben ergibt eine Schichtdicke d , die im Vergleich zur Moleküllänge L deutlich kleiner ist und damit auf eine Neigung der Moleküle innerhalb der Schicht hindeutet.

In den methylsubstituierten Verbindungen **4d** und **4e** ($A = \text{CH}_3$) werden beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit in Gegenwart eines Wechselfeldes zirkulare Domänen erhalten. Aus der feldinduzierten Rotation der Auslöschungskreuze konnte ein Neigungswinkel von 30° abgeleitet werden. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung werden in beiden Verbindungen zwei Peaks pro Halbperiode erhalten, die charakteristisch für einen antiferroelektrischen Grundzustand einer SmCP_A -Phase sind (Abbildung 27). Die Polarisation P_s beträgt für Verbindung **4d** ungefähr 600 nC cm^{-2} und für Verbindung **4e** ca. 200 nC cm^{-2} .



(a) **Abbildung 27** Stromantwortkurven bei angelegter Dreiecksspannung in der SmCP_A -Phase a) der Verbindung **4d** (Zelldicke: $10 \mu\text{m}$; $E = \pm 2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 5 \text{ Hz}$; $T = 56 \text{ }^\circ\text{C}$) und b) der Verbindung **4e** (Zelldicke: $10 \mu\text{m}$; $E = \pm 2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 10 \text{ Hz}$; $T = 66 \text{ }^\circ\text{C}$).

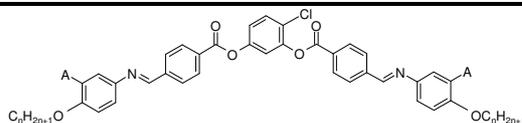
Aus röntgenographischen Untersuchungen geht hervor, dass es sich um Schichtstrukturen handelt. Der Schichtabstand d der SmCP_A -Phase ist dabei ungewöhnlich niedrig (Verbindung **4d** $32,5 \text{ \AA}$) im Vergleich zur Moleküllänge L (ca. 48 \AA), die aus dem Strukturmodell mit einem Öffnungswinkel von 120° berechnet wird. Der Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der Schicht kann mit Hilfe der Gleichung $\cos \vartheta = d/L$ abgeschätzt werden und beträgt für **4d** 47° .

5.6 4-Chlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 5

In der untersuchten Verbindungsklasse waren Derivate des 4-Chlor-resorcins bereits im Vorfeld von Interesse, da sie aufgrund des erweiterten Öffnungswinkels zu ungewöhnlichen Phasensequenzen führen können. So wurde z. B. für die fluorsubstituierte Verbindung **L5d** die Existenz einer SmA - oberhalb einer SmCP_A -Phase bewiesen.

Dies war der Anlass, das Substituentenmuster auf die in Tabelle 6 aufgeführten Verbindungen auszuweiten.

Tabelle 6 4-Chlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] **5**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und –enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].



Nr.	A	<i>n</i>	Cr		SmCP _A	SmC	SmA	N	I
L5a	H	8	•	120	•	133	–	–	•
L5b	F	8	•	90	•	133	–	–	•
5a	Cl	8	•	108	•	125	–	–	•
				[15.9]		[13.5]			
5b	Br	8	•	118	(•	111)	–	–	•
				[10.8]		[9.9]			
5c	CH ₃	8	•	78	(•	70)	–	–	•
				[33.4]		[7.7]			
L5c	H	12	•	115	•	142	–	–	•
L5d	F	12	•	81	•	133	–	•	139
5d	Cl	12	•	66	•	107	•	110	•
				[31.1]		[0.02]		[1.7]	[5.7]
5e	CH ₃	12	•	89	(•	76	–	–	•
				[64.6]		[7]			78)
									[10.7]

^a Die Umwandlung ist kalorimetrisch nicht detektierbar und entspricht einem Phasenübergang zweiter Ordnung.

L5a, L5c [70]; **L5b, L5d** [84]

Alle Octyloxy-Verbindungen **5a-c** weisen nur eine Mesophase auf, wobei die Klärtemperaturen mit zunehmender Größe der Halogenatome in den Positionen A abnehmen.

Ein Doppelpeak pro Halbperiode in den Stromantworten belegt, dass eine polare antiferroelektrische smektische Phase vorliegt. In Kombination mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturuntersuchungen kann eine Zuordnung als SmCP_A-Phase erfolgen.

Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit von Verbindung **5d** wird unter dem Polarisationsmikroskop eine glatte Fächertextur oder eine homöotrope Textur beobachtet, was für das Vorliegen einer SmA-Phase spricht. Beim weiteren Abkühlen wandelt sich die glatte Fächertextur in eine durchbrochene Fächertextur um, in den homöotropen Bereichen entsteht gleichzeitig eine Schlierentextur. Dies spricht für eine SmC-Phase, zumal kein polares Schalten bei elektrooptischen Untersuchungen beobachtet werden konnte.

Im Gegensatz dazu zeigt die Tieftemperaturphase eine polare Stromantwort. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung werden zwei Peaks pro Halbperiode erhalten, was einen antiferroelektrischen Grundzustand anzeigt. Die Polarisation beträgt ca. 650 nC cm^{-2} in der SmCP_A -Phase.

Das polare Schalten der SmCP_A -Phase von Verbindung **5d** erfolgt in Abhängigkeit von der Temperatur und Frequenz nach zwei unterschiedlichen Mechanismen. Bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen basiert das polare Schalten auf einer gemeinsamen Rotation der Moleküle um die Längsachse. Bei niedrigeren Temperaturen und hohen Frequenzen erfolgt die kollektive Bewegung der Moleküle auf dem Neigungskegel. Auf dieses Phänomen wird in Abschnitt 5.8 näher eingegangen.

Nachfolgend sollen die Eigenschaften der beiden in der Position A methyloxy-substituierter Verbindungen **5c** und **5e** näher beleuchtet werden. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der octyloxy-substituierten Verbindung **5c** werden in Gegenwart eines Wechselfeldes zirkuläre Domänen erhalten. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung können zwei Peaks pro Halbperiode aufgezeichnet werden, die charakteristisch für einen antiferroelektrischen Grundzustand sind (Abbildung 28). Die Polarisation P_s beträgt ungefähr 600 nC cm^{-2} .

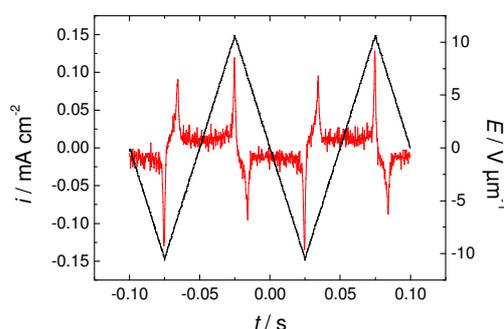


Abbildung 28 Stromantwortkurve bei angelegter Dreiecksspannung der Verbindung **5c** in der SmCP_A -Phase (Zelldicke: $10 \mu\text{m}$; $E = \pm 10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 10 \text{ Hz}$; $T = 67 \text{ }^\circ\text{C}$).

Für Verbindung **5e** mit einer terminalen Dodecyloxy-Kette wird dagegen unter dem Polarisationsmikroskop beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit eine Schlierentextur beobachtet. Beim weiteren Abkühlen findet eine Umwandlung in eine unspezifische Textur statt. Elektrooptische Untersuchungen in der Tieftemperaturphase zeigen beim Anlegen einer Dreiecksspannung in der Stromantwortkurve zwei Peaks pro Halbperiode (Abbildung 29).

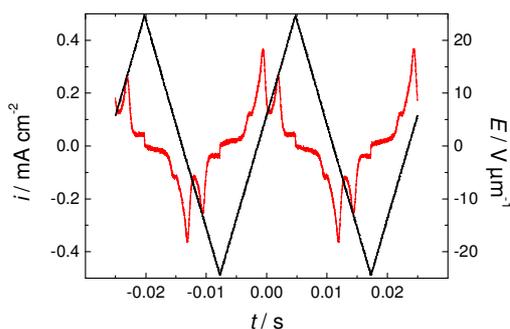


Abbildung 29 Stromantwortkurve beim Anlegen einer Dreiecksspannung der Verbindung **5e** in der SmCP_A-Phase (Zelldicke: 6 μ; $E = \pm 25 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 30 \text{ Hz}$; $T = 72 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_S \approx 500 \text{ nC cm}^{-2}$).

Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen wird der Schichtabstand d der langkettigen Verbindung **5e** ermittelt, der für die SmCP_A-Phase 42 Å beträgt. Die Moleküllänge L von ca. 55 Å wurde aus dem CPK-Modell unter Annahme eines Öffnungswinkels von 120° ermittelt. Daraus ergibt sich eine Neigung der Moleküle innerhalb der Schichten von 40°, berechnet unter Zuhilfenahme der Gleichung $\cos\vartheta = d/L$. Aus den Ergebnissen der polarisationsmikroskopischen, elektrooptischen und röntgenographischen Untersuchungen wird von einer SmCP_A-N Phasensequenz ausgegangen.

Für das kurzkettige Homologe **5c** wird der aus optischen Untersuchungen erhaltene Neigungswinkel ϑ und der röntgenographisch bestimmte Schichtabstand d benutzt, um die effektive Länge L_{eff} der Moleküle in den Schichten durch $\cos\vartheta = d/L_{\text{eff}}$ zu berechnen. Der abgeschätzte Wert von 38 Å erfordert eine Interkalation von über 10 Å, was der Länge einer Octyloxy-Kette entspricht. Die große Differenz zwischen dem Schichtabstand d und der Moleküllänge L in der SmCP_A-Phase der Verbindung **5c** ist nicht allein durch die Neigung der Moleküle zu erklären, sondern auch durch die Interkalation der terminalen Ketten [123].

Der Austausch der lateralen Fluoratome (Verbindung **L5d**) durch Chloratome (Verbindung **5d**) resultiert in einem bis dahin nur bei wenigen anderen *bent-core* Mesogenen gefundenen [123, 124, 125] smektischen Trimorphismus: SmCP_A-SmC-SmA. Ursächlich für die Ausbildung der konventionellen smektischen Phasen und der für gebogene Moleküle typischen polaren smektischen Mesophasen in einer Phasensequenz sind sowohl die Vergrößerung des Öffnungswinkels der Moleküle als auch die Verlängerung der terminalen Ketten. So verbreitert sich mit zunehmender Kettenlänge die Phasenvielfalt der 4-Chlor-Resorcinderivate und zusätzlich zur SmCP_A-Phase werden Mesophasen gefunden, die charakteristisch für kalamitische Flüssigkristalle (SmCP_A-SmC-SmA für **5d**; SmCP_A-N für **5e**) sind.

Der Vergleich der 4-Methylresorcinderivate **4** mit den 4-Chlor-resorcinderivaten **5** zeigt deutliche Unterschiede im Mesophasenverhalten. Die kurzkettigen substituierten 4-Chlor-resorcinderivate (**5a**, **5b**, **5c**) bilden ebenso wie die vergleichbaren 4-Methyl-resorcinderivate (**4a**, **4c**, **4d**) polare smektische C-Phasen, nur ist die Phasenstabilität der chloresubstituierten Resorcinderivate deutlich erhöht. Bei den lateral bromsubstituierten Verbindungen **4c** und **5b** (A = Br) steigt beispielsweise die Phasenstabilität um 33 K.

5.7 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] **6**

Schon seit einiger Zeit ist bekannt, dass die Einführung von Chloratomen in 4- und 6-Position am Zentralfragment zu interessanten Phasensequenzen führen kann [70] (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] **6**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	A	<i>n</i>	Cr		SmCP _A	SmC	SmA	N	I			
L6a	H	8	•	126	–	–	–	•	148	•		
L6b	F	8	•	125	–	–	–	•	129	•		
6a	Cl	8	•	117	(•	71	•	91	•	104	•	
				[65.9]		[0.5]		[a]		[0.2]	[1.3]	
6b	Br	8	•	114	(•	65	•	85	•	93	•	
				[40.9]		[0.3]		[0.2]		[a]	[0.9]	
6c	CH ₃	8	•	101	–	–	–	(•	95	•		
				[65.1]						[1.3]		
L6c	H	12	•	111	SmCX	113	•	121	–	•	137	•
L6d	F	12	•	103	(•	100	•	125	•	141	–	•
6d	Cl	12	•	106	(•	73	•	121	•	122	–	•
				[35.8]		[0.3]		[a]		[5.1]		
6e	CH ₃	12	•	83	(•	58	–	–	•	94	•	
				[51.3]		[0.7]				[1.4]		

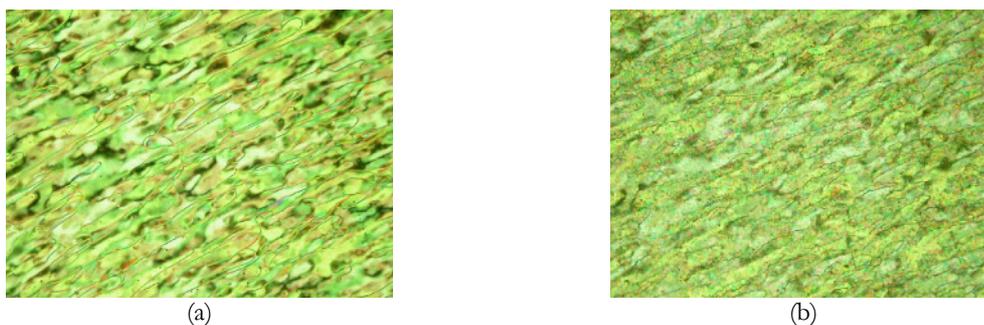
^a Die Umwandlung ist kalorimetrisch nicht detektierbar.

L6a, **L6c** [107]; **L6b**, **L6d** [70]

Sowohl die unsubstituierten als auch die fluorsubstituierten kurzkettigen Verbindungen **L6a** und **L6b** besitzen nur eine nematische Phase. Mit der Einführung eines Chloratoms (Verbindung **6a**) als lateralen Substituenten ändert sich das Mesophasenverhalten drastisch.

Unterhalb der nematischen treten eine SmA-, SmC- und SmCP_A-Phase hinzu. Die gleiche Phasenfolge wird bei der kurzkettigen bromsubstituierten Verbindung **6b** beobachtet. Diese Phasenvielfalt geht bei der Einführung einer Methylgruppe als lateraler Substituent (**6c**) wieder verloren mit dem nur eine monotrope nematische Phase zu beobachten ist.

Mit steigender Kettenlänge ändert sich das Phasenverhalten aller Verbindungen. Die unsubstituierte Verbindung **L6c** zeigt nur unpolare Mesophasen, wie sie typisch für calamitische Mesogene sind, während die halogen- und methylsubstituierten Verbindungen (**L6d**, **6d**, **6e**) sowohl konventionelle als auch polare smektische Mesophasen ausbilden. Abbildung 30 zeigt die charakteristischen optischen Texturen der nematischen und der SmCP_A-Phase der Verbindung **6e**.



(a) (b)
Abbildung 30 a) Schlierentextur der nematischen Phase ($T = 92\text{ }^{\circ}\text{C}$)
und b) *grainy texture* der SmCP_A Phase ($T = 54\text{ }^{\circ}\text{C}$) der Verbindung **6e**.

In beiden Serien nehmen die Klärtemperaturen mit zunehmender Größe der lateralen Halogensubstituenten ab.

Die chloresubstituierten Verbindungen werden aufgrund besonderer elektrooptischer Eigenschaften, die die langkettigen Mitglieder der homologen Reihe aufweisen, im folgenden Abschnitt näher betrachtet. Diese zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Frequenz eines äußeren elektrischen Feldes zwei verschiedene Schaltmechanismen in der SmCP_A-Phase.

5.8 Abhängigkeit des Schaltmechanismus in der SmCP_A-Phase von der Temperatur

Die polaren smektischen Mesophasen gebogener Moleküle besitzen eine dichte Packung der Moleküle innerhalb der Schichten, was eine Rotation der Moleküle um ihre Längsachse behindert und so zu antiferroelektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften führt. Der durch die Neigung der Moleküle in den Schichten verursachte Symmetriebruch führt zu einer chiralen Struktur.

LINK *et al.* [20] diskutierten als erste den Zusammenhang zwischen der Direktorneigung und der polaren Anordnung. Betrachtet man benachbarte Schichten, sind zwei Zustände zu unterscheiden. Zum einen der racemische, in dem die Chiralität von Schicht zu Schicht alterniert, zum anderen der homochirale Zustand, in dem alle Schichten innerhalb einer Domäne die gleiche Chiralität aufweisen.

In den meisten Fällen besitzt die SmCP-Phase einen antiferroelektrischen Grundzustand, der durch Anlegen eines elektrischen Feldes in zwei ferroelektrische Zustände geschaltet werden kann. Die feldinduzierte Umorientierung erfolgt dabei gewöhnlich durch die Rotation des Direktors um den Neigungskegel, ähnlich den ferroelektrischen oder antiferroelektrischen Phasen calamitischer Verbindungen (SmC*, SmC_A*).

In der SmAP-Phase hingegen, in der die gebogenen Moleküle orthogonal innerhalb der Schichten angeordnet sind, basiert die feldinduzierte Umorientierung auf einer gemeinsamen Rotation der Moleküle um ihre Längsachsen [17]. Prinzipiell sollte dieses Schalten auch in den SmCP-Phasen möglich sein. In SmCP-ähnlichen Phasen [120, 126, 57] und kolumnaren Phasen [50] ergaben experimentelle Untersuchungen, dass es sich bei dem dort beobachteten polaren Schalten, um eines auf der kollektiven Rotation der Moleküle um die Längsachsen beruhendes handeln kann.

Von den in Tabelle 7 aufgeführten Derivaten des 4,6-Dichlor-resorcins zeigten die Verbindungen, welche an den äußeren Phenylringen in 3-Position ebenfalls Chloratome enthalten, nicht nur eine vielfältige Polymorphie, sondern auch interessante elektrooptische Eigenschaften. Die homologe Reihe wurde deshalb um die Vertreter mit $n = 5, 6, 7, 9$ und 10 ergänzt, deren Umwandlungstemperaturen in Tabelle 8 zusammengestellt sind.

Die kurzkettigen Verbindungen (**6f**, **6g**) bilden eine monotrope nematische Phase, die anhand ihrer charakteristischen Schlierentextur bestimmt wird. Beim Abkühlen der Verbindung **6h** wird eine zweite Phasenumwandlung beobachtet. Es bildet sich dabei eine unspezifische Textur. Bei elektrooptischen Untersuchungen zeigt diese Phase kein polares Schalten. Es handelt sich um eine monotrope SmC-Phase.

Die Verbindung **6a**, die erstmals in [70] vorgestellt wurde, besitzt neben einer nematischen Phase drei smektische Mesophasen. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit wird eine glatte Fächertextur mit homöotropen Bereichen erhalten, die sich beim weiteren Abkühlen in eine durchbrochene Fächertextur und eine Schlierentextur umwandelt. Die Texturänderung in der zweiten Tieftemperaturphase ist weniger stark ausgeprägt. Der polare Charakter der Tieftemperaturphase wurde mittels elektrooptischer Messungen nachgewiesen.

Tabelle 8 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] **6**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	n	Cr	SmCP _A	SmC	SmA	N	I	
6f	5	•	128 [29.7]	–	–	–	(• 114) [0.8]	•
6g	6	•	114 [39.6]	–	–	–	(• 113) [0.7]	•
6h	7	•	115 [25.9]	–	(• 68 [1.0]	–	• 111) [0.9]	•
6a	8	•	117 [65.9]	(• 71 [0.5]	• 91 [a]	• 104 [0.2]	• 109) [1.3]	•
6i	9	•	101 [35.0]	(• 75) [0.5]	• 105 [a]	• 121 [3.2]	–	•
6j	10	•	103 [35.1]	(• 74) [0.4]	• 112 [a]	• 118 [4.7]	–	•
6d	12	•	106 [35.8]	(• 73) [0.3]	• 121 [a]	• 122 [5.1]	–	•

^a Umwandlung kalorimetrisch nicht nachweisbar.

Die langkettigen Homologen (**6i**, **6j**, **6d**) zeigen beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit glatte fächerförmige und homöotrope Texturen. Die Hochtemperaturphase wird anhand ihrer charakteristischen Texturbilder als SmA-Phase zugeordnet. Beim weiteren Abkühlen entsteht, analog der Verbindung **6a**, aus der glatten Fächertextur eine durchbrochene fächerförmige Textur und die homöotropen Bereiche werden schwach doppelbrechend (Abbildung 31). Der Phasenübergang von der SmA in die SmC-Phase ist kalorimetrisch nicht detektierbar, was für einen Übergang zweiter Ordnung spricht. Die Umwandlung in die dritte smektische Mesophase ist mit einer geringfügigen Änderung der Doppelbrechung verbunden. Ein kalorimetrisches Signal ist hierbei detektierbar. Die beobachtete Schlierentextur und die durchbrochene fächerförmige Textur sind ein eindeutiger Hinweis auf eine biaxiale Phase mit zur Schichtnormalen geeigneten Molekülen.

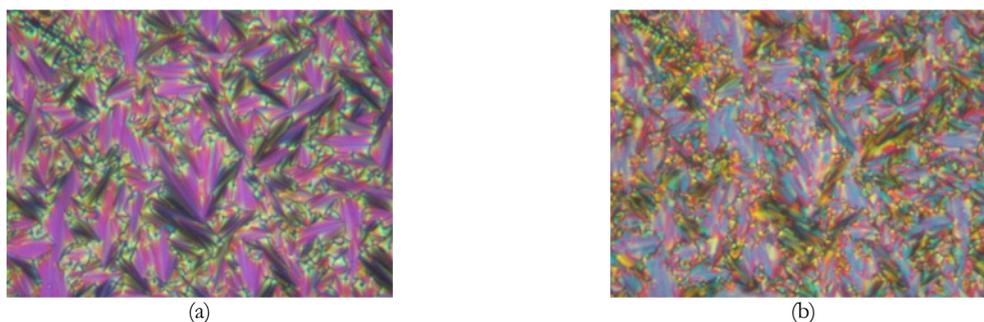


Abbildung 31 a) Fächerförmige Textur der SmA-Phase ($T = 115^\circ\text{C}$) und b) der durchbrochene fächerförmige Textur der SmC-Phase ($T = 103^\circ\text{C}$) der Verbindung **6i**.

Bei Guinier-Untersuchungen an unorientierten Proben konnten für alle drei smektischen Phasen starke kommensurable Reflexe im Kleinwinkel- und ein diffuses Streumaximum im Weitwinkelbereich ($\approx 10^\circ$) gefunden werden. Dies deutet auf eine einfache Schichtstruktur hin. Der gemessene Schichtabstand d der SmA-Phase ist dabei deutlich kleiner als die modellierte Moleküllänge L (Tabelle 9).

Tabelle 9 Schichtabstand d , effektive Moleküllänge $L_{\text{gestreckt}}$, Länge der terminalen Alkylketten $L_{\text{Kettenlänge}}$ und der Neigungswinkel ϑ in der SmC-Phase.

Nr.	$d_{\text{SmA}}/\text{Å}$	$d_{\text{SmC}}/\text{Å}$	$L_{\text{gestreckt}}/\text{Å}$	$L_{\text{Kette}}/\text{Å}$	$\vartheta/^\circ$ (SmC)
6a	45.5	44.6	52	11.2	11
6i	45.5	44.2	56.6	12.6	14
6j	46	45.5	58	14.1	8
6d	-	45.3	62.5	16.8	-

Weiterhin ist erkennbar, dass der Schichtabstand d beim Übergang von der SmA- in die biaxiale smektische Phase nur geringfügig kleiner wird. Aus dem Verhältnis der Schichtabstände in der SmA- und der SmC-Phase kann der Neigungswinkel ϑ der Moleküle über $\cos \vartheta = d_{\text{SmA}}/d_{\text{SmC}}$ bestimmt werden. Die Differenz zwischen dem röntgenographisch bestimmten Schichtabstand d_{SmA} in der SmA-Phase und der modellierten Moleküllänge L entspricht ungefähr der Länge einer terminalen aliphatischen Kette. Hier kommt es offensichtlich zu einer Interkalation der aliphatischen Ketten, woraus eine deutliche Verringerung des Schichtabstandes folgt. Ein solches Verhalten ist auch für andere 4,6-Dichlor-resorcin-Derivate [123] bekannt und ebenso für Verbindung **5c** beschrieben worden.

Röntgenographische Untersuchungen an orientierten Proben der Verbindung **6a** zeigten für die nematische Phase eine typische diffuse Streuung in Sichelform auf dem Meridian und eine äußere diffuse Streuung, deren Maximum auf dem Äquator lokalisiert ist (Abbildung 32a). Während der Umwandlung in die SmA-Phase wird die Streuung im Kleinwinkelbereich schärfer. Der Schichtreflex und dessen zweite Ordnung liegen ebenfalls auf dem Meridian. Die äußere diffuse Streuung bleibt nahezu unverändert (Abbildung 32b). Beim weiteren Abkühlen erscheint mit dem Übergang in die Tieftemperaturphase zusätzlich ein Reflex dritter Ordnung (Abbildung 32c). Die Auswertung der äußeren diffusen Streuung ergibt zwei Maxima, die einen Winkel von ca. 30° einschließen. Dieser Wert entspricht dem doppelten Neigungswinkel der Moleküle, der somit einen Wert von 15° aufweist. Eine röntgenographische Untersuchung der dritten smektischen Phase war nicht möglich, da die Substanz beim weiteren Abkühlen schnell auskristallisierte.

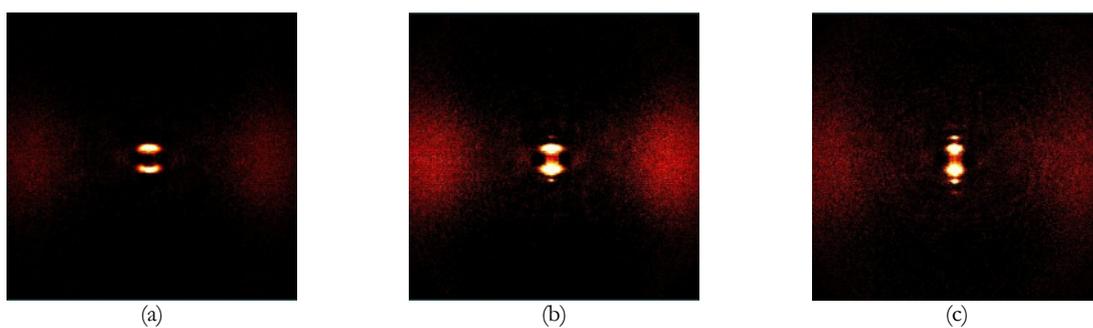


Abbildung 32 Röntgenbilder der a) nematischen Phase ($T = 107\text{ °C}$), b) der SmA-Phase ($T = 103\text{ °C}$) und der c) SmC-Phase ($T = 80\text{ °C}$) der Verbindung **6a**.

Elektrooptischen Messungen war diese smektische Phase jedoch zugänglich, da sich einige Homologe in den Messzellen um 40 bis 50 K unterkühlen ließen. Es wurden zwei Peaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung erhalten (Abbildung 33). Die SmCP_A -Phase besitzt einen antiferroelektrischen Grundzustand. Die Polarisation der SmCP_A -Phase von Verbindung **6a** erreicht einen Wert von ca. 400 nC cm^{-2} .

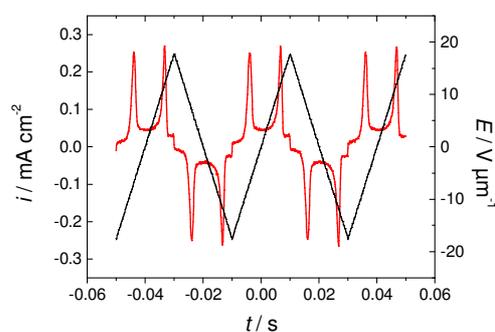


Abbildung 33 Stromantwortkurve beim Anlegen einer Dreiecksspannung der Verbindung **6a** in der SmCP_A -Phase (Zelldicke: $6\text{ }\mu\text{m}$; $f = 10\text{ Hz}$; $T = 69\text{ °C}$).

Die langkettigen Verbindungen (**6i**, **6j**, **6d**) weisen bei elektrooptischen Messungen einen ungewöhnlichen Schaltmechanismus innerhalb der SmCP_A -Phase auf, der im Folgenden näher erläutert werden soll.

Bei höheren Temperaturen zeigt die SmCP_A -Phase für beide geschalteten Zustände unabhängig vom Vorzeichen des äußeren elektrischen Feldes die gleichen Texturen. Die erhaltene Stromantwort mit zwei Peaks pro Halbperiode deutet auf einen antiferroelektrischen Grundzustand hin. Unterhalb von 65 °C ändert sich das optische Erscheinungsbild des Schaltens deutlich. Die Texturen der geschalteten Zustände sind nun vom Vorzeichen des Feldes abhängig. Das Schalten unterhalb von 60 °C kann mit einer Rotation des Direktors um den Neigungskegel erklärt werden ($\text{SmC}_A\text{P}_A \rightarrow \text{SmC}_S\text{P}_F$). Das polare Schalten oberhalb von 60 °C kann als eine gemeinsame Rotation der Moleküle um ihre Längsachse angesehen werden ($\text{SmC}_S\text{P}_A \rightarrow \text{SmC}_S\text{P}_F$). In diesem Fall wird die feldinduzierte Umwandlung von einer Inversion der Schichtchiralität in jeder zweiten Schicht begleitet (siehe schematische Darstellung in Abbildung 34).

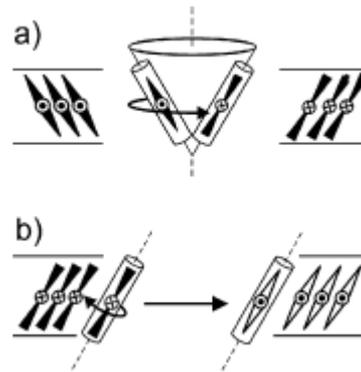


Abbildung 34 Mechanismus des polaren Schaltens in der smektischen Schicht der SmCP_A-Phase: a) bei einer Rotation des Direktors um den Neigungskegel und b) bei einer kollektiven Rotation der Moleküle um die Längsachse.

Dem besseren Verständnis soll folgendes, von Martin W. Schröder (Arbeitsgruppe Prof. Pelzl), durchgeführtes Experiment dienen. Bei 60 °C wird ein elektrisches Feld mit negativer Polarität angelegt. Es entsteht eine Textur mit hellen und dunklen Bereichen. Diese entsprechen Domänen mit unterschiedlicher Ausrichtung des Direktors zum Polarisator. Die Feldpolarität wird umgekehrt und man erhält die komplementären Texturen, die dunklen Bereiche werden hell und umgekehrt. Das Schalten erfolgt dabei durch die Direktorrotation auf dem Neigungskegel. In Gegenwart des elektrischen Feldes wird die Probe auf 75 °C erwärmt. Es kommt dabei zu keiner Texturänderung. Wird nun die Polarität des Feldes umgekehrt, bleibt die Textur erhalten. Beim Abkühlen auf 60 °C in Gegenwart des elektrischen Feldes ändert sich die Textur weiterhin nicht und ist somit komplementär zur Ausgangstextur bei gleicher Feldpolarität.

Bei 75 °C bewirkt der Vorzeichenwechsel des elektrischen Feldes offensichtlich eine kollektive Rotation der Moleküle von 180° um die Moleküllängsachse. Deshalb sind die Texturen des Grundzustandes und der Schaltzustände identisch und unabhängig von der Feldpolarität, da sich bei der Drehung der Moleküle um die Längsachse die Richtung der optischen Achse nicht ändert. Im Temperaturbereich um 65 °C ist das optische Schalten deutlich komplizierter, da hier offensichtlich beide Schaltmechanismen koexistieren.

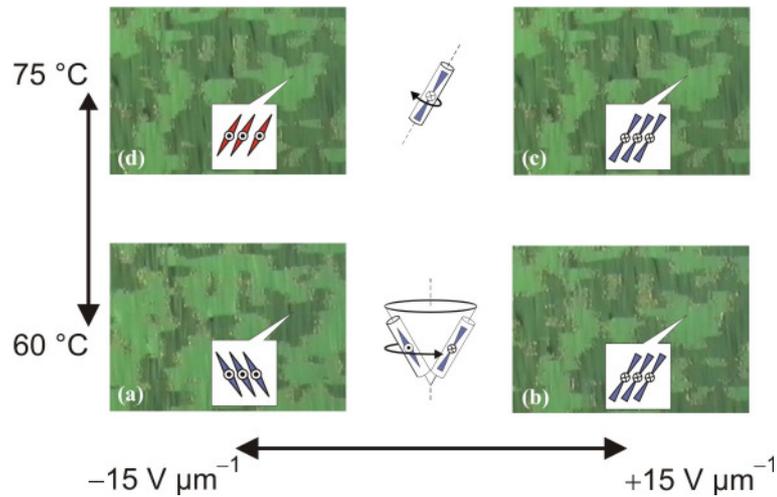


Abbildung 35 Elektrooptische Stromantwort in der $SmCP_A$ -Phase von Verbindung **6j**: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Schaltmechanismus. Die feldinduzierten Texturen wurden zwischen gekreuzten Polarisatoren beobachtet. In den dunklen Domänen ist der Direktor parallel zu einem Polarisator, in den hellen Domänen ist der Direktor um den doppelten Neigungswinkel verschoben. Es wird *book-shelf* Anordnung vorausgesetzt, wobei die smektischen Schichten senkrecht zur Papierebene angeordnet sind [88].

Auch die SmC-Phase zeigt einige Besonderheiten in den elektrooptischen Untersuchungen. Wenn man von der planar orientierten SmA-Phase ausgeht, die mit einem einheitlichen Direktor parallel zur Glasoberfläche der elektrisch optischen Zelle ausgerichtet ist, werden in der SmC-Phase kleine Domänen beobachtet, die eine einheitliche Farbe besitzen, wenn der eine gekreuzte Polarisator parallel zur Originalrichtung des Direktors steht. Wenn ein Polarisator um einen kleinen Winkel aus der gekreuzten Position verdreht wird ($\pm 10^\circ$), werden zwei verschiedene Domänenarten sichtbar, die sich in der Stärke der Doppelbrechung unterscheiden (Abbildung 36). Bei entgegengesetzter Polarisatorstellung werden die dunklen Domänen hell und umgekehrt. Beim Anlegen eines ausreichend hohen Feldes ($E > 1.5 - 3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Temperatur vereinen sich die kleinen Domänen der SmC-Phase, wobei sich die Richtung des Direktors in den komplementären Domänen nicht ändert.

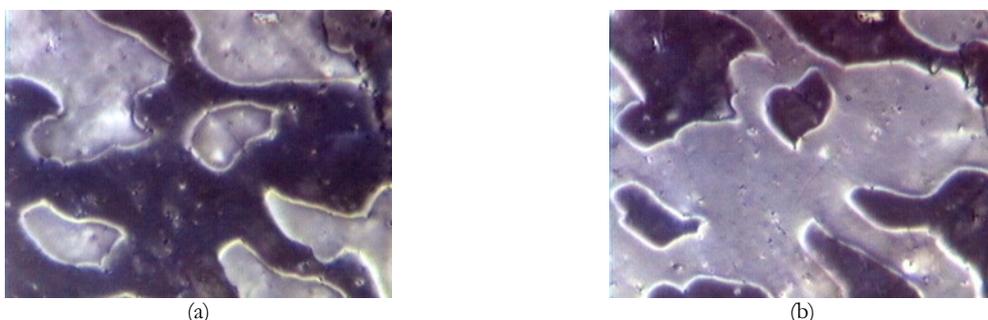


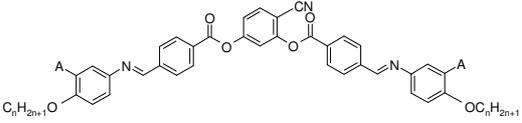
Abbildung 36 Texturbilder der Verbindung **6j** in der SmC-Phase ($T = 93 \text{ }^\circ\text{C}$ a) bei $+10^\circ$ gedrehten Polarisator und b) -10° gedrehten Polarisator.

Über die Rotation der Moleküle um ihre Längsachse bei Anlegen eines elektrischen Feldes wurde inzwischen auch von anderen Autoren berichtet. Für SmAP-Phasen [17] und für B_{1rev} Phasen mit SmAP-ähnlichen Schichtfragmenten [50] ist diese Art des Schaltens die einzige Möglichkeit. In der Literatur wird dieses Schalten nur für wenige Mesogene in SmCP-Phasen [57, 120, 126] oder B_{1rev} Phasen mit SmCP-ähnlichen Schichtfragmenten [50] beschrieben. In den meisten Fällen wird der Schaltmechanismus nur unter speziellen Bedingungen gefunden. BEDEL *et al.* [126] beobachteten dieses Schalten oberhalb eines kritischen elektrischen Feldes. Während REDDY *et al.* [57] und SCHRÖDER *et al.* [120] diesen Schaltmechanismus bei sehr niedrigen Frequenzen fanden. Im Fall der hier beschriebenen Verbindungen **6i**, **6j**, **6d** ist der Schaltmechanismus von der Temperatur abhängig (wie auch in [57] berichtet). Der Grund für die Temperaturabhängigkeit ist bisher nicht bekannt. Es ist anzunehmen, dass die Rotationsviskosität γ betreffend die Rotation um den Neigungskegel (γ_φ) und die Viskosität der Rotation um die Moleküllängsachse (γ_a) eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit zeigen. Das bedeutet für ein elektrisches Feld E und für eine Polarisation P bei hohen Temperaturen, dass γ_a kleiner als γ_φ ist, während bei tiefen Temperaturen die Verhältnisse umgekehrt sind.

5.9 4-Cyan-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate 7

Die von BRAND *et al.* [16] vorhergesagte orthogonale, aber schaltbare SmAP Mesophase wurde erstmals von EREMIN *et al.* [17] an der fluorsubstituierten Verbindung **L7b** experimentell nachgewiesen. Dies war der Anlass, weitere Derivate des 4-Cyan-resorcins herzustellen, jedoch mit anderen lateralen Substituenten in der Position A. Das Mesophasenverhalten dieser Verbindungen ist in Tabelle 10 zusammengefasst.

Die chloresubstituierten Verbindungen **7a**, **7b** und **7e** zeigen sowohl konventionelle smektische Phasen als auch polare smektische Mesophasen. Die beiden kurzkettigen Vertreter besitzen einen smektischen Trimorphismus, während das Dodecyloxy-Homologe zwei smektische Phasen aufweist.

Tabelle 10 4-Cyano-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate **7**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].


Nr.	A	<i>n</i>	Cr	SmCP _A	SmAP _A	SmC	SmA	I
7a	Cl	6	•	92 [28.0]	(• 80) [a]	• 120 [0.19]	• 142 [5.39]	•
L7a	H	8	•	97	• 142	–	• 146	•
L7b	F	8	•	73	–	• 145	• 176	•
7b	Cl	8	•	91 [19.3]	• 105 [a]	• 117 [a]	• 156 [6.1]	•
7c	Br	8	•	89 [30.1]	• 90 [a]	• 96 [0.3]	• 146 [6.1]	•
7d	CH ₃	8	•	110 [33.9]	(• 76) [1.8]	–	• 97) [39.9]	• 117 [1.9]
L7c	H	12	•	65	• 122	–	• 141	•
L7d	F	12	•	75	• 129	–	• 133	•
7e	Cl	12	•	87 [39.8]	• 112 [0.6]	–	• 168 [6.7]	•

^a Diese Umwandlung ist kalorimetrisch nicht detektierbar.

L7a-d [70]

Unter dem Polarisationsmikroskop werden beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit eine glatte Fächertextur und homöotrope Bereiche beobachtet, was auf die Existenz einer SmA-Phase hindeutet. Im Fall der Verbindung **7a** wird die Phasenumwandlung bei 120 °C von der SmA-Phase in die nächste smektische Phase von einem Übergang der homöotropen Textur in eine schwach doppelbrechende Schlierentextur begleitet, wobei die glatte Fächertextur der SmA-Phase nahezu unverändert bleibt (Abbildung 37). Beim weiteren Abkühlen nimmt die Doppelbrechung der Schlierentextur zu und in der fächerförmigen Textur erscheinen zusätzlich unregelmäßige Streifen senkrecht zu den Fächern. Beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes ändert sich die Doppelbrechung und damit die Interferenzfarbe der Fächertextur. Während des Schaltvorgangs konnte eine Stromantwort aufgezeichnet werden, wie sie für eine antiferroelektrische Mesophase charakteristisch ist. Die Texturen der geschalteten ferroelektrischen Zustände sind unabhängig vom Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes, was auf eine SmAP-Phase hindeuten kann.

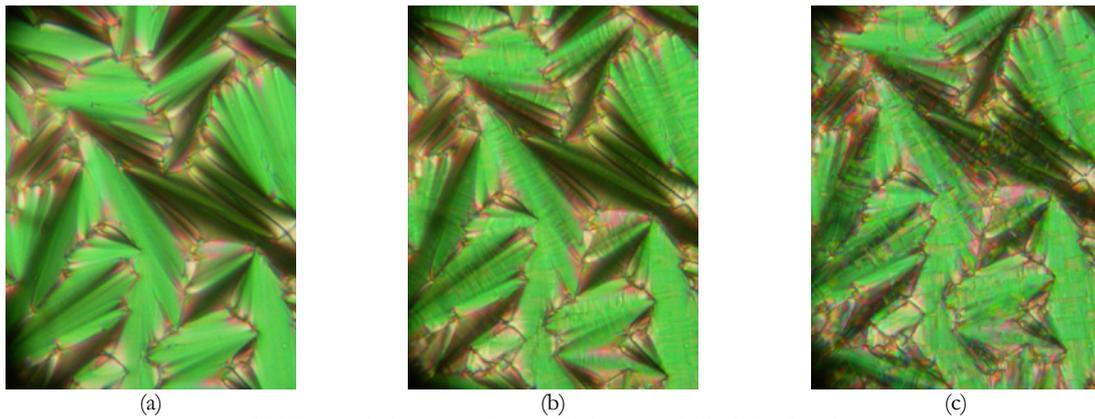


Abbildung 37 Texturen der Verbindung **7a**: a) die fächerförmige Textur der SmA-Phase ($T = 122$ °C), b) der fächerförmigen Textur der SmAP_A-Phase ($T = 109$ °C) und c) der unspezifischen Textur der SmCP_A-Phase ($T = 75$ °C).

Beim Übergang in die Tieftemperaturphase wird die Fächertextur unspezifisch und der Charakter des polaren Schaltens ändert sich, es kann aber weiterhin eine antiferroelektrische Stromantwort detektiert werden. Die Texturen der geschalteten Zustände sind nun verschieden für entgegengesetzte Vorzeichen des elektrischen Feldes, was auf eine SmCP_A-Phase mit antiklinem Grundzustand hinweist. Abbildung 38 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Polarisation in beiden smektischen Tieftemperaturphasen.

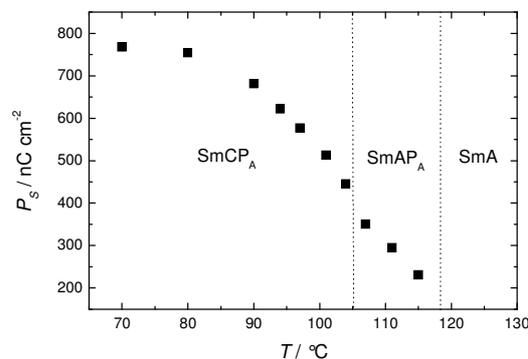


Abbildung 38 Temperaturabhängigkeit der Polarisation P_S in der SmAP_A- und SmCP_A-Phase der Verbindung **7b**.

Aus röntgenographischen Aufnahmen an orientierten Proben konnte die Schichtdicke d ermittelt werden, die in allen drei smektischen Mesophasen identisch ist (z. B. 39.4 Å für Verbindung **7a**). Röntgenographische Aufnahmen an orientierten Proben zeigen starke Kleinwinkelreflexe auf dem Meridian und ein äußeres diffuses Streumaximum, das auf dem Äquator lokalisiert ist (Abbildung 39).

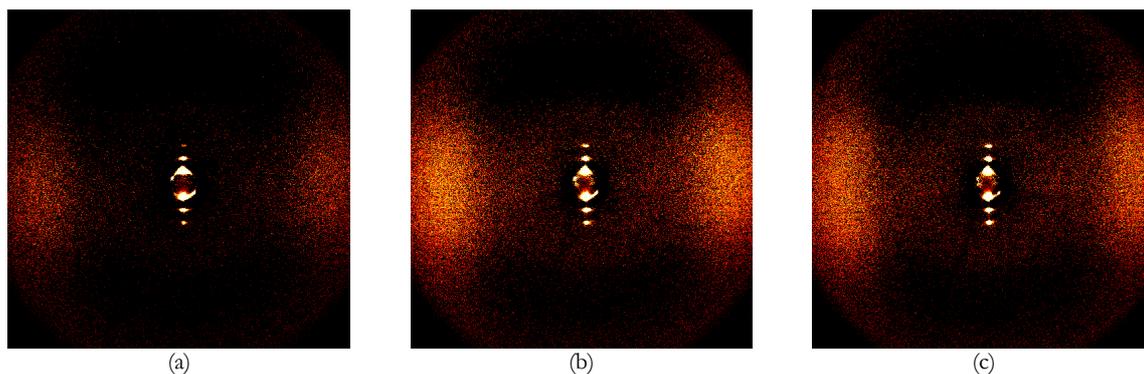


Abbildung 39 Röntgenbeugungsbilder a) der SmA ($T = 130\text{ °C}$); b) der SmAP_A ($T = 110\text{ °C}$) und c) der SmCP_A-Phase ($T = 80\text{ °C}$) der Verbindung **7b**.

In der unteren smektischen Phase wird das Profil der diffusen Streuung breiter. Durch eine Profilanalyse lassen sich zwei Maxima separieren. Aus dieser Aufspaltung lässt sich ein Neigungswinkel ϑ der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten von 5° (bei $T = 94\text{ °C}$) ermitteln, der beim weiteren Abkühlen Werte von 10° (bei $T = 80\text{ °C}$) annimmt. Die Tieftemperaturphase kann damit als SmCP_A-Phase bezeichnet werden.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen zeigen weiterhin, dass die Moleküle in den beiden Hochtemperaturphasen senkrecht innerhalb der Schichten angeordnet sind und damit beide Phasen als SmA-Phasen bezeichnet werden können. Das Auftreten eines polaren Schaltens innerhalb der SmA-Phase im Temperaturbereich von 105 °C bis 117 °C weist diese als eine polare smektische A-Phase (SmAP_A) aus. Im Fall des Dodecyloxy-Homologen **7e** beobachtet man eine direkte Umwandlung von der unpolaren SmA- in die polare SmCP_A-Phase. Abbildung 40 zeigt die Stromantwortkurve beim Anlegen einer Dreiecksspannung mit den für einen antiferroelektrischen Grundzustand der SmCP_A-Phase charakteristischen zwei Peaks pro Halbperiode.

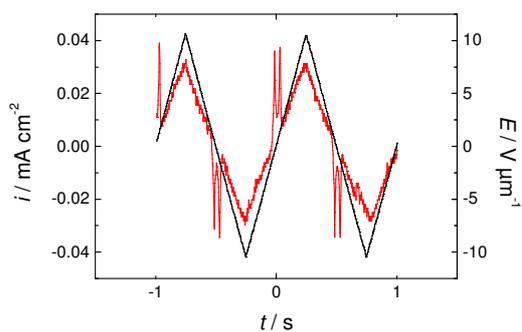


Abbildung 40 Stromantwort bei angelegter Dreiecksspannung der Verbindung **7e** in der SmCP_A-Phase (Zelldicke: 10 μm ; $E = \pm 10\text{ V μm}^{-1}$; $f = 1\text{ Hz}$; $T = 85\text{ °C}$).

An den Verbindungen **7a** und **7b** konnte damit die ungewöhnliche Phasensequenz SmA–SmAP_A–SmCP_A nachgewiesen werden, die zuvor nur in binären Mischungen, bestehend aus einem *bent-core* Mesogen und einer calamitischen Verbindung, gefunden wurde [127].

Für Verbindung **7c** mit einer Brom-Substitution in A-Position an den äußeren Ringen konnte ebenfalls dieses interessante Phasenverhalten nachgewiesen werden. Bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen entstehen beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit eine glatte Fächertextur und eine homöotrope Textur, was charakteristisch für die SmA-Phase ist (**Abbildung 41a**). Beim weiteren Abkühlen ist bei 96 °C polarisationsmikroskopisch und kalorimetrisch ein Phasenübergang zu beobachten. Die homöotropen Bereiche werden schwach doppelbrechend und es entsteht eine stark fluktuierende Schlierentextur. Die Fächertextur bleibt fast unverändert (**Abbildung 41b**). Beim weiteren Abkühlen unter 90 °C wird die Schlierentextur stark doppelbrechend und die fächerförmige Textur ändert sich deutlich (**Abbildung 41c**).

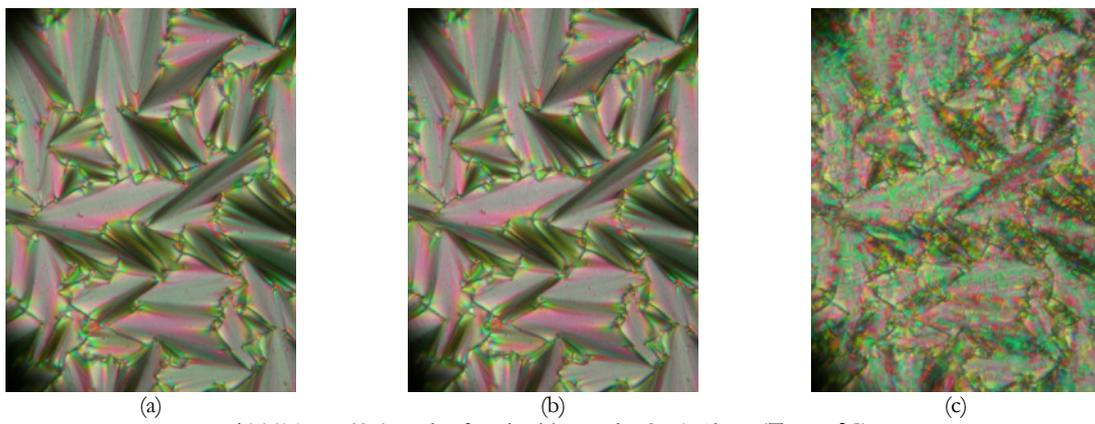


Abbildung 41 a) Fächerförmige Textur der SmA-Phase ($T = 98\text{ °C}$),
b) der SmAP_A -Phase ($T = 93\text{ °C}$) und c) der unspezifischen (*grainy*)
Textur der SmCP_A -Phase ($T = 86\text{ °C}$) der Verbindung **7c**.

Diese Phasenumwandlung ist kalorimetrisch nicht detektierbar. Elektrooptische Messungen beweisen einen antiferroelektrischen Grundzustand in der SmAP_A - und SmCP_A -Phase. Es konnten Stromantwortkurven mit zwei Peaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung aufgezeichnet werden (**Abbildung 42**).

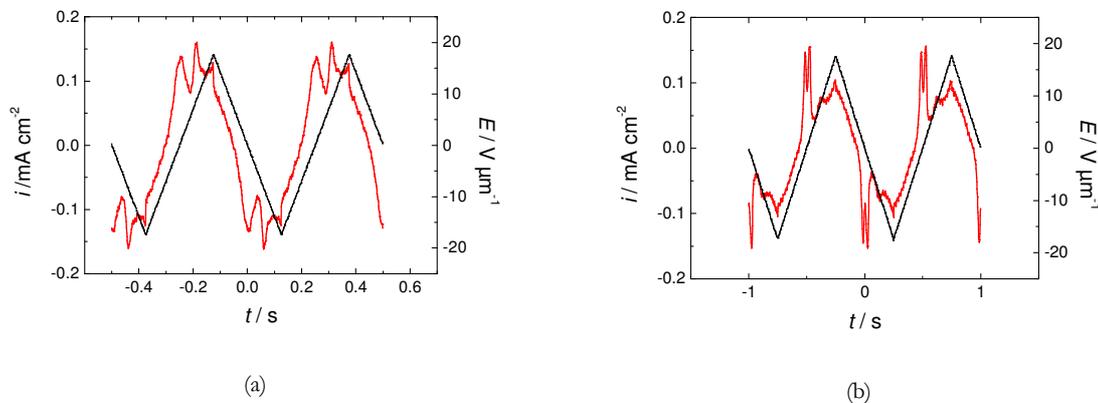


Abbildung 42 Stromantwort bei einer angelegten Dreiecksspannung in
der a) SmAP_A -Phase ($T = 100\text{ °C}$) und b) in der SmCP_A -Phase
($T = 89\text{ °C}$) der Verbindung **7c** (Zelldicke: $6\text{ }\mu\text{m}$; $E = \pm 18\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$;
 $f = 2$ bzw. 1 Hz).

Das polare Schalten innerhalb der SmCP_A -Phase ist durch eine Änderung der optischen Texturen gekennzeichnet, wobei die Texturen der Schaltzustände für entgegengesetzte Vorzeichen des angelegten Feldes gleich sind. Beim Übergang in die SmAP_A -Phase ändert sich das optische Erscheinungsbild des Schaltens erwartungsgemäß. Die Texturen der Schaltzustände sind unabhängig vom Vorzeichen des elektrischen Feldes.

In beiden Phasen steigt die Polarisation mit sinkender Temperatur (Abbildung 43). Dabei liegt der P_S Wert für die SmAP_A -Phase bei ungefähr $400\text{--}500 \text{ nC cm}^{-2}$, während er in der SmCP_A -Phase Werte von ca. 900 nC cm^{-2} erreicht.

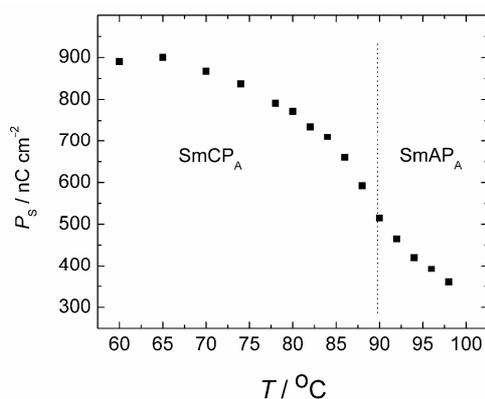


Abbildung 43 Die Temperaturabhängigkeit der Polarisation P_S in der SmAP_A - und der SmCP_A -Phase der Verbindung **7c**.

Der Schichtabstand d ändert sich im Temperaturbereich von $146 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $89 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht, wie röntgenographischen Untersuchungen belegen.

Röntgenstrukturuntersuchungen an orientierten Proben bestätigen die zuvor diskutierte Phasensequenz. Erwartungsgemäß wird eine orthogonale Anordnung der Moleküle in der SmA -Phase gefunden. Diese Anordnung bleibt beim Übergang in die Tieftemperaturphase erhalten und ändert sich erst beim weiteren Abkühlen ab $90 \text{ }^\circ\text{C}$, wobei eine geringe Neigung der Moleküle innerhalb der Schichten von $5\text{--}10^\circ$ ermittelt werden kann.

Die methylysubstituierte Verbindung **7d** hat die niedrigste Klärtemperatur in dieser Reihe und zeigt einen smektischen Trimorphismus, der polarisationsmikroskopisch gut zu verfolgen ist (Abbildung 44). Die Hochtemperaturphase wird anhand ihrer charakteristischen optischen Texturen (fächerförmige und homöotrope Texturen) als eine SmA -Phase klassifiziert. Die Mesophase in einem Temperaturbereich von $76\text{--}97 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt unter dem Polarisationsmikroskop eine durchbrochene Fächertextur und besitzt in den vormals homöotropen Bereichen eine Schlierentextur. Innerhalb dieser Phase wird kein polares Schalten gefunden, was auf eine SmC -Phase hindeutet.

Allein die Mesophase unterhalb von 76 °C zeigt polares Schalten. Die Ergebnisse der elektrooptischen Untersuchungen indizieren einen antiferroelektrischen Grundzustand, die Polarität beträgt dabei ca. 500 nC cm⁻². Das Schaltverhalten dieser SmCP_A-Phase ist ungewöhnlich. Unterhalb von ca. 55 °C ändert sich der Schaltmechanismus. Bei höheren Temperaturen sind die Texturbilder des geschalteten Zustandes und des Grundzustandes identisch und unabhängig von der Polarität des Feldes. Unterhalb von 55 °C sind die Texturbilder des geschalteten Zustandes verschieden für entgegengesetzte Vorzeichen des Feldes. Ebenfalls sind die Texturbilder des Grundzustandes (feldfreier Zustand) nicht mehr identisch mit den Texturen der feldinduzierten Zustände. Somit liegt ein weiteres Beispiel für das in Abschnitt 5.8 ausführlich diskutierte Phänomen der Temperaturabhängigkeit des Schaltmechanismus vor. So beobachtet man auch hier, dass bei höheren Temperaturen die kollektive Rotation der Moleküle um ihre Längsachse erfolgt, während bei niedrigeren Temperaturen die Bewegung, wie auch bei SmC*-Phasen, auf dem Neigungskegel erfolgt [57, 120, 126].

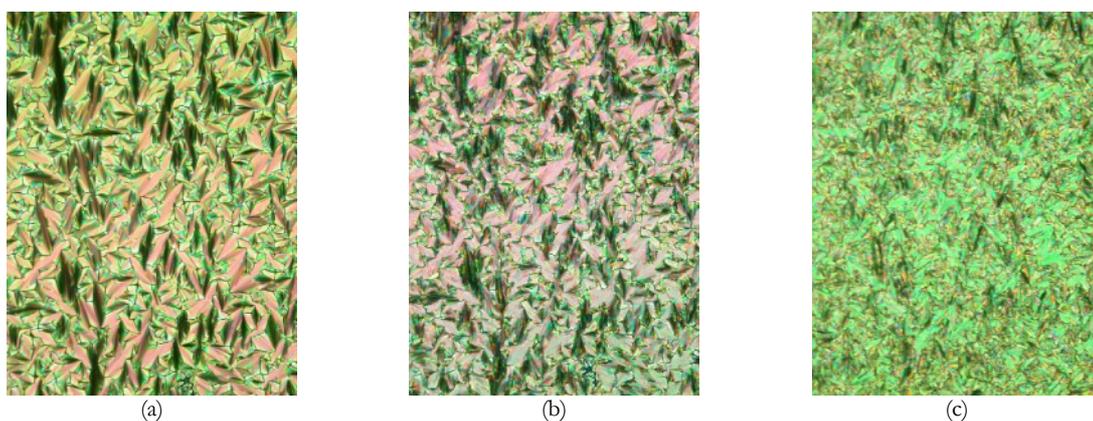


Abbildung 44 Texturbilder der Verbindung **7d** a) mit einer fächerförmigen Textur ($T = 111$ °C), b) einer durchbrochenen Fächertextur ($T = 95$ °C) und c) der SmCP_A-Phase ($T = 71$ °C).

Röntgenographische Untersuchungen an unorientierten Proben ergeben in allen drei Phasen einfache Schichtstrukturen ohne Nahordnung. Der Schichtabstand in der SmA-Phase wird bei 40.6 Å ($T = 115$ °C) gefunden. Er ist leicht erniedrigt in der SmC-Phase ($d = 39.4$ Å bei $T = 85$ °C und 38.9 Å bei $T = 75$ °C). Röntgenographische Untersuchungen an orientierten Proben beweisen eine Schichtstruktur mit geneigten Molekülen in der Tieftemperaturphase, obwohl der Neigungswinkel mit ca. 5–10° sehr niedrig ist.

Das Phasenverhalten der 4-Cyan-resorcinester **7** ist ausgesprochen interessant. Bewirkte die Einführung von Fluoratomen in die Position A der äußeren Ringe das Auftreten einer SmAP_A-Phase, so wird durch Chloratome in den gleichen Positionen die Polymorphie noch ungewöhnlicher. Erstmals konnte die Phasensequenz SmA–SmAP_A–SmCP_A nachgewiesen werden. Diese bleibt bei Vergrößerung der lateralen Halogenatome, d. h. auch bei der entsprechenden Bromverbindung **7c** erhalten. Laterale Methylgruppen in den Positionen A

führen nicht nur zu deutlich niedrigeren Klärtemperaturen, sondern bewirken den Verlust der SmAP_A-Phase.

5.10 Verschiedene 2-substituierte 1,3-Phenylen-bis-[4-(3-chlor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate **8**

Bent-core Mesogene, abgeleitet von 2-Methyl-resorcin sind von erheblichem Interesse. Zum einen wurde an den kurzkettigen Homologen, z. B. an Verbindung **L8a**, erstmals die B₅-Phase beschrieben. Zum anderen bewirkte die Einführung von Fluoratomen in die Position A der äußeren Phenylringe das Auftreten mehrerer polarer SmCP_A-Phasen (Verbindung **L8c** und **L8d**). Diese ungewöhnlichen Phasensequenzen konnten jedoch bei analogen Chlorverbindungen **L8e** und **8a** nicht beobachtet werden.

Tabelle 11 2-substituierte 1,3-Phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate **8**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und –enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	<i>n</i>	A	R ²	Cr	B _X ^a	B ₅	SmCP _A	SmČP _F	I	
L8a	8	H	CH ₃	•	161	–	• 165	• 172	–	•
L8b	12	H	CH ₃	•	148	–	–	• 164	–	•
L8c	8	F	CH ₃	•	103	• 112	• 136	• ^b 153	–	•
L8d	12	F	CH ₃	•	92	• 106	• 115	• ^b 149	–	•
L8e	8	Cl	CH ₃	•	93	–	–	• 127	–	•
8a	12	Cl	CH ₃	•	82	–	–	• 130	–	•
8b	8	Cl	Cl	•	116	–	–	–	• 120	•
					[15.1]			[16.4]		
					[10.6]				[7.4]	

^a Bei der B_X-Phase handelt es sich um eine kristallähnliche Phase.

^b In der Literatur wird von zwei bzw. drei SmCP_A-Mesophasen berichtet, die anhand von Röntgenstrukturuntersuchungen deutlich voneinander unterschieden werden.

L8a-e [70]

Verbindung **8a** zeigt bei elektrooptischen Messungen das Schaltverhalten einer polaren Phase. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung werden zwei Peaks pro Halbperiode erhalten, die charakteristisch für einen antiferroelektrischen Grundzustand sind. Zusammen mit den

beobachteten unspezifischen Texturen, erhalten beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit, kann somit von einer enantiotropen SmCP_A -Phase ausgegangen werden.

Der Austausch der Methylgruppe am zentralen Phenylring gegen ein Chloratom verändert den Charakter der Mesophase. Die Keimbildung der smektischen Phase erfolgt beim sehr langsamen Abkühlen der isotropen Flüssigkeit unter der Ausbildung von schraubenförmigen Keimen und helikalen Filamenten (Abbildung 45), wobei die Anzahl der rechts- und linkshändigen Defektstrukturen ungefähr gleich ist. Diese wachsen schließlich zu einer unspezifischen Textur zusammen.



Abbildung 45 Keimbildung der undulierten smektischen Phase der Verbindung **8b** beim langsamen Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit ($T = 119\text{ }^\circ\text{C}$).

Röntgenographische Untersuchungen zeigen kommensurable Reflexe im Kleinwinkelbereich und ein diffuses Streumaxima im Weitwinkelbereich ($\vartheta \approx 10^\circ$), was für eine einfache Schichtstruktur spricht. Den Reflexen 1. und 2. Ordnung folgen jedoch Satelliten niedriger Intensität. Dieser Befund deutet auf eine undulierte Schichtstruktur mit einer Undulationsperiode von ungefähr 130 \AA hin.

Das Anlegen eines elektrischen Feldes führt zu einer deutlichen Änderung der Textur. Die nun vorliegende Textur zeigt beim Schalten oberhalb eines elektrischen Feldes von $15\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ eine polare Stromantwort, wobei die Schaltzustände sich in Abhängigkeit von der Feldpolarität unterscheiden (Abbildung 46).



Abbildung 46 Textur der undulierten smektischen Phase ($\text{Sm}\check{\text{C}}\text{P}_F$) der Verbindung **8b** a) $+200\text{ V}$ und b) -200 V (Zelldicke: $6\text{ }\mu\text{m}$; $T = 112\text{ }^\circ\text{C}$).

Beim Abschalten des elektrischen Feldes bleibt die Textur des Schaltzustandes erhalten, wie es für ein bistabiles Schalten typisch ist. Erwartungsgemäß findet man einen Stromantwortpeak pro Halbperiode des Dreieckfeldes. Die Polarisation P_y beträgt ca. 1100 nC cm^{-2} .

Aus diesen experimentellen Befunden lässt sich das Vorliegen einer undulierten ferroelektrischen smektischen Phase ($\text{Sm}\tilde{\text{C}}\text{P}_F$ oder SmUCP_F) ableiten. Diese gehört zu einer Klasse von Mesophasen, die in der Literatur ebenfalls als B_7 -Phasen bezeichnet werden [122], obwohl sie von der klassischen B_7 -Phase, erstmals von PELZL *et al.* [28] beschrieben, zu unterscheiden ist.

6. Benzoylderivate sekundärer cyclischer Amine – ein neues Zentralfragment für gebogene Mesogene

Das entscheidende Strukturelement der gebogenen Mesogene ist das Zentralfragment. Wie im Abschnitt 1.3.1 erläutert wurde, muss das Zentralfragment die beiden Schenkel des Moleküls so miteinander verbinden, dass der Winkel zwischen diesen etwa 110° bis 140° beträgt, damit die für *bent-core* Mesogene typischen polaren Mesophasen beobachtbar sind.

Eine C=O-Einheit hat die idealen strukturellen Voraussetzungen, den Öffnungswinkel des Moleküls zu definieren. Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Verbindungen gehören einer neuen Klasse von *bent-core* Mesogenen an, deren Zentralfragment ein vom sekundären cyclischen Amin abgeleitetes Benzamid enthält.

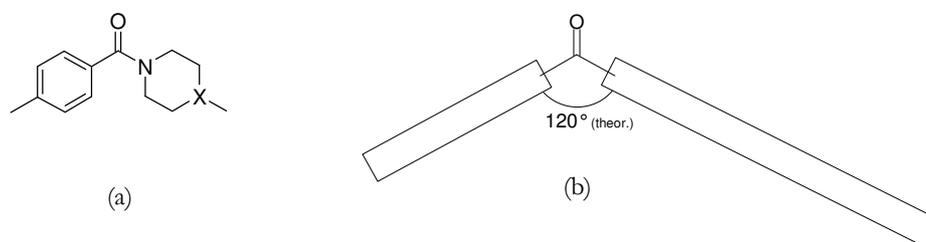


Abbildung 47 a) N-Benzoylpiperidin- (X = C) bzw. N-Benzoylpiperazin-Fragment (X = N); b) daraus abgeleitete schematische Struktur der gebogenen Mesogene.

Formal betrachtet verknüpft die Carbonylgruppe zwei verschiedene stäbchenförmige (kalamitische) mesogene Einheiten, wobei in der Regel die längere der beiden eine Piperazineinheit enthält.

Um den Einfluss der Piperazineinheit auf das Mesophasenverhalten einschätzen zu können, ist es nützlich, einen Blick auf kalamitische Verbindungen mit dieser Struktureinheit zu werfen. Diese weisen nematische und smektische Phasen auf [128, 129, 130, 131], die typisch für stäbchenförmige Verbindungen sind. Betrachtet man die verschiedenen Ringe eines kalamitischen Mesogens, sollte die Mesophasenstabilität mit steigender Flexibilität dieser und damit in der Reihenfolge Phenyl > Cyclohexan \approx Piperazin abnehmen. Elektronische Effekte, d. h. die starken lateralen Wechselwirkungen durch das freie Elektronenpaar der Stickstoffatome, führen jedoch dazu, dass die Mesophasenstabilität in der Folge Phenyl \approx Piperazin \gg Cyclohexan abnimmt.

Weiterhin ist wegen des beobachteten Auftretens nematischer und smektischer Phasen davon auszugehen, dass der Piperazinring vorwiegend die in Abbildung 48 gezeigte Sesselform annimmt [132].

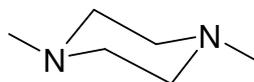


Abbildung 48 *trans*-Konformation des Piperazinringes.

Es wurden ebenso kalamitische Verbindungen beschrieben [133, 134, 135], deren endständige Struktureinheit sich in den hier neu vorgestellten Verbindungen wieder findet (Abbildung 49). Diese Verbindungen zeigen ebenfalls die für Kalamiten typischen nematischen und smektischen Phasen (SmA, SmC).

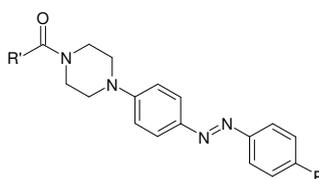


Abbildung 49 Struktur des N,N-disubstituierten Aminophenylazo-(4)-*p*-alkylbenzens [135].

Anhand von acylierten 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazin-, 4-Hydroxy-piperidin- und 1-(2-Hydroxy-ethyl)piperazin-Derivaten, deren allgemeine Strukturformel in Abbildung 50 dargestellt ist, soll durch die Variation der Kettenlänge, laterale Substituenten und der Verknüpfungsgruppen deren Einfluss auf die flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht werden.

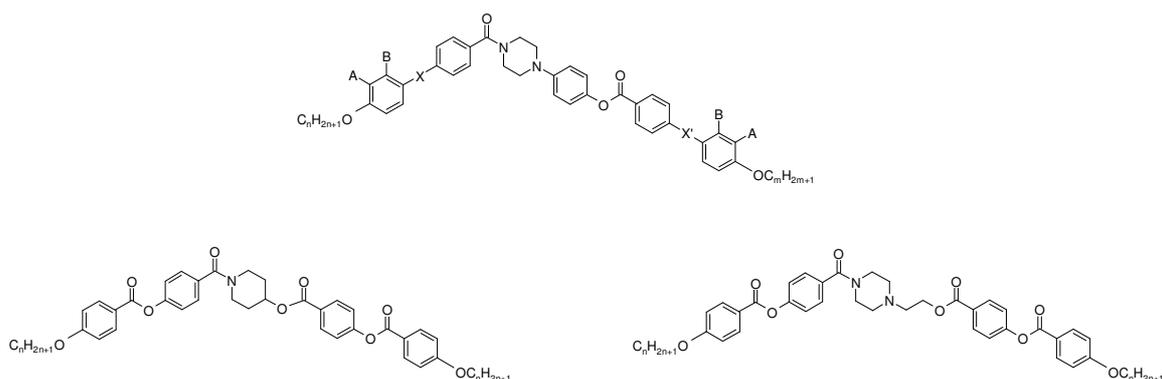


Abbildung 50 Allgemeine Strukturformeln der neuen Verbindungsklasse (X, X' Verknüpfungsgruppen; n, m Kettenlänge; A, B laterale Substituenten).

6.1 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine **9**

Die im folgenden vorgestellten Verbindungen sind Glieder der homologen Serie von 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl}piperazinen **9**. Die Verknüpfung der jeweils äußeren Ringe erfolgt über Azomethineinheiten. Das Phasenverhalten dieser Verbindungen ist in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine **9**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	<i>n</i>	Cr	SmX	SmA	I			
9a	6	•	222 [13.3]	•	256 [13.8]	–	•	
9b	8	•	230 [20.2]	•	258 [13.2]	–	•	
9c	12	•	221 [23.3]	•	247 [2.7]	•	253 [10.7]	•

Die Homologen **9a** und **9b** mit kurzen terminalen Alkylketten ($n = 6$ und 8) zeigen eine Mesophase, die eine Fächertextur neben einer stark fluktuierenden Schlierentextur aufweist. Beim weiteren Abkühlen bilden sich innerhalb der Fächertextur unregelmäßige Streifen.

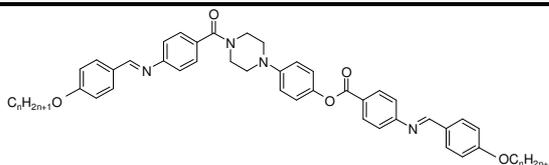
Im Gegensatz dazu weist das Homologe **9c** mit einer Alkylkettenlänge von $n = 12$ zwei Mesophasen auf. Die Hochtemperaturphase ist durch eine glatte Fächertextur neben einer homöotropen Textur gekennzeichnet, wie es für SmA-Phasen typisch ist. Beim Übergang in die Tieftemperaturphase entstehen Streifen innerhalb der Fächertextur und die homöotropen Bereiche werden stärker doppelbrechend und weisen nun eine stark fluktuierende Schlierentextur auf, wobei die Texturen der Tieftemperaturphase denen der Mesophase der Verbindungen **9a** und **9b** stark ähneln.

Aufgrund des Auftretens einer doppelbrechenden Schlierentextur ist von einer biaxialen Phase auszugehen. Da die beobachteten Texturen eher untypisch für eine klassische SmC-Phase sind, wird diese Phase als SmX-Phase bezeichnet. Wegen der hohen Umwandlungstemperaturen, die Werte von deutlich über 200°C aufweisen, war eine weitergehende Charakterisierung der Mesophasen unmöglich.

6.2 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl}piperazine **10**

Die Vertreter der homologen Reihe von 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl}piperazinen **10** sind isomer zu den Verbindungen der Serie **9**. Nur die Richtung der Azomethin-Verknüpfungsgruppen in beiden Schenkelgruppen wurde umgekehrt. In Tabelle 13 ist das Phasenverhalten der untersuchten Homologen zusammengefasst.

Tabelle 13 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl}piperazine **10**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und –enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].



Nr.	<i>n</i>	Cr	SmCP _A	SmA	N	I
10a	6	•	187 [28.3]	–	(• 178) [0.2]	• 201 [0.2]
10b	8	•	177 [30.6]	• 198 [8.7]	–	• 201 [0.6]
10c	12	•	164 [47.4]	• 215 [13.8]	–	•

Die Hochtemperaturphase von Verbindung **10a** erscheint beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit mit einer marmorierten Textur, wie sie für nematische Phasen charakteristisch ist. Beim Übergang in die Tieftemperaturphase entsteht eine glatte Fächertextur und eine homöotrope Textur. Dies spricht für das Vorliegen eines Phasenübergangs N–SmA. Da die Tieftemperaturphase monotrop ist und bei physikalisch-chemischen Untersuchungen schnell auskristallisiert, können keine weiteren Aussagen zu den Eigenschaften dieser Phase getroffen werden.

Im Gegensatz zu Verbindung **10a** weist die Tieftemperaturphase der Verbindung **10b** eine unspezifische Textur auf, wie sie typisch für polare SmC-Phasen ist.

Verbindung **10c** weist nur eine Mesophase auf, eine nematische Phase wird nicht beobachtet. Die Mesophase bildet beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit eine unspezifische Textur, die zwischen gekreuzten Polarisatoren vollständige Auslöschung zeigt. Wenn ein Polarisator im Uhrzeigersinn um einen kleinen Winkel (5° – 10°) aus der gekreuzten Position gedreht wird, sind helle und dunkle Domänen unterscheidbar (Abbildung 51).

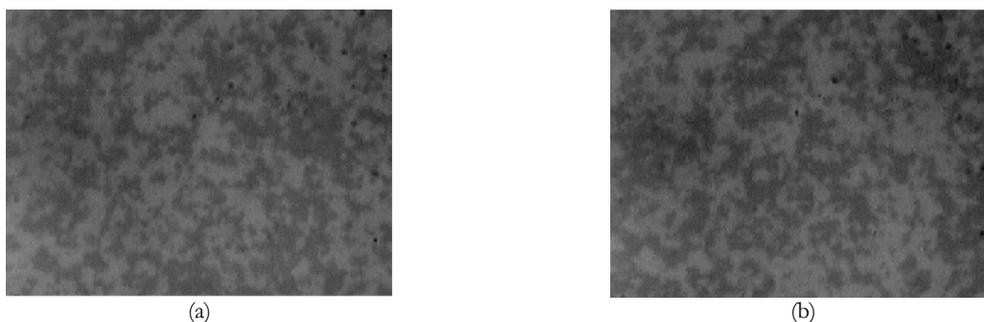


Abbildung 51 Textur der Domänen mit entgegengesetzter Händigkeit, die beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit erhalten werden. Ein Polarisator ist a) um 10° im Uhrzeigersinn gedreht und b) um 10° gegen den Uhrzeigersinn gedreht (Verbindung **10c** bei $T = 170^\circ\text{C}$).

Wird der Polarisator in die entgegengesetzte Richtung um den gleichen Winkel gedreht, werden die hellen Domänen dunkel und umgekehrt. Dies ist ein Hinweis auf die Existenz von Domänen entgegengesetzter Händigkeit. Die Textur ändert sich beim Drehen der Probe nicht. Die Domänen können durch starken mechanischen Stress zerstört werden. Beim Aufheizen aus der kristallinen Phase entsteht eine doppelbrechende unspezifische Textur.

Röntgenstreuendiagramme an unorientierten Proben zeigen für die smektischen Phasen der beiden Verbindungen **10b** und **10c** starke kommensurable Reflexe im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich. Dies deutet auf eine smektische Schichtstruktur ohne Nahordnung hin. Aus der Lage der Reflexe im Kleinwinkelbereich kann der Schichtabstand d bestimmt werden. Unter der Annahme eines Öffnungswinkels von 120° kann mit dem CPK-Modell die Moleküllänge L der Verbindungen **10b** und **10c** abgeschätzt werden. Aus dem Verhältnis des Schichtabstandes d und der Moleküllänge L wird der Neigungswinkel ϑ mit Hilfe der Formel $\cos \vartheta = d/L$ ermittelt, der für beide Verbindungen bei nah an 45° liegt (Tabelle 14).

Tabelle 14 Schichtabstand d , Moleküllänge L und der Neigungswinkel ϑ der SmCP_A -Phase der Verbindungen **10b** und **10c**.

Nr.	$d/\text{\AA}$	$L/\text{\AA}$	$\vartheta/^\circ$
10b	38	51	42
10c	42	55	40

Beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes ($E = 2\text{--}4\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) in der SmCP_A -Phase entsteht aus der unspezifischen Textur eine fächerförmige Textur (Abbildung 52).

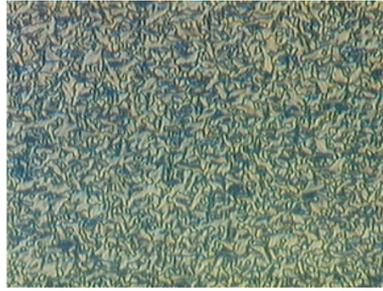


Abbildung 52 Die fächerförmige Textur entsteht beim Anlegen eines elektrischen Feldes und bleibt nach Entfernen desselben erhalten (Verbindung **10c** bei $T = 180\text{ °C}$).

Die Textur bleibt nach dem Entfernen des elektrischen Feldes erhalten. In einigen Bereichen ist die Textur des geschalteten Zustandes von der Polarität des angelegten Feldes abhängig. Dies deutet auf das Vorliegen homochiraler Domänen hin. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung wird eine Stromantwortkurve mit zwei Peaks pro Halbperiode erhalten (Abbildung 53). Dies deutet auf einen antiferroelektrischen Grundzustand hin. Die Polarisation beträgt 480 nC cm^{-2} für Verbindung **10b** und 670 nC cm^{-2} für Verbindung **10c**. Die Ergebnisse der röntgenographischen und elektrooptischen Untersuchungen bestätigen den polaren Charakter der SmCP_A -Phase.

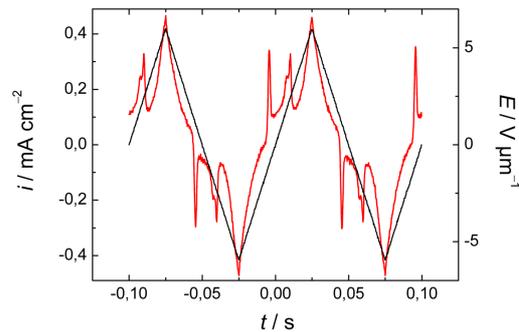


Abbildung 53 Stromantwortkurve erhalten beim Anlegen einer Dreiecksspannung in der SmCP_A -Phase der Verbindung **10c** (Zelldicke: $10\text{ }\mu\text{m}$; $E = \pm 7\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$; $f = 10\text{ Hz}$; $T = 170\text{ °C}$).

Ein interessantes elektrooptisches Phänomen ist kurz oberhalb der Klärtemperatur von Verbindung **10c** beobachtbar. Beim Anlegen eines ausreichend starken elektrischen Wechselfeldes kann das Wachstum der doppelbrechenden Textur der SmCP_A -Phase innerhalb der isotropen Phase induziert werden (Abbildung 54). Ist das äußere Feld ausreichend stark, so füllt die Textur den gesamten im Mikroskop sichtbaren Bereich aus.

Begleitet wird dieser Effekt von starken elektrohydrodynamischen Bewegungen. Im Unterschied zur nicht doppelbrechenden Textur, die beim Abkühlen ohne Feld erhalten wird, ist die feldinduzierte Textur schwach doppelbrechend, weist aber ebenfalls chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit auf.



Abbildung 54 Textur der Verbindung **10c** 2 K oberhalb des Klärpunktes beim Anlegen eines elektrischen Feldes von $25 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$. Ein Polarisator ist um $+5^\circ$ aus der gekreuzten Position gedreht.

Eine feldinduzierte Erhöhung der Klärtemperatur wird für die Verbindungen **10a** und **10b**, die eine nematische Hochtemperaturphase zeigen, nicht beobachtet. Es ist anzumerken, dass in Abhängigkeit von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes die Klärtemperatur steigt. Die Keimbildung beginnt bei einem elektrischen Feld von $15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 2 K oberhalb des Klärpunktes. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes von $40 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ werden 5 K erreicht. Auf die Klärtemperaturerhöhung wurde bereits in Abschnitt 5.4.2 näher eingegangen. Bemerkenswert ist, dass bei Verbindung **10c** die feldinduzierte SmCP_A -Phase in Form chiraler Domänen und nicht als unspezifische Textur (*grainy texture*) auftritt.

Zum Auftreten der zuvor diskutierten chiralen Domänen sei noch vermerkt, dass sich die Textur beim Drehen der Probe zwischen den Polarisatoren nicht ändert. Dies deutet auf eine Symmetrieachse senkrecht zur Probe hin, die eine Helixachse sein kann. Kürzlich ist diese Textur mit der Existenz kleiner Domänen, in denen es zu einer helikalen Anordnung der gebogenen Moleküle in einer homochiralen antiferroelektrischen Konfiguration kommt, erklärt worden, wobei der Gangunterschied der Moleküle deutlich kleiner ist als die optische Wellenlänge [38].

Das Phasenverhalten der drei Verbindungen zeigt deutliche Unterschiede. Während die kurzkettinge Verbindung **10a** mit der Phasensequenz SmA-N nur Mesophasen bildet, die charakteristisch für calamitische Flüssigkristalle sind, baut **10b** eine Brücke zu den polaren smektischen Mesophasen gebogener Moleküle. Hier konnte unterhalb der nematischen Hochtemperaturphase eine SmCP_A -Phase nachgewiesen werden. Die Erhöhung der Kettenlänge auf $n = 12$ (**10c**) verursacht den Verlust der nematischen Phase, so dass nur noch eine SmCP_A -Phase auftritt.

6.3 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine **11**

Die Mitglieder der im weiteren vorgestellten homologen Reihe von 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazinen **11** wurden durch die Umsetzung von 1-(4-Hydroxyphenyl)piperazin mit den entsprechenden 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren erhalten. Die allgemeine Strukturformel und das Phasenverhalten der Homologen sind der Tabelle 15 zu entnehmen.

Tabelle 15 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazinen **11**. Phasenumwandlungstemperaturen (T / °C) und -enthalpien [ΔH / kJ mol⁻¹].

Nr.	<i>n</i>	Cr	SmCP _A	Col	N _X	N	I
11a	4	•	201 [34.4]	–	–	(• 193) [^a]	• 212 [0.5]
11b	5	•	187 [46.7]	–	–	(• 172) [0.4]	• 192 [0.4]
11c	6	•	176 [41.5]	–	(• 157) [5.2]	• 169) [0.3]	• 188 [0.5]
11d	7	•	169 [23.2]	–	–	–	• 186 [0.4]
11e	8	•	177 [15.4]	• 180 [12.8] ^b	–	–	• 181
11f	9	•	167 [15.4]	• 185 [15.2]	–	–	–
11g	10	•	162 [16.9]	• 191 [16.9]	–	–	–
11h	11	•	161 [17.1]	• 194 [18.2]	–	–	–
11i	12	•	165 [16.6]	• 201 [17.9]	–	–	–
11j	16	•	142 [17.0]	• 193 [18.8]	–	–	–

^a Kalorimetrisch nicht detektiert.

^b Die Enthalpie entspricht der Summe beider Phasenumwandlungen.

In Abhängigkeit von der Kettenlänge können zwei Bereiche unterschiedlichen Mesophasenverhaltens beobachtet werden, wie es dem Diagramm in Abbildung 55 zu entnehmen ist. Die langkettigen Vertreter der homologen Reihe (**11e-j**) bilden beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit eine unspezifische Textur, mit wenigen kleinen fächerartigen Domänen. Beim Scheren der Probe entsteht eine unspezifische Schlierentextur.

Wird ein elektrisches Feld von $E = 5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ angelegt, bildet sich eine Fächertextur aus. Es sind ebenso einige zirkuläre Domänen erkennbar, deren Auslöschungskreuze parallel zur Richtung der Polarisatoren stehen. In Abhängigkeit vom Vorzeichen des elektrischen Feldes drehen sich diese im Uhrzeigersinn oder entgegengesetzt.

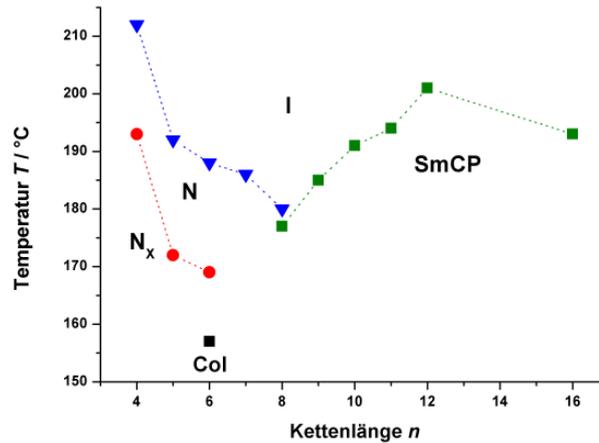


Abbildung 55 Phasenverhalten der homologen Reihe **11a-j** in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Die N_x - und die kolumnare Phase sind monotrop. Es wurden daher die Umwandlungstemperaturen, die beim Abkühlen erhalten wurden, eingetragen.

Beim Anlegen einer Dreiecksspannung werden als Stromantwort zwei Peaks pro Halbperiode erhalten (Abbildung 56). Dieses elektrooptische Verhalten deutet auf einen synklinen antiferroelektrischen Grundzustand hin, welcher durch das elektrische Feld in die komplementären synklinen ferroelektrischen Zuständen schaltet. Die Polarisation P_s beträgt für Verbindung **11h** etwa 800 nC cm^{-2} .

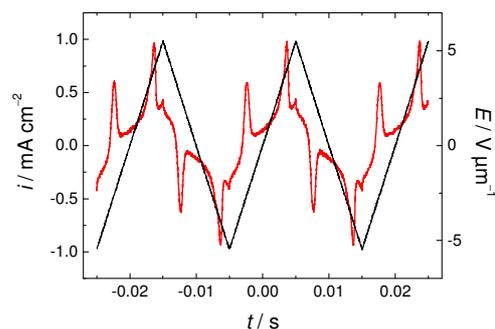


Abbildung 56 Stromantwortkurve der SmCP_A -Phase der Verbindung **11h** (Zelldicke: $10 \mu\text{m}$; $E = \pm 6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 50 \text{ Hz}$; $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$).

Das langkettige Homologe **11j** zeigt eine ungewöhnliche Textur. Kurz unterhalb des Klärpunktes ist die Textur schwarz zwischen gekreuzten Polarisatoren. Wird ein Polarisator um einen kleinen Winkel aus der gekreuzten Position gedreht ($5\text{--}10^\circ$) werden helle und dunkle Domänen sichtbar (Abbildung 57). Beim Drehen des Polarisator in die entgegengesetzte Richtung werden die dunklen Domänen hell und umgekehrt.

Dies ist einen Hinweis auf Domänen entgegengesetzter Händigkeit. Weiteres Abkühlen bis zur Raumtemperatur führt zu keiner Änderung innerhalb dieser Domänen. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes ($E \approx 2 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$) bildet sich eine doppelbrechende fächerartige Textur. Nach dem Entfernen des elektrischen Feldes und einer kurzen Relaxationszeit wird die Doppelbrechung der fächerförmigen Textur schwächer. Es wird aber nicht die Ausgangstextur erhalten. Die Stromantwortkurve für Verbindung **11j**, die beim Anlegen einer Dreiecksspannung erhalten wird, gleicht denen der Verbindungen **11e-i** und beweist ebenfalls einen antiferroelektrischen Grundzustand der Mesophase.

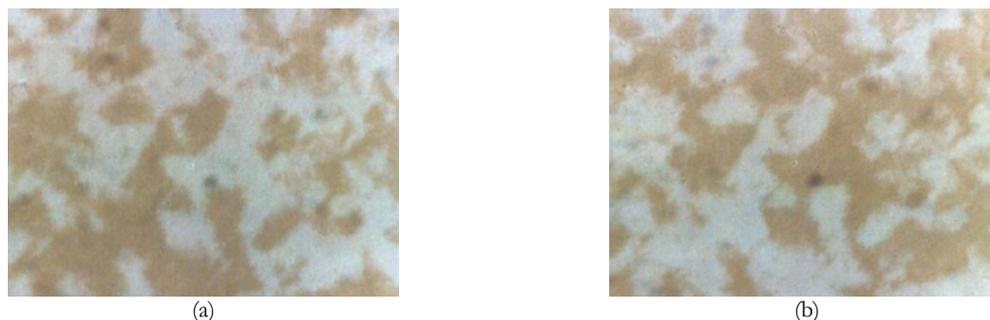


Abbildung 57 Textur der SmCP_A -Phase der Verbindung **11j** beobachtet zwischen gedrehten Polarisatoren a) $+5^\circ$ und b) -5° bei $T = 185^\circ\text{C}$.

Röntgenographische Untersuchungen an unorientierten Proben zeigen im Kleinwinkelbereich starke kommensurable Reflexe, wie es für eine einfache Schichtstruktur charakteristisch ist. Im Weitwinkelbereich wird das Maximum der diffusen Streuung bei einem Winkel von ungefähr 10° gefunden. Aus der Lage der Kleinwinkelreflexe wird über die BRAGGSche Gleichung der Schichtabstand d ermittelt. Dieser wird mit der Moleküllänge L , ermittelt aus dem CPK-Modell, zur Bestimmung der Neigung der Moleküle innerhalb der Schichten ins Verhältnis gesetzt. In Tabelle 16 sind die Schichtabstände d , die Moleküllängen L und die mit Hilfe der Gleichung $\cos\vartheta = d/L$ bestimmten Neigungswinkel ϑ der langkettigen Homologen wiedergegeben.

Tabelle 16 Strukturdaten der Verbindungen **11e-j**.

Nr.	n	$L/\text{Å}$	$d/\text{Å}$	$\vartheta/^\circ$
11e	8	49.0	36.5	42
11f	9	50.8	37.7	42
11g	10	52.7	39.5	41
11h	11	54.5	40.7	42
11i	12	56.3	42.5	41
11j	16	63.5	44.6	45

Unabhängig von der Kettenlänge liegt der berechnete Neigungswinkel bei ungefähr 42° . Die Ergebnisse der elektrooptischen und röntgenographischen Untersuchungen zeigen an, dass es sich bei der Mesophase der langkettigen Homologen (**11e-j**) um eine SmCP_A -Phase handelt.

Das Mesophasenverhalten der kurzkettingen Verbindungen (**11a-11d**) unterscheidet sich grundlegend von dem der langkettigen Vertreter. Verbindung **11c** zeigt dabei die größte Phasenvielfalt der Homologen. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit zwischen unbehandelten Glasoberflächen wird eine marmorierte Textur erhalten, wie sie typisch für nematische Phasen ist (Abbildung 58a). Zwischen geriebenen Glasplatten wird eine planare Textur erhalten, wobei der Direktor parallel zur Glasoberfläche ausgerichtet ist. Wird die Glasoberfläche mit oberflächenaktiven Substanzen behandelt, entsteht eine homöotrope Textur. In diesem Fall steht der Direktor senkrecht zur Glasoberfläche. Die nematische Phase bildet interessanterweise spontan Domänen entgegengesetzter Händigkeit aus. Diese Domänen sind nicht fixiert, sie ändern sich sowohl durch mechanischen Stress als auch durch Temperaturänderungen. DOZOV [136] und PELZL *et al.* [137] berichteten erstmals über dieses Verhalten bei einer von gebogenen Molekülen gebildeten nematischen Phase.

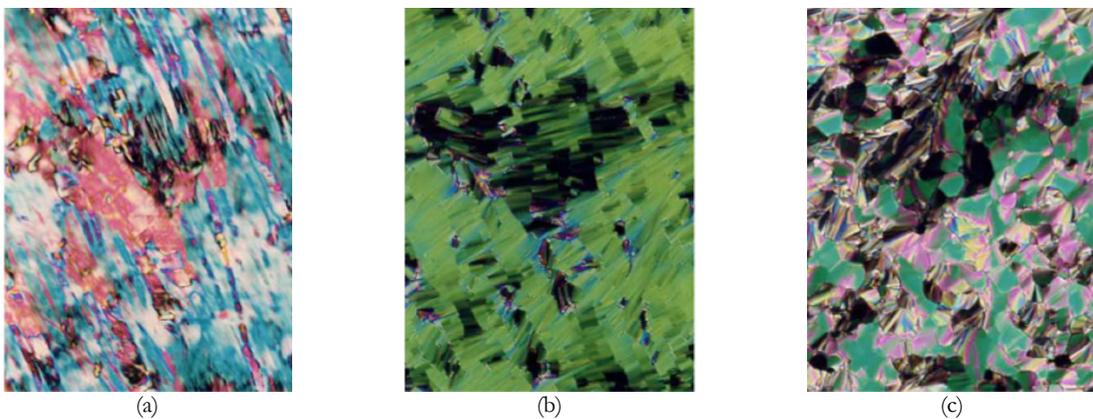


Abbildung 58 a) Marmorierte Textur der nematischen Phase ($T = 177\text{ °C}$); b) fächerförmige Textur der N_x -Phase ($T = 166\text{ °C}$); c) Mosaiktextur der kolumnaren Phase ($T = 154\text{ °C}$) der Verbindung **11c**.

Beim Abkühlen der marmorierten oder planaren Textur ist eine deutliche optische Änderung unterhalb von 169 °C zu erkennen (Abbildung 58b). Die charakteristischen Direktorfluktuationen der nematischen Phase verschwinden und es entsteht eine fächerähnliche Textur, die jedoch keine typischen fokalkonischen Defekte zeigt. Wird hingegen die homöotrope Textur abgekühlt, bleibt die Textur auch unterhalb von 169 °C erhalten. Nur die Direktorfluktuationen verschwinden und einzelne ölige Streifen (*oily streaks*) werden sichtbar (Abbildung 59). Das Auftreten einer homöotropen Textur ist ein Hinweis auf eine uniaxiale Phase, die vorläufig mit N_x bezeichnet wird. Beim weiteren Abkühlen entsteht unterhalb von 157 °C eine Mosaiktextur, wie sie für kolumnare Phasen charakteristisch ist (Abbildung 58c).

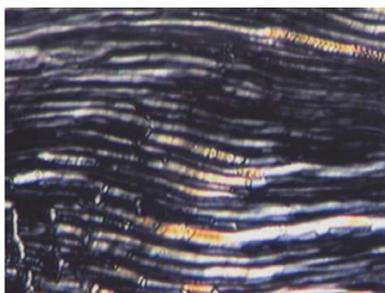
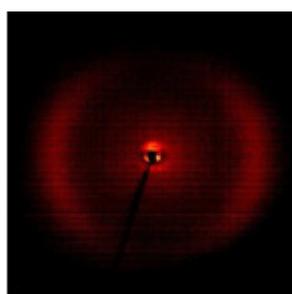
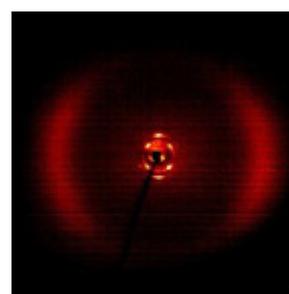


Abbildung 59 Homöotrope Textur mit öligen Streifen der N_x Phase der Verbindung **11c** ($T = 166$ °C).

Röntgenographische Untersuchungen wurden an orientierten Proben der Verbindung **11c** durchgeführt. Das Röntgenbeugungsdiagramm zeigt in der nematischen Hochtemperaturphase im Kleinwinkelbereich eine diffuse sichelförmige Streuung auf dem Meridian und eine diffuse sichelförmige Streuung im Weitwinkelbereich auf dem Äquator (Abbildung 60a). Interessanterweise ist beim Übergang in die N_x -Phase keine Änderung im Röntgenbild zu erkennen. Die diffuse Streuung im Kleinwinkelbereich der N_x -Phase zeigt an, dass keine Fernordnung in Richtung des Direktors existiert. Damit ist die Existenz einer Schichtstruktur, die wegen des Auftretens einer fächerartigen Textur (Abbildung 58b) angenommen wurde, auszuschließen. Erst unterhalb von 157 °C, was auch der kalorimetrisch detektierten Umwandlungstemperatur entspricht, ändert sich das Röntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 60b). Die diffuse Streuung im Weitwinkelbereich bleibt erhalten, jedoch werden nun im Kleinwinkelbereich scharfe Reflexe beobachtet, die sowohl auf als auch neben dem Meridian liegen. Dieses Röntgenbild zeigt an, dass eine Periodizität senkrecht zur Schichtnormalen existiert. Dies lässt sich durch eine rechtwinklige Zelle mit den Zellparametern $a = 42.5$ Å und $b = 44.5$ Å beschreiben.



(a)



(b)

Abbildung 60 Röntgenbeugungsdiagramm a) der nematischen Phasen ($T = 170$ °C) und b) der kolumnaren Phase ($T = 150$ °C) der Verbindung **11c**.

Da sich das Röntgenbild beim Abkühlen und am Übergang in die N_x -Phase nicht ändert, ist davon auszugehen, dass es sich bei dieser Phase ebenfalls um eine nematische Phase handelt, die mit N_x bezeichnet wird. Verschiedene Röntgenbeugungsuntersuchungen mit unterschiedlichen Probenpräparationen zeigen jeweils dieselben Ergebnisse.

Das Pentyloxy-Homologe **11b** besitzt ebenfalls eine zweite nematische Phase. Eine kolumnare Phase wird hier aber nicht beobachtet. Der Phasenübergang der nematischen Phase in die

N_X -Phase ist polarisationsmikroskopisch deutlich erkennbar. Die Texturen sowie die Röntgenbilder der nematischen Phasen beider Verbindungen **11b** und **11c** sind nahezu identisch. Die Butyloxy-Verbindung **11a** besitzt ebenfalls die Phasensequenz N– N_X . Die Tieftemperaturphase kristallisiert aber schnell aus, so dass keine weitergehenden physikalischen Messungen durchführbar waren. Für das Heptyloxy-Derivat **11d** wird lediglich eine nematische Phase gefunden.

In der Literatur gibt es zwei Beispiele in denen smektische Phasen bei röntgenographischen Untersuchungen im Kleinwinkelbereich nur eine diffuse Streuung zeigen. KÖLBEL *et al.* [138] präsentierten bolaamphiphile Verbindungen mit einer starren Biphenyl-Einheit und polaren 2,3-Dihydroxypropoxy-Gruppen an den Enden des Moleküls und einer zusätzlichen Alkylkette in lateraler Position. Für eine bestimmte Kettenlänge wurde eine SmA-ähnliche Textur beobachtet. Im Kleinwinkelbereich röntgenographischer Untersuchungen konnte jedoch nur eine diffuse Streuung gefunden werden und nicht die charakteristischen scharfen Schichtreflexe. Es wird angenommen, dass es mit zunehmender lateraler Kettenlänge zu einer Verdrehung der Schichten kommt und somit zur Bildung räumlich ungeordneter Inhomogenitäten. ANTONIETTI *et al.* [139] berichteten von einer lamellaren Phase von Polyelektrolytkomplexen. Die stark verbreiterten Reflexe im Kleinwinkelbereich deuten auf eine Unordnung der Richtung der Schichtnormalen hin, die durch eine starke Undulation der Stapel lamellarer Doppelschichten verursacht sein könnte.

Anhand der experimentellen Ergebnisse werden Modelle für die drei Phasen vorgestellt. In der nematischen Phase besitzen die Moleküle eine Orientierungsordnung bezüglich ihrer Längsachse (Abbildung 61a). In der N_X -Phase bilden die Moleküle, die sich in Biegungsrichtung anordnen, Bündel unbestimmter Länge (Abbildung 61b). Die diffuse Streuung im Kleinwinkelbereich des Röntgenbildes kommt dadurch zustande, dass zwischen diesen Bündeln nur eine Positionsnahordnung existiert. Beim weiteren Abkühlen fixiert sich der laterale Abstand der Bündel zueinander und die Struktur der Phase lässt sich als ein zweidimensionales rechtwinkliges Gitter mit den Gitterparametern $a = 42.5 \text{ \AA}$, $b = 44.5 \text{ \AA}$ und $\gamma = 90^\circ$ beschreiben (Abbildung 61c).

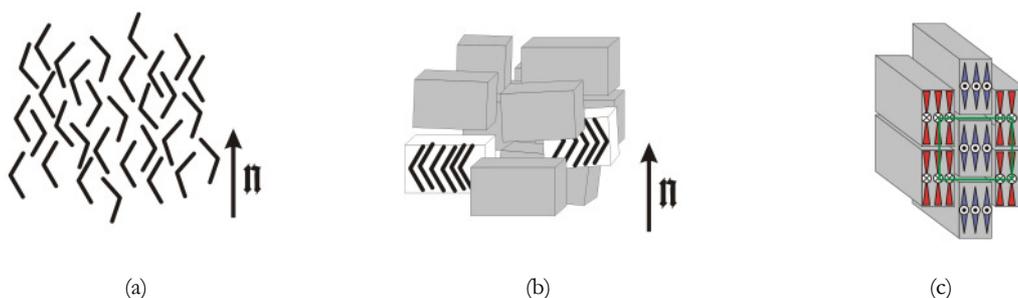


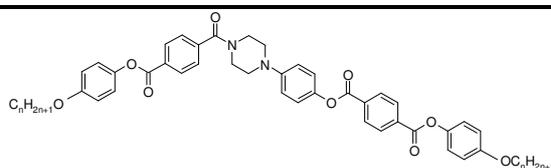
Abbildung 61 Modell der nematischen Phase (a), der N_X -Phase (b) und der Col-Phase (c).

In der Literatur [140, 141, 142] wird von kolumnaren nematischen (N_{col}) Phasen berichtet, die ähnliche strukturelle Merkmale besitzen wie die N_X -Phase, obwohl die Textur dieser N_{col} -Phasen sich von der Textur der N_X -Phase deutlich unterscheiden. In der N_{col} -Phase stapeln sich die scheibenförmigen Moleküle durch intermolekulare Wechselwirkungen übereinander und bilden dabei Kolumnen.

6.4 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine **12**

Die homologen Verbindungen der 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine **12** wurden wie die Verbindungen der Serie **11** durch Verknüpfung des 1-(4-Hydroxyphenyl)piperazins mit den entsprechenden ester- verknüpften Zweikernsäuren erhalten. Jedoch wurden hier Zweikernsäuren mit inversen Estergruppen eingesetzt. Die allgemeine Strukturformel und das Phasenverhalten der Mitglieder der homologen Reihe **12** sind Tabelle 17 zu entnehmen.

Tabelle 17 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine **12**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und –enthalpien [$\Delta H/ \text{kJ mol}^{-1}$].



Nr.	<i>n</i>	Cr	SmA'	SmCP _A	SmX	SmA	I
12a	6	•	168 [31.9]	–	–	• 212 [0.7]	• 243 [6.1]
12b	8	•	175 [22.2]	–	• 210 [0.7]	–	• 246 [8.4]
12c	12	•	167 [20.1]	• 195 [0.7]	• 206 [a]	–	• 241 [8.6]

^a Diese Umwandlung ist kalorimetrisch nicht detektierbar.

Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit von Verbindung **12a** unter die Klärtemperatur erscheint die Mesophase mit einer Fächertextur neben homöotropen Bereichen, was charakteristisch für eine SmA-Phase ist. Beim Übergang in die Tieftemperaturphase ist innerhalb der Fächertextur keine Änderung zu beobachten. Jedoch weicht die homöotrope Textur einer stark fluktuierenden Schlierentextur (Abbildung 62), welche der biaxialen smektischen Phase (SmX-Phase) der Serie **9** sehr ähnelt. Im Fall der Verbindung **12a** ist die SmX-Phase jedoch nicht polar schaltbar.

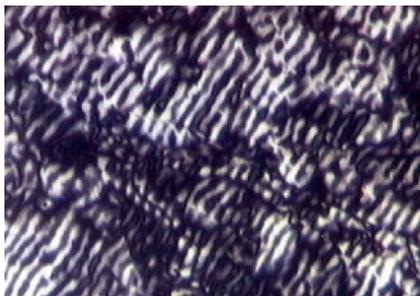


Abbildung 62 Unter dem Polarisationsmikroskop beobachtete fluktuierende Schlierentextur der Verbindung **12a** ($T = 185\text{ °C}$).

Bei den langkettigen Verbindungen **12b** und **12c** wird unter dem Polarisationsmikroskop in der Hochtemperaturphase ebenfalls eine für SmA-Phasen typische fächerförmige Textur mit homöotropen Bereichen beobachtet. Bei Verbindung **12b** bilden sich beim Übergang in die Tieftemperaturphase unregelmäßige Streifen senkrecht zu den Fächern. Bei elektrooptischen Untersuchungen wurden bei angelegter Dreiecksspannung als Stromantwortkurve zwei Peaks pro Halbperiode erhalten, die charakteristisch für einen antiferroelektrischen Grundzustand sind und das Vorliegen einer SmCP_A-Phase belegen.

Verbindung **12c** zeigt einen smektischen Trimorphismus. Bei der Hochtemperaturphase handelt es sich um eine SmA-Phase mit charakteristischen fächerförmigen Texturen und homöotropen Bereichen. Unterhalb dieser SmA-Phase bildet sich eine biaxiale smektische Phase mit einer schwach doppelbrechenden Schlierentextur während die glatte Fächertextur weitgehend unverändert bleibt. Ab 195 °C verschwindet die Schlierentextur und es entsteht wieder die homöotrope Textur, die eine uniaxiale Phase anzeigt. Die Fächertextur bleibt dabei erhalten. Die Tieftemperaturphase wird vorerst als SmA'-Phase bezeichnet. Wird die Phase zwischen den Glasoberflächen geschert, entstehen doppelbrechende Inseln innerhalb der homöotropen Bereiche. Röntgenographische Untersuchungen ergaben, dass es sich in allen drei Mesophasen um einfache Schichtstrukturen handelt. Elektrooptischen Messungen konnten sowohl für die biaxiale als auch für die uniaxiale SmA'-Phase polares Schalten nachweisen. Für die biaxiale smektische Phase ändert sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes die Doppelbrechung der Fächertextur, wobei dieser Effekt unabhängig von der Polarität des Feldes ist. In der Tieftemperaturphase ist der Charakter des Schaltens ein anderer. Die Textur des Schaltzustandes relaxiert nach dem Entfernen des Feldes in eine unspezifische Textur.

Die Textur der geschalteten Zustände hängt vom Vorzeichen des angelegten Feldes ab (Abbildung 63).

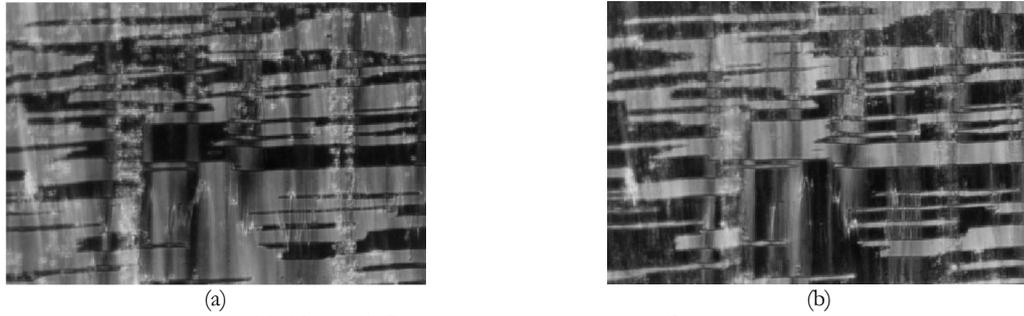


Abbildung 63 Texturbilder des geschalteten Zustandes der SmA'-Phase der Verbindung **12c** ($T = 186\text{ °C}$): $E = +3\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (a) und $E = -3\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (b).

In beiden Tieftemperaturphasen wird bei angelegter Dreiecksspannung eine Stromantwort mit zwei Peaks pro Halbperiode erhalten, wie sie für einen antiferroelektrischen Grundzustand typisch ist (Abbildung 64). Die Schwellenfeldstärke ist mit rund $2\text{--}4\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ relativ niedrig. Die Polarisation beträgt für die biaxiale Phase 310 nC cm^{-2} und für die uniaxiale Tieftemperaturphase 250 nC cm^{-2} .

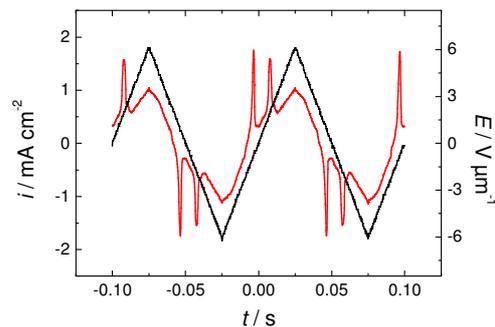


Abbildung 64 Stromantwortkurve bei angelegter Dreiecksspannung der Verbindung **12c** in der SmA'-Phase (Zelldicke: $10\text{ }\mu\text{m}$; $E = \pm 6\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 20\text{ Hz}$; $T = 193\text{ °C}$; $P_S \approx 250\text{ nC cm}^{-2}$).

Bei der biaxialen Phase handelt es sich um eine SmCP_A-Phase. Bei der uniaxialen SmA'-Phase spricht der polare Charakter des Schaltens für das Vorliegen einer polaren SmA-Phase (SmAP).

Polare Stromantworten von uniaxialen smektischen Phasen gebogener Mesogene wurden erstmals von DANTLGRABER *et al.* [23] und POCHIECHA *et al.* [143] beschrieben. Im ersten Fall wird davon ausgegangen, dass die Moleküle sich in den Schichten geneigt anordnen. Es wird aber keine Korrelation zwischen den Schichten beobachtet, so dass die gesamte Struktur uniaxial ist. Für die uniaxiale ferroelektrische smektische Phase, vorgestellt in [143], resultieren die ferroelektrischen Eigenschaften von einer ungeordneten Richtung der Schichtpolarität innerhalb der speziellen smektischen Schicht. Es gibt bis jetzt keine überzeugende Erklärung für das polare Schalten der uniaxialen smektischen Phase der Verbindung **12c**.

Der Übergang von der SmCP_A -Phase in die polare SmA' -Phase ist mit einer sehr geringen Umwandlungsenthalpie (0.7 kJ mol^{-1}) verbunden, was mit einer nur geringfügigen Änderung der Mesophasenstruktur erklärt werden kann.

Im Vergleich der drei Vertreter der homologen Reihe ist der Einfluss der Länge lateraler Alkylketten auf die flüssigkristallinen Eigenschaften gebogener Moleküle deutlich erkennbar. Während die Klärtemperaturen mit $241 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $246 \text{ }^\circ\text{C}$ nur sehr wenig voneinander abweichen, zeigen alle drei Verbindungen unterschiedliche Phasensequenzen. Das kurzkettige Homologe **12a** besitzt eine SmX-SmA Polymorphie, wobei die SmX -Phase keinen polaren Charakter zeigt. Dies ändert sich mit zunehmender Kettenlänge. Für Verbindung **12b** konnte eine polare smektische C-Phase unterhalb der SmA -Phase nachgewiesen werden. Die interessanteste Phasensequenz weist das langkettige Homologe **12c** auf. Unterhalb der SmA - und SmCP_A -Phase existiert eine polare uniaxiale smektische A-Phase (SmAP).

Die Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen an den Verbindungen der homologen Serien **9–12** zeigen, dass gebogene Mesogene, die Benzoyl-Derivate cyclischer aliphatischer Amine darstellen, sowohl typische Mesophasen „bananenförmiger“ als auch klassischer calamitischer Mesogene auszubilden in der Lage sind. Die Mehrzahl dieser Verbindungen weist jedoch sehr hohe Klärtemperaturen auf, so liegen diese innerhalb der homologen Serien **9**, **10** und **12** zwischen 200 und $260 \text{ }^\circ\text{C}$. Dies erschwert die physikalische Charakterisierung der Mesophasen erheblich.

Als Möglichkeiten zur Erniedrigung dieser Umwandlungstemperaturen bieten sich folgende Struktur-Varianten an:

- a) Einführung lateraler Substituenten,
- b) Veränderung der Molekülgestalt,
- c) Verringerung der Molekülgröße

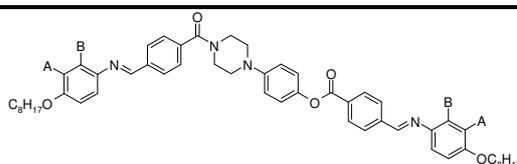
Diese verschiedenen Konzepte sollen nachfolgend an Beispielen dargelegt werden.

6.5 1-[4-(2-bzw. 3-subst.-4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-{4-[4-(2-bzw. 3-subst.-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine **13**

Ausgehend von Verbindung **9b**, die zum Vergleich nochmals in Tabelle 18 genannt ist, wurden in die äußeren Phenylringe verschiedene Halogenatome und Gruppen in die lateralen Positionen A bzw. B eingeführt. Die Synthese erfolgte durch Acylierung von 1-(4-Hydroxyphenyl)piperazin mit den entsprechenden 4-(2- bzw. 3-subst.-4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäuren.

Tabelle 18 1-[4-(2-bzw. 3-subst.-4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-{4-[4-(2-bzw. 3-subst.-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine **13**.

Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien [$\Delta H/ \text{kJ mol}^{-1}$].



Nr.	A	B	Cr		SmCP _A	SmA ^{2a}	SmC	SmA	I		
9b	H	H	•	230	–	–	–	SmX	258	•	
13a	OCH ₃	H	•	144 [33.0]	–	–	–	•	175 [5.3]	•	
13b	F	H	•	187 [24.9]	• ^b	238 [0.7]	–	•	246 [9.6]	•	
13c	Cl	H	•	171 [6.8]	• ^b	210 [2.5]	–	•	234 [8.6]	•	
13d	Br	H	•	154 [2.7]	–	•	185 [0.02]	•	191 [0.02]	•	
13e	CN	H	•	163 [41.5]	SmC̄	182 [0.5]	–	•	190 [9.0]	•	
13f	CH ₃	H	•	160 [52.3]	•	182 [0.1]	•	189 [2.9]	•	199 [4.9]	
13g	H	CH ₃	•	148 [19.7]	(•	147 [c]	SmCP _A ^c	156 [c]	•	193 [10.6]	•

^a Die SmA²-Phasen besitzen unterschiedliche Phasenstrukturen.

^b Das Vorliegen einer SmAP_A-Phase ist nicht auszuschließen. Aufgrund der hohen Umwandlungstemperaturen konnten keine röntgenographische Untersuchungen durchgeführt werden, die den Aufschluss über eine Neigung der Moleküle innerhalb der Schichten geben könnten.

^c Kalorimetrisch nicht detektiert.

Die Mesophase der Verbindung **13a** erscheint beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit mit einer glatten Fächertextur einer SmA-Phase.

Die Verbindungen **13b** und **13c** zeigen einen smektischen Dimorphismus. Die Hochtemperaturphase ist dabei eine SmA-Phase, während die Tieftemperaturphase die typischen Texturen und ein elektrooptisches Schaltverhalten zeigt, die das Vorliegen einer polaren smektischen Phase (SmAP_A oder SmCP_A) belegen (Abbildung 65).

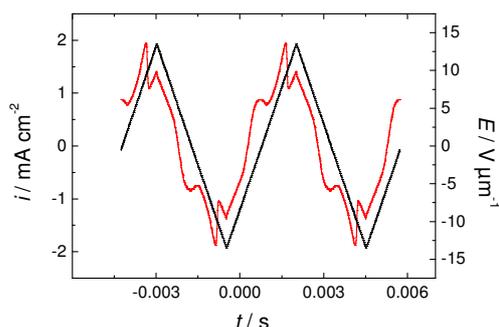


Abbildung 65 Stromantwortkurve bei angelegter Dreiecksspannung in der polaren smektischen Phase von Verbindung **13c** (Zelldicke: $6 \mu\text{m}$; $E = \pm 13 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 200 \text{ Hz}$; $T = 174 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_S \approx 500 \text{ nC cm}^{-2}$).

Die anderen in der Tabelle 18 aufgeführten Verbindungen zeigen ein ungewöhnliches Mesophasenverhalten. Verbindung **13d** weist drei kalorimetrisch und polarisationsmikroskopisch beobachtbare Mesophasen auf. Die Hochtemperaturphase ist eine SmA-Phase, die sich polarisationsmikroskopisch durch ihre charakteristische Fächertextur neben einer homöotropen Textur nachweisen lässt. Beim weiteren Abkühlen bildet sich bei $191 \text{ }^\circ\text{C}$ eine biaxiale Phase mit einer fluktuierenden Schlierentextur, während die Fächertextur nahezu unverändert bleibt (Abbildung 66a).

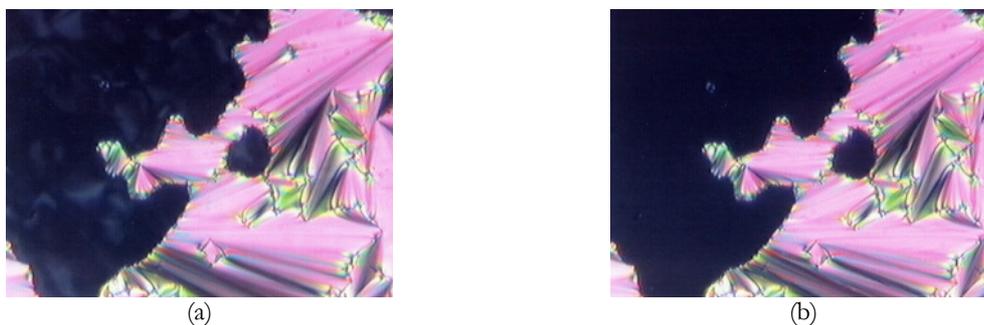


Abbildung 66 Textur der Verbindung **13d** a) der SmC-Phase ($T = 187 \text{ }^\circ\text{C}$) und b) der Tieftemperatur SmA²-Phase ($T = 178 \text{ }^\circ\text{C}$).

Bei $185 \text{ }^\circ\text{C}$ wird die Schlierentextur wieder homöotrop, was das Vorliegen einer SmA-artigen Phase indiziert (Abbildung 66b). Zwischen 120 und $130 \text{ }^\circ\text{C}$ erscheint an Stelle der homöotropen Textur eine schwach doppelbrechende Schlierentextur. Diese Schlierentextur kann ebenfalls durch Scheren der Probe erhalten werden. Wird die Probe aufgeheizt, erfolgt der Übergang in die homöotrope Textur bei $155\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$. Letzteres Verhalten konnte bisher nicht gedeutet werden.

Der Schichtabstand ist in allen drei smektischen Phasen konstant ($d = 45.3 \text{ \AA}$). Die Fächertextur der biaxialen Phase kann durch ein elektrisches Feld geschaltet werden. Das Schalten ist begleitet durch eine geringe Änderung der Interferenzfarbe. Die Texturen des geschalteten Zustandes sind unabhängig von der Polarität des elektrischen Feldes. Ein polares Schalten konnte jedoch weder in der biaxialen Phase noch in der uniaxialen Tieftemperaturphase beobachtet werden.

Verbindung **13e** weist neben einer SmA-Phase eine biaxiale Tieftemperaturphase auf. Bildet sich diese aus der homöotrop orientierten SmA-Phase, erscheint eine schwach doppelbrechende Textur mit mosaikartigen Domänen (Abbildung 67a). Die Fächertextur der SmA-Phase ändert sich bei diesem Übergang kaum (Abbildung 67b). In Gegenwart eines starken Gleichspannungsfeldes bildet sich eine Textur, die an eine Mosaiktextur einer kolumnaren Phase erinnert (Abbildung 67c).

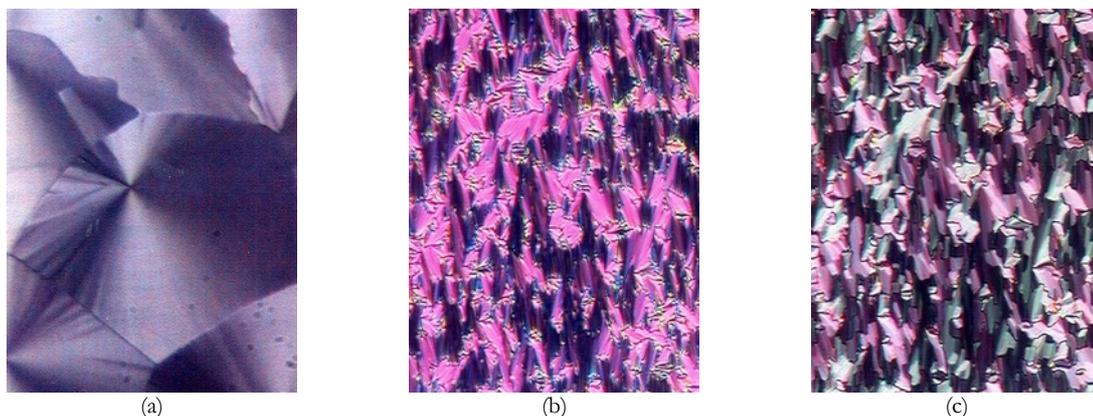


Abbildung 67 Texturen der Verbindung **13e** a) undulierte smektische Phase, erhalten beim Abkühlen aus der SmA-Phase ($T = 177\text{ °C}$); b) Fächertextur der SmA-Phase ($T = 185\text{ °C}$) und c) Textur der undulierten smektischen Phase nach Anlegen eines elektrischen Feldes ($E = 15\text{--}20\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$, $T = 180\text{ °C}$).

Diese Tieftemperaturphase zeigt einen schwachen Schalteffekt bei hohen elektrischen Feldern ($15\text{--}20\text{ V }\mu\text{m}$). Jedoch konnte eine Stromantwort, die eine polare Struktur anzeigen würde, nicht erhalten werden. Der Schichtabstand der SmA-Phase beträgt 45.7 Å ($T = 184\text{ °C}$). Während des Übergangs in die Tieftemperaturphase nimmt der Schichtabstand leicht zu (46.2 Å bei 180 °C , 46.4 Å bei 160 °C). Bemerkenswerterweise beobachtet man in der Tieftemperaturphase einen Satelliten niedriger Intensität hinter dem Reflex erster Ordnung, welcher durch die Annahme einer eindimensionalen Undulation der Schichten mit einer Periode von 165 Å senkrecht zur Schichtnormalen erklärt werden kann.

Verbindung **13f** bildet drei smektische Phasen. Bei der Hochtemperaturphase handelt es sich um eine SmA-Phase, die anhand der glatten Fächertextur und der homöotropen Textur erkannt werden kann (Abbildung 68a). Kalorimetrisch wird bei 189 °C ein Peak mit einer geringen Intensität erhalten. Unter dem Polarisationsmikroskop ist dieser Phasenübergang nur von einer Bewegung innerhalb der homöotropen Textur begleitet. Die Phasenumwandlung von der SmA- in die SmA'-Phase ist mit einer deutlichen Farbänderung der Fächertextur verbunden (Abbildung 68b). Beim Übergang in die SmCP_A-Phase wandelt sich die Fächertextur in eine unspezifische Textur (*grainy texture*) um (Abbildung 68c).

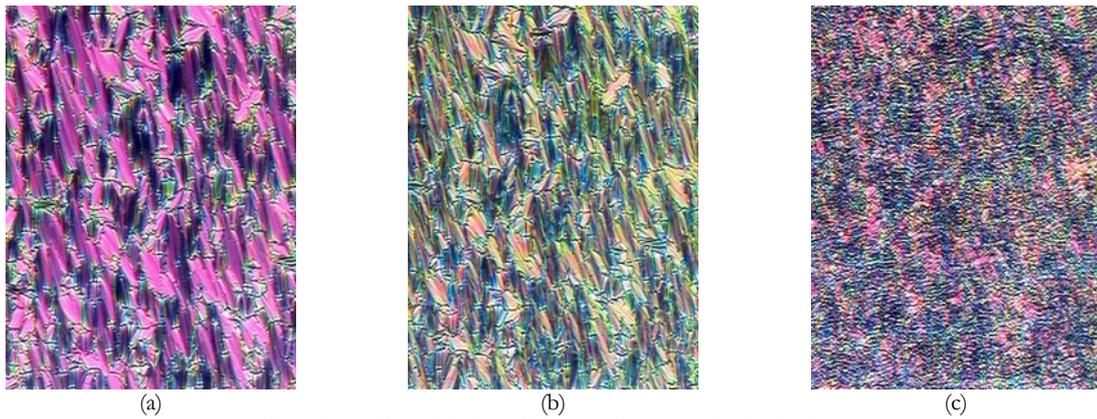


Abbildung 68 Verbindung **13f**: a) Fächertextur der SmA-Phase ($T = 195 \text{ }^\circ\text{C}$); b) Fächertextur der SmA'-Phase ($T = 187 \text{ }^\circ\text{C}$) und c) unspezifische Textur der SmCP_A-Phase ($T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$).

Wird die Probe aus der SmA-Phase sehr schnell abgekühlt, werden unspezifische doppelbrechende Inseln erhalten (Abbildung 69a). Unterhalb $182 \text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich innerhalb der homöotropen Bereiche eine stark doppelbrechende schuppenartige Schlierentextur (Abbildung 69b). Die Existenz einer Schlierentextur ist ein Hinweis auf das Vorliegen einer biaxialen Phase. Der Phasenübergang von der SmA'- in die SmCP_A-Phase ist nur mit einer geringen Umwandlungsenthalpie verbunden (0.1 kJ mol^{-1}) und beim Aufheizen nicht detektierbar. Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass in allen drei smektischen Phasen eine flüssigkeitsähnliche Ordnung innerhalb der Schichten existiert.

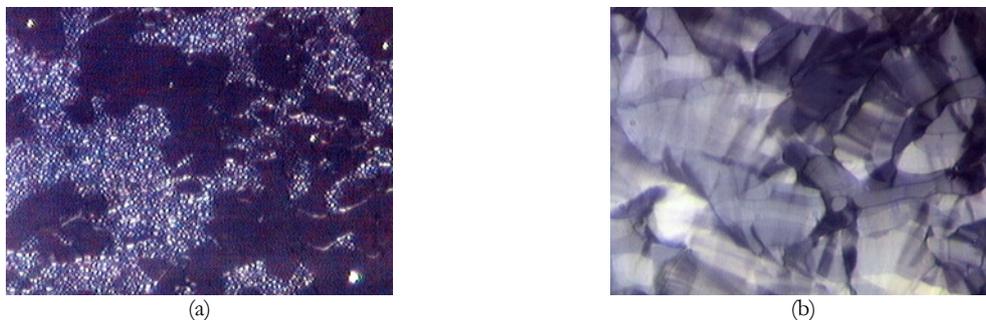


Abbildung 69 Verbindung **13f**: a) Homöotrope Textur der SmA'-Phase mit unspezifischen Inseln ($T = 185 \text{ }^\circ\text{C}$) und b) schuppenartige Textur der SmCP_A-Phase ($T = 175 \text{ }^\circ\text{C}$).

Der Schichtabstand d in der SmA-Phase beträgt ungefähr 44 \AA und nimmt kontinuierlich mit sinkender Temperatur und dem Übergang in die SmA'- und SmCP_A-Phase niedrigere Werte an ($d = 42 \text{ \AA}$; $T = 173 \text{ }^\circ\text{C}$). Die SmA'-Phase weist eine polare Stromantwort auf. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung werden zwei Peaks pro Halbperiode erhalten (Abbildung 70a), was charakteristisch für einen antiferroelektrischen Grundzustand ist. Die Polarisation P_S beträgt bei $T = 186 \text{ }^\circ\text{C}$ ungefähr 550 nC cm^{-2} . Der Wert für die Polarisation vergrößert sich in der SmCP_A-Phase und liegt bei $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ bei ca. 780 nC cm^{-2} (Abbildung 70b).

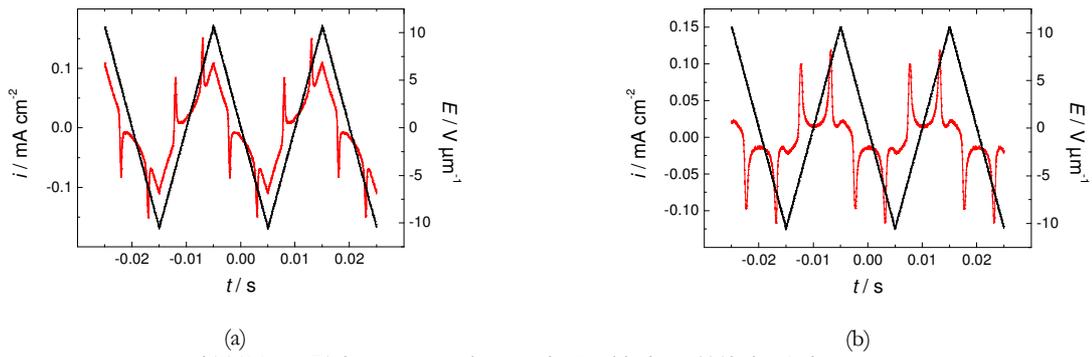


Abbildung 70 Stromantwortkurven der Verbindung **13f** beim Anlegen einer Dreiecksspannung (Zelldicke: $10 \mu\text{m}$; $f = 50 \text{ Hz}$; $E = \pm 10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$): a) in der SmA' -Phase ($T = 185 \text{ }^\circ\text{C}$) und b) in der SmCP_A -Phase ($T = 174 \text{ }^\circ\text{C}$).

Verbindung **13g** weist ebenfalls drei smektische Phasen auf. Im Unterschied zu den anderen Verbindungen der Serie **13** sind hierbei alle drei Phasen biaxial. Die Hochtemperaturphase bildet beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit eine Fächertextur oder eine Schlierentextur mit viergliedrigen Singularitäten (Abbildung 71a). Am Phasenübergang bei $156 \text{ }^\circ\text{C}$ verschwinden die Fluktuationen der Schlierentextur und es wird eine fächerähnliche Struktur erhalten, während die Fächertextur unverändert bleibt (Abbildung 71b). Bei einer Temperatur von $149 \text{ }^\circ\text{C}$ wird aus der Fächertextur eine unspezifische Textur und die Schlierentextur wird wieder fluktuierend (Abbildung 71c). Die Phasenumwandlungen bei 156 und $149 \text{ }^\circ\text{C}$ sind kalorimetrisch nicht detektierbar. Die erhaltenen Röntgenstreudiagramme aller drei smektischen Phasen zeigen das Vorliegen einer einfachen Schichtstruktur an. Der Schichtabstand d ist von der Temperatur unabhängig und liegt bei ungefähr $44.4\text{--}44.6 \text{ \AA}$.

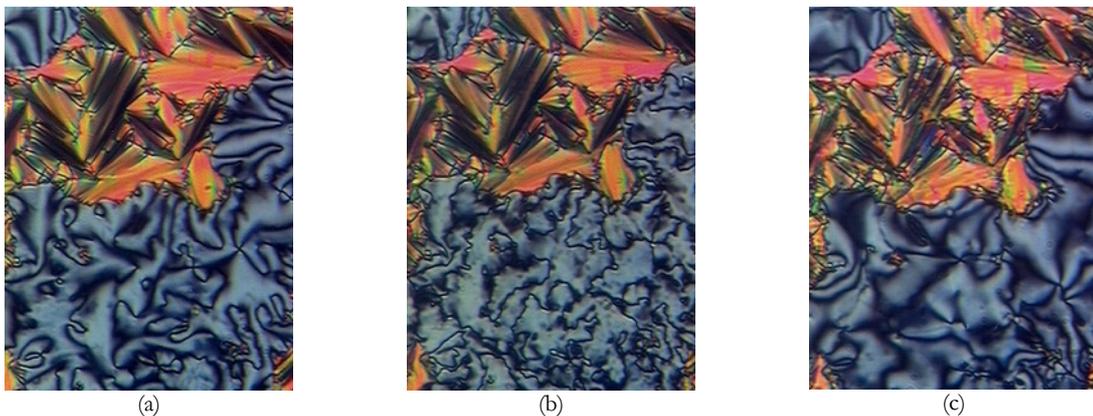


Abbildung 71 Textur der Verbindung **13g**: a) der SmC -Phase ($T = 172 \text{ }^\circ\text{C}$); b) der SmCP_A -Phase ($T = 155 \text{ }^\circ\text{C}$) und c) der SmCP_A' -Phase ($T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$).

Bei elektrooptischen Untersuchungen wird in der SmC -Phase eine schwache optische Stromantwort erhalten. Ab einer Temperatur von $155 \text{ }^\circ\text{C}$ ändert sich der Charakter des Schaltens und es wird für die beiden Tieftemperaturphasen ein antiferroelektrischer Grundzustand nachgewiesen. Abbildung 72 zeigt die Stromantwort der SmCP_A' -Phase.

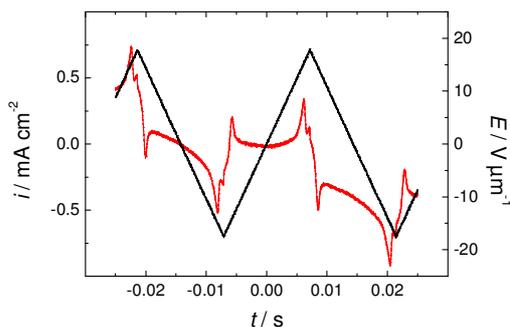


Abbildung 72 Stromantwortkurve bei angelegter Dreiecksspannung der Verbindung **13g** in der SmCP_{A'}-Phase (Zelldicke: 5 μm; $E = \pm 18 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 25 \text{ Hz}$; $T = 148 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_S \approx 310 \text{ nC cm}^{-2}$).

6.6 1-[4-(3-subst.-4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine 14-16

Im Kapitel 6.3 ist über das ungewöhnliche Auftreten von zwei nematischen Phasen, jedoch bei relativ hohen Temperaturen, berichtet wurden. Um die Umwandlungstemperaturen weiter zu senken, wurden auch halogensubstituierte 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren **S8** mit 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazin umgesetzt. Die dabei erhaltenen Mesogene weisen statt der Azomethingruppe (Kapitel 6.1 und 6.2) zwischen den äußeren Ringen beider Schenkel Estergruppen auf (Abbildung 73). Durch die erhöhte Flexibilität sollten die Umwandlungstemperaturen im Vergleich zu den Azomethin-Verbindungen **9** und **10** deutlich sinken. Gleichzeitig wurde versucht die N–N_x Phasensequenz, gefunden an Verbindung **11c** zu tieferen Temperaturen zu verschieben und den Existenzbereich der Phasen zu vergrößern. Der Erfolg dieses Konzeptes ist den Tabellen 19-21 zu entnehmen.

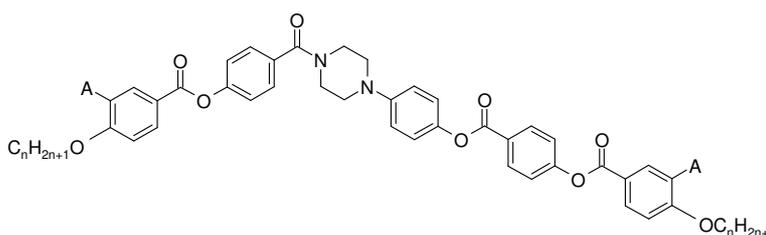


Abbildung 73 Strukturformel der Verbindungen **14-16** (A = F; Cl; Br).

6.6.1 1-[4-(3-Fluor-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(3-fluor-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine **14**

Die Verbindungen der Reihe **14** besitzen an den äußeren Ringen als laterale Substituenten jeweils ein Fluor-Atom in Nachbarschaft zu den terminalen Ketten. Durch niedrigere Kettenlängen ($n = 4, 5$) wurde versucht die Phasensequenz der Verbindung **11c** zu reproduzieren. Die Umwandlungstemperaturen sind Tabelle 19 zu entnehmen.

Tabelle 19 1-[4-(3-Fluor-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(3-fluor-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine **14**. Phasenumwandlungstemperaturen (T / °C) und –enthalpien [ΔH / kJ mol⁻¹].

Nr.	<i>n</i>	A	Cr	SmCP _A	N	I
14a	4	F	•	190 [31.8]	–	–
14b	5	F	•	197 [16.5]	–	• 208 [32.7]
14c	6	F	•	157 [14.4]	• 189 [10.1]	–
14d	8	F	•	154 [13.1]	• 201 [13.2]	–
14e	12	F	•	137 [19.2]	• 203 [16.1]	–

Die Verbindung **14a** mit $n = 4$ weist keine flüssigkristalline Phase auf. Die Mesophase des Pentyloxy-Homologen **14b** zeigt unter dem Polarisationsmikroskop eine Schlierentextur (Abbildung 74), wie sie für nematische Phasen charakteristisch ist.

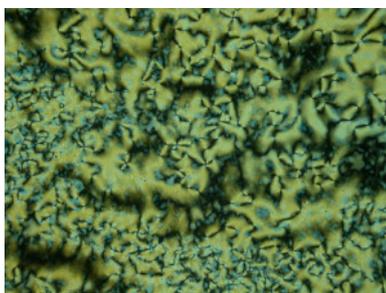


Abbildung 74 Schlierentextur der nematischen Phase von Verbindung **14b** ($T = 201$ °C).

Die längerkettigen Verbindungen **14c-e** der homologen Serie bilden eine polare smektische Mesophase aus. Diese weist beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der Verbindungen **14c** und **14e** eine unspezifische Textur auf.

Die Mesophase der Verbindung **14d** zeigt dagegen nach dem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit unter dem Polarisationsmikroskop eine komplette Auslöschung zwischen gekreuzten Polarisatoren. Wird einer der Polarisatoren um einen kleinen Winkel aus der gekreuzten Position gedreht, können helle und dunkle Domänen unterschieden werden. Bei der Drehung des Polarisators um den gleichen Winkel in die entgegengesetzte Richtung wird der entgegengesetzte Effekt beobachtet. Die dunklen Domänen erscheinen nun hell und umgekehrt (Abbildung 75). Dieser Befund weist auf die spontane Bildung homochiraler Bereiche entgegengesetzter Händigkeit hin. Diese Textur ändert sich auch nicht, wenn die Probe im Strahlengang des Mikroskops gedreht wird. Jedoch können diese Domänen durch starke mechanische Einwirkung zerstört werden.



Abbildung 75 Texturen mit chiralen Domänen entgegengesetzter Händigkeit, erhalten beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit von Verbindung **14d**: Ein Polarisator ist a) um -7° und b) um $+7^\circ$ aus der gekreuzten Position gedreht ($T = 102^\circ\text{C}$, die Substanz konnte bis $T = 95^\circ\text{C}$ unterkühlt werden).

Beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes bildet die Mesophase von Verbindung **14d** eine stark doppelbrechende Fächertextur aus. Der Grundzustand dieser ist dagegen schwach doppelbrechend. Wird eine Dreiecksspannung an die Messzelle angelegt, können zwei Peaks pro Halbperiode erhalten werden (Abbildung 76), die den polaren Charakter der Mesophase beweisen und einen antiferroelektrischen Grundzustand anzeigen.

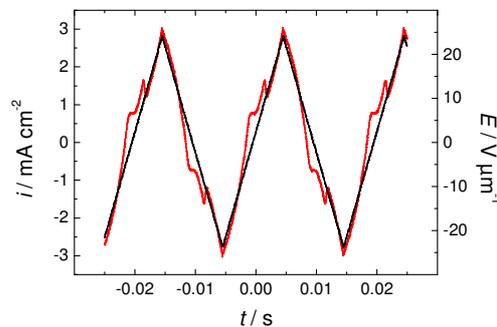


Abbildung 76 Stromantwortkurve bei angelegter Dreiecksspannung der Verbindung **14d** in der polaren smektischen Phase (Zelldicke: $6\ \mu\text{m}$; $E = \pm 25\ \text{V}\ \mu\text{m}^{-1}$; $f = 50\ \text{Hz}$; $T = 156^\circ\text{C}$; $P_s \approx 700\ \text{nC}\ \text{cm}^{-2}$).

Röntgenographische Untersuchungen wurden an unorientierten Proben der langkettigen Verbindungen **14d** und **14e** durchgeführt. Aus dem erhaltenen Schichtabstand d und der mit CPK-Modellen ermittelten Moleküllänge L kann der Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der Schichten nach Gleichung $\cos \vartheta = d/L$ abgeschätzt werden. Für Verbindung **14d** beträgt der Neigungswinkel 34° . Der Neigungswinkel für Verbindung **14e** zeigt die Andeutung einer sehr schwachen Temperaturabhängigkeit, die in Tabelle 20 wiedergegeben ist.

Tabelle 20 Temperaturabhängigkeit des Neigungswinkels ϑ der Verbindung **14e**.

$T / ^\circ\text{C}$	$d / \text{\AA}$	$\vartheta / ^\circ$
177	46.3	37
157	45.5	36
137	45	35

Wie gezeigt, wurde für die kurzkettigen Verbindungen **14a** und **14b** keine flüssigkristalline bzw. eine nematische Phase gefunden, während mit zunehmender Kettenlänge ($n = 6, 8, 12$) eine polare SmC-Phase nachgewiesen werden konnte. Im Vergleich zu Verbindung **11c** konnte kein N–N_x Übergang, wie erhofft, detektiert werden.

6.6.2 1-[4-(3-Chlor-4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(3-chlor-4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine **15**

In dieser homologen Reihe sind die lateralen Fluoratome durch Chloratome ersetzt. Während die langkettigen fluorsubstituierten Verbindungen **14c-e** noch eine SmCP_A-Phase aufwiesen, konnten für Verbindungen **15a-e** nur SmC-Phasen gefunden werden.

Die Mesophase der Verbindungen der homologen Serie **15** zeigen unter dem Polarisationsmikroskop beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit unspezifische Texturen mit vielen kleinen fächerartigen Defekten, wie sie stellvertretend am Beispiel der Verbindung **15a** in Abbildung 77 gezeigt wird.

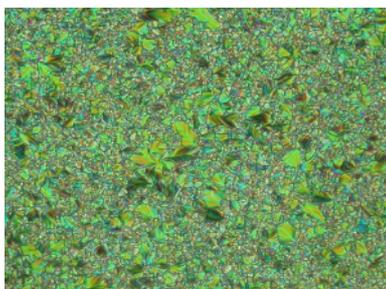
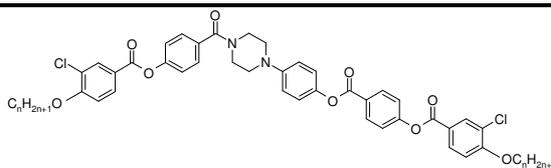


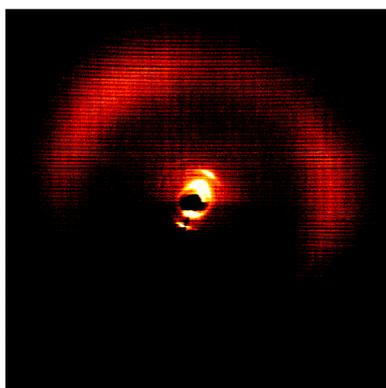
Abbildung 77 Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der Verbindung **15a** erhaltene unspezifische Textur ($T = 150^\circ\text{C}$).

Tabelle 21 1-[4-(3-Chlor-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(3-chlor-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine **15**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und –enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	<i>n</i>	A	Cr		SmC		I
15a	6	Cl	•	155	•	167	•
				[19.5]		[8.3]	
15b	8	Cl	•	151	•	182	•
				[21.1]		[12.4]	
15c	10	Cl	•	133	•	187	•
				[21.0]		[13.8]	
15d	12	Cl	•	124	•	190	•
				[22.4]		[13.8]	
15e	16	Cl	•	119	•	191	•
				[25.9]		[9.6]	

Beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes konnte auch bei hohen Spannungen keine Stromantwort erhalten werden.

Röntgenstreuendiagramme an orientierten Proben der Verbindung **15a** zeigen kommensurable Reflexe im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich, was eine smektische Schichtstruktur ohne Ordnung innerhalb der Schichten anzeigt (Abbildung 78).

**Abbildung 78** Weitwinkelstreuung der SmC-Phase der Verbindung **15a** ($T = 160^\circ\text{C}$).

Aus der Lage der Kleinwinkelreflexe in Relation zur Lage der äußeren diffusen Streumaxima lässt sich der Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten ablesen, welcher für die SmC-Phase der Verbindung **15a** $\vartheta = 28^\circ$ beträgt.

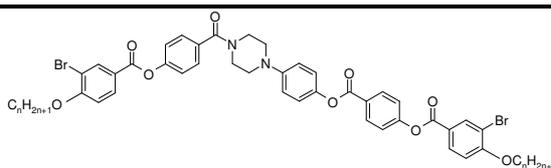
Röntgenographische Untersuchungen an nicht orientierten Proben der Verbindung **15c** zeigen ebenfalls die für eine smektische Schichtstruktur charakteristischen Reflexe im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich.

Aus den Kleinwinkelreflexen wurde über die BRAGGSche Gleichung der Schichtabstand d ($d = 40.9 \text{ \AA}$) berechnet. Die Moleküllänge L , ermittelt aus CPK-Modellen unter der Annahme eines Öffnungswinkels von 120° beträgt 52.7 \AA . Mit Hilfe der Gleichung $\cos\vartheta = d/L$ kann die Neigung der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten abgeschätzt werden, die für die smektische Mesophase der Verbindung **15c** bei ungefähr 39° liegt.

6.6.3 1-[4-(3-Brom-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(3-brom-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine **16**

Als laterale Substituenten wurden in Nachbarschaft zu den terminalen Ketten an den äußeren Ringen auch Bromatome eingeführt. Die Kettenlänge wurde systematisch vergrößert um den Einfluss dieser auf das flüssigkristalline Verhalten untersuchen zu können.

Tabelle 22 1-[4-(3-Brom-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(3-brom-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine **16**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und –enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].



Nr.	<i>n</i>	Δ	Cr		SmC		I
16a	6	Br	•	134	•	156	•
				[19.8]		[10.5]	
16b	8	Br	•	122	•	176	•
				[12.2]		[13.9]	
16c	10	Br	•	116	•	177	•
				[20.5]		[11.5]	
16d	12	Br	•	111	•	181	•
				[21.7]		[12.4]	
16e	16	Br	•	108	•	181	•
				[24.8]		[12.8]	

Bei den Verbindungen der Serie **16** wird beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit eine Mesophase beobachtet, die eine schwach doppelbrechende Textur oder eine Schlierentextur aufweist, wie sie in Abbildung 79 für die Mesophase der Verbindung **16d** gezeigt wird.

Bei elektrooptischen Untersuchungen konnte kein polares Verhalten der Mesophasen der Homologen **16a-d** beobachtet werden. Weder zeigen die Mesophasen eine optische Antwort, noch konnte eine für polare Phasen charakteristische Stromantwort aufgezeichnet werden.

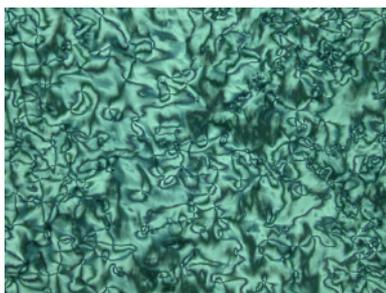


Abbildung 79 Schlierentextur der SmC-Phase von Verbindung **16d**
($T = 177\text{ °C}$).

Die Auswertung der erhaltenen Röntgenstreuendiagramme der Mesophase von Verbindung **16d** bestätigt die Vermutung, dass es sich um eine Mesophase mit einer einfachen Schichtstruktur handelt. Mit Hilfe des ermittelten Schichtabstandes d (34.1 Å) und der berechneten Moleküllänge L (45.4 Å), unter der Annahme eines Öffnungswinkels von 120° , wurde ein Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der Schichten von 41° abgeschätzt.

Beim Vergleich der Klärtemperaturen der Verbindungen **16** ist ein Anstieg von 35 K zu beobachten. Auch bei den lateral chloresubstituierten Verbindungen **15** ist eine Erhöhung der Klärtemperaturen um 25 K zu verzeichnen. Die fluorsubstituierten Verbindungen **14** besitzen von vornherein hohe Klärtemperaturen um 200 °C . Die Umwandlungstemperaturen konnten mit der Einführung von lateralen Halogensubstituenten, im Vergleich zu den Reihen **9** und **10**, nicht soweit gesenkt werden, wie erwartet wurde.

Auffallend ist das Verschwinden der polaren SmCP_A -Phase mit zunehmender Größe der lateralen Halogenatome, was unter anderem einem anwachsenden lateralen Abstand der Moleküle geschuldet ist.

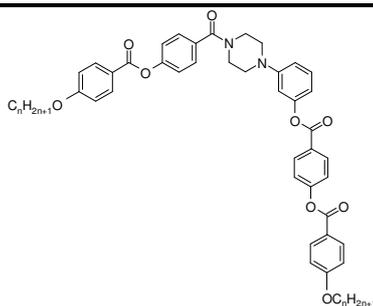
6.7 Variation der Acylierungsposition am Hydroxy-phenylpiperazin

Eine interessante Fragestellung ergab sich aus der Möglichkeit 1-(3-Hydroxy-phenyl)piperazin und 1-(2-Hydroxy-phenyl)piperazin mit 4-(4- n -Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren umzusetzen. Dabei wird neben dem N-Benzoylamin-Fragment noch ein zweiter Winkel in das Molekül eingebracht.

6.7.1 1-[4-(4- n -Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{3-[4-(4- n -alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine **17**

Durch die Verschiebung einer Verknüpfungsstelle am Zentralfragment wird die Gestalt der gebogenen Moleküle deutlich geändert. In diesem Fall wird ein 1-(3-Hydroxy-phenyl)piperazin mit entsprechenden 4-(4- n -Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren umgesetzt (Tabelle 23).

Tabelle 23 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{3-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine **17**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und –enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].



Nr.	<i>n</i>	Cr		SmC		I
17a	8	•	136	(•	116)	•
			[52.0]		[2.7]	
17b	12	•	126	(•	118)	•
			[66.6]		[13.1]	
17c	16	•	126	•	129	•
			[82.9]		[21.0]	

Für alle drei Verbindungen der Serie **17** wird unter dem Polarisationsmikroskop beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit eine Mesophase mit einer fächerartigen Textur mit vielen Defekten erhalten (Abbildung 80).

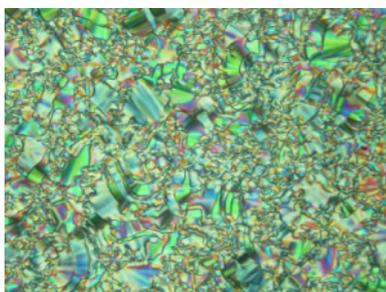


Abbildung 80 Textur der SmC-Phase von Verbindung **17b** erhalten beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit ($T = 127^\circ\text{C}$).

Beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes an eine elektrooptische Messzelle kann weder ein optisches Schalten noch ein polares Schalten beobachtet werden.

Der Nachweis der Phasenstruktur erfolgte röntgenographisch. Die Röntgenaufnahme an orientierten Proben der Verbindung **17b** zeigt starke kommensurable Reflexe auf dem Meridian im Kleinwinkelbereich und ein diffuses Streumaximum im Weitwinkelbereich (Abbildung 81).

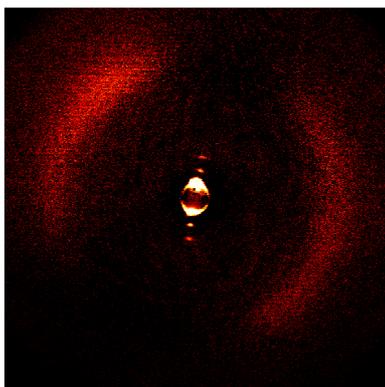


Abbildung 81 Weitwinkelstreuung in der SmC-Phase der Verbindung **17b** ($T = 133\text{ °C}$).

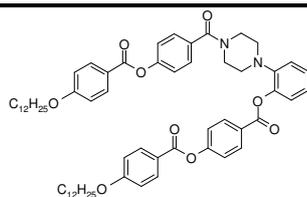
Dies ist charakteristisch für eine einfache Schichtstruktur mit flüssigkeitsartigem Verhalten innerhalb der smektischen Schichten. Aus der Lage des Schichtreflexes zu den Maxima der äußeren diffusen Streuung kann der Neigungswinkel ϑ der Moleküle innerhalb der Schichten bestimmt werden. Für die smektische Phase der Verbindung **17b** beträgt der Neigungswinkel 42° .

Aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ist ersichtlich, dass die Moleküle sich nicht senkrecht in den Schichten anordnen. Es kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Struktur der Verbindungen **17** durch Kompensation der zwei Winkel im Molekül eher linear ist. Denkbar ist auch eine stark gekrümmte Molekülgestalt bei Addition der beiden Winkel. Dann wäre jedoch eine diskotische Anordnung der Moleküle in der flüssigkristallinen Phase wahrscheinlicher.

6.7.2 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{2-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazin **18**

Die Synthese des 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{2-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazins **18a** (Tabelle 24) erfolgte über eine Veresterung von 1-(2-Hydroxy-phenyl)piperazin mit 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure.

Tabelle 24 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{2-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazin **18**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien [$\Delta H/ \text{kJ mol}^{-1}$].



Nr.	<i>n</i>	Cr	I
18	12	•	•

[41.7]

Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit kristallisierte Verbindung **18** sofort aus. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes ist keine Aussage zum flüssigkristallinen Verhalten möglich.

6.8 4-Hydroxy-piperidin und 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin – zwei neue Zentralfragmente

Eine weitere Möglichkeit zur Erniedrigung der Klärtemperaturen besteht darin, das Molekül zu verkleinern. Diesem Konzept folgend wurde von Sechskern- zu Fünfkern-Mesogenen übergegangen. Nachfolgend werden Verbindungen beschrieben, bei denen die genannten Zentralfragmente mit 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren umgesetzt wurden.

6.8.1 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]piperidine **19**

In Tabelle 25 sind die Umwandlungstemperaturen und -enthalpien der 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]piperidine **19** wiedergegeben.

Die zwei kurzkettigen Vertreter mit $n = 8, 9$ (**19a**, **19b**) kristallisieren beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit aus, flüssig-kristalline Eigenschaften konnten nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 25 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]piperidine **19**. Phasenumwandlungstemperaturen (T / °C) und -enthalpien [ΔH / kJ mol⁻¹].

Nr.	<i>n</i>	Cr		SmCP _A	I
19a	8	•	128 [17.1]	–	•
19b	9	•	124 [41.9]	–	•
19c	10	•	110 [33.1]	(• 108) [16.4]	•
19d	11	•	110 [26.3]	• 114 [20.1]	•
19e	12	•	110 [30.5]	• 116 [21.7]	•
19f	16	•	113 [12.9]	• 118 [18.7]	•

Das Texturbild der langkettigen Verbindungen (**19c**, **19d**, **19e**, **19f**) deutet mit seiner unspezifischen Textur (*grainy texture*) auf eine polare smektische Phase hin. Diese Vermutung wird durch elektrooptische Messungen bestätigt, was am Beispiel der Verbindung **19c** näher erläutert werden soll. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit entsteht in Gegenwart eines elektrischen Feldes eine Fächertextur. Die Mesophase ist schaltbar, wobei der Schwellenwert des elektrischen Feldes $2.5 - 3.5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ beträgt. Die Textur der geschalteten Zustände ist abhängig vom Vorzeichen des angelegten Feldes und innerhalb zirkularer Domänen drehen sich die Auslöschungskreuze in entgegengesetzter Richtung, wenn sich das Vorzeichen des Feldes ändert.

Die Stromantwort bei einer angelegten Dreiecksspannung weist zwei Peaks pro Halbperiode auf, woraus das Vorliegen eines antiferroelektrischen Grundzustands abgeleitet werden kann (Abbildung 82). Die aus der Stromantwort ermittelte Polarisation der Mesophase besitzt einen Wert von ungefähr 1000 nC cm^{-2} .

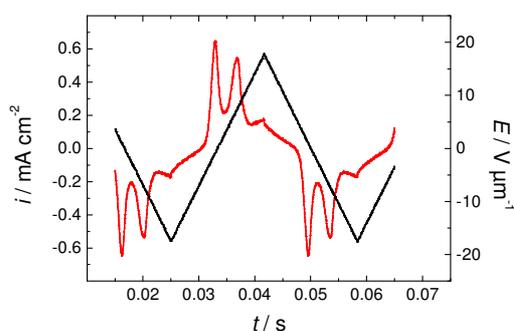


Abbildung 82 Stromantwortkurve der SmCP_A-Phase der Verbindung **9c** (Zelldicke: $10 \mu\text{m}$; $T = 102 \text{ }^\circ\text{C}$; $E = \pm 17 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 30 \text{ Hz}$).

Für Verbindung **19f** konnte mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen eine Schichtdicke d von 45.7 \AA ermittelt werden. Die Schichtdicke d ist deutlich geringer als die Moleküllänge L ($\approx 65 \text{ \AA}$). Aus der Beziehung der Schichtdicke d und der Moleküllänge L über $\cos\vartheta = d/L$ wird ein Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der Schicht von über 45° erhalten.

Die Ergebnisse der elektrooptischen und röntgenographischen Untersuchungen beweisen eine polare smektische C-Phase (SmCP_A).

6.8.2 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{2-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]ethyl}piperazine **20**

Die Vertreter der Serie **20** sind Fünfkernverbindungen, die als besonderes Strukturelement einen Spacer ((CH₂)₂COO) enthalten, der das Piperazin mit einem aromatischen Ring verbindet (Tabelle 26). Dieser sorgt wegen der niedrigeren Rotationsbarriere der Einheit –CH₂–CH₂– für eine erhöhte Flexibilität des Moleküls.

Tabelle 26 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{2-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]ethyl}piperazine **20**. Phasenumwandlungstemperaturen (T /°C) und –enthalpien [ΔH /kJ mol⁻¹].

Nr.	<i>n</i>	Cr	SmCP _A	B ₁	I	
20a	8	•	110 [53.5]	–	(• 88) [3.3]	•
20b	12	•	101 [19.4]	(• 96) [2.6]	–	•

Beide Verbindungen **20a** und **20b** bilden monotrope flüssigkristalline Phasen. Die kurzkettinge Verbindung **20a** zeigt unter dem Polarisationsmikroskop eine Mosaiktextur (Abbildung 83), wie sie charakteristisch für kolumnare Phasen ist.

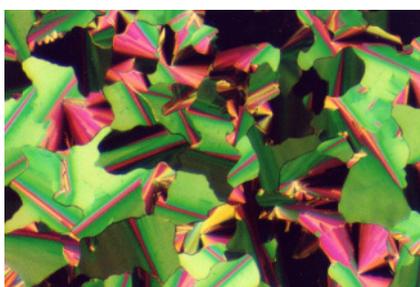


Abbildung 83 Mosaiktextur der kolumnaren Phase der Verbindung **20a** ($T = 84$ °C).

Hingegen ist beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit von Verbindung **20b** die Ausbildung einer unspezifischen Textur zu beobachten. Elektrooptische Untersuchungen beweisen hier das Vorliegen einer schaltbaren polaren Phase. Es werden bei angelegter Dreiecksspannung zwei Peaks pro Halbperiode erhalten, die für einen antiferroelektrischen Grundzustand typisch sind.

Die Röntgenstreuendiagramme unorientierter Proben weisen auf eine einfache Schichtstruktur hin. Der Schichtabstand d beträgt 39.8 Å und ist damit deutlich kleiner als die berechnete Moleküllänge L mit ungefähr 52 Å. Aus diesen Werten lässt sich ein Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten von ungefähr 40° ermitteln. Diese Ergebnisse unterstützen die Vermutung, dass es sich bei der vorliegenden Mesophase um eine polare antiferroelektrische smektische Phase handelt (SmCP_A).

Wie sich zeigt, ist das Konzept zur Erniedrigung der Umwandlungstemperaturen durch Verminderung der Anzahl aromatischer Ringe erfolgreich, jedoch auf Kosten der Phasenvielfalt. Für die langkettigen Verbindungen **19c-f** konnte eine SmCP_A -Phase nachgewiesen werden mit Klärtemperaturen unter 120°C . Die Verbindungen **20a** und **20b** bilden nur monotrope Phasen unterhalb 100°C aus, was auf den Einbau des flexiblen Ethylenspacer zurückzuführen ist.

6.9 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine **21**

Fünfkern-Verbindungen ohne den im vorigen Kapitel benutzten Ethylen-Spacer sind unter Verwendung einer neuen Synthesestrategie zugänglich. Durch die Einführung einer Boc-Schutzgruppe am Stickstoffatom des 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazins besteht die Möglichkeit unsymmetrische Moleküle darzustellen. Zum einen konnten unterschiedlich lange terminale Alkyloxyketten eingebaut und zum anderen die Verknüpfungsgruppen variiert werden.

Die Verbindungen der Serie **21**, deren allgemeine Strukturformel Tabelle 27 zu entnehmen ist, unterscheiden sich nur hinsichtlich der Länge der terminalen Alkyloxykette des kürzeren Schenkels des Moleküls. Während der längere Schenkel eine terminale Dodecyloxykette aufweist, wird die Kette des kürzeren Schenkels mit $n = 8, 12$ und 16 variiert.

Die Umwandlungstemperaturen und -enthalpien der untersuchten Verbindungen der Serie **21** sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine **21**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	<i>n</i>	Cr		SmCP_A	I
21a	8	•	171	•	175
			[24.3]		[19.4]
21b	12	•	159	•	177
			[25.6]		[22.0]
21c	16	•	153	•	176
			[25.4]		[18.9]

Die Mesophase der Verbindungen **21a-c** ist polarisationsmikroskopisch durch die Ausbildung einer unspezifischen Textur (*grainy texture*) gekennzeichnet.

Durch das Anlegen einer Dreiecksspannung erhält man die für einen antiferroelektrischen Grundzustand einer polaren Mesophase typische Stromantwort, die zwei Peaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung aufweist. Abbildung 84 zeigt stellvertretend die Stromantwortkurve von Verbindung **21b**.

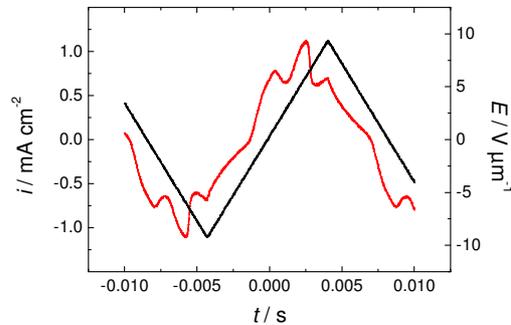


Abbildung 84 Stromantwortkurve der SmCP_A-Phase der Verbindung **21b** (Zelldicke: 6 μm; $T = 163\text{ °C}$; $E = \pm 9\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 50\text{ Hz}$; $P_S \approx 800\text{ nC cm}^{-2}$).

Röntgenstreuendiagramme der Mesophase an orientierten Proben der Verbindung **21c** zeigen die für eine Schichtstruktur charakteristischen scharfen Reflexe im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich (Abbildung 85). Aus der Aufspaltung der äußeren diffusen Streuung konnte die Neigung der Moleküle innerhalb der Schichten mit $\vartheta = 29^\circ$ bestimmt werden.

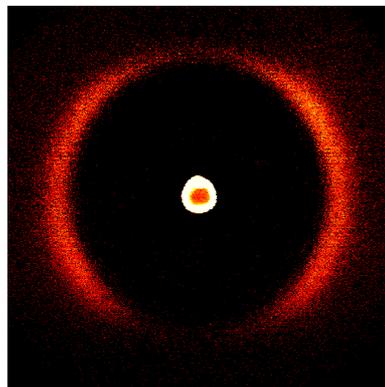


Abbildung 85 Weitwinkelstreuung in der SmCP_A-Phase der Verbindung **21c** ($T = 157\text{ °C}$).

Unter Berücksichtigung der polarisationsmikroskopischen, elektrooptischen und röntgenographischen Untersuchungen konnte für alle drei Vertreter der homologen Reihe **21** die vorliegende Mesophase als polare antiferroelektrische smektische C-Phase (SmCP_A) identifiziert werden.

6.10 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-hexadecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine **22**

Die Verbindungen der Serie **22** unterscheiden sich von den Vertretern der im vorigen Abschnitt beschriebenen homologen Reihe **21** nur durch den Austausch der terminalen Dodecyloxykette des längeren Schenkels des Moleküls durch eine Alkyloxykette mit $n = 16$. Die Alkyloxykette des kürzeren Schenkels des Moleküls wird wiederum entsprechend variiert.

Tabelle 28 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-hexadecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazin **22**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und –enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	<i>n</i>	Cr		SmCP _A	I
22a	8	•	168	•	174
			[22.8]		[19.8]
22b	12	•	151	•	172
			[28.6]		[25.9]
22c	16	•	146	•	170
			[30.3]		[27.3]

Die Verbindungen der Serie **22** ähneln in ihrem flüssigkristallinen Verhalten denen der Serie **21**. Beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit erscheint die Mesophase mit einer doppelbrechenden unspezifischen, fächerartigen Textur neben einer charakteristischen Schlierentextur, wie es am Beispiel des Keimwachstums der Verbindung **22c** in Abbildung 86 zu erkennen ist. Mit zunehmender Kettenlänge der Homologen wird der Existenzbereich der Mesophase breiter, wie es auch für die Vertreter der Serie **21** beobachtet wurde.

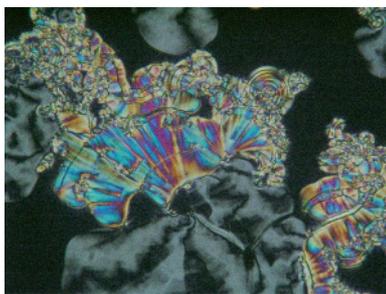


Abbildung 86 Schlieren- und *grainy*-Textur der SmCP_A-Phase von Verbindung **22c** ($T = 154^\circ\text{C}$).

Um den polaren Charakter der vorliegenden Mesophasen zu untersuchen, wurden elektrooptische Messungen unter Nutzung der Dreiecksspannungsmethode durchgeführt. Abbildung 87 zeigt eine charakteristische Stromantwortkurve mit zwei Peaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung, die einen antiferroelektrischen Grundzustand der Mesophase beweist.

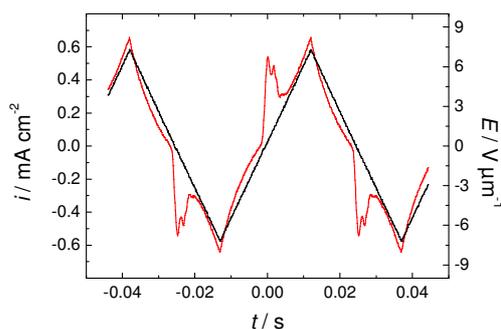


Abbildung 87 Stromantwortkurve der SmCP_A-Phase der Verbindung **22c** (Zelldicke: 6 μm; $T = 165\text{ °C}$; $E = \pm 9\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 30\text{ Hz}$; $P_S \approx 550\text{ nC cm}^{-2}$).

Röntgenstreuendiagramme an unorientierten Proben der Mesophasen der Verbindungen **22** zeigen an, dass es sich bei diesen um Schichtstrukturen handelt. Der erhaltene Schichtabstand d ist dabei deutlich kleiner als die berechnete Moleküllänge L , so dass hier vom Vorliegen einer Schichtstruktur mit geneigten Molekülen innerhalb der Schichten ausgegangen werden muß. Aus dem Verhältnis des Schichtabstandes und der Moleküllänge kann der Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der Schicht ermittelt werden, der in Tabelle 29 für die Verbindungen der Serie **22** wiedergegeben ist.

Tabelle 29 Schichtabstand d , Moleküllänge L und der Neigungswinkel ϑ der SmCP_A-Phase der Verbindungen **22a-c**.

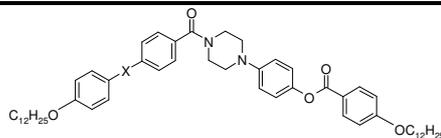
Nr.	$d/\text{Å}$	$L/\text{Å}$	$\vartheta/\text{°}$
22a	34.1	58	54
22b	40.3	64	51
22c	42	69	52

Unter Berücksichtigung aller experimentellen Befunde ist auch für die Verbindungen der homologen Reihe **22** vom Vorliegen einer polaren antiferroelektrischen smektischen Mesophase (SmCP_A) mit geneigter Molekülanordnung innerhalb der Schichten auszugehen.

6.11 Einfluss von verschiedenen Verknüpfungsgruppen in 1-Acyl-4-[4-(4- n -dodecyloxybenzyloxy)piperazinen **23-25**

Verknüpfungsgruppen können, wie schon erwähnt, ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die flüssigkristallinen Eigenschaften ausüben. Die Verknüpfungsgruppe des kurzen Schenkels des Moleküls wurde hier sowohl im Typ als auch in der Richtung variiert, wie der allgemeinen Strukturformel zu entnehmen ist. Zum Vergleich ist Verbindung **21b** in Tabelle 30 nochmals mit aufgeführt.

Tabelle 30 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazin **23**, 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazin **24**, 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazin **25**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].



Nr.	X	Cr		SmCP _A		I
21b	COO	•	159	•	177	•
23	OOC	•	152 [36.8]	•	177 [20.0]	•
24	N=CH	•	183 [28.3]	•	194 [26,4]	•
25	CH=N	•	145 [24.3]	•	179 [17.7]	•

Polarisationsmikroskopisch wird für die Mesophase der Verbindungen **23**, **24** und **25** eine unspezifische Textur beobachtet, wie sie auch die Mesophase der Verbindungen der Serien **21** und **22** zeigt. Wie diese weisen die Verbindungen **23** und **25** ähnliche Schmelz- und Klärtemperaturen auf.

Eine Ausnahme ist Verbindung **24**, die mit einer Schmelztemperatur von 183 °C und einer Klärtemperatur von 194 °C sowohl deutlich höhere Umwandlungstemperaturen als auch einen schmaleren Existenzbereich der Mesophase besitzt.

Der polare Charakter der Mesophase konnte mittels elektrooptischer Untersuchungen nachgewiesen werden. So wurden für die Mesophasen der Verbindungen **23**, **24** und **25** beim Anlegen eines elektrischen Dreiecksfeldes zwei Peaks pro Halbperiode erhalten, die auf einen antiferroelektrischen Grundzustand hindeuten (Abbildung 88).

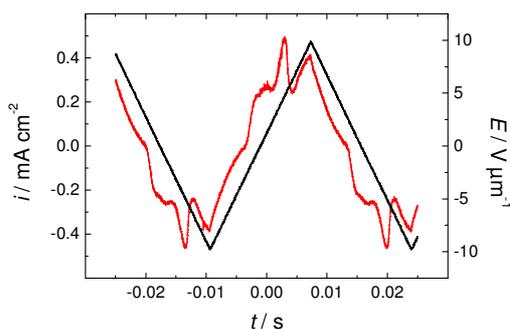


Abbildung 88 Stromantwortkurve der SmCP_A-Phase der Verbindung **25** (Zelldicke: 6 μm; $T = 162\text{ °C}$; $E = \pm 10\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$; $f = 30\text{ Hz}$; $P_S \approx 550\text{ nC cm}^{-2}$).

Röntgenstrukturuntersuchungen an orientierten Proben in der Mesophase zeigen für Verbindungen **23**, **24** und **25** scharfe Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich und eine Aufspaltung der diffusen Streuung im Weitwinkelbereich (Abbildung 89).

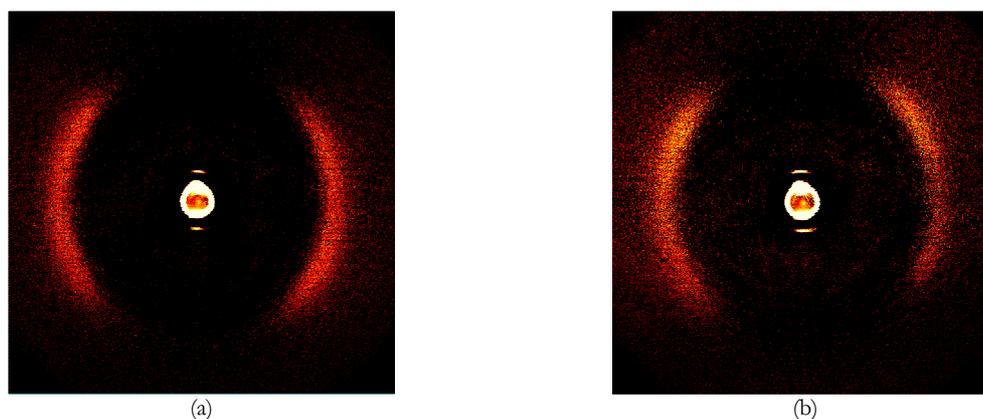


Abbildung 89 Weitwinkelstreuung in der SmCP_A-Phase a) der Verbindung **23** ($T = 162\text{ °C}$) und b) der Verbindung **25** ($T = 172\text{ °C}$).

Aus der Aufspaltung der äußeren diffusen Streuung lässt sich die Neigung der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten bestimmen, wobei hier für Verbindung **23** die Neigung 22° und für Verbindung **25** 23° beträgt.

Die vorgestellten Fünfkernverbindungen der Serien **21-25** weisen alle eine polare smektische Mesophase auf. Auffällig ist dabei, dass sowohl mit länger werdenden terminalen Ketten als auch durch Variation der Verknüpfungsgruppe in einem Molekülschenkel keine Änderung des Mesophasenverhaltens bewirkt wurde. Lediglich die Mesophasenstabilität nimmt geringfügig mit wachsender Kettenlänge zu. Ebenso führt der Einbau einer inversen Estergruppe als Verknüpfungsfragment zu höheren Umwandlungstemperaturen. Im Vergleich zu den Verbindungen **19** und **20** ist eine deutliche Erhöhung der Klärtemperaturen zu verzeichnen.

6.12 1-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyl)-4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine **26**

Ein interessanter Aspekt schien die Darstellung gebogener Vierkernverbindungen zu sein. In den seltensten Fällen werden flüssigkristalline Eigenschaften an Verbindungen beobachtet, die eine gebogene Struktur und weniger als fünf Ringe besitzen [101]. Es wurden daher 4-*n*-Alkyloxy-benzoesäurechloride mit 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazin umgesetzt und die Eigenschaften der Mesophasen untersucht. In Tabelle 31 sind die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien wiedergegeben.

Tabelle 31 1-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyl)-4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine **26**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und –enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	<i>n</i>	Cr		SmCP _A	SmA	I		
26a	4	•	113 [31.1]	–	–	•		
26b	6	•	113 [32.2]	–	–	•		
26c	8	•	106 [32.9]	–	•	113 [5.9]	•	
26d	9	•	106 [24.6]	(•	104 [6.4]	•	114 [6.2]	•
26e	10	•	105 [17.6]	(•	102 [16.4]	•	117 [6.2]	•
26f	11	•	104 [35.6]	(•	103 [7.0]	•	119 [6.8]	•
26g	12	•	110 [20.6]	(•	104 [1.9]	•	121 [7.1]	•
26h	16	•	108 [40.3]	•	115 [1.4]	•	116 [4.8]	•

Die beiden kurzkettigen Verbindungen **26a** und **26b** mit $n = 4$ und 6 weisen keine flüssigkristallinen Phasen auf.

Das Octyloxy-Homologe **26c** bildet beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit unter dem Polarisationsmikroskop eine Fächertextur, die der in Abbildung 90a gezeigten sehr ähnelt und charakteristisch für eine SmA-Phase ist.

Die längerkettigen Vertreter (**26d-h**) zeigen ebenfalls beim Abkühlen eine Fächertextur (Abbildung 90a). Es findet aber beim fortgesetzten Abkühlen eine zweite Umwandlung in eine weitere smektische Phase statt. Dieser Übergang ist von einer deutlichen Änderung der

Doppelbrechung und dem Auftreten feiner Streifen innerhalb der Fächer begleitet (Abbildung 90b).

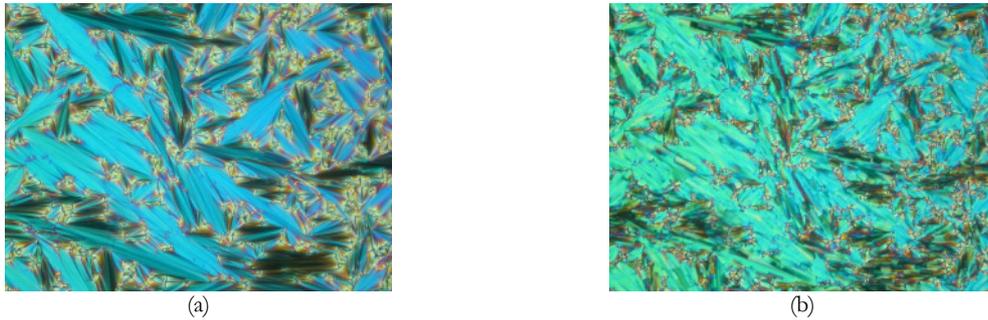


Abbildung 90 Texturbilder der Verbindung **26d** a) Fächertextur der SmA-Phase ($T = 112\text{ °C}$) und b) Textur der SmCP_A-Phase ($T = 103\text{ °C}$).

Wird ein elektrisches Feld an Verbindung **26e** von $U = +90\text{ V}$ angelegt, entsteht in der Tieftemperaturphase eine glatte Fächertextur (Abbildung 91a). Bei der Relaxation in den Grundzustand ($U = 0\text{ V}$) ändert sich die Interferenzfarbe nur geringfügig und es werden einzelne Streifen sichtbar (Abbildung 91b). Beim Anlegen eines Feldes von $U = -90\text{ V}$ entsteht wieder eine glatte Fächertextur (Abbildung 91c).

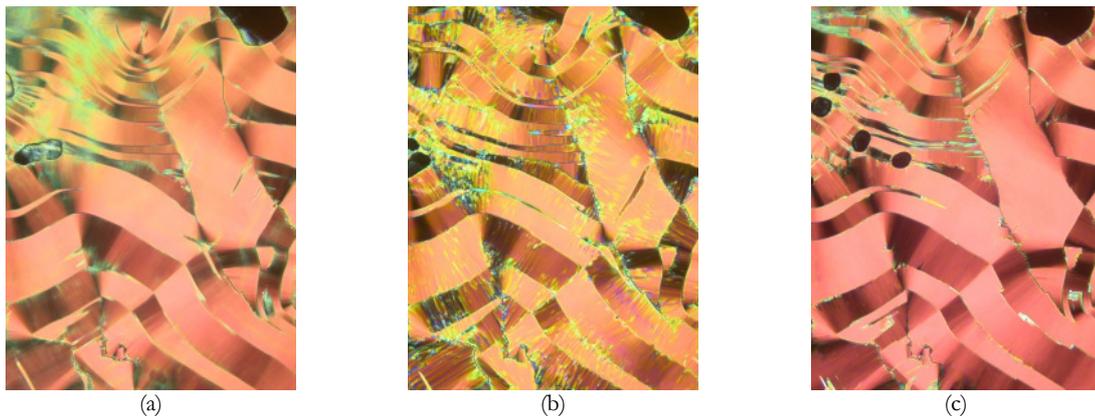


Abbildung 91 Texturbilder in der SmCP_A-Phase der Verbindung **26e** ($T = 106\text{ °C}$): a) bei angelegtem Feld ($U = +90\text{ V}$); b) Nullzustand ($U = 0\text{ V}$); c) bei angelegtem Feld ($U = -90\text{ V}$).

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes wurde für Verbindung **26e** eine Stromantwort erhalten, die für einen polaren Charakter der Tieftemperaturphase spricht, wobei die aufgezeichnete Stromantwortkurve (Abbildung 92) typisch für einen antiferroelektrischen Grundzustand ist, der in die ferroelektrischen Zustände schaltet.

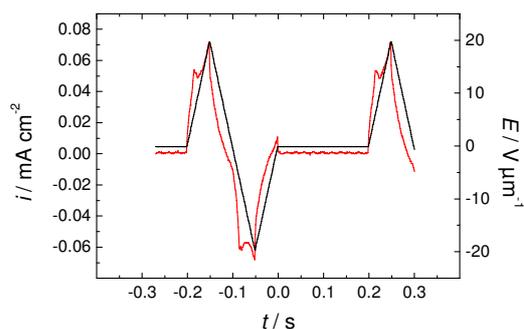


Abbildung 92 Stromantwortkurve der SmCP_A-Phase der Verbindung **26e** (Zelldicke: 5 μm; $T = 106$ °C; $E = \pm 19$ V μm⁻¹; $f = 5$ Hz; $P_S \approx 80$ nC cm⁻²).

Das Röntgenstreuendiagramm einer orientierten Probe der Verbindung **26e** zeigt in der SmA-Phase erwartungsgemäß im Kleinwinkelbereich scharfe kommensurable Reflexe und im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung, deren Maximum auf dem Äquator liegt (Abbildung 93).

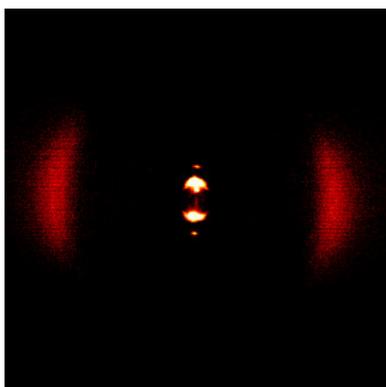


Abbildung 93 Weitwinkelstreuung in der SmA-Phase der Verbindung **26e** ($T = 115$ °C).

Beim Übergang in die SmCP_A-Phase ist keine signifikante Änderung im Röntgenstreuendiagramm zu erkennen. Es kann daher die Neigung der Moleküle innerhalb der Schichten nicht direkt ermittelt werden. Mittels Guinier-Aufnahmen an unorientierten Proben der Verbindungen **26d** und **26f** wurde der Schichtabstand d (36,0 Å und 38,5 Å) ermittelt. Mit Hilfe der berechneten Moleküllänge L (38,3 Å und 40,9 Å) lässt sich der Neigungswinkel ϑ der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten abschätzen. Dieser beträgt ungefähr 20°. Beim Übergang von der Hochtemperaturphase in die Tieftemperaturphase konnte auch hier keine Änderung des Schichtabstandes d beobachtet werden.

6.13 1-(4-*n*-Hexadecyloxy-benzoyl)-4-(4-*n*-heptadecanoyloxy-phenyl)piperazin 27

Eine interessante Möglichkeit der Strukturvariation, die sich durch die Anwendung einer Boc-Schutzgruppe ergibt, ist die weitere Reduzierung der Anzahl der aromatischen Ringe. Die Verbindung **27** besitzt nunmehr nur noch drei Ringe (siehe Strukturformel in Tabelle 32).

Tabelle 32 1-(4-*n*-Hexadecyloxy-benzoyl)-4-(4-*n*-heptadecanoyloxy-phenyl)piperazin **27**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T / ^\circ\text{C}$) und –enthalpien [$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	Cr	I
27	•	107 [58.3]

Erwartungsgemäß werden auf Grund der geringen Anzahl an Ringen keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet. Verbindung **27** kristallisiert beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit unmittelbar aus.

6.14 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-(4-*n*-alkyloxy-phenyl)piperazine 28, 29

Die erneute Einführung eines aromatischen Ringes führt zu einem Molekül, das eine eher symmetrische Struktur besitzt. Um die Wahrscheinlichkeit einer Mesophasenbildung zu erhöhen, werden länger-kettige terminale Alkylketten verwendet.

Tabelle 33 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-(4-*n*-alkyloxy-phenyl)piperazine **28, 29**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T / ^\circ\text{C}$) und –enthalpien [$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	n	m	Cr	SmC	I
28	18	15	•	142 [58.8]	154 [2.0]
29	16	7	•	157 [46.6]	165

Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit erscheint die Mesophase der Verbindungen **28** und **29** mit einer unspezifischen Textur. Eine polare Stromantwort bei elektrooptischen Untersuchungen an den Verbindungen **28** und **29** konnte nicht gefunden werden. Selbst unter Anwendung der höchsten experimentell nutzbaren elektrischen Feldstärke ($E = 35 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) konnten keine Stromantwortkurven, die für ein polares Schalten typisch wäre, aufgezeichnet werden.

Röntgenstrukturuntersuchungen an Verbindung **28** zeigen beim Abkühlen aus der isotropen Phase kurz unterhalb des Klärpunktes einen scharfen Reflex, der das Vorliegen einer einfachen Schichtstruktur mit $d = 44.2 \text{ \AA}$ anzeigt, während die äußere diffuse Streuung auf das flüssigkristalline Verhalten hinweist (Abbildung 94). Aus dem Verhältnis zwischen der berechneten Moleküllänge L und dem röntgenographisch bestimmten Schichtabstand d lässt sich der Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten zu $\vartheta \approx 45^\circ$ abschätzen. Beim weiteren Abkühlen kommt es zur Kristallisation der Probe.

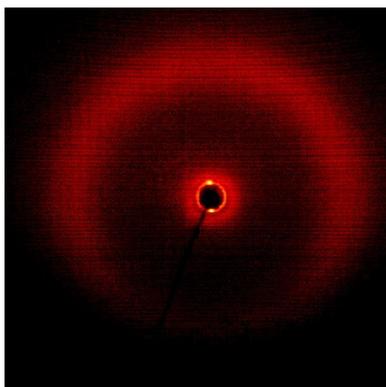


Abbildung 94 Weitwinkelstreuung in der smektischen Phase der Verbindung **28** ($T = 153 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Mesophase der Verbindung **29** konnte röntgenographisch nicht erfasst werden, da die Probe innerhalb weniger Minuten auskristallisierte.

Beim Vergleich der Klärtemperaturen der Fündkernverbindungen **21–25** mit den Verbindungen **28** und **29** kann eine Erniedrigung der Klärtemperaturen von 10–20 K und ein Verlust der polaren smektischen Phasen beobachtet werden.

6.15 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzylidenamino)phenyl]piperazin **30**

Es bestand die Möglichkeit 1-(4-Nitro-phenyl)piperazin für die Synthese neuer *bent-core* Mesogene einzusetzen. Dieses wurde an der N-H-Gruppe mit 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäurechlorid umgesetzt. Im Anschluss daran wurde die Nitro-Gruppe zum Anilin **S15** reduziert, und in einer Kondensationsreaktion mit 4-*n*-Dodecyloxy-benzaldehyd entstand die Endverbindung **30**.

Tabelle 34 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzylidenamino)phenyl]piperazin **30**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und -enthalpien [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$].

Nr.	Cr		SmC		I
30	•	175	•	193	•
		[18.2]		[10.7]	

Unter dem Polarisationsmikroskop wird beim Abkühlen aus der isotropen Phase die Entstehung einer unspezifischen defektreichen Textur beobachtet, die eine Ähnlichkeit mit dem Wachstum innerhalb von SmCP_A -Phasen hat (Abbildung 95).

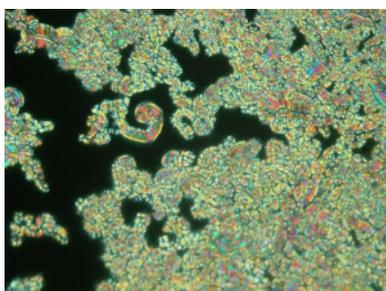


Abbildung 95 Keimwachstum der unspezifischen Textur der flüssigkristallinen Phase der Verbindung **30a** ($T = 183^\circ\text{C}$).

Bei elektrooptischen Untersuchungen unter Verwendung der Dreiecksspannungsmethode konnte jedoch im experimentell zugänglichen Bereich keine polare Stromantwort aufgezeichnet werden.

Röntgenographisch ist die Mesophase von Verbindung **30** durch einen scharfen Schichtreflex und dessen zweiter Ordnung im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich gekennzeichnet, woraus sich das Vorliegen einer einfachen Schichtstruktur ableiten lässt (Abbildung 96). Der aus dem d/L -Verhältnis bestimmte Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten beträgt $\vartheta \approx 43^\circ$.

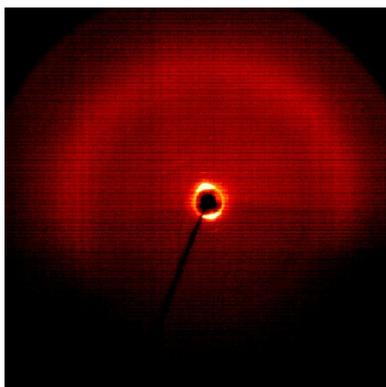
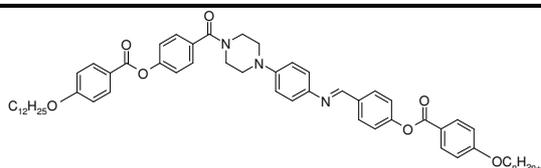


Abbildung 96 Weitwinkelstreuung in der smektischen Phase der Verbindung **30** ($T = 166\text{ °C}$).

6.16 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]phenyl}piperazine **31**

Die Anilin-Verbindung **S15** wurde in der Kondensationsreaktion mit 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd zu 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]phenyl}piperazinen umgesetzt. Im Vergleich zu der vorher beschriebenen Fünfkern-Verbindung **30** wird eine Zunahme der Phasenvielfalt beobachtet (siehe Tabelle 35).

Tabelle 35 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]phenyl}piperazine **31**. Phasenumwandlungstemperaturen ($T / \text{°C}$) und -enthalpien [$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$].



Nr.	<i>n</i>	Cr		SmX ₁		SmX ₂		I
31a	8	•	166	•	190	•	210	•
			[14.6]		[1.1]		[11.8]	
31b	12	•	165	•	189	•	209	•
			[18.9]		[1.8]		[14.4]	

Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit erscheint die Hochtemperaturphase mit einer stark doppelbrechenden Textur mit zahlreichen fächerartigen Defekten. Die Fächer weisen breite Querstreifen auf (Abbildung 97a). Beim Übergang in die Tieftemperaturphase wird die Doppelbrechung geringer und die Querstreifen werden deutlich schmaler (Abbildung 97b).



Abbildung 97 Optische Texturen der Mesophasen von Verbindung **31a**: a) $T = 179\text{ °C}$ und b) $T = 200\text{ °C}$.

Die Verbindungen **31a** und **b** zeigten im experimentell zugänglichen Bereich keine polare Stromantwort.

Aufgrund der Einschränkungen der Messapparatur konnte nur die Tieftemperaturphase röntgenographisch untersucht werden. Die Ergebnisse weisen auch hier auf das Vorliegen einer einfachen Schichtstruktur hin (Abbildung 98). Röntgendaten der Verbindung **31a**: $d = 45.3$; $L = 53$; $\vartheta \approx 31^\circ$.



Abbildung 98 Kleinwinkelstreuung (a) und Weitwinkelstreuung (b) der Tieftemperaturphase von Verbindung **31a** ($T = 171\text{ °C}$).

Obwohl die Texturen eine polare Mesophase vermuten lassen, konnte kein eindeutiger Beweis dafür geliefert werden. Da die Umwandlungstemperaturen zu hoch liegen, war auch die Röntgenstrukturanalyse nur in der Tieftemperaturphase möglich.

Im Vergleich mit Verbindung **30** ist eine Zunahme der Klärtemperaturen um 16 K zu verzeichnen. Gleichzeitig werden zwei Mesophasen beobachtet.

7. Zusammenfassung

Das wissenschaftliche Interesse an gebogenen Flüssigkristallen ist aufgrund ihrer ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften in den letzten Jahren stetig gewachsen. Die Ursache für ihre besonderen Eigenschaften ist die Molekülgestalt, die zusätzlich zu den bei Flüssigkristallen wirkenden Ordnungsprinzipien eine polare Packung innerhalb smektischer Schichten ermöglicht. Es kann antiferroelektrisches bzw. ferroelektrisches Schalten beobachtet werden. Die Variation der gebogenen Molekülgestalt hat somit einen unmittelbaren Einfluss auf die Phasenstrukturen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde im ersten Teil der Einfluss von lateralen Substituenten, die sich sowohl am Zentralfragment als auch an den äußeren Ringen der beiden Schenkel gebogener Mesogene befinden können, untersucht. Im zweiten Teil erschloss sich eine Reihe von neuartigen Verbindungstypen durch die Einführung neuer gewinkelter Zentralfragmente, den Acylaminen. Die Charakterisierung der Mesophasen erfolgte mittels DSC, Polarisationsmikroskopie, Röntgenstrukturanalyse und elektrooptischer Untersuchungen.

Die Untersuchungen zum Einfluss lateraler Substituenten wurden in der Reihe von der SEKINE *et al.* [108] beschriebenen P-*n*-O-PIMB-Serie durchgeführt, an welcher erstmals die Besonderheiten bananenförmiger Flüssigkristalle erkannt worden waren, siehe Abbildung 99. Die Halogenatome Chlor und Brom sowie Methylgruppen wurden in den Positionen A an den äußeren Ringen eingebaut. Durch die Verwendung unterschiedlich substituierter Resorcine (2-NO₂, 5-F, 4-CH₃, 4-Cl, 4,6-Cl, 4-CN) konnte in Abhängigkeit von der terminalen Kettenlänge ($n = 8, 12$) eine Vielzahl an Verbindungen untersucht werden.

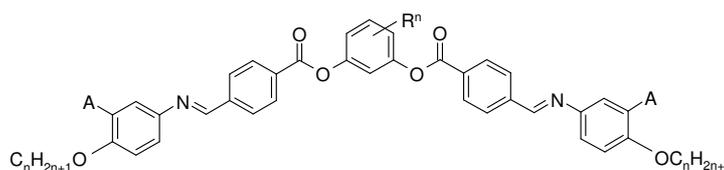


Abbildung 99 Allgemeine Strukturformel der lateral substituierten 1,3-Phenylen-bis-[4-(4-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate]; Rⁿ, A laterale Substituenten; n Anzahl der Kohlenstoffatome in den terminalen Ketten.

Es zeigten sich häufig unerwartete bzw. neue Phasensequenzen, wobei die größer werdenden lateralen Substituenten A die Umwandlungstemperaturen erniedrigten, was auf den erhöhten lateralen Molekülabstand zurückzuführen ist. Der Einfluss lateraler Substituenten sei an einigen Beispielen vorgestellt:

- Eine 2-Nitro Substitution am Resorcin führte bisher zu Verbindungen mit einer B_7 -Phase. Mit der Einführung von Chloratomen in die A-Positionen (Verbindung **2c**) wurden zwar die für B_7 -Phasen charakteristischen Texturbilder beobachtet, Röntgenstrukturuntersuchungen belegten jedoch eine Schichtstruktur innerhalb der Phase und elektrooptische Messungen beweisen den polaren Charakter der Phase ($SmCP_A$ -Phase).
- 5-Fluor-resorcin-derivate mit $A = Cl$ und $n = 8, 10, 12$ (z. B. Verbindung **3e**) zeigten die bisher einmalige Phasensequenz $Cr-B_7-SmCP_A-I$.
- Lateral unsubstituierte und halogensubstituierte 4,6-Dichlor-resorcin-Derivate zeichnen sich durch ihre Phasenvielfalt aus. Es werden nicht nur polare smektische Phasen, sondern auch konventionelle smektische und nematische Phasen gefunden, so auch für die kurzketigen Verbindungen **6a** ($A = Cl$) und **6b** ($A = Br$). Der Grund liegt in der Aufweitung des Öffnungswinkels der gebogenen Moleküle durch die am zentralen Ring befindlichen Chloratome. Mit steigender Temperatur kann der Biegungswinkel Werte bis zu 160° annehmen.
- Auch an in den Positionen A substituierten 4-Chlor und 4-Cyan-resorcin-Derivaten konnten ähnliche Phasensequenzen beobachtet werden. So wurde für Verbindung **5d** und **7d** eine $SmCP_A-SmC-SmA$ und für Verbindung **5e** eine $SmCP_A-N$ Polymorphie nachgewiesen.
- Eine bisher nicht oft beschriebene Mesophase ist die polare SmA -Phase, erstmals von EREMIN *et al.* [17] nachgewiesen. An den kurzketigen, halogensubstituierten Verbindungen **7b** ($A = Cl$) und **7c** ($A = Br$) existiert sie zwischen einer $SmCP_A$ - und einer SmA -Phase, eine Phasensequenz, die das erste Mal beobachtet werden konnte und die auch von theoretischen Interesse ist.
- Eine Chlorsubstitution in 2-Position am Resorcin führt zu einer undulierten ferroelektrischen polaren smektischen Mesophase.

Des Weiteren konnte an Verbindungen, z. B. an Verbindung **3e** ($A = Cl$; $n = 12$; $R^5 = F$) eine feldinduzierte Klärpunkterhöhung beobachtet werden. Beim Anlegen eines ausreichend hohen elektrischen Feldes kam es innerhalb der isotropen Flüssigkeit zum Keimwachstum der polaren Mesophase.

Ein interessantes elektrooptisches Phänomen konnte an den in A-Position und 4- und 6-Position am Resorcin chlorsubstituierten Verbindungen **6a**, **6i**, **6j**, **6d** aufgeklärt werden. Innerhalb der SmCP_A -Phase erfolgt das elektrooptische Schalten nach zwei verschiedenen Mechanismen. Bei niedrigeren Temperaturen dreht sich der Direktor der Moleküle um den Neigungskegel, während mit steigender Temperatur die Moleküle in den Schichten um ihre Längsachse rotieren.

Die Suche nach neuen gewinkelten Zentralfragmenten ist von besonderem Reiz bei der Bearbeitung bananenförmiger Flüssigkristalle. Benzamide von sekundären cyclischen Aminen erwiesen sich als leicht zugänglich und interessante Strukturelemente (Abbildung 100). Ausgehend von 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazin, 1-(4-Nitro-phenyl)piperazin, 4-Hydroxypiperidin und 1-(2-Hydroxy-ethyl)piperazin führte eine Acylierung mit verschiedenen Ein- bzw. Zweikernsäuren zu neuen Verbindungen mit polaren Eigenschaften.

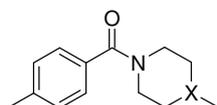
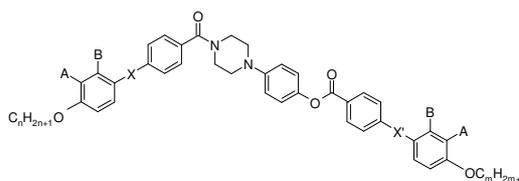


Abbildung 100 Zentralfragment der von alicyclischen Aminen (X= N; C) abgeleiteten Benzamide.

Von Interesse waren Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Verknüpfungsgruppen (X: N=CH, CH=N, COO, OOC) und zur Wirkung lateraler Substituenten in den Positionen A bzw. B (A = OCH₃, F, Cl, Br, CN, CH₃; B = CH₃) an den äußeren Ringen von 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazin-Derivaten, die durch Umsetzung mit entsprechenden Zweikernsäuren hergestellt wurden. Des weitern kam es zur Variation der terminalen Kettenlängen ($n = 6, 8, 12$).



9-16

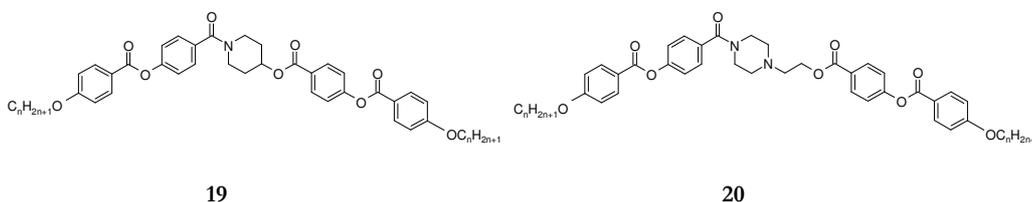
Sowohl die Art als auch die Richtung der Verknüpfungsgruppen X und X' spielt eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung von Mesophasen. Für die azomethinverknüpften Verbindungen **9** (X: N=CH; X': CH=N) und **10** (X: CH=N; X': N=CH) wurden neben konventionellen Mesophasen auch polare smektische Phasen nachgewiesen (z. B. Verbindung **10b**: Phasensequenz SmCP_A -N). Die carboxyl-verknüpften Verbindungen (X: OOC; X': COO) zeigten z. B. eine SmCP_A -SmA (**12b** $n = 8$) oder SmA'-SmC-SmA Polymorphie (**12c** $n = 12$). An diesen beiden Beispielen wird auch sichtbar, wie stark die Ausbildung der Mesophasen von den terminalen Kettenlängen abhängt.

Ein bemerkenswertes Beispiel für den Einfluss von terminalen Ketten liefern die Verbindungen der homologen Reihe **11** (X: COO; X': OOC). Während die längerkettigen Verbindungen eine polare smektische C-Phase ausbilden, wird eine Col-N_x-N Phasenfolge für Verbindung **11c** ($n=8$) beobachtet.

Ein breites Spektrum an Polymorphismen zeigten die in A- bzw. B-Position lateral substituierten 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazin-Derivate **13** mit Azomethinverknüpfungen (X: N=CH; X': CH=N; $n = 8$). Es werden in den meisten Fällen unterhalb konventioneller SmA- bzw. SmC-Phasen reentrante SmA-Phasen oder polare smektische C-Phasen erhalten. Jedoch liegen die Klärtemperaturen mit über 200 °C immer noch sehr hoch.

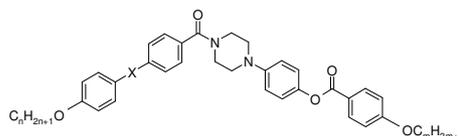
Die hohen Umwandlungstemperaturen sollten mit der Synthese der halogensubstituierten (A = F, Cl, Br), esterverknüpften (X: COO; X': OOC) Verbindungen **14-16** gesenkt werden. Mit den chlor- und bromsubstituierten Verbindungen **15** und **16** gelang dieses Konzept auch, aber auf Kosten der Phasenvielfalt. Es wurden nur noch SmCP_A-Phasen gefunden.

Eine Möglichkeit zur Senkung der hohen Klärtemperaturen bei gebogenen Mesogenen ist die Reduzierung der aromatischen Ringanzahl von bisher sechs auf fünf. Mit der Verwendung von 4-Hydroxy-piperidin und 1-(2-Hydroxy-ethyl)piperazin als Zentralfragment wurden die Verbindungen der Reihe **19** und **20** erhalten.



Für die kurz-kettigen Vertreter **19a-b** konnte kein flüssigkristallines Verhalten beobachtet werden, während die langkettigen Verbindungen ($n = 10-12, 16$) eine SmCP_A-Phase mit niedriger Phasenstabilität besitzen. Die Klärtemperaturen konnten, wie erwartet, auf unter 100 °C gesenkt werden, aber auf Kosten der Phasenvielfalt (**20a** Col-Phase; **20b** SmCP_A-Phase).

Durch den Einsatz einer Boc-Schutzgruppe am Stickstoffatom des 1-(4-Hydroxyphenyl)piperazins bestand die Möglichkeit, zu unsymmetrischen Substitutionsmustern zu gelangen und dabei das Konzept der Fünfkern-Verbindungen aufrecht zu halten. Durch Variation der terminalen Kettenlängen ($n = 8, 12, 16$) und der Verknüpfungsgruppen (X: N=CH, CH=N, COO, OOC) in beiden Seiten des Moleküls waren eine Reihe an Verbindungen **21-25** zugänglich.



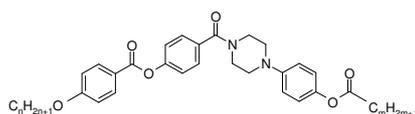
21-25

Es konnte für alle Verbindungen eine enantiotrope SmCP_A-Phase nachgewiesen werden, mit deutlich höheren Klärtemperaturen, als bei den vorhergehenden Verbindungen **19** und **20**. Selbst die Variation der Verknüpfungsgruppen (Verbindungen **23-25**) zeigten keine markanten Änderungen im Phasenverhalten.

Durch die Umsetzung von 1-(4-Hydroxyphenyl)piperazin mit 4-*n*-Alkyloxy-benzoesäuren wurden gebogene Vier-Kernverbindungen (**26**) erhalten, die deutlich niedrigere Umwandlungstemperaturen besitzen sollten. Während in der homologen Reihe die beiden kurzkettigen Verbindungen **26a** und **26b** kein flüssigkristallines Verhalten zeigten, konnte für die Kettenlängen 9 bis 12 und 16 eine SmCP_A-SmA Phasensequenz bei niedrigen Klärtemperaturen, d. h. unterhalb von 120 °C nachgewiesen werden.

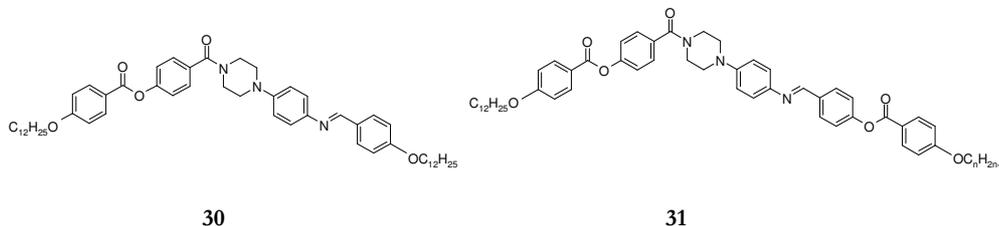
Eine weitere Reduzierung der Anzahl der aromatischen Ringe führte erwartungsgemäß zu einer Verbindung (**27**) ohne flüssig-kristalline Eigenschaften.

Eine eher symmetrische Struktur besitzen die Verbindungen **28** ($n, m = 18, 15$) und **29** ($n, m = 16, 7$). Es konnte eine smektische Phase nachgewiesen werden. Diese Verbindungen sind eine der wenigen *bent-core* Mesogene, die mit ihrer geringen Anzahl an Ringen flüssigkristalline Eigenschaften besitzen.



28, 29

Ein vom 1-(4-Nitro-phenyl)piperazin abgeleitetes Fünfkern-Derivat **30** zeigte unter dem Polarisationsmikroskop ein für polare SmC-Phasen typisches Keimwachstum. Der polare Charakter der Mesophase konnte aber mittels elektrooptischen Messungen nicht bestätigt werden.



Mit der Erweiterung der aromatischen Ringanzahl auf sechs wurden die Verbindungen **31a** ($n = 8$) und **31b** ($n = 12$) erhalten. Die Zuordnung der beiden Mesophasen war aufgrund der hohen Umwandlungstemperaturen nicht möglich.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Einführung von lateralen Substituenten an „klassisch“ gebogenen Mesogenen ein hervorragendes Konzept ist, um zu Verbindungen mit neuartigen Phasensequenzen zu gelangen (z. B. B_7 -SmCP_A Phasenfolge). Vor allem das Auftreten der für *bent-core* Mesogene charakteristischen polaren Phasen (z. B. SmCP-, SmAP-Phasen) in Kombination mit konventionellen smektischen und nematischen Phasen ist von besonderem Interesse. Wie erwartet, sinken mit der Einführung von größer werdenden lateralen Substituenten die Schmelz- und Klärtemperaturen in der Reihenfolge Cl-Br-CH₃, was man für die gezielte Darstellung von Verbindungen mit für physikalische Messungen günstigen Phasenbereichen nutzen kann.

Mit der Einführung eines neuen Zentralfragments für gebogene Moleküle, den Benzamiden alicyclischer sekundärer Amine, wurden Verbindungen erhalten, die ebenfalls, sowohl polare smektische, als auch konventionelle kalamitische Phasen aufweisen können. Durch die Verwendung lateraler Substituenten und durch Variation der Verknüpfungsgruppen als auch der Anzahl aromatischer Ringe wurde versucht, die hohen Umwandlungstemperaturen zu senken und zu neuartigen *bent-core* Mesogenen zu gelangen.

8. Experimentelles

8.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Charakterisierung der Substanzen erfolgte mit Hilfe verschiedener analytischer Methoden. Der Reaktionsverlauf wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Zum Einsatz kamen dabei mit Kieselgel (Kieselgel 60 F254 der Fa. Merck) oder Aluminiumoxid beschichtete DC-Alufolien (Schichtdicke 0.2 mm). Als Laufmittel diente Ethylacetat/Heptan (1:1 oder 1:2, v/v). Zur Detektion wurde UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 366 nm verwendet.

Zur säulenchromatographischen Reinigung wurde Kieselgel 60 (Fa. Merck) eingesetzt. Die jeweils zum Einsatz gekommenen Lösungsmittel werden in den Arbeitsvorschriften angegeben.

¹H-NMR-Spektroskopie und zum Teil Elementaranalyse, dienten zur Überprüfung der Zwischenverbindungen und Endsubstanzen. Die NMR-Signale sind in ppm der δ -Skala angegeben. Es werden nur die Analytikdaten der ersten Verbindung angegeben. Die der weiteren Verbindungen, sowie die Vorschriften zur Synthese der gängigen Zwischenverbindungen, befinden sich im Anhang.

8.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien sind kommerziell erworben und ohne eine weitere Reinigung eingesetzt worden:

- 3-Chlor-4-hydroxy-benzoesäure (ABCR)
- 4-Chlor-resorcin (Aldrich)
- 4,6-Dichlor-resorcin (Aldrich)
- 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd (Acros)
- 4-(Dimethylamino)pyridin (Fluka)
- Di-tert-butylcarbonat (Fluka)
- 3-Fluor-4-hydroxy-benzoesäure (AlfaAesar)
- 4-Hydroxy-benzaldehyd (Acros)
- 1-(2-Hydroxy-ethyl)piperazin
- 1-(2-Hydroxy-phenyl)piperazin (Lancaster)
- 1-(3-Hydroxy-phenyl)piperazin (Lancaster)
- 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazin (Aldrich)
- 4-Hydroxy-piperidin (Aldrich)
- Isoamylnitrit (Acros)
- 2-Methyl-resorcin (Aldrich)
- N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (Fluka)
- 4-Nitro-phenol (Laborchemie Apolda)
- 1-(4-Nitro-phenyl)piperazin (Acros)
- 2-Nitro-resorcin (Aldrich)
- o-Kresol (Aldrich)
- Palladium auf Aktivkohle (Aldrich)
- Resorcin (Aldrich)

Folgende Zwischenprodukte standen in der Arbeitsgruppe zur Verfügung:

- 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren **C1a-k** ($n = 4-12, 16, 18$)
- 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoesäuren **C2a-c** ($n = 6, 8, 12$)
- 4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäuren **C3a-c** ($n = 6, 8, 12$)
- 4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoesäuren **C4a-c** ($n = 6, 8, 12$)
- 4-(3-Brom-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren **C5a-e** ($n = 6, 8, 10, 12, 16$)
- 4-(3-Cyano-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **C6**
- 4-Cyan-resorcin **C7**
- 4-(3-Fluor-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **C8**
- 4-(3-Methoxy-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **C9**
- 4-(2-Methyl-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **C10**
- 4-*n*-Hexadecyloxy-benzoesäure **C11**
- 4-*n*-Dodecyloxy-benzaldehyd **C12**
- 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd **C13a-b** ($n = 8, 12$)
- Alkansäuren
- 4-*n*-Alkyloxy-benzoesäuren

8.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1: Veretherung von Nitro-phenolen nach Williamson

Das entsprechend substituierte Nitrophenol (1 mol) wird mit 1.2 mol Alkylbromid in 500 ml trockenem DMF gelöst. Anschließend wird 0.6 mol Kaliumcarbonat sowie eine katalytische Menge KI zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für mehrere Tage unter Rückfluss erhitzt und das Reaktionende dünn-schichtchromatographisch bestimmt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegeben. Das ölige Produkt wird aus dem Gemisch ausgeethert und nicht umgesetztes Phenol durch Extraktion mit einer 1%igen NaOH-Lösung entfernt. Nach Neutralisation mit einer 1%igen HCl-Lösung wird die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Die öligen Produkte werden durch Vakuumdestillation gereinigt, während die fest anfallenden Rohprodukte aus Ethanol umkristallisiert werden.

AAV 2: Veretherung von Hydroxy-benzoesäuren nach Williamson

1 mol der entsprechenden substituierten 4-Hydroxy-benzoesäure und 1 mol des Alkylbromids werden in 300 ml Ethanol gelöst. 2 mol KOH sowie eine Spatelspitze KI werden dem Reaktionsgemisch zugegeben und für 5 Stunden unter Rückfluss gehalten. Anschließend werden 0.16 mol KOH in 45 ml H_2O gelöst, zugegeben und noch einmal für 1-5 Stunden erhitzt. Am Rotationsverdampfer wird ein Drittel des Lösungsmittels entfernt, der Rest auf Eis/HCl gegossen. Die ausgefallene Säure wird abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Ethanol.

AAV 3: Reduktion der aromatischen Nitroverbindungen

In einer Schüttelente wird 1 mol der entsprechenden Verbindung in 500 ml Ethylacetat gelöst und mit 10 Gew.-% Palladium auf Aktivkohle (5 % Pd/C) versetzt. Nach Spülung mit Stickstoff wird Wasserstoff eingeleitet. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wird der Katalysator durch Filtration abgetrennt und die Lösung eingengt. Die anfallenden Rohprodukte werden ohne weitere Reinigung sofort weiterverarbeitet.

AAV 4: Abspaltung von Benzyl-Schutzgruppen

In einer Schüttelente wird 1 mol der entsprechenden Verbindung in 500 ml Ethylacetat gelöst und mit 10 Gew.-% Palladium auf Aktivkohle (5 % Pd/C) versetzt. Nach Spülung mit Stickstoff wird Wasserstoff eingeleitet. Nach beendeter Gasaufnahme wird der Katalysator durch Filtration abgetrennt und die Lösung eingengt. Die anfallenden Rohprodukte werden aus Ethanol umkristallisiert.

AAV 5: Darstellung von Azomethinverbindungen

1 mol des entsprechenden Anilins und 1 mol Terephthalaldehydsäure werden in 300 ml Ethanol gelöst und für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und durch Umkristallisieren aus Ethanol und einigen Tropfen Chloroform gereinigt.

AAV 6: Veresterung von Phenolen mit Carbonsäurechloriden

1 mol der Carbonsäure wird mit 2 mol Thionylchlorid und einer katalytischen Menge an DMF für 24 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird für eine 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird auf dem Wasserbad abdestilliert. Verbleibendes Thionylchlorid wird durch Ausschleppen mit trockenem Toluol ausgetrieben. Das verbleibende Produkt wird sofort weiter umgesetzt.

1 mol Phenol wird mit 1 mol Säurechlorid in 400 ml trockenem Toluol gelöst. Nach Zugabe von 1.3 mol TEA und einer katalytischen Menge DMAP lässt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren und erhitzt im Anschluss für 2 Stunden auf 60 °C. Man filtriert ab und verdampft das Lösungsmittel im Vakuum. Durch Umkristallisieren aus DMF/Ethanol oder Säulenchromatographie wird das Produkt gereinigt.

AAV 7: Veresterung von Phenolen mit Carbonsäuren nach STEGLICH

1 mol Carbonsäure und 1 mol Phenol werden in Gegenwart von 1.1 mol an DCC und einer katalytischen Menge an DMAP in 500 ml trockenem Dichlormethan gelöst und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird der entstandene Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus DMF/Ethanol und/oder chromatographisch gereinigt.

8.4 Synthese der Zwischenverbindungen S1, S9-S15

8.4.1 2-Brom-4-nitro-phenol S1a

70 mmol (10 g) 4-Nitro-phenol wird in 25 ml Essigsäure gelöst. 69 mmol (3.6 ml) Brom wurden in 4 ml Essigsäure gelöst und dem Reaktionsgemisch langsam zugetropft. Anschließend wird auf dem Wasserbad für mehrere Stunden erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird mit dem gleichen Volumen an Wasser versetzt. Die Lösung wird von dem entstandenen Öl abdekantiert, bei dem es sich um 2,6-Dibrom-4-nitrophenol handelt. Nach erneuter Zugabe von Wasser fällt das Rohprodukt aus. Nach Abfiltrieren des Rohprodukts und Trocknung wird aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 11.5 g, weißer Feststoff (75 % d. Th.)

Fp.: 110 - 113 °C ([144]: 113-114 °C)

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

δ = 6.14 (s, 1H, OH), 7.09 (d, ³J = 9.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 9.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.41 (s, 1H, Ar-H)

EA: für C₆H₄O₂NBr berechnet: C 35.67 H 2.00 N 6.93 Br 36.56; gefunden: C 32.85 H 1.87 N 6.35 Br 36.83

8.4.2 2-Methyl-4-nitro-phenol S1b

8.4.2.1 2-Methyl-4-nitroso-phenol S1b.1

46 mmol (5 g) o-Kresol werden in einer frisch hergestellten 3 %igen Natriumethanolatlösung (65 mmol, 1.5 g Natrium in 50 ml Ethanol) gelöst. Unter Rühren wurden 47 mmol (5.5 g) Isoamylnitrit zugetropft. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 40 ml Wasser gegossen. Der entstandene Amylalkohol wird durch Extraktion mit Diethylether entfernt. Die wässrige Phase wird mit verdünnter Schwefelsäure leicht angesäuert und der ausgefallene Niederschlag nach Abfiltrieren und Trocknen aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 1.68 g, weißer Feststoff (27 % d. Th.)

Fp.: 132 °C ([144]: 134 °C)

8.4.2.2 2-Methyl-4-nitro-phenol S1b

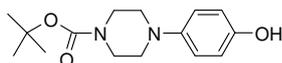
36 mmol (5 g) 2-Methyl-4-nitroso-phenol werden in 250 ml Essigsäure gelöst. Eine Mischung von 125 ml einer 33 %igen Wasserstoffperoxidlösung, 125 ml Essigsäure sowie 8.3 ml konzentrierter Salpetersäure werden bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung wird für eine Stunde auf 90 °C erhitzt. Dabei kommt es zu einem Farbumschlag von orange nach gelb. Das Rohprodukt wird mit Diethylether extrahiert, welcher im Vakuum entfernt wird. Das erhaltene Produkt wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.45 g, weißer Feststoff (44 % d. Th.)

Fp.: 94 °C ([145]: 93 – 95 °C)

EA: für C₇H₇O₃N berechnet: C 54.94, H 4.58, N 9.15; gefunden: C 54.98, H 4.91, N 8.94

8.4.3 1-tert-Butoxycarbonyl-4-(4-hydroxy-phenyl)piperazin **S9**



56 mmol 1-(4-Hydroxyphenyl)piperazin und 60 mmol Di-tert-butyldicarbonat werden in 20 ml THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst und für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert [98].

Ausbeute: 78 % d. Th., weißer Feststoff

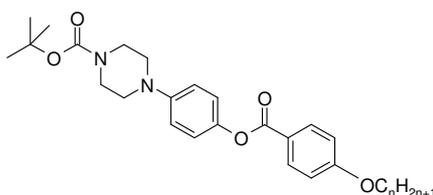
Fp = 171 °C

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

δ = 1.47 (s, 9H, 3 · CH₃), 2.96 (breit, 4H, Piperazin), 3.51 (breit, 4H, Piperazin), 5.31 (breit, 1H, OH), 6.75 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.83 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

EA: für C₁₅H₂₂O₃N₂ berechnet: C 64.75, H 7.91, N 10.07; gefunden: C 65.21, 7.94, N 10.12

8.4.4 1-(tert-Butyloxycarbonyl)-4-[(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine **S10a-b**



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-*n*-Alkyloxy-benzoesäure **C1i**, **C1j**, 2 mmol des 1-tert-Butoxycarbonyl-4-(4-hydroxy-phenyl)piperazins **S9**, 5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Tabelle 36 Schmelzpunkte und Ausbeute der Verbindungen **S10a** und **S10b**.

Nr.	<i>n</i>	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzpunkt (°C)
S10a	12	47	91
S10b	16	56	83

$^1\text{H-NMR}$: CDCl_3 , 400 MHz,

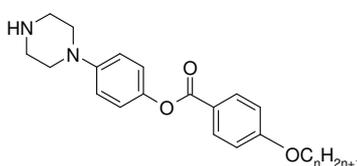
S10a ($n = 12$)

$\delta = 0.87$ (m, 3H, CH_3), 1.25-1.44 (m, 18H, $9 \cdot \text{CH}_2$), 1.47 (s, 9H, t-Butyl, $3 \cdot \text{CH}_3$), 1.77-1.83 (m, 2H, OCH_2CH_2), 3.09 (breit, 4H, Piperazin), 3.57 (breit, 4H, Piperazin), 4.02 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 6.92 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.09 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H)

S10b ($n = 16$)

$\delta = 0.88$ (m, 3H, CH_3), 1.23-1.48 (m, 26H, $13 \cdot \text{CH}_2$), 1.51 (s, 9H, t-Butyl, $3 \cdot \text{CH}_3$), 1.76-1.82 (m, 2H, OCH_2CH_2), 3.10 (breit, 4H, Piperazin), 3.54 (breit, 4H, Piperazin), 4.01 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 6.91 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H), 7.08 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H)

8.4.5 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine S11a-b



3.5 mmol des entsprechenden 1-(tert-Butyloxycarbonyl)-4-[(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazin **S10a-b** werden bei 0°C unter einer Stickstoffatmosphäre in 66 ml Trifluoressigsäure gelöst und für 20 min gerührt. Im Anschluss wird unter Vakuum das Lösungsmittel entfernt und überschüssige Trifluoressigsäure durch Destillation mit Toluol entfernt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Tabelle 37 Schmelzpunkte und Ausbeute der Verbindungen **S11a** und **S11b**.

Nr.	<i>n</i>	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzpunkt ($^\circ\text{C}$)
S11a	12	64	136
S11b	16	48	129

$^1\text{H-NMR}$: CDCl_3 , 400 MHz,

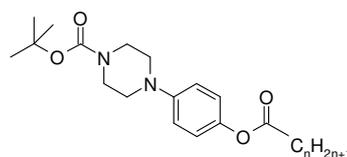
S11a ($n = 12$)

$\delta = 0.82$ (m, 3H, CH_3), 1.21-1.45 (m, 18H, $9 \cdot \text{CH}_2$), 1.72-1.79 (m, 2H, OCH_2CH_2), 3.34 (breit, 8H, Piperazin), 3.98 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2), 6.88-6.92 (m, 4H, Ar-H), 7.07 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H)

S11b ($n = 16$)

$\delta = 0.84$ (m, 3H, CH_3), 1.24-1.48 (m, 26H, $13 \cdot \text{CH}_2$), 1.74-1.80 (m, 2H, OCH_2CH_2), 3.36 (breit, 8H, Piperazin), 4.01 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 6.89-6.94 (m, 4H, Ar-H), 7.08 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H)

8.4.6 1-(tert-Butyloxycarbonyl)-4-(4-*n*-alkanoyloxy-phenyl)piperazine S12a-b

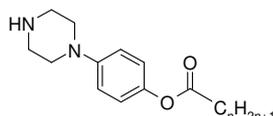


Synthese nach AAV 6

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol des entsprechenden Alkansäurechlorids ($n = 7, 15$), 4 mmol 1-tert-Butoxycarbonyl-4-(4-hydroxy-phenyl)piperazin **S9**, 5 mmol TEA, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Toluol.

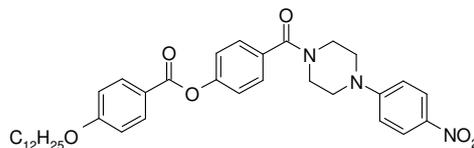
Analytik erfolgte nach Abschnitt 8.7.11.

8.4.7 1-(4-*n*-Alkanoyloxy-phenyl)piperazine S13a-b



2.4 mmol des entsprechenden 1-(tert-Butyloxycarbonyl)-4-(4-*n*-alkanoyloxy-phenyl)piperazin **S12a-b** ($n = 7, 15$) werden bei 0 °C unter einer Stickstoffatmosphäre in 44 ml Trifluoressigsäure gelöst und für 20 min gerührt. Im Anschluss wird unter Vakuum das Lösungsmittel entfernt und überschüssige Trifluoressigsäure durch Destillation mit Toluol entfernt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert und gleich weiterverarbeitet.

8.4.8 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-(4-nitro-phenyl)piperazin S14



Synthese nach AAV 6

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäurechlorid, 4 mmol 1-(4-Nitro-phenyl)piperazin, 5 mmol TEA, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Toluol.

Ausbeute: 57 % d. Th., weißer Feststoff

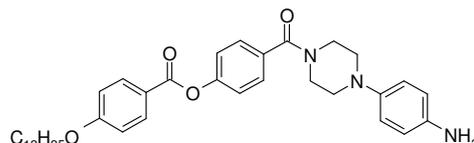
Fp: 136 °C, umkristallisiert aus Ethanol

$^1\text{H-NMR}$: CDCl_3 , 400 MHz,

δ = 0.87 (m, 3H, CH_3), 1.25-1.49 (m, 18H, $9 \cdot \text{CH}_2$), 1.65-1.84 (m, 2H, OCH_2CH_2), 3.45 (breit, 4H, Piperazin), 3.81 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2), 6.84 (d, $^3J = 9.3$ Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.11-8.14 (m, 4H, Ar-H)

EA: für $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{O}_6\text{N}_3$ berechnet: C 70.24, N 7.32, H 6.83; gefunden: C 72.04, H 7.34, N 6.89

8.4.9 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-(4-amino-phenyl)piperazin S15



Synthese nach AAV 3

Der Ansatz erfolgte mit 2 mmol 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzyl]-4-(4-nitro-phenyl)piperazin **S14**, 10 Gew.-% Pd/C und 200 ml Ethylacetat.

Ausbeute: 67 % d. Th., weißer Feststoff

Fp: 144 °C, umkristallisiert aus Ethanol

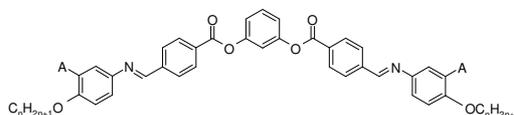
$^1\text{H-NMR}$: CDCl_3 , 400 MHz,

δ = 0.87 (m, 3H, CH_3), 1.23-1.51 (m, 18H, CH_2), 1.71-1.86 (m, 2H, OCH_2CH_2), 3.45 (breit, 4H, Piperazin), 3.81 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2), 6.89 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.12-8.16 (m, 4H, Ar-H)

EA: für $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{O}_4\text{N}_3$ berechnet: C 73.85 H 8.03 N 7.18; gefunden: C 74.22 H 8.16 N 7.10

8.5 Darstellung der Resorcin-Derivate 1-8

8.5.1 1,3-Phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyleniminomethyl)benzoate] 1a-d



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(3-Subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyleniminomethyl)benzoesäure **S4h**, **S4i**, **S4f**, **S4j**, 2 mmol Resorcin, 4.8 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 21 – 51 % d. Th., gelber Feststoff

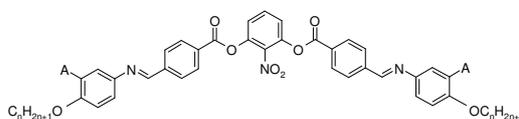
¹H-NMR: CDCl₃, 400 bzw. 200 MHz,

1a (*n* = 8; A = Br)

δ = 0.88 (m, 6H, CH₃), 1.28-1.54 (m, H, CH₂), 1.80-1.87 (m, 4H, OCH₂CH₂), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, OCH₂), 6.90 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.52 (s, 2H, N=CH)

8.5.2 2-Nitro-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate]

2a-d



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(3-Subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **S4h**, **S4i**, **S4f**, **S4j**, 2 mmol 2-Nitro-resorcins, 4.8 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 15 – 38 % d. Th., gelbe Feststoffe

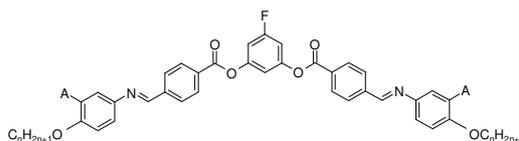
¹H-NMR: CDCl₃, 400 bzw. 200 MHz,

2a (*n* = 8; A = Br)

δ = 0.88 (m, 6H, CH₃), 1.29-1.54 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.84 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.91 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.21 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.52 (s, 2H, N=CH)

8.5.3 5-Fluor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate]

3a-f



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(3-Subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **S4h**, **S4i**, **S4f**, **S4j**, **S4e** 2 mmol 5-Fluor-resorcins, 4.8 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

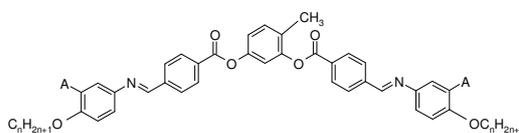
Ausbeute: 18 – 34 % d. Th., gelbe Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 400 bzw. 200 MHz,

3a (*n* = 8; A = Cl)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.88 (m, 24H, 12 · CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (dd, ³J = 8.9 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (s, 1H, Ar-H), 7.19 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ⁴J = 2.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.03 Hz (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, N=CH)

8.5.4 4-Methyl-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 4a-e



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(3-Subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **S4h**, **S4i**, **S4f**, **S4j**, 2 mmol 4-Methyl-resorcin, 4.8 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

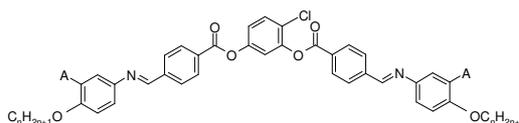
Ausbeute: 24 – 37 % d. Th., gelbe Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 400 bzw. 200 MHz,

4a (*n* = 8; A = Cl)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.28-1.51 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.84 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 2.27 (s, 3H, Phenyl-CH₃), 4.04 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.94 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.19 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.37 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.53 (s, 2H, N=CH)

8.5.5 4-Chlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 5a-e



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(3-Subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **S4h**, **S4i**, **S4f**, **S4j**, 2 mmol 4-Chlor-resorcin, 4.8 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

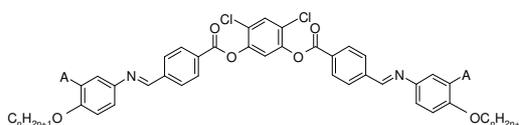
Ausbeute: 19 – 41 % d. Th., gelbe Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 400 bzw. 200 MHz,

5a (*n* = 8; A = Cl)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.53 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.76 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.73 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, ⁴J = 2.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.03 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.47 (s, 2H, N=CH)

8.5.6 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 6a-j



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(3-Subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **S4a-j**, 2 mmol 4,6-Dichlor-resorcin, 4.8 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

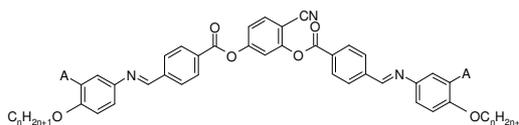
Ausbeute: 28 – 39 % d. Th., gelbe Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 400 bzw. 200 MHz,

6a (*n* = 8; A = Cl)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.27-1.53 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.81 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.94 (dd, ³J = 8.9 Hz, ⁴J = 2.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 1H, Ar-H), 7.64 (s, 1H, Ar-H), 8.03 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, N=CH)

8.5.7 4-Cyan-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] 7a-e



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(3-Subst.-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **S4b, S4h, S4i, S4f, S4j**, 2 mmol 4-Cyan-resorcin **C7**, 4.8 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

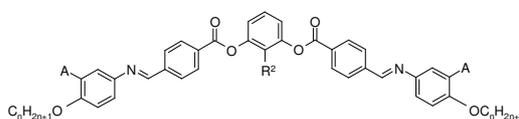
Ausbeute: 22 – 46 % d. Th., gelbe Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 400 bzw. 200 MHz,

7a ($n = 6$; A = Cl)

$\delta = 0.90$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.34-1.52 (m, 12H, 6 · CH₂), 1.83 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.95 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (t, ³J = 4.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.81 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 3.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.04 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.33 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, N=CH)

8.5.8 2-subst.-1,3-Phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkoxy-phenyliminomethyl)benzoate] **8a-b**



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(3-Subst.-4-*n*-alkoxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **S4f** 2 mmol des entsprechenden 2-subst.-Resorcins, 4.8 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 16 – 35 % d. Th., gelbe Feststoffe

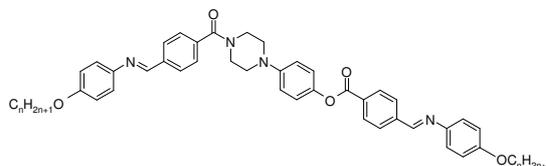
¹H-NMR: CDCl₃, 400 bzw. 200 MHz,

8a ($n = 12$; A = Cl, R² = CH₃)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.54 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.84 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 2.22 (dd, ³J = 4.2 Hz, 3H, Ar-CH₃), 4.04 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.94 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.29 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, N=CH)

8.6 Darstellung der heterocyclischen Amide 9-20, 26

8.6.1 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine 9a-c



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **C3a-c**, 2 mmol des 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazins, 5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 19 – 33 % d. Th., weiße Feststoffe

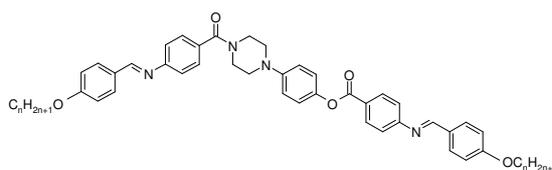
¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

9a (*n* = 6)

δ = 0.91 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.30-1.82 (m, 16H, 8 · CH₂), 3.24 (breit, 4H, Piperazin), 3.61 (breit, 4H, Piperazin), 3.97 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.95 (m, 6H, Ar-H), 7.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 9.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, N=CH)

EA: für C₅₀H₅₆O₅N₂: berechnet: C 75.8, H 7.07, N 7.07; gefunden: C 75.8, H 7.12 N 7.11

8.6.2 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl}piperazine 10a-c



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **C2a-c**, 2 mmol des 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazins, 5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

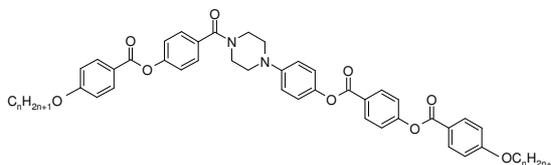
Ausbeute: 11 – 24 % d. Th., weiße Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

10a (*n* = 6)

δ = 0.93 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.34-1.86 (m, 16H, 8 · CH₂), 3.22 (breit, 4H, Piperazin), 3.84 (breit, 4H, Piperazin), 4.06 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.92 (d, ³J = 9.1 Hz, 6H, Ar-H), 7.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 9.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.42 (s, 2H, CH=N)

8.6.3 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine 11a-j



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **C1a-j**, 2 mmol des 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazins, 5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

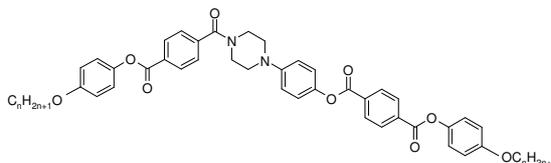
Ausbeute: 14 – 20 % d. Th., weiße Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

11a (*n* = 4)

δ = 0.98 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.46-1.84 (m, 8H, 4 · CH₂), 3.18 (breit, 4H, Piperazin), 3.87 (breit, 4H, Piperazin), 4.05 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 6H, Ar-H), 7.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

8.6.4 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine 12a-c



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoesäure, 2 mmol des 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazins, 5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 19 – 45 % d. Th., weiße Feststoffe

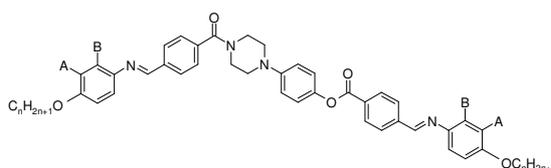
¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

12a (*n* = 6)

δ = 0.90 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.31-1.81 (m, 16H, 8 · CH₂), 3.28 (breit, 4H, Piperazin), 3.58 (breit, 4H, Piperazin), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.92 (dd, ³J = 9.1 Hz, ⁴J = 2.7 Hz, 4H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (m, 6H, Ar-H), 7.56 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.24 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (s, 4H, Ar-H)

EA: für C₅₀H₅₄O₉N₂: berechnet: C 72.64, H 6.54, N 3.39; gefunden: C 72.68, H 6.51, N 3.56

8.6.5 1-[4-(2-bzw. 3-Subst.-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-{4-[4-(2-bzw. 3-subst.-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine 13a-g



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(2- bzw. 3-Subst.-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **S4h**, **S4i**, **LS1**, **C8**, **C9**, **C10**, **C6**, 2 mmol des 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazins, 5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

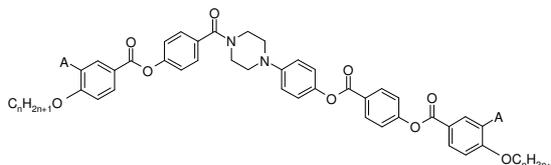
Ausbeute: 13 – 27 % d. Th., weiße Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

13a (A = OCH₃)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.85 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.24 (breit, 4H, Piperazin), 3.89 (breit, 4H, Piperazin), 4.05 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.96-7.16 (m, 8H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.47 (s, 1H, N=CH), 8.52 (s, 1H, N=CH)

8.6.6 1-[4-(3-Subst.-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine 14-16



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(3-Subst.-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **S8a-j**, **C5a-e**, 2 mmol des 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazins, 5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 23 – 45 % d. Th., weiße Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

14a (*n* = 6; A = F)

δ = 0.99 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.49-1.92 (m, 8H, 4 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.88 (breit, 4H, Piperazin), 4.12 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.96-7.05 (m, 4H, Ar-H), 7.13 (dd, ³*J* = 9.1 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.88 (dd, ³*J* = 9.1 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H, Ar-H)

15a (*n* = 6; A = Cl)

δ = 0.91 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.23-1.87 (m, 16H, 8 · CH₂), 3.18 (breit, 4H, Piperazin), 3.89 (breit, 4H, Piperazin), 4.11 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.95-6.99 (m, 4H, ArH), 7.13 (d, ³*J* = 9.1 Hz, 2H, ArH), 7.25 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 7.33 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 7.51 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 8.05 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, ArH), 8.19 (m, 4H, ArH), 8.24 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, ArH)

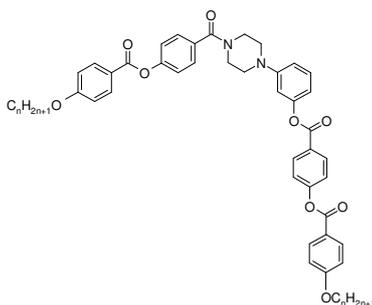
EA: für C₅₀H₅₂O₉N₂Cl₂ berechnet: C 67.11 H 5.82 N 3.13 Cl 7.83; gefunden: C 67.25 H 5.91 N 3.16 Cl 8.11

16a (*n* = 6; A = Br)

δ = 0.91 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.23-1.91 (m, 16H, 8 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.85 (breit, 4H, Piperazin), 4.11 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.93-6.98 (m, 4H, Ar-H), 7.14 (d, ³*J* = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.08-8.14 (m, 2H, Ar-H), 8.25 (dd, ³*J* = 8.9 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (d, ³*J* = 2.3 Hz, 2H, Ar-H)

EA: für C₅₀H₅₂O₉N₂Br₂ berechnet: C 60.98 H 5.28 N 2.85 Br 16.26; gefunden: C 63.24 H 5.58 N 2.87 Br 14.49

8.6.7 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{3-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine 17a-c



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol der entsprechenden 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **C1e**, **C1i**, **C1j**, 2 mmol 1-(3-Hydroxy-phenyl)piperazin, 5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

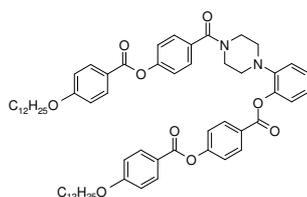
Ausbeute: 17 – 21 % d. Th., weiße Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

17a (*n* = 8)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.28-1.59 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.77-1.84 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.24 (breit, 4H, Piperazin), 3.88 (breit, 4H, Piperazin), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 6.74 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H), 6.82 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H), 7.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H), 7.30 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H), 7.34 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H), 7.50 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H), 8.24 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H)

8.6.8 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{2-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazin 18



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure, 2 mmol 1-(2-Hydroxyphenyl)piperazin, 5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

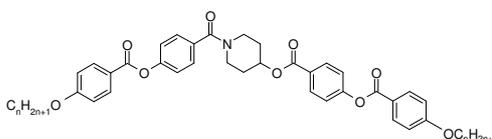
Ausbeute: 46 % d. Th., weißer Feststoff

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.86 (m, 40H, 20 · CH₂), 3.34 (breit, 4H, Piperazin), 3.70 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.16 (m, 4H, Ar-H), 7.21 (m, 2H, Ar-H), 7.39 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8,7 Hz, 2H, Ar-H)

EA: für C₆₂H₇₈O₉N₂ berechnet: C 74.32, H 7.79, N 2.79; gefunden: C 74.49, H 8.21, N 2.75

8.6.9 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]piperidine 19a-f



Synthese nach AAV 6

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol des entsprechenden 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäurechlorid, 2 mmol des 4-Hydroxy-piperidins, 5 mmol TEA, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Toluol.

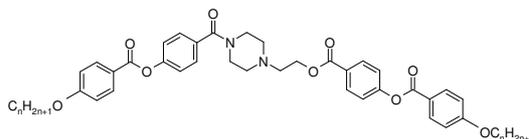
Ausbeute: 12 – 33 % d. Th., weiße Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

19a (*n* = 8)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.27-1.86 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.59 (breit, 4H, Piperidin), 3.89 (breit, 4H, Piperidin), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 5.29 (breit, 1H, Piperidin), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.11 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 4H, Ar-H)

8.6.10 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{2-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]ethyl}piperazine 20a-b



Synthese nach AAV 6

Der Ansatz erfolgte mit 4 mmol des entsprechenden 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäurechlorid, 2 mmol des 1-(2-Hydroxy-ethyl)piperazins, 5 mmol TEA, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Toluol.

Ausbeute: 13 – 33 % d. Th., weiße Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

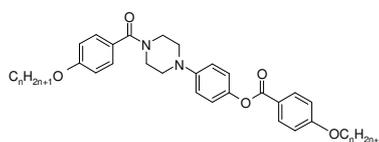
20a (*n* = 8)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.84 (m, 27H, 13 · CH₂), 3.44 (breit, 4H, Piperazin), 3.69 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 4.94 (s, 2H, COOCH₂) 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.48 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.08 (m, 4H, Ar-H)

EA: für C₅₀H₆₂O₉N₂: berechnet: C 71.94, H 7.43, N 3.36; gefunden: C 71.66, H 7.52, N 3.38

8.7.11 1-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyl)-4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine

26a-g



Synthese nach AAV 6

Der Ansatz erfolgte mit 2 mmol des entsprechenden 4-*n*-Alkyloxy-benzoesäurechlorid, 4 mmol 1-(4-Hydroxy-phenyl)piperazin, 5 mmol TEA, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Toluol.

Ausbeute: 23 - 47 % d. Th., weiße Feststoffe

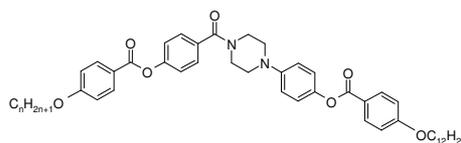
¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

26a (*n* = 4)

δ = 0.97 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.44-1.82 (m, 8H, 4 · CH₂), 3.16 (breit, 4H, Piperazin), 3.77 (breit, 4H, Piperazin), 3.98 (t, ³J = 6,6 Hz, 2H, OCH₂), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 6.88-6.96 (m, 6H, Ar-H), 7.08 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

8.7 Synthese unsymmetrisch aufgebauter Mesogene 21-31

8.7.1 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine 21a-c



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 2 mmol der entsprechenden 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **C1e**, **C1i**, **C1j**, 2 mmol des 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazins **S11a**, 2.5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

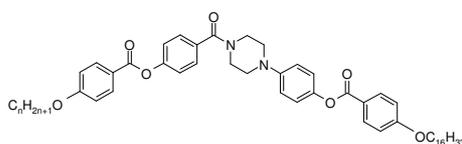
Ausbeute: 26 – 43 % d. Th., weiße Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

21a (*n* = 8)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.56 (m, 28H, 14 · CH₂), 1.76-1.84 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.18 (breit, 4H, Piperazin), 3.82 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, OCH₂), 6.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 5H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H)

8.7.2 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-hexadecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine **22a-c**



Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 2 mmol der entsprechenden 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **C1e**, **C1i**, **C1j**, 2 mmol des 1-[4-(4-*n*-Hexadecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazins **S11b**, 2.5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

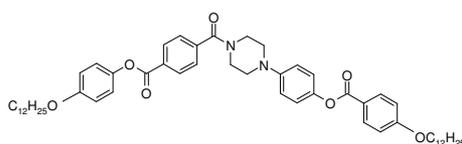
Ausbeute: 19 – 39 % d. Th.

¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

22a (*n* = 8)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.85 (m, 40H, 20 · CH₂), 3.18 (breit, 4H, Piperazin), 3.73 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 6H, Ar-H), 7.11 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H)

8.7.3 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazin **23**



Synthese nach AAV 7

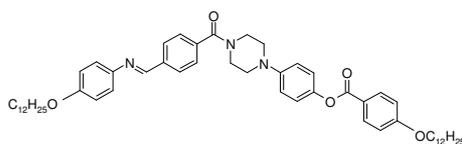
Der Ansatz erfolgte mit 2 mmol 4-(4-*n*-Dodecyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoesäure **C4c**, 2 mmol des 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazins **S11a**, 2.5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 56 % d. Th., weißer Feststoff

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.47 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.74-1.82 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.11 (breit, 4H, Piperazin), 3.56 (breit, 4H, Piperazin), 3.95 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.94 (m, 6H, Ar-H), 7.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H)

8.7.4 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazin 24



Synthese nach AAV 7

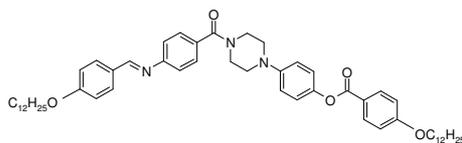
Der Ansatz erfolgte mit 2 mmol 4-(4-*n*-Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **C3c**, 2 mmol des 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazins **S11a**, 2.5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 37 % d. Th., weißer Feststoff

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.47 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.75-1.83 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.16 (breit, 4H, Piperazin), 3.59 (breit, 4H, Piperazin), 3.97 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.95 (m, 4H, Ar-H), 6.91 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8,50 (s, 1H, N=CH)

8.7.5 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]-4-piperazin 25



Synthese nach AAV 7

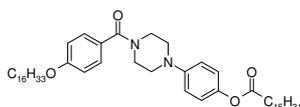
Der Ansatz erfolgte mit 2 mmol 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **C2c**, 2 mmol des 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazins **S11a**, 2.5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 62 % d. Th., weißer Feststoff

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.45 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.76-1.81 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.16 (breit, 4H, Piperazin), 3.78 (breit, 4H, Piperazin), 4.02 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, OCH₂), 6.65 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.93-6.98 (m, 6H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.49 (s, 1H, CH=N)

8.7.6 1-(4-*n*-Hexadecyloxy-benzoyl)-4-(4-*n*-hexadecanoyloxy-phenyl)piperazin 27



Synthese nach AAV 7

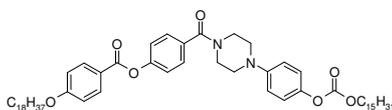
Der Ansatz erfolgte mit 2 mmol 4-*n*-Hexadecyloxy-benzoesäure **C11**, 2 mmol des 1-(4-*n*-Hexadecanoyloxy-phenyl)piperazins **S13a**, 2.5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 41 % d. Th., weißer Feststoff

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

δ = 0.86 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.44 (m, 52H, 26 · CH₂), 1.70-1.79 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 2.51 (t, ³J = 7,5 Hz, 2H, OCH₂), 3.13 (breit, 4H, Piperazin), 3.76 (breit, 4H, Piperazin), 3.96 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 6.90 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H)

8.7.7 1-[4-(4-*n*-Octadecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-(4-*n*-hexadecanoyloxy-phenyl)piperazin 28



Synthese nach AAV 7

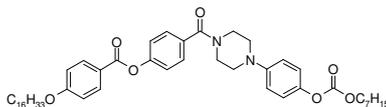
Der Ansatz erfolgte mit 2 mmol 4-(4-*n*-Octadecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **C1k**, 2 mmol des 1-(4-*n*-Hexadecanoyloxy-phenyl)piperazins **S13a**, 2.5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 29 % d. Th., weißer Feststoff

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.55 (m, 56H, 28 · CH₂), 1.79-1.85 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.85 (breit, 4H, Piperazin), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.34-7.43 (m, 2H, Ar-H), 8.15 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H)

8.7.8 1-[4-(4-*n*-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-(4-*n*-octanoyloxy-phenyl)piperazin 29



Synthese nach AAV 7

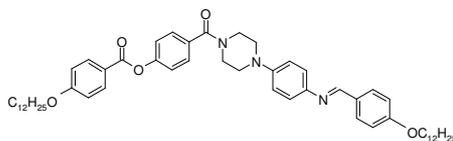
Der Ansatz erfolgte mit 2 mmol 4-(4-*n*-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **C1j**, 2 mmol des 1-(4-*n*-Octanoyloxy-phenyl)piperazins **S13b**, 2.5 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 120 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 34 % d. Th., weißer Feststoff

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.46 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.71-1.83 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.15 (breit, 4H, Piperazin), 3.88 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 6.93 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

8.7.9 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzylideno)phenyl]piperazin 30



Synthese nach AAV 5

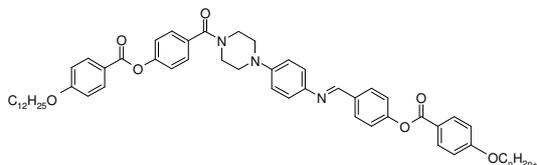
Der Ansatz erfolgte mit 1 mmol 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-(4-amino-phenyl)piperazin **S15**, 1 mmol 4-*n*-Dodecyloxy-benzaldehyd **C12** und 100 ml Ethanol.

Ausbeute: 71 % d. Th., weißer Feststoff

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.57 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.79-1.83 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.20 (breit, 4H, Piperazin), 3.81 (breit, 4H, Piperazin), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H), 6.93-6.97 (m, 6H, Ar-H), 7.19 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.39 (s, 1H, N=CH)

8.7.10 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]phenyl}piperazine 31a-b



Synthese nach AAV 5

Der Ansatz erfolgte mit 1 mmol 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzyl]-4-(4-amino-phenyl)piperazin **S15**, 1 mmol des entsprechenden 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzaldehyds **C13a-b** und 100 ml Ethanol.

Ausbeute: 74 – 88 % d. Th., weiße Feststoffe

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

31a (*n* = 12)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.47 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.75-1.83 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.16 (breit, 4H, Piperazin), 3.59 (breit, 4H, Piperazin), 3.97 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.95 (m, 4H, Ar-H), 6.91 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.50 (s, 2H, N=CH)

31b (*n* = 8)

δ = 0.88 (m, 6H, CH₃), 1.26-1.84 (m, 32H, 16 · CH₂), 3.22 (breit, 4H, Piperazin), 3.71 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 6H, Ar-H), 7.23-7.31 (m, 6H, Ar-H), 7.51 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H), 8.48 (s, 1H, N=CH)

Bibliographie

-
- ¹ REINITZER, F.: Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. *Monatsb. Chem.* **9** (1888), 421-441
 - ² LEHMANN, O.: Über fließende Krystalle. *Z. Phys. Chem.* **4** (1889), 462-472
 - ³ VORLÄNDER, D.: Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinen Flüssigkeiten. *Z. Phys. Chem.* **105** (1923), 211-254
 - ⁴ FRIEDEL, G.: Les états mésomorphes de la matière. *Ann. Physique* **18** (1922), 273-474
 - ⁵ HEILMEIER, G. H.; ZANONI, L. A.: Guest-host interactions in nematic liquid crystals. A new electro-optic effect. *Appl. Phys. Lett.* **13** (1968), 91-92
 - ⁶ CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH K. A.: Liquid crystals of disk-like molecules. *Pramana.* **9**, **5** (1977), 471-480
 - ⁷ GRAY, G. W.; GOODBY, J. W.: *Smectic Liquid Crystals – Textures and Structures*. Glasgow-London, Leonhard-Hill (1984)
 - ⁸ DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G.W.; SPIESS, H.-W.; VILL, V.: *Handbook of liquid crystals*. Vol. 1, Weinheim, Wiley-VCH, 1998, 160
 - ⁹ VORLÄNDER, D.; APEL, A.: Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzolabkömmlingen. II. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **65** (1923), 1101-1109
 - ¹⁰ PELZL, G.; WIRTH, I.; WEISSFLOG W.: The first "banana phase" found in an original Vorländer substance. *Liq. Cryst.* **28** (2001), 969-972
 - ¹¹ AKUTAGAWA, T.; MATSUNAGA, Y.; YASUHARA, K.: Mesomorphic behaviour of 1,3-phenylene-bis[4-(4-alkoxyphenylimino-methyl)benzoates] and related compounds. *Liq. Cryst.* **17** (1994), 659-666
 - ¹² NIORI T.; SEKINE T.; WATANABE J.; FUKUKAWA H.: Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules. *J. Mater. Chem.* **6** (1996), 1231-1233
 - ¹³ PELZL, G.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W.: Banana-shaped compounds – A new field of liquid crystals. *Adv. Mater.* **11** (1999), 707-724
 - ¹⁴ THISAYUKTA, J.; TAKEZOE, H.; WATANABE, J.: Study on helical structure of the B₄ phase formed from achiral banana-shaped molecule. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001), 3277-3287
 - ¹⁵ WALBA, D. M.; ESHDAT, L.; KÖRBLOVA, E.; SHOEMAKER, R. K.: On the nature of the B₄ banana phase: crystals or not a crystals? *Cryst. Growth & Design* **5** (2005), 2091-2099
 - ¹⁶ BRAND, H. R.; CLADIS, P. E.; PLEINER, H.: Macroscopic properties of smectic C_G liquid crystals. *Eur. Phys. J. B* **6** (1998), 347-353
 - ¹⁷ EREMIN, A.; DIELE, S.; PELZL, G.; NADASI, H.; WEISSFLOG, W.; SALFETNIKOVA, J.; KRESSE, H.: Experimental evidence for an achiral orthogonal biaxial smectic phase without in-plane order exhibiting antiferroelectric switching behaviour. *Phys. Rev. E.* **64** (2001), 051707
 - ¹⁸ REDDY, R. A.; SADASHIVA, B. K.: Direct transition from a nematic to a polar biaxial smectic A phase in a homologous series of unsymmetrically substituted bent-core compounds. *J. Mater. Chem.* **14** (2004), 310-319
 - ¹⁹ MURTHY, H. N. S.; SADASHIVA, B. K.: A polar smectic A phase in new unsymmetrical compounds composed of bent core molecules. *Liq. Cryst.* **31** (2004), 567-578
 - ²⁰ LINK, D. R.; NATALE, G.; SHAO, R.; MACLENNAN, J. E.; CLARK, N. A.; KÖRBLOVA, E.; WALBA, D. M.: Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules. *Science.* **278** (1997), 1924-1927
 - ²¹ JAKLI, A.; RAUCH, S.; LÖTZSCH, D.; HEPPEKE, G.: Uniform textures of smectic liquid-crystal phase formed by bent-core molecules. *Phys. Rev. E* **57** (1998), 6737-6740
 - ²² DANTELGRABER, G.; DIELE, S.; TSCHERSKE, C.: The first liquid crystalline dimers consisting of two banana-shaped mesogenic units: a new way for switching between ferroelectricity and antiferroelectricity with bent-core molecules. *Chem. Commun.* **23** (2002), 2768-2769
 - ²³ DANTELGRABER, G.; BAUMEISTER, U.; DIELE, S.; KRESSE, H.; LUHMANN, B.; LANG, H.; TSCHERSKE, C.: Evidence for a new ferroelectric switching liquid crystalline phase formed by a carbosilane based dendrimer with banana-shaped mesogenic units. *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 14852-14853
 - ²⁴ DIELE, S.; GRANDE, S.; KRUTH, H.; LISCHKA, C.; PELZL, G.; WEISSFLOG, W.; WIRTH, I.: Structure and properties of liquid crystalline phases formed by achiral banana-shaped mesogens. *Ferroelectrics* **212** (1998), 169-177

- ²⁵ NÁDASI, H.; WEISSFLOG, W.; EREMIN, A.; PELZL, G.; DIELE, S.; DAS, B.; GRANDE, S.: Ferroelectric and antiferroelectric "banana phases" of new fluorinated five-ring bent-core mesogens. *J. Mater. Chem.* **12** (2002), 1316-1324
- ²⁶ WATANABE, J.; NIORI, T.; SEKINE, T.; TAKEZOE, H.: Frustrated structure induces on ferroelectric smectic phases in banana-shaped molecular system. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998), L139-L142
- ²⁷ PELZL, K.; WEISSFLOG, W.; BAUMEISTER, U.; DIELE, S.: Various columnar phases formed by bent-core mesogens. *Liq. Cryst.* **30** (2003), 1151-1158
- ²⁸ PELZL, G.; DIELE, S.; JAKLI, A.; LISCHKA, C.; WIRTH, I.; WEISSFLOG, W.: Helical superstructures in a novel smectic mesophase formed by achiral banana-shaped molecules. *Liq. Cryst.* **26** (1999), 135-139
- ²⁹ JAKLI, A.; LISCHKA, C.; WEISSFLOG, W.; PELZL, G.; SAUPE, A.: Helical filamentary growth in liquid crystals consisting of banana-shaped molecules. *Liq. Cryst.* **27** (2000), 1405-1409
- ³⁰ BEDEL, J. P.; ROUILLON, J. C.; MARCEROU, J. P.; LAGUERRE, M.; NGUYEN, H. T.; ACHARD, M. F.: Novel mesophases in fluorine substituted banana-shaped mesogens. *Liq. Cryst.* **27** (2000), 1411-1421
- ³¹ RAO, D. S. S.; NAIR, G. G.; PRASAD, S.; NAGAMANI, S. A.; YELAMAGGAD, C. V.: Experimental studies on the B₇ phase of a banana-shaped achiral mesogen. *Liq. Cryst.* **28** (2001), 1239-1243
- ³² REDDY, R. A.; SADASHIVA, B. K.: Helical superstructures in the mesophase of compounds derived from 2-cyanoresorcinol. *Liq. Cryst.* **29** (2002), 1365-1367
- ³³ PELZL, G.; DIELE, S.; JAKLI, A.; WEISSFLOG, W.: The mysterious B₇ phase: from its discovery up to the present stage of research. *Liq. Cryst.* **33** (2006), 1513-1518
- ³⁴ REDDY, R. A.; SADASHIVA, B. K.: New phase sequences in banana-shaped mesogens: influence of fluorine substituent in compounds derived from 2,7-dihydroxynaphthalene. *J. Mater. Chem.* **14** (2004), 1936-1947
- ³⁵ SHEN, D.; PEGENAU, A.; DIELE, S.; WIRTH, I.; TSCHIERSCHE, C.: Molecular bent-core liquid crystals with antiferroelectric properties. *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000), 1593-1601
- ³⁶ REDDY, R. A.; TSCHIERSCHE, C.: Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. *J. Mater. Chem.* **16** (2006), 907-961
- ³⁷ ORTEGA, J.; DE LA FUENTE, M. R.; ETXEBARRIA, J.; FOLCIA, C. L.; DIEZ, S.; GALLASTEGUI, J. A.; GIMENO, N.; ROS, M. B.: Electric-field-induced B₁-B₂ transition in bent-core mesogens. *Phys. Rev. E.* **69** (2004), 011703
- ³⁸ ORTEGA, J.; FOLCIA, C. L.; ETXEBARRIA, J.; GIMENO, N.; ROS, M. B.: Interpretation of unusual textures in the B₂ phase of a liquid crystal composed of bent-core molecules. *Phys. Rev. E.* **68** (2003), 011707
- ³⁹ GESEKUS, G.; DIERKING, I.; GERBER, S.; WULF, M.; VILL, V.: Chiral banana liquid crystals derived from sugars. *Liq. Cryst.* **31** (2004), 145-152
- ⁴⁰ DINGEMANS, T. J.; SAMULSKI, E. T.: Non-linear boomerang-shaped liquid crystals derived from 2,5-bis(p-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole. *Liq. Cryst.* **27** (2000), 131-136
- ⁴¹ ACHARYA, B. R.; PRIMAK, A.; KUMAR, S.: Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens. *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 145506
- ⁴² TORGOVA, S. I.; GEIVANDOVA, T. A.; FRANCESCANGELI, O.; STRIGAZZI, A.: Banana-shaped 1,2,4-oxadiazoles. *Pramana.* **61** (2003), 239-249
- ⁴³ LAGERWALL, J. P. F.; GIESSELMANN, F.; WAND, M. D.; WALBA, D. M.: A chameleon chiral polar liquid crystal: rod-shaped when nematic, bent-shaped when smectic. *Chem. Mater.* **16** (2004), 3606-3615
- ⁴⁴ TAKANISHI, Y.; IZUMI, T.; WATANABE, J.; ISHIKAWA, K.; TAKEZOE, H.; IIDA, A.: Field-induced molecular reorientation keeping a frustrated structure in an achiral bent-shaped liquid crystal. *J. Mater. Chem.* **9** (1999), 2771-2774
- ⁴⁵ TAKANISHI, Y.; TOSHIMITSU, M.; NAKATA, M.; TAKADA, N.; IZUMI, T.; ISHIKAWA, K.; TAKEZOE, H.; WATANABE, J.; TAKAHASHI, Y.; IIDA, A.: Frustrated smectic layer structures in bent-shaped dimer liquid crystals studied by x-ray microbeam diffraction. *Phys. Rev. E* **74** (2006), 051703
- ⁴⁶ THISAYUKTA, J.; NAKAYAMA, Y.; WATANABE, J.: Effect of chemical structure on the liquid crystallinity of banana-shaped molecules. *Liq. Cryst.* **27** (2000), 1129-1135
- ⁴⁷ DAS, B.; GRANDE, S.; WEISSFLOG, W.; EREMIN, A.; SCHRÖDER, M. W.; PELZL, G.; DIELE, S.; KRESSE, H.: Structural and conformational investigations in SmA and different SmC phases of new hockey stick-shaped compounds. *Liq. Cryst.* **30** (2003), 529-539
- ⁴⁸ YU, F. C.; YU, L. J.: Mesophase of achiral bent molecules. *Chem. Mater.* **18** (2006), 5410-5420

- 49 SHEN, D.; DIELE, S.; WIRTH, I.; TSCHERSKE, C.: A novel class of non-chiral banana-shaped liquid crystals with ferroelectric properties. *Chem. Commun.* (1998), 2573-2574
- 50 SZYDLOWSKA, J.; MIECZKOWSKI, J.; MATRASZEK, J.; BRUCE, D. W.; GORECKA, E.; POCHIECHA, D.; GUILLON, D.: Bent-core liquid crystals forming two- and three-dimensional modulated structures. *Phys. Rev. E* **67** (2003), 031702
- 51 WANG, K.; JÁKLI, A.; LI, H.; YANG, Y.; WEN, J.: Synthesis and mesomorphic properties of resorcyli di [4-(4-alkoxy-2,3-difluorophenyl)ethynyl]benzoate: a novel achiral antiferroelectric banana-shaped mesogen. *Liq. Cryst.* **28** (2001), 1705-1708
- 52 ROUILLON, J. C.; MARCEROU, J. P.; LAGUERRE, M.; NGUYEN, H. T.; ACHARD, M. F.: New banana-shaped thiobenzoate liquid crystals with B₆, B₁ and B₂ phases. *J. Mater. Chem.* **11** (2001), 2946-2950
- 53 WALBA, D. M.; KORBLOVA, E.; SHAO, R.; CLARK, N. A.: A bow-phase mesogen showing strong, robust analog electro-optics. *J. Mater. Chem.* **11** (2001), 2743-2747
- 54 YELAMAGGAD, C. V.; HIREMATH, U. S.; NAGAMANI, S. A.; RAO, D. S. S.; PRASAD, S. K.: A switchable salicylaldimine-based achiral bent-shaped mesogen: synthesis and characterization. *J. Mater. Chem.* **11** (2001), 1818-1822
- 55 PRASAD, V.; KANG, S. W.; KUMAR, S.: Novel examples of achiral bent-core azo compounds exhibiting B₁ and anticlinic-antiferroelectric B₂ mesophases. *J. Mater. Chem.* **13** (2003), 1259-1264
- 56 PRASAD, V.; KANG, S. W.; QI, X.; KUMAR, S.: Photo-responsive and electrically switchable mesophases in a novel class of achiral bent-core azo compounds. *J. Mater. Chem.* **14** (2004), 1495-1502
- 57 REDDY, R. A.; SCHRÖDER, M. W.; BODYAGIN, M.; KRESSE, H.; DIELE, S.; PELZL, G.; WEISSFLOG, W.: Field-induced switching of chirality in undulated ferroelectric and antiferroelectric SmCP phases formed by bent-core mesogens. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **44** (2005), 774-778
- 58 WEISSFLOG, W.; NAUMANN, G.; KOSATA, B.; SCHRÖDER, M. W.; EREMIN, A.; DIELE, S.; VAKHOVSKAYA, Z.; KRESSE, H.; FRIEDEMANN, R.; KRISHNAN, S. A. R.; PELZL, G.: Ten isomeric five-ring bent-core mesogens- The influence of the direction of the carboxyl connecting groups on the mesophase behaviour. *J. Mater. Chem.* **15** (2005), 4328-4337
- 59 MURTHY, H. N. S.; SADASHIVA, B. K.: Ferroelectric and antiferroelectric switching behaviour in new unsymmetrical bent-core compounds derived from 3-hydroxybenzoic acid. *J. Mater. Chem.* **15** (2005), 2056-2064
- 60 NGUYEN, H. T.; ROUILLON, J. C.; MARCEROU, J. P.; BEDEL, J. P.; BARIOS, P.; SARMENTO, S.: Mesomorphic and electro-optical properties of new achiral banana-shaped molecules. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **328** (1999), 177-184
- 61 BEDEL, J. P.; ROUILLON, J. C.; MARCEROU, J. P.; LAGUERRE, M.; NGUYEN, H. T.; ACHARD, M. F.: Influence of fluoro substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped molecules. *J. Mater. Chem.* **12** (2002), 2214-2220
- 62 REDDY, R. A.; SADASHIVA, B. K.: Influence of fluorine substituent on the mesomorphic properties of five-ring ester banana-shaped molecules. *Liq. Cryst.* **30** (2003), 1031-1050
- 63 BEDEL, J. P.; ROUILLON, J. C.; MARCEROU, J. P.; LAGUERRE, M.; NGUYEN, H. T.; ACHARD, M. F.: New switchable smectic phases in banana-shaped compounds. *Liq. Cryst.* **28** (2001), 1285-1292
- 64 FODOR-CSORBA, K.; VAJDA, A.; GALLI, G.; JÁKLI, A.; DEMUS, D.; HOLLY, S.; GÁCS-BAITZ, E.: Ester-type banana-shaped monomers and investigation of their electro-optical properties. *Macromol. Chem.* **203** (2002), 1556-1563
- 65 ACHTEN, R.; KOUDIJS, A.; GIESBERS, M.; MARCELIS, A. T. M.: Non-symmetric bent-core mesogens with one terminal vinyl group. *Liq. Cryst.* **32** (2005), 277-285
- 66 HEPPKE, G.; PARGHI, D. D.; SAWADE, H.: Novel sulphur-containing banana-shaped liquid crystal molecules. *Liq. Cryst.* **27** (2000), 313-320
- 67 KOVALENKO, L.; WEISSFLOG, W.; GRANDE, S.; DIELE, S.; PELZL, G.; WIRTH, I.: Dimorphism SmA-B₂ in bent-core mesogens with perfluorinated terminal chains. *Liq. Cryst.* **27** (2000), 683-687
- 68 TSCHERSKE, C.: Micro-segregation, molecular shape and molecular topology -partners for the design of liquid crystalline materials with complex mesophase morphologies. *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 2647-2671
- 69 DANTLGRABER, G.; EREMIN, A.; DIELE, S.; HAUSER, A.; KRESSE, H.; PELZL, G.; TSCHERSKE, C.: Chirality and macroscopic polar order in a ferroelectric smectic liquid-crystalline phase formed by achiral polyphilic bent-core molecules. *Angew. Chem.* **114** (2002), 2514-2518
- 70 WEISSFLOG, W.; NÁDASI, H.; DUNEMANN, U.; PELZL, G.; DIELE, S.; EREMIN, A.; KRESSE, H.: Influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens. *J. Mater. Chem.* **11** (2001), 2748-2758
- 71 NÁDASI, H.; WEISSFLOG, W.; EREMIN, A.; PELZL, G.; DIELE, S.; DAS, B.; GRANDE, S.: Ferroelectric and antiferroelectric "banana phases" of new fluorinated five-ring bent-core mesogens. *J. Mater. Chem.* **12** (2002), 1316-1324
- 72 UMADEVI, S.; RADHIKA, S.; SADASHIVA, B. K.: The SmCP_A phase in five-ring bent-core compounds derived from 5-methoxisophthalic acid. *Liq. Cryst.* **33** (2006), 139-147

- ⁷³ SVOBODA, J.; NOVOTNA, V.; KOZMIK, V.; GLOGAROVA, M.; WEISSFLOG, W.; DIELE, S.; PELZL, G.: A novel type of banana liquid crystals based on 1-substituted naphthalene-2,7-diol cores. *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 2104-2110
- ⁷⁴ KOZMIK, V.; KUCHARCARON, M.; SVOBODA, J.; NOVOTNA, V.; GLOGAROVA, M.; BAUMEISTER, U.; DIELE, S.; PELZL, G.: Laterally substituted naphthalene-2,7-diol-based bent-shaped liquid crystals. *Liq. Cryst.* **32** (2005), 1151-1160
- ⁷⁵ REDDY, R. A.; SADASHIVA, B. K.: Influence of fluorine substituent on the mesomorphic properties of five-ring ester banana-shaped molecules. *Liq. Cryst.* **30** (2003), 1031-1050
- ⁷⁶ LEE, C. K.; KWON, S. S.; CHIEN, L. C.; CHOI, E. J.: Effect of lateral substituents on the formation of smectic phases in banana-shaped molecules. *Bull. Korean Chem. Soc.* **21** (2000), 1155-1158
- ⁷⁷ LEE, C. K.; KWON, S. S.; ZIN, W. C.; KIM, D. C.; CHOI, E. J.; CHIEN, L. C.: Mesomorphic properties of achiral halogen-substituted banana-shaped compounds. *Liq. Cryst.* **30** (2003), 4125-421
- ⁷⁸ SHIN, S. T.; CHOI, H.; LEE, C. K.; KWON, S. S.; KIM, T. S.; CHOI, E. J.; KIM, D. C.; CHIEN, L. C.: Synthesis and mesomorphic properties of banana-shaped achiral molecules with central and lateral halogen substituents. *Liq. Cryst.* **31** (2004), 935-940
- ⁷⁹ BEDEL, J. P.; ROUILLON, J. C.; MARCEROU, J. P.; LAGUERRE, M.; NGUYEN, H. T.; ACHARD, M. F.: Influence of fluoro substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped molecules. *J. Mater. Chem.* **12** (2002), 2214-2220
- ⁸⁰ PYC, P.; MIECZKOWSKI, J.; POCHIECHA, D.; GORECKA, E.; DONNIO, B.; GUILLON, D.: Bent-core molecules with lateral halogen atoms forming tilted, synclinal and anticlinal, lamellar phases. *J. Mater. Chem.* **14** (2004), 2374-2379
- ⁸¹ NOVOTNA, V.; HAMPLOVA, V.; KASPAR, M.; GLOGAROVA, M.; POCHIECHA, D.: Switching of chirality to homochiral state in new liquid crystalline monomers with bent-core molecules. *Liq. Cryst.* **32** (2005), 1115-1123
- ⁸² ACHTEN, R.; SMITS, E. A. W.; REDDY, R. A.; GIESBERS, M.; MARCELIS, A. T. M.; SUDHÖLTER, E. J. R.: Monofluorinated unsymmetrical bent-core mesogens. *Liq. Cryst.* **33** (2006), 57-65
- ⁸³ UMADEVI, S.; SADASHIVA, B. K.: Banana-shaped mesogens: mesomorphic properties of seven-ring esters derived from 5-chlororesorcinol. *Liq. Cryst.* **32** (2005), 287-297
- ⁸⁴ NÁDASI, H.: *Bent-core mesogens - substituent effect and phase behavior*. Dissertation; Martin-Luther-Universität; Halle; 2004
- ⁸⁵ MEYER, R. B.; LIEBERT, L.; STRZELECKI, L.; KELLER, P.: Ferroelectric liquid crystals. *J. Phys. (Paris) Lett.* **36** (1975), L69-L71
- ⁸⁶ MIYASATO, K.; ABE, S.; TAKEZOE, H.; FUKUDA, A.; KUZE, E.: Direct method with triangular waves for measuring spontaneous polarization in ferroelectric liquid crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983), L661-L663
- ⁸⁷ TAKANISHI, Y.; TAKEZOE, H.; FUKUDA, A.; KOMURA, H.; WATANABE, J.: Simple method for confirming the antiferroelectric structure of smectic liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **2** (1992), 71-73
- ⁸⁸ SCHRÖDER, M. W.: *Strukturanfklärung und physikalische Charakterisierung flüssigkristalliner Phasen von gebogenen Mesogenen*. Dissertation; Martin-Luther-Universität; Halle; 2006
- ⁸⁹ KLEBER, W.; BAUTSCH, H.-J.; BOHM, J.: *Einführung in die Kristallographie*. Berlin: Verlag Technik, 1998
- ⁹⁰ KRISCHNER, H.: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*. Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg, 1990
- ⁹¹ WÖLFEL, E. R.: *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*. Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg, 1987
- ⁹² SPIESS, L.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H.; TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Wiesbaden: Teubner, 2005
- ⁹³ SEEMANN, H.: Eine fokussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver. *Ann Physik* **59** (1919), 455-464
- ⁹⁴ BOHLIN, H.: Eine neue Anordnung für röntgenkristallographische Untersuchungen von Kristallpulver. *Ann. Physik* **61** (1919) 421-439
- ⁹⁵ YUSTE, F.; SALADANA, M.; WALLS, F.: Selective reduction of aromatic nitro compounds containing O- and N-benzyl groups with hydrazine and Raney nickel. *Tetrahedron Lett.* **23** (1982), 147-148
- ⁹⁶ SIKAZWE, D.; BONDAREV, M. L.; DUKAT, M.; RANGISETTY, J. B.; ROTH, B. L.; GLENNON, R. A.: Binding of sulfonyl-containing arylalkylamines at human 5-HT₆ serotonin receptors. *J. Med. Chem.* **49** (2006), 5217-5225
- ⁹⁷ NOZARY, H.; PIGNET, C.; RIVERA, J.-P.; TISSOT, P.; MORGANTINI, P.-Y.; WEBER, J.; BERNARDINELLI, G.; BÜNZLI, J.-C. G.: *Chem. Mater.* **14** (2002), 1075-1090
- ⁹⁸ ELWORTHY, T. R.; FORD, A. P.; BANTLE, G. W.; MORGANS, D. J.; OZER, R. S.: N-arylpiperazinyl-N'-propylamino derivatives of heteroaryl amides as functional uroselective α_1 -adrenoceptor antagonists. *J. Med. Chem.* **40** (1997), 2674-2687
- ⁹⁹ JACOBI, P. A.; MURPHREE, S.; RUPPRECHT, F.; ZHENG, W.: Formal Total Syntheses of the β -Lactam Antibiotics Thienamycin and PS-5. *J. Org. Chem.* **61** (1996), 2413-2427

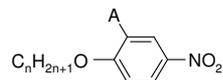
- ¹⁰⁰ MIECZKOWSKI, J.; MATRASZEK, J.: Progress of understanding liquid crystals made of bent-shaped molecules. *Polish J. Chem.* **79** (2005), 179-209
- ¹⁰¹ HIRD, M.: Banana-shaped and other bent-core liquid crystals. *Liq. Cryst. Today* **14** (2005), 9-21
- ¹⁰² TAKEZOE, H.; TAKAHASHI, Y.: Bent-core liquid crystals: their mysterious and attractive world. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006), 597-625
- ¹⁰³ ROS, M. B.; SERRANO, J. L.; DE LA FUENTE, M. R.; FOLCIA, C. L.: Banana-shaped liquid crystals: a new field to explore. *J. Mater. Chem.* **15** (2005), 5093-5098
- ¹⁰⁴ UMADEVI, S.; SADASHIVA, B. K.: New five-ring symmetrical bent-core mesogens exhibiting the fascinating B₇ phase. *Liq. Cryst.* **32** (2005), 1233-1241
- ¹⁰⁵ UMADEVI, S.; RADHIKA, S.; SADASHIVA, B. K.: The SmCP_A phase in five-ring bent-core compounds derived from 5-methoxyisophthalic acid. *Liq. Cryst.* **33** (2006), 139-147
- ¹⁰⁶ PELZI, G.; WEISSFLOG, W.: *Mesophase behaviour at the borderline between calamitic and banana-shaped mesogens*. Thermotropic Liquid Crystals. Recent Advances, Ed. by A. Ramamoorthy, Springer, 2007, 1-58
- ¹⁰⁷ WEISSFLOG, W.; LISCHKA, C.; DIELE, S.; PELZI, G.; WIRTH, W.; GRANDE, S.; KRESSE, H.; SCHMALFUSS, H.; HARTUNG, H.; STETTLER, A.: Banana-shaped or rod-like mesogens? Molecular structure, crystal structure and mesophase behaviour of 4,6-dichlor-1,3-phenylene bis[4-(4-n-subst.-phenyleniminomethyl)benzoates]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **333** (1999), 203-235
- ¹⁰⁸ SEKINE, T.; NIORI, T.; SONE, M.; WATANABE, J.; CHOI, S. W.; TAKANISHI, Y.; TAKEZOE, H.: Origin of helix in achiral banana-shaped molecular system. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997), 6455-6463
- ¹⁰⁹ HEPPEKE, G.; PARGHI, D. D.; SAWADE, H.: A laterally fluoro-substituted "banana-shaped" liquid crystal showing antiferroelectricity. *Ferroelectrics* **243** (2000), 269-276
- ¹¹⁰ SALFETNIKOVA, J.; NÁDASI, H.; WEISSFLOG, W.; HAUSER, A.; KRESSE, H.: Dielectric characterization of the B₇ and a B_X phase. *Liq. Cryst.* **29** (2002), 115-119
- ¹¹¹ LEE, C. K.; CHIEN, L. C.: First observation of double-twisted helical structure in a banana shaped molecule. *Liq. Cryst.* **26** (1999), 609-612
- ¹¹² EREMIN, A.; WIRTH, I.; DIELE, S.; PELZI, G.; SCHMALFUSS, H.; KRESSE, H.; NÁDASI, H.; FODOR-CSORBA, K.; GÁCS-BAITZ E.; WEISSFLOG, W.: Structural characterization of new polymorphic mesophases formed by bent-core molecules. *Liq. Cryst.* **29** (2002), 775-782
- ¹¹³ THISAYUKTA, J.; NAKAYAMA, Y.; WATANABE, J.: Effect of chemical structure on the liquid crystallinity of banana-shaped molecules. *Liq. Cryst.* **27** (2000), 1129-1135
- ¹¹⁴ THISAYUKTA, J.; NAKAYAMA, Y.; KAWAUCHI, S.; TAKEZOE, H.; WATANABE, J.: Distinct formation of a chiral smectic phase in achiral banana-shaped molecules with a central core based on a 2,7-dihydroxynaphthalene unit. *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000), 7441-7448
- ¹¹⁵ HEPPEKE, G.; PARGHI, D. D.; SAWADE, H.: Novel sulphur-containing banana-shaped liquid crystal molecules. *Liq. Cryst.* **27** (2000), 313-320
- ¹¹⁶ EREMIN, A.; DIELE, S.; PELZI, G.; NÁDASI, H.; WEISSFLOG, W.: Experimental evidence for SmCG-SmCP polymorphism in fluorinated bent-shaped mesogens. *Phys. Rev. E* **67** (2003), 021702
- ¹¹⁷ MURTHY, H. N. S.; SADASHIVA, B. K.: Banana-shaped mesogens: effect of lateral substituents on seven-ring esters containing a biphenyl moiety. *Liq. Cryst.* **29** (2003), 1223-1234
- ¹¹⁸ BOURNY, V.; LORMAN, V.; PAVEL, J.; METTOUT, B.; NGUYEN, H. T.: Field-induced behavior in a liquid formed by achiral banana-shaped molecules in the vicinity of the phase transition isotropic – B₂ phase. *Ferroelectrics* **276** (2002), 127-133
- ¹¹⁹ WEISSFLOG, W.; SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZI, G.: Field-induced formation of the polar SmCP phase above the SmCP-isotropic transition. *Adv. Mater.* **15** (2003), 630-633
- ¹²⁰ SCHRÖDER, M. W.; PELZI, G.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W.: Field-induced switching of the layer chirality in SmCP phases of novel achiral bent-core liquid crystals and their unusual large increase in clearing temperature under electric field application. *Chem. Phys. Chem.* **5** (2004), 99-103
- ¹²¹ PRASAD, V.: Bent-core mesogens with biphenyl moieties: observation of a B₇ to B₄ phase transition. *Liq. Cryst.* **28** (2001), 1115-1120
- ¹²² COLEMAN, D. A.; FRENSELER, J.; CHATTHAM, N.; NAKATA, M.; TAKANISHI, Y.; KÖRBLOVA, E.; LINK, D. R.; SHAO, R. F.; JANG, W. G.; MACLENNAN, J. E.; MONDAINN-MONVAL, O.; BOYER, C.; WEISSFLOG, W.; PELZI, G.; CHIEN, L. C.; ZASADZINSKI, J.; WATANABE, J.; WALBA, D. M.; TAKEZOE, H.; CLARK, N. A.: Polarization- modulated smectic liquid crystals phases. *Science* **301** (2003), 1204-1211

- ¹²³ EREMIN, A.; NÁDASI, H.; PELZL, G.; KRESSE, H.; WEISSFLOG, W.; GRANDE, S.: Paraelectric-antiferroelectric transitions in the bent-core liquid-crystalline materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004), 1290-1299
- ¹²⁴ WIRTH, I.; DIELE, S.; EREMIN, A.; PELZL, G.; GRANDE, S.; KOVALENKO, L.; PANCENKO, N.; WEISSFLOG, W.: New variants of polymorphism in banana-shaped mesogens with cyano-substituted central core. *J. Mater. Chem.* **11** (2001), 1642-1650
- ¹²⁵ SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.; PANCENKO, N.; WEISSFLOG, W.: Transitions between the B₂ phase and more usual smectic phases in binary systems of banana-shaped with calamitic mesogens. *Liq. Cryst.* **29** (2002), 1039-1046
- ¹²⁶ BEDEL, J. P.; ROUILLON, J. C.; MARCEROU, J. P.; NGUYEN, H. T.; ACHARD, M. F.: Evidence for different polymorphism with and without an external electric field in a series of bent-shaped molecules. *Phys. Rev. E* **69** (2004), 61702
- ¹²⁷ SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PANCENKO, N.; WEISSFLOG, W.; PELZL, G.: Evidence for a polar biaxial SmA phase (C_{PA}) in the sequence SmA-C_{PA}-B₂. *J. Mater. Chem.* **12** (2002), 1331-1334
- ¹²⁸ ADOMENAS, P.; SIRUTKAITIS, R.: Mesogenic esters of the 4-(Alkylpiperidino) benzoic acids. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **124** (1985), 269-275
- ¹²⁹ TONG, T. H.; FUNG, B. M.: Highly conjugated 4-ring nematic liquid crystals with a lateral alkoxy branch. *Liq. Cryst.* **23** (1997), 883-889
- ¹³⁰ SUN, H.; CHEUNG, W. S.; FUNG, B. M.: Diazo liquid crystals for potential infrared applications. *Liq. Cryst.* **27** (2000), 1473-1479
- ¹³¹ HARAMOTO, Y.; YAMADA, T.; NANASAWA, M.; FUNAHASHI, M.; HANNA, J.; UJIE, S.: Conductive liquid crystalline compounds having a piperazine structure. *Liq. Cryst.* **29** (2002), 1109-1111
- ¹³² KINASHI, K.; TAKENAKA, S.; KUSABAYASHI, S.: Synthesis and mesomorphic properties of new liquid crystalline materials involving piperazine skeleton. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **67** (1981), 49-58
- ¹³³ LAI, L.-L.; LIN, Y.-J.; HO, C.-H.; WANG, E.; LIU, Y.-H.; WANG, Y.; LIN, Y.-C.; CHENG, K.-L.: Synthesis and study of N,N-disubstituted 4-aminophenylazobenzaldehydes. *Liq. Cryst.* **29** (2002), 1477-1482
- ¹³⁴ LAI, L.-L.; CHEN, J.-J.; LIU, Y.-C.; WANG, Y.; TSENG, W.-S.; CHENG, K.-L.: N,N-disubstituted-4-aminophenylazostyrylformate derivatives: their synthesis, mesogenic behaviour and photostability. *Liq. Cryst.* **30** (2003), 1449-1454
- ¹³⁵ LAI, L.-L.; WANG, L.-Y.; TZENG, H.-F.; LIU, J.-W.; LIN, Y.-C.; HUANG, S.-M.; LU, K.-L.; LIU, Y.-H.; WANG, Y.: Variation of molecular stacking with different length of alkyl chain: synthesis, structure determination, and mesogenic study of N,N-disubstituted aminophenylazo-(4)-p-alkylbenzenes. *Liq. Cryst.* **32** (2005), 389-394
- ¹³⁶ DOZOV, I.: On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules. *Europhys. Lett.* **56** (2001), 247-253
- ¹³⁷ PELZL, G.; EREMIN, A.; DIELE, S.; KRESSE, H.; WEISSFLOG, W.: Spontaneous chiral ordering in the nematic phase of an achiral banana-shaped compound. *J. Mater. Chem.* **12** (2002), 2591-2593
- ¹³⁸ KÖLBEL, M.; BEYERSDORFF, T.; CHENG, X. H.; TSCHERSKE, C.; KAIN, J.; DIELE, S.: Design of liquid crystalline block molecules with nonconventional mesophase morphologies: Calamitic bolaamphiphiles with lateral alkyl chains. *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001), 6809-6818
- ¹³⁹ ANTONIETTI, M.; KAUL, A.; THUNEMANN, A.: Complexation of lecithin with cationic polyelectrolytes – Plastic membranes as models for the structure of the cell-membrane. *Langmuir* **11** (1995), 2633-2638
- ¹⁴⁰ PRAEFCKE, K.; KOHNE, B.; GUNDOGAN, B.; SINGER, D.; DEMUS, S.; DIELE, S.; PELZL, G.; BAKOWSKY, U.: News on nematic-biaxial liquid-crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **198** (1991), 393-405
- ¹⁴¹ BENGIS, H.; KARTHAUS, O.; RINGSORF, H.; BAEHRAND, C.; EBERT, M.; WENDORFF, J. H.: Induction of a nematic columnar phase in a discotic hexagonal ordered phase forming system. *Liq. Cryst.* **10** (1991), 161-168
- ¹⁴² KOUWER, P. H. J.; JAGER, W. F.; MIJS, W. J.; PICKEN, S. J.: The nematic lateral phase: A novel phase in discotic supramolecular assemblies. *Macromolecules* **34** (2001), 7582-7584
- ¹⁴³ POCIECHA, D.; CEPIC, M.; GORECKA, E.; MIECZKOWSKI, J.: Ferroelectric mesophase with randomized interlayer structure. *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003), 185501
- ¹⁴⁴ SEIDENFADEN, W.; PAWELLEK, D.: *Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie*. Bd. 10/1: *Methoden zur Herstellung und Umwandlung von aromatischen Nitroverbindungen*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, (1971) 4. Aufl., S. 1036
- ¹⁴⁵ SEIDENFADEN, W.; PAWELLEK, D.: *Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie*. Bd. 10/1: *Methoden zur Herstellung und Umwandlung von aromatischen Nitroverbindungen*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, (1971) 4. Aufl., S. 853

Anhang

A1 Synthese der Zwischenverbindungen S2-S8

A1.1 3-Substituierte 4-*n*-Alkyloxy-nitrobenzole S2



A1.1.1 3-Chlor-4-*n*-alkyloxy-nitrobenzole S2a-g

Synthese nach AAV 1

Der Ansatz erfolgte mit 68 mmol des entsprechenden Alkylbromids, 57 mmol 2-Chlor-4-nitrophenol, 34 mmol Kaliumcarbonat, einer Spatelspitze KI und 250 ml DMF. Die erhaltenen festen Rohprodukte wurden aus Ethanol umkristallisiert.

Tabelle 1 Siede- bzw. Schmelzpunkte und Ausbeute der Verbindungen **S2a-g**.

Nr.	<i>n</i>	Reinigung	Ausbeute (% d. Th.)	Siede- bzw. Schmelzpunkt
S2a	5	Destillation	45	K_p 21 mbar = 150-158 °C
S2b	6	Destillation	51	K_p 16 mbar = 162-170 °C
S2c	7	Destillation	80	K_p 18 mbar = 176-185 °C
S2d	9	Umkristallisation	67	F_p = 30 °C
S2e	10	Umkristallisation	66	F_p = 31 °C
S2f	12	Umkristallisation	51	F_p = 34 °C
S2g	16	Umkristallisation	72	F_p = 32 °C

$^1\text{H-NMR}$ von **S2d** ($n = 9$): CDCl_3 , 200 MHz,

$\delta = 0.82$ (m, 3H, CH_3), 1.23-1.89 (m, 14H, $7 \cdot \text{CH}_2$), 4.06 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 6.87 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.69 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.89 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H)

EA: für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ONCl}$ berechnet: C 66.77 H 8.97 N 5.19 Cl 13.14; gefunden: C 68.20 H 9.28 N 5.20 Cl 11.45

A1.1.2 3-Brom-4-*n*-octyloxy-nitrobenzol S2h

Synthese nach AAV 1

Der Ansatz erfolgte mit 55 mmol Octylbromid, 46 mmol 2-Brom-4-nitrophenol **S1a**, 28 mmol Kaliumcarbonat, einer Spatelspitze KI und 200 ml DMF. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 42 % d. Th

F_p : 47 °C.; weißer Feststoff

1H -NMR: $CDCl_3$, 200 MHz,

δ = 0.87 (m, 3H, CH_3), 1.26-1.90 (m, 14H, $7 \cdot CH_2$), 4.10 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2), 6.87 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H), 8.16 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H), 8.43 (s, 1H, Ar-H)

A1.1.3 3-Methyl-4-*n*-alkyloxy-nitrobenzole S2i-j

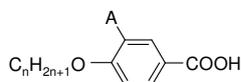
Synthese nach AAV 1

Der Ansatz erfolgte mit 60 mmol des entsprechenden Alkylbromids, 52 mmol 2-Methyl-4-nitrophenol **S1b**, 32 mmol Kaliumcarbonat, einer Spatelspitze KI und 200 ml DMF. Die Rohprodukte wurden aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden weiße Feststoffe erhalten.

Tabelle 2 Schmelzpunkte und Ausbeute der Verbindungen S2i und S2j.

Nr.	<i>n</i>	Reinigung	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzpunkt (°C)
S2i	8	Umkristallisation	64	38
S2j	12	Umkristallisation	72	41

A1.2 3-Subst.-4-*n*-alkyloxy-benzoesäuren S5



A1.2.1 3-Fluor-4-*n*-alkyloxy-benzoesäuren S5a-e

Synthese nach AAV 2

Der Ansatz erfolgte mit 32 mmol des entsprechenden Alkylbromids, 32 mmol 3-Fluor-4-hydroxy-benzoesäure, 64 mmol KOH, einer Spatelspitze KI und 100 ml Ethanol. Die Umkristallisation fand mit Ethanol statt und es wurden weiße Feststoffe erhalten.

Tabelle 3 Schmelzverhalten und Ausbeute der Verbindungen S5a-e.

Nr.	<i>n</i>	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzverhalten
S5a	6	51	Cr 129 I
S5b	8	52	Cr 117 N 122 I
S5c	10	48	Cr 111 SmC 116 N 120 I
S5d	12	33	Cr 112 SmC 117 N 119 I
S5e	16	46	Cr 96 SmC 113 I

$^1\text{H-NMR}$ von **S5d** ($n = 12$): CDCl_3 , 400 MHz,

$\delta = 0.84$ (m, 3H, CH_3), 1.23-1.40 (m, 18H, $9 \cdot \text{CH}_2$), 1.69-1.76 (m, 2H, OCH_2CH_2), 4.05 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 7.08 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.57 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H)

A1.2.2 3-Chlor-4-*n*-alkyloxy-benzoesäuren S5f-j

Synthese nach AAV 2

Der Ansatz erfolgte mit 32 mmol des entsprechenden Alkylbromids, 32 mmol 3-Chlor-4-hydroxy-benzoesäure, 64 mmol KOH, einer Spatelspitze KI und 100 ml Ethanol. Die Rohprodukte wurden aus Ethanol umkristallisiert. Die Produkte fielen als weißer Feststoff aus.

Tabelle 4 Schmelzverhalten und Ausbeute der Verbindungen **S5f-j**.

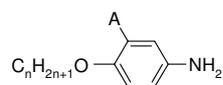
Nr.	<i>n</i>	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzverhalten
S5f	6	54	Cr 117 I
S5g	8	51	Cr 96 (SmC 83 N 95) I
S5h	10	92	Cr 104 (SmC 86 N 92) I
S5i	12	67	Cr 103 (SmC 84 N 89) I
S5j	16	63	Cr 99 (SmC 81 N 85) I

$^1\text{H-NMR}$ von **S5j** ($n = 16$): CDCl_3 und DMSO-d_6 , 400 MHz,

$\delta = 0.78$ (m, 3H, CH_3), 1.21-1.42 (m, 6H, $3 \cdot \text{CH}_2$), 1.74 (m, 2H, OCH_2CH_2), 3.97 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2), 6.81 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.93 (d, $^3J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H)

EA: für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Cl}$ berechnet: C 60.94 H 6.64 Cl 13.67; gefunden: C 61.00 H 6.73 Cl 13.75

A1.3. Synthese der Verbindungen S3



A1.3.1 3-Chlor-4-*n*-alkyloxy-aniline S3a-g

Synthese nach AAV 3

Der Ansatz erfolgte mit 50 mmol des entsprechenden 3-Chlor-4-*n*-alkyloxy-nitrobenzols **S2a-g**, 10 Gew.-% Pd/C und 250 ml Ethylacetat.

Ausbeute: 71-92 % d. Th., leicht braune feste Rohprodukte

A1.3.1.1 Synthese der Verbindung S3f ($n = 12$) nach [96]

12 mmol (2 g) **S2f** wird mit einem 5fachen Überschuss (60 mmol; 13.5 g) an $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter Stickstoffatmosphäre in Ethanol gelöst und für 30 Minuten auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension auf Eiswasser gegossen. Mit einer 5%igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird das Reaktionsgemisch auf pH 8 gebracht. Das Amin wird in Ethylacetat aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethylacetats wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 56 % d. Th.

Fp = 61 °C

¹H-NMR: CDCl_3 , 400 MHz,

δ = 0.86 (m, 3H, CH_3), 1.24-1.48 (m, 18H, 9 · CH_2), 1.76 (m, 2H OCH_2CH_2), 3.43 (breit, NH_2), 3.91 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 6.50 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, 1H, Ar-H), 6.74 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, 2H, Ar-H)

EA: für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{ONCl}$: berechnet: C 69.45, H 9.65, N 4.50, Cl 11.37; gefunden: C 69.63, H 9.73, N 4.68, Cl 11.43

A1.3.2 3-Brom-4-*n*-octyloxy-anilin S3h

Synthese nach AAV 3

Der Ansatz erfolgte mit 50 mmol 3-Brom-4-*n*-octyloxy-nitrobenzol **S2h**, 10 Gew.-% Pd/C und 250 ml Ethylacetat.

Ausbeute: 84 % d. Th., öliges Rohprodukt

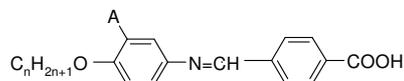
A1.3.3 3-Methyl-4-*n*-alkyloxy-aniline S3i-j

Synthese nach AAV 3

Der Ansatz erfolgte mit 50 mmol des entsprechenden 3-Methyl-4-*n*-alkyloxy-nitrobenzols **S2i-j**, 10 Gew.-% Pd/C und 250 ml Ethylacetat.

Ausbeute: 72-91 % d. Th., feste, braune Rohprodukte

A1.4 Darstellung der substituierten 4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäuren S4



A1.4.1 4-(3-Chlor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäuren S4a-g

Synthese nach AAV 5

Der Ansatz erfolgte mit 35 mmol des entsprechenden 3-Chlor-4-*n*-alkyloxy-anilins **S3a-g**, 35 mmol Terephthalaldehydsäure und 200 ml Ethanol. Die Rohprodukte wurden aus Ethanol mit einigen Tropfen Chloroform umkristallisiert. Es handelt sich um gelbe Feststoffe.

Tabelle 5 Schmelzverhalten und Ausbeute der Verbindungen **S4a-g**.

Nr.	<i>n</i>	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzverhalten
S4a	5	53	Cr 155 SmC 233 N 247 I
S4b	6	51	Cr 152 SmC 237 N 245 I
S4c	7	55	Cr 152 SmC 242 N 245 I
LS 1 [70]	8		Cr 120 SmC 144 N 239 I
S4d	9	35	Cr 116 SmC 155 N 248 I
S4e	10	66	Cr 101 SmC 143 N 237 I
S4f	12	71	Cr 84 SmC 139 N 226 I
S4g	16	49	Cr 92 SmC 132 N 225 I

¹H-NMR: DMSO-d₆, 400 MHz,

S4a (*n* = 5)

δ = 0.87 (m, 3H, CH₃), 1.34-1.45 (m, 4H, 2 · CH₂), 1.71-1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂), 3.98 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.55 (s, 1H, N=CH)

S4b (*n* = 6)

δ = 0.61 (m, 3H, CH₃), 1.03-1.21 (m, 6H, 3 · CH₂), 1.47-1.56 (m, 2H, OCH₂CH₂), 3.73 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.67 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.89 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.03 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.64 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (s, 1H, N=CH)

S4c (*n* = 7)

δ = 0.64 (m, 3H, CH₃), 1.04-1.27 (m, 8H, 4 · CH₂), 1.54-1.61 (m, 2H, OCH₂CH₂), 3.79 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.71 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.09 (d, ⁴J = 2.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.86 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (s, 1H, N=CH)

S4d ($n = 9$)

$\delta = 0.83$ (m, 3H, CH₃), 1.22-1.47 (m, 18H, 9 · CH₂), 1.65-1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.03 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH₂), 7.07 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.25 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.42 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.97 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.67 (s, 1H, N=CH)

S4e ($n = 10$)

$\delta = 0.78$ (m, 3H, CH₃), 1.17-1.36 (m, 26H, 13 · CH₂), 1.61-1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂), 3.97 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 2H, OCH₂), 6.91 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.12 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.28 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.85 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.49 (s, 1H, N=CH)

A1.4.2 4-(3-Brom-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure S4h

Synthese nach AAV 5

Der Ansatz erfolgte mit 20 mmol 3-Brom-4-*n*-octyloxy-anilin **S3h**, 20 mmol Terephthalaldehydsäure und 150 ml Ethanol. Der gelbe Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Tabelle 6 Schmelzverhalten und Ausbeute der Verbindung **S4h**.

Nr.	<i>n</i>	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzverhalten
S4h	8	33	Cr 112 SmC 151 N 244 I

1H -NMR: DMSO-*d*₆, 200 MHz,

$\delta = 0.87$ (m, 3H, CH₃), 1.28-1.56 (m, 10H, 5 · CH₂), 1.74-1.83 (m, 2H, OCH₂CH₂), 3.91 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 2H, OCH₂), 6.89 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.97 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 8.51 (s, 1H, N=CH)

A1.4.3 4-(3-Methyl-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäuren S4i-j

Synthese nach AAV 5

Der Ansatz erfolgte mit 35 mmol des entsprechenden 3-Methyl-4-*n*-alkyloxy-anilins **S3i-j**, 35 mmol Terephthalaldehydsäure und 200 ml Ethanol. Die gelben Rohprodukte wurden aus Ethanol umkristallisiert.

Tabelle 7 Schmelzverhalten und Ausbeute der Verbindungen **S4i** und **S4j**.

Nr.	<i>n</i>	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzverhalten
S4i	8	59	Cr 156 SmC 212 N 224 I
S4j	12	82	Cr 114 SmC 186 N 204 I

$^1\text{H-NMR}$: DMSO- d_6 , 400 MHz,

S4i ($n = 8$)

$\delta = 0.84$ (m, 3H, CH₃), 1.24-1.47 (m, 10H, 5 · CH₂), 1.71-1.77 (m, 2H, OCH₂CH₂), 2.18 (s, 3H, CH₃), 3.94 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 2H, OCH₂), 6.85 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.09 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.13 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.93 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.61 (s, 1H, N=CH)

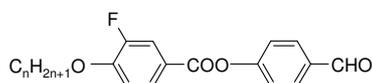
EA: C₂₃H₂₉O₃N berechnet: C 75.20 H 7.90 N 3.81; gefunden: C 74.80 H 7.94 N 3.69

S4j ($n = 12$)

$\delta = 0.81$ (m, 3H, CH₃), 1.20-1.40 (m, 18H, 9 · CH₂), 1.66-1.72 (m, 2H, OCH₂CH₂), 2.31 (s, 3H, CH₃), 3.89 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH₂), 6.67 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.72-6.73 (m, 1H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.91 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.46 (s, 1H, N=CH)

A1.5 Darstellung der substituierten 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren S8

A1.5.1 4-(3-Fluor-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzaldehyde S6a-e



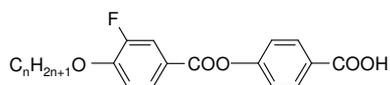
Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 15 mmol der entsprechenden 3-Fluor-4-*n*-alkyloxy-benzoesäure **S5a-e**, 15 mmol 4-Hydroxy-benzaldehyd, 16mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 250 ml Dichlormethan. Die weißen Feststoffe wurden aus Ethanol umkristallisiert.

Tabelle 8 Schmelzpunkte und Ausbeute der Verbindungen **S6a-e**.

Nr.	<i>n</i>	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzpunkt (°C)
S6a	6	45	75
S6b	8	71	76
S6c	10	56	79
S6d	12	36	83
S6e	16	62	88

A1.5.2 4-(3-Fluor-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren **S8a-e**



7.3 mmol 4-(3-Fluor-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd **S6a-e** wird in 100 ml Essigsäure bei 80 °C gelöst. 30 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung wird zugeben und für 24 h unter Rückfluss gehalten. Der Reaktionsverlauf wird mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie verfolgt und je nach Bedarf mit 15 ml der 30%igen Wasserstoffperoxidlösung nachdosiert. Nach beendeter Reaktion wird das Rohprodukt abgesaugt, getrocknet und aus Essigsäure umkristallisiert. Es wurden weiße Feststoffe erhalten.

Tabelle 9 Schmelzverhalten und Ausbeute der Verbindungen **S8a-e**.

Nr.	<i>n</i>	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzverhalten
S8a	6	51	Cr 168 SmC 184 N 234 I
S8b	8	26	Cr 149 SmC 201 N 225 I
S8c	10	32	Cr 145 SmC 206 N 219 I
S8d	12	35	Cr 142 SmC 210 I
S8e	16	67	Cr 132 SmC 198 I

¹H-NMR: CDCl₃ und DMSO-d₆, 400 MHz,

S8a (*n* = 6)

δ = 0.64 (m, 3H, CH₃), 1.07-1.26 (m, 6H, 3 · CH₂), 1.52-1.88 (m, 2H, OCH₂CH₂), 3.86 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.79 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; Ar-H), 7.57 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.84 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H)

S8b (*n* = 8)

δ = 0.82 (m, 3H, CH₃), 1.23-1.45 (m, 10H, 5 · CH₂), 1.73-1.80 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.08 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 7.09 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.75 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.88 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.99 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H)

EA: berechnet für C₂₂H₂₅O₅F: C 68.04, H 6.44; gefunden: C 67.82, H 7.03

S8c (*n* = 10)

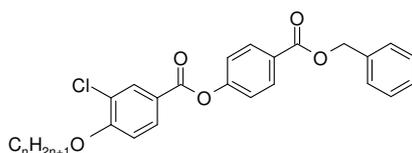
δ = 0.81 (m, 3H, CH₃), 1.19-1.42 (m, 14H, 7 · CH₂), 1.73-1.80 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.06 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 7.03 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.75 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.86 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H)

S8d ($n=12$)

$\delta = 0.79$ (m, 3H, CH₃), 1.18-1.44 (m, 18H, 9 · CH₂), 1.73-1.80 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.06 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH₂), 7.04 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.86 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H)

S8e ($n=16$)

$\delta = 0.81$ (m, 3H, CH₃), 1.19-1.43 (m, 26H, 13 · CH₂), 1.74-1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.09 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH₂), 7.13 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.24 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.88 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H)

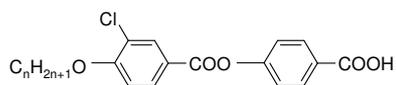
A1.5.3 4-(3-Chlor-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäurebenzylester S7a-e

Synthese nach AAV 7

Der Ansatz erfolgte mit 15 mmol der entsprechenden 3-Chlor-4-*n*-alkyloxy-benzoesäure **S5e-j**, 15 mmol Benzyl-4-hydroxy-benzoat, 16 mmol DCC, einer Spatelspitze DMAP und 250 ml Dichlormethan. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol wurden weiße Feststoffe erhalten.

Tabelle 10 Schmelzpunkte und Ausbeute der Verbindungen **S7a-e**.

Nr.	<i>n</i>	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzpunkt (°C)
S7a	6	68	73
S7b	8	45	62
S7c	10	71	64
S7d	12	53	66
S7e	16	59	67

A1.5.4 4-(3-Chlor-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren S8f-j

Synthese nach AAV 4

Der Ansatz erfolgte mit 20 mmol des entsprechenden (3-Chlor-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäurebenzylester **S7a-e**, 10 Gew.-% Pd/C und 200 ml Ethylacetat. Die weißen Feststoffe wurden aus Ethanol umkristallisiert.

Tabelle 11 Schmelzverhalten und Ausbeute der Verbindungen **S8f-j**.

Nr.	<i>n</i>	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzverhalten
S8f	6	62	Cr 176 SmC 185 N 227 I
S8g	8	91	Cr 173 SmC 201 N 222 I
S8h	10	87	Cr 163 SmC 206 N 213 I
S8i	12	54	Cr 156 SmC 210 I
S8j	16	88	Cr 151 SmC 206 I

¹H-NMR: CDCl₃ und DMSO-d₆, 400 MHz,

S8f (*n* = 6)

δ = 0.84 (m, 3H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 6H, 3 · CH₂), 1.80 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 6.92 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.19 (dd, ³J = 8.9 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H)

EA: für C₂₀H₂₁O₅Cl: berechnet: C 63.83, H 5.59, Cl 9.43; gefunden: C 63.72, H 6.13, Cl 9.41

S8g (*n* = 8)

δ = 0.81 (m, 3H, CH₃), 1.20-1.47 (m, 10H, 5 · CH₂), 1.80 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.92 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.19 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (dd, ³J = 8.9 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H)

S8h (*n* = 10)

δ = 0.72 (m, 3H, CH₃), 1.16-1.39 (m, 14H, 7 · CH₂), 1.72 (m, 2H, OCH₂CH₂), 3.97 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 6.86 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.11 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.89 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.96 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H)

S8i (*n* = 12)

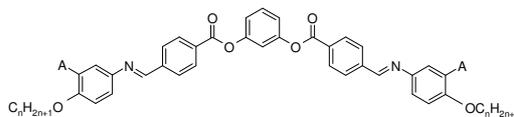
δ = 0.87 (m, 3H, CH₃), 1.26-1.52 (m, 18H, 9 · CH₂), 1.87 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.11 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 6.98 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.17 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, ³J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H)

S8j (*n* = 16)

δ = 0.66 (m, 3H, CH₃), 1.03-1.32 (m, 26H, 13 · CH₂), 1.65 (m, 2H, OCH₂CH₂), 3.91 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.81 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.04 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H)

A2 Analytische Daten der Endverbindungen

A2.1 1,3-Phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-alkyloxy-phenyleniminomethyl)benzoate] 1b-d



$^1\text{H-NMR}$: CDCl_3 , 400 bzw. 200 MHz,

1b ($n = 8$; $\text{A} = \text{CH}_3$)

$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH_3), 1.27-1.56 (m, 20H, 10 · CH_2), 1.79 (m, 4H, 2 · OCH_2CH_2), 2.41 (s, 6H, 2 · Phenyl- CH_3), 3.96 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH_2), 6.75 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.82 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (s, 1H, Ar-H), 7.51 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 8.04 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.27 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.49 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$)

1c ($n = 12$; $\text{A} = \text{Cl}$)

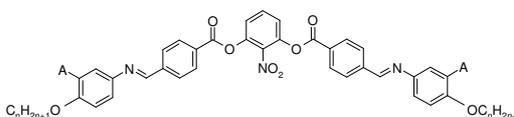
$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH_3), 1.25-1.53 (m, 36H, 18 · CH_2), 1.77 (m, 4H, 2 · OCH_2CH_2), 3.95 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH_2), 6.74 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.79 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (s, 1H, Ar-H), 7.47 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 8.01 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.23 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 8.47 (s, 2H, $\text{N}=\text{CH}$)

1d ($n = 12$; $\text{A} = \text{CH}_3$)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH_3), 1.26-1.54 (m, 36H, 18 · CH_2), 1.76 (m, 4H, 2 · OCH_2CH_2), 2.41 (s, 6H, 2 · Phenyl- CH_3), 3.95 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH_2), 6.73 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (s, 1H, Ar-H), 7.49 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 8.02 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.47 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$)

A2.2. 2-Nitro-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate]

2b-d



$^1\text{H-NMR}$: CDCl_3 , 400 bzw. 200 MHz,

2b ($n = 8$; $\text{A} = \text{CH}_3$)

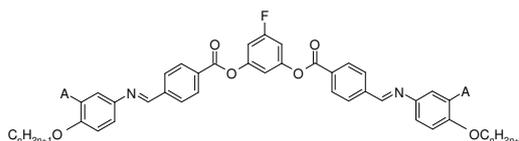
$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH_3), 1.28-1.47 (m, 20H, 10 · CH_2), 1.81 (m, 4H, 2 · OCH_2CH_2), 2.41 (s, 6H, 2 · Phenyl- CH_3), 3.98 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH_2), 6.83 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (m, 4H, Ar-H), 7.42 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 1H, Ar-H), 8.01 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.21 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, $\text{N}=\text{CH}$)

2c ($n = 12$; A = Cl)

$\delta = 0.83$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.46 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.74 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.98 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.93 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, $^3J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)

2d ($n = 12$; A = CH₃)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.54 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.78 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 2.41 (s, 6H, 2 · Phenyl-CH₃), 3.95 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.73 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 8.02 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.21 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.46 (s, 2H, N=CH)

A2.3 5-Fluor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate]**3b-f**

1H -NMR: CDCl₃, 400 bzw. 200 MHz,

3b ($n = 8$; A = Br)

$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.28-1.87 (m, 24H, 12 · CH₂), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.95 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.22-7.28 (m, 4H, Ar-H), 7.54 (s, 1H, Ar-H), 8.01 Hz (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)

3c ($n = 8$; A = CH₃)

$\delta = 0.90$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.28-1.51 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.81 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 2.26 (s, 6H, 2 · Phenyl-CH₃), 3.98 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.83 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.00 (dd, $^3J = 9.1$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (m, 4H, Ar-H), 7.16 (s, 1H, Ar-H), 8.01 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.56 (s, 2H, N=CH)

3d ($n = 10$; A = Cl)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.56 (m, 28H, 14 · CH₂), 1.84 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.94 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.04 (dd, $^3J = 10.2$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (s, 1H, Ar-H), 7.19 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.00 Hz (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)

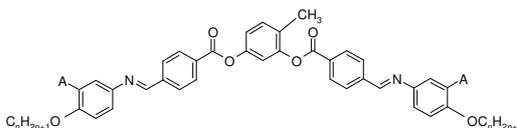
3e ($n = 12$; A = Cl)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.23-1.85 (m, 40H, 20 · CH₂), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.95 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.06 (s, 1H, Ar-H), 7.18 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.02 Hz (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, N=CH)

3f ($n = 12$; $A = \text{CH}_3$)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, $2 \cdot \text{CH}_3$), 1.26-1.53 (m, 36H, $18 \cdot \text{CH}_2$), 1.78 (m, 4H, $2 \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2$), 2.41 (s, 6H, $2 \cdot \text{Phenyl-CH}_3$), 3.95 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, $2 \cdot \text{OCH}_2$), 6.74 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (m, 4H, Ar-H), 7.07 (s, 1H, Ar-H), 8.02 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.47 (s, 2H, N=CH)

A2.4 4-Methyl-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkoxyphenyliminomethyl)benzoate] 4b-e



$^1\text{H-NMR}$: CDCl_3 , 400 bzw. 200 MHz,

4b ($n = 12$; $A = \text{Cl}$)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, $2 \cdot \text{CH}_3$), 1.26-1.53 (m, 36H, $18 \cdot \text{CH}_2$), 1.84 (m, 4H, $2 \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2$), 2.28 (s, 3H, Phenyl- CH_3), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, $2 \cdot \text{OCH}_2$), 6.94 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d, $^4J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.37 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.52 (s, 2H, N=CH)

4c ($n = 8$; $A = \text{Br}$)

$\delta = 0.88$ (m, 6H, $2 \cdot \text{CH}_3$), 1.29-1.57 (m, 20H, $10 \cdot \text{CH}_2$), 1.84 (m, 4H, $2 \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2$), 2.27 (s, 3H, Phenyl- CH_3), 4.04 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, $2 \cdot \text{OCH}_2$), 6.91 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.22-7.26 (m, 2H, Ar-H), 7.33 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, Ar-H), 8.27 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.53 (s, 2H, N=CH)

4d ($n = 8$; $A = \text{CH}_3$)

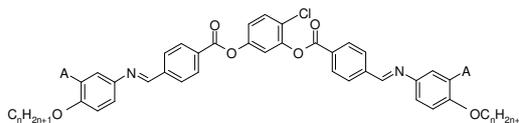
$\delta = 0.88$ (m, 6H, $2 \cdot \text{CH}_3$), 1.24-1.54 (m, 20H, $10 \cdot \text{CH}_2$), 1.80 (m, 4H, $2 \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2$), 2.41 (s, 6H, $2 \cdot \text{Phenyl-CH}_3$), 3.98 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, $2 \cdot \text{OCH}_2$), 6.83 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (m, 4H, Ar-H), 7.15 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.55 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.56 (s, 2H, N=CH)

4e ($n = 12$; $A = \text{CH}_3$)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, $2 \cdot \text{CH}_3$), 1.26-1.53 (m, 36H, $18 \cdot \text{CH}_2$), 1.77 (m, 4H, $2 \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2$), 2.41 (s, 6H, $2 \cdot \text{Phenyl-CH}_3$), 3.95 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, $2 \cdot \text{OCH}_2$), 6.74 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.02 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.47 (s, 2H, N=CH)

A2.5 4-Chlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate]

5b-e



¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

5b (*n* = 8; A = Br)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.29-1.55 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.81 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.98 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.73 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (m, 4H, Ar-H), 7.19 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.01 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)

5c (*n* = 8, A = CH₃)

0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.29-1.55 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.81 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 2.41 (s, 6H, 2 · Phenyl-CH₃), 3.98 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.73 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (m, 4H, Ar-H), 7.19 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.01 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, CH=N)

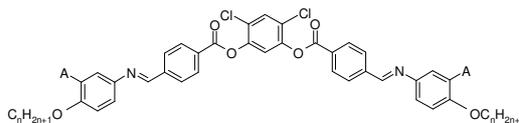
5d (*n* = 12; A = Cl)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.53 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.76 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.95 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.73 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.03 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.47 (s, 2H, N=CH)

5e (*n* = 12; A = CH₃)

0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.53 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.76 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 2.41 (s, 6H, 2 · Phenyl-CH₃), 3.95 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.73 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (t, ³*J* = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.03 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.47 (s, 2H, CH=N)

A2.6 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate] 6b-j



¹H-NMR: CDCl₃, 400 bzw. 200 MHz,

6b (*n* = 8; A = Br)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.28-1.49 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.84 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.04 (t, ³*J* = 6,4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.92 (dd, ³*J* = 8.9 Hz, ⁴*J* = 3.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 1H, Ar-H), 7.55 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (s, 1H, Ar-H), 8.02 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.53 (s, 2H, N=CH)

6c (*n* = 8; A = CH₃)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.28-1.58 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.81 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 2.26 (s, 6H, 2 · Phenyl-CH₃), 3.98 (t, ³*J* = 6.2 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.83 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 2,7 Hz, 4H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.64 (s, 1H, Ar-H), 8.02 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.56 (s, 2H, N=CH)

6d (*n* = 12; A = Cl)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.52 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.84 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.05 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.94 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (dd, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 1H, Ar-H), 7.65 (s, 1H, Ar-H), 8.03 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 8.35 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, N=CH)

6e (*n* = 12; A = CH₃)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.53 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.77 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 2.41 (s, 6H, 2 · Phenyl-CH₃), 3.95 (t, ³*J* = 6,6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.74 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.8 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.00 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 1H, Ar-H), 7.65 (s, 1H, Ar-H), 8.03 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.47 (s, 2H, N=CH)

6f (*n* = 5; A = Cl)

δ = 0.93 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.41-1.52 (m, 8H, 4 · CH₂), 1.84 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.04 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.94 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, H₃), 7.19 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 1H, Ar-H), 7.65 (s, 1H, Ar-H), 8.02 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.29 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, N=CH)

6g (*n* = 6; A = Cl)

δ = 0.91 (m, 6H, CH₃), 1.25-1.54 (m, 12H, 6 · CH₂), 1.86 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.05 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.94 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 1H, Ar-H), 7.64 (s, 1H, Ar-H), 8.00 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.53 (s, 2H, N=CH)

6h ($n = 7$; A = Cl)

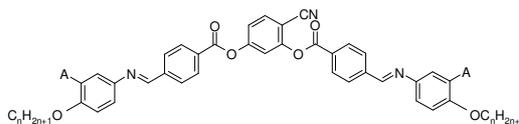
$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.54 (m, 16H, 8 · CH₂), 1.83 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.9 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.65 (s, 1H, Ar-H), 8.02 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.29 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, N=CH)

6i ($n = 9$; A = Cl)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.27-1.53 (m, 24H, 12 · CH₂), 1.81 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.94 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 1H, Ar-H), 7.64 (s, 1H, Ar-H), 8.03 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, N=CH)

6j ($n = 10$; A = Cl)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.27-1.53 (m, 28H, 14 · CH₂), 1.84 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.04 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.94 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 1H, Ar-H), 7.64 (s, 1H, Ar-H), 8.01 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.53 (s, 2H, N=CH)

A2.7 4-Cyan-1,3-phenylen-bis-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate]**7b-e**

1H -NMR: CDCl₃, 400 bzw. 200 MHz,

7b ($n = 8$; A = Cl)

$\delta = 0.89$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.23-1.52 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.82 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.05 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.89 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.55 (t, $^3J = 4.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.81 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 3.1$ Hz, 1H, Ar-H), 8.03 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.31 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.52 (s, 2H, N=CH)

7c ($n = 8$; A = Br)

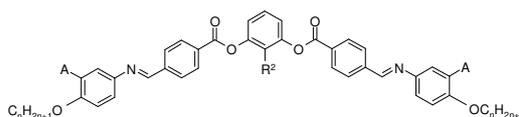
$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.54 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.81 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.04 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.92 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.55 (m, 3H, Ar-H), 7.79 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.02 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.29 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.53 (s, 2H, N=CH)

7d ($n = 8$; A = CH₃)

$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.28-1.47 (m, 20H, 10 · CH₂), 1.80 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 2.41 (s, 6H, 2 · Phenyl-CH₃), 3.98 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.83 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (m, 4H, Ar-H), 7.33 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.79 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.03 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.56 (s, 2H, CH=N)

7e ($n = 12$; A = Cl)

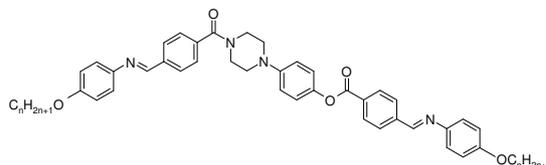
$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.32-1.49 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.83 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.05 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.95 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.49 (t, $^3J = 4.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.77 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, 1H, Ar-H), 8.01 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.29 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)

A2.8 2-Chlor-1,3-Phenylen-bis-[4-(3-chlor-4-*n*-octyloxyphenyliminomethyl)benzoat]**8b**

1H -NMR: CDCl₃, 400 MHz,

8b ($n = 8$; A = Cl, R² = Cl)

$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.54 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.83 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 4.04 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.93 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.37 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)

A2.9 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine 9b-c

1H -NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

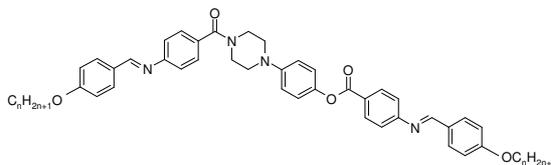
9b ($n = 8$)

$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.86 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.23 (breit, 4H, Piperazin), 3.67 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.93 (m, 6H, Ar-H), 7.16 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (m, 4H, Ar-H), 7.50 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, N=CH)

9c ($n = 12$)

$\delta = 0.89$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.86 (m, 40H, 20 · CH₂), 3.24 (breit, 4H, Piperazin), 3.63 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.95 (m, 6H, Ar-H), 7.16 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 4H, Ar-H), 7.51 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)

A2.10 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl}piperazine 10b-c



¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

10b (*n* = 8)

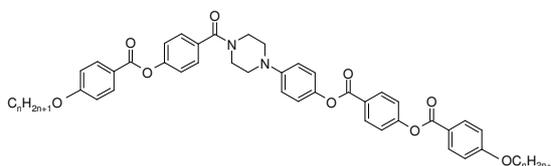
δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.27-1.83 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.85 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.67 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 6.96 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.11 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (s, 2H, CH=N)

10c (*n* = 12)

δ = 0.86 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.79 (m, 40H, 20 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.83 (breit, 4H, Piperazin), 4.02 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.66 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 6.97 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.14 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.97 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (s, 2H, CH=N)

EA: für C₆₂H₇₉O₅N₄: berechnet: C 77.50, H 8.23, N 5.83; gefunden: C 77.28, H 8.26, N 5.94

A2.11 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine 11b-j



¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

11b (*n* = 5)

δ = 0.94 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.36-1.85 (m, 12H, 6 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.87 (breit, 4H, Piperazin), 4.04 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.96 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 6H, Ar-H), 7.12 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

11c (*n* = 6)

δ = 0.91 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.81 (m, 16H, 8 · CH₂), 3.21 (breit, 4H, Piperazin), 3.83 (breit, 4H, Piperazin), 4.04 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.67 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.07 (m, 2H, Ar-H), 7.15 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

11d ($n = 7$)

$\delta = 0.89$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.28-1.85 (m, 20H, 10 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.86 (breit, 4H, Piperazin), 4.04 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 6H, Ar-H), 7.12 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H)

EA: für C₅₂H₅₈O₉N₂: berechnet: C 73.07, H 6.79, N 3.28; gefunden: C 73.14, H 6.97, N 2.99

11e ($n = 8$)

$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.87 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.87 (breit, 4H, Piperazin), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 6H, Ar-H), 7.12 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H)

11f ($n = 9$)

$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.27-1.85 (m, 28H, 14 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.85 (breit, 4H, Piperazin), 4.04 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.99 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 6H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H)

11g ($n = 10$)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.27-1.84 (m, 32H, 16 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.85 (breit, 4H, Piperazin), 4.04 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 6H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H)

11h ($n = 11$)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.84 (m, 36H, 18 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.85 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 6H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H)

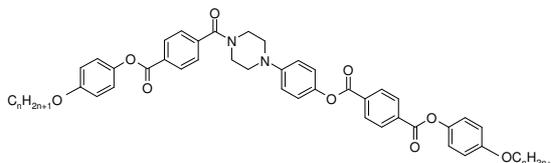
11i ($n = 12$)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.21-1.84 (m, 40H, 20 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.72 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 6H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H)

11j ($n = 16$)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.84 (m, 56H, 28 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.85 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.97 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 6H, Ar-H), 7.12 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H)

A2.12 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyl]-4-{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine 12b-c



¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

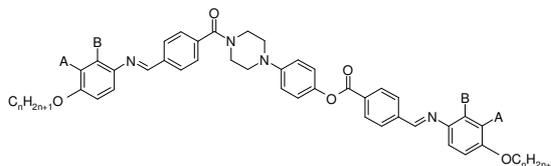
12b (*n* = 8)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.28-1.83 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.28 (breit, 4H, Piperazin), 3.57 (breit, 4H, Piperazin), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.92 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (m, 6H, Ar-H), 7.57 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.29 (s, 4H, Ar-H)

12c (*n* = 12)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.27-1.81 (m, 40H, 20 · CH₂), 3.27 (breit, 4H, Piperazin), 3.58 (breit, 4H, Piperazin), 3.96 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.93 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (m, 6H, Ar-H), 7.58 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.29 (s, 4H, Ar-H)

A2.13 1-[4-(2-bzw. 3-subst.-4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl]-4-{4-[4-(2-bzw. 3-subst.-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenyl}piperazine 13b-g



¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

13b (A = F)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.87 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.24 (breit, 4H, Piperazin), 3.79 (breit, 4H, Piperazin), 4.04 (t, ³J = 6,6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.94 (m, 4H, Ar-H), 7.16 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.48 (s, 1H, N=CH), 8.53 (s, 1H, N=CH)

13c (A = Cl)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.28-1.86 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.16 (breit, 4H, Piperazin), 3.72 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.90 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.93 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.47 (s, 1H, N=CH), 8.53 (s, 1H, N=CH)

13d (A = Br)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.29-1.84 (m, 24H, 12 · CH₂), 2.26 (s, 3H, CH₃), 3.15 (breit, 4H, Piperazin), 3.72 (breit, 4H, Piperazin), 3.97 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.82 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (m, 6H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.93 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.50 (s, 1H, N=CH), 8.55 (s, 1H, N=CH)

13e (A = CN)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.22-1.84 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.24 (breit, 4H, Piperazin), 3.79 (breit, 4H, Piperazin), 3.91 (t, ³J = 6.2 Hz, 3H, OCH₃), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.89 (m, 6H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.51 (s, 1H, N=CH), 8.56 (s, 1H, N=CH)

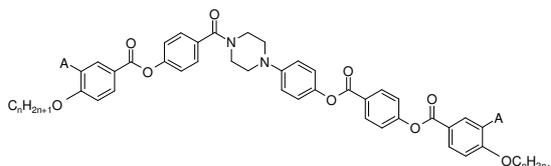
13f (A = CH₃)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.28-1.84 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.25 (breit, 4H, Piperazin), 3.88 (breit, 4H, Piperazin), 4.08 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.98 (m, 6H, Ar-H), 7.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (m, 4H, Ar-H), 7.54 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.3 Hz, Ar-H), 8.47 (s, 1H, N=CH), 8.52 (s, 1H, N=CH)

13g (B = CH₃)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.21-1.81 (m, 24H, 12 · CH₂), 2.39 (m, 3H, CH₃), 3.24 (breit, 4H, Piperazin), 3.71 (breit, 4H, Piperazin), 3.95 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.75 (m, 4H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.41 (s, 1H, N=CH), 8.46 (s, 1H, N=CH)

A2.14 1-[4-(3-subst.-4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[4-(3-subst.-4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine 14-16



¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

14b (*n* = 8; A = F)

δ = 1.05 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.57-1.93 (m, 12H, 4 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 4.08 (breit, 4H, Piperazin), 4.09 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.97-7.05 (m, 4H, Ar-H), 7.14 (dd, ³J = 9.1 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.88 (dd, ³J = 8.9 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, Ar-H)

14c (*n* = 10; A = F)

δ = 0.90 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.33-1.89 (m, 16H, 8 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.89 (breit, 4H, Piperazin), 4.11 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.96-7.05 (m, 4H, Ar-H), 7.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.88 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H)

EA: für C₅₀H₅₂O₉N₂F₂ berechnet: C 69.41 H 6.03 N 3.25; gefunden: C 69.44 H 6.70 N 3.16

14d ($n = 12$; A = F)

$\delta = 0.75$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.16-1.76 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.09 (breit, 4H, Piperazin), 3.74 (breit, 4H, Piperazin), 3.99 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.84 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.82 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H)

14e ($n = 16$; A = F)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.89 (m, 40H, 20 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.86 (breit, 4H, Piperazin), 4.11 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.96 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.87 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H)

15b ($n = 8$; A = Cl)

$\delta = 0.77$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.17-1.77 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.08 (breit, 4H, Piperazin), 3.76 (breit, 4H, Piperazin), 4.01 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.87 (dd, $^3J = 9.1$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.03 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.96 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.08 (m, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H)

15c ($n = 10$; A = Cl)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.86 (m, 32H, 16 · CH₂), 3.18 (breit, 4H, Piperazin), 3.96 (breit, 4H, Piperazin), 4.11 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.97 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.13 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (m, 2H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H)

15d ($n = 12$; A = Cl)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.86 (m, 40H, 20 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.89 (breit, 4H, Piperazin), 4.11 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.96-6.99 (m, 4H, Ar-H), 7.13 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (m, 2H, Ar-H), 8.25 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H)

15e ($n = 16$; A = Cl)

$\delta = 0.72$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.11-1.73 (m, 56H, 28 · CH₂), 3.06 (breit, 4H, Piperazin), 3.71 (breit, 4H, Piperazin), 3.98 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.82-6.88 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.92 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.03-8.04 (m, 2H, Ar-H), 8.10 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H)

16b ($n = 8$; A = Br)

$\delta = 0.88$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.28-1.91 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.87 (breit, 4H, Piperazin), 4.11 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.97 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 4H, Ar-H), 7.12 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.08-8.14 (m, 2H, Ar-H), 8.24 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (d, $^3J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H)

16c ($n = 10$; A = Br)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.27-1.94 (m, 32H, 16 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.79 (breit, 4H, Piperazin), 4.11 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, OCH₂), 6.98 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 4H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.29-7.36 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H)

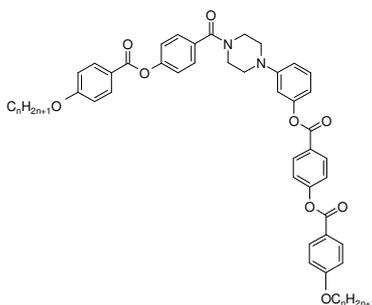
16d ($n = 12$; A = Br)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.89 (m, 40H, 20 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.82 (breit, 4H, Piperazin), 4.11 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.96 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 4H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H)

16e ($n = 16$; A = Br)

$\delta = 0.86$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.90 (m, 56H, 28 · CH₂), 3.19 (breit, 4H, Piperazin), 3.81 (breit, 4H, Piperazin), 4.11 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.96 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 4H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H)

A2.15 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{3-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl}piperazine 17b-c



1H -NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

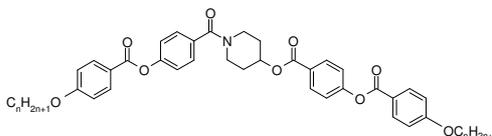
17b ($n = 12$)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.55 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.79-1.83 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.23 (breit, 4H, Piperazin), 3.88 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, OCH₂), 6.74-6.83 (m, 3H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.25-7.29 (m, 2H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H)

17c ($n = 16$)

$\delta = 0.87$ (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.53 (m, 52H, 26 · CH₂), 1.77-1.84 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.24 (breit, 4H, Piperazin), 3.88 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, OCH₂), 6.75 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.84 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.26 (m, 5H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H)

A2.16 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]piperidine 19b-f



¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

19b (*n* = 9)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.23-1.84 (m, 28H, 14 · CH₂), 3.58 (breit, 4H, Piperidin), 3.90 (breit, 4H, Piperidin), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 5.30 (breit, 1H, Piperidin), 6.94 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.50 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H)

19c (*n* = 10)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.87 (m, 32H, 16 · CH₂), 3.60 (breit, 4H, Piperidin), 3.90 (breit, 4H, Piperidin), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 5.29 (breit, 1H, Piperidin), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.28 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.44 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H)

19d (*n* = 11)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.87 (m, 36H, 18 · CH₂), 3.61 (breit, 4H, Piperidin), 3.91 (breit, 4H, Piperidin), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 5.29 (breit, 1H, Piperidin), 6.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H)

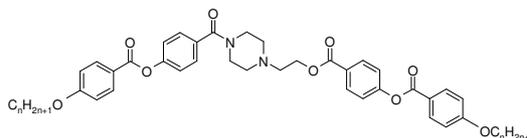
19e (*n* = 12)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.86 (m, 40H, 20 · CH₂), 3.62 (breit, 4H, Piperidin), 3.91 (breit, 4H, Piperidin), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 5.29 (breit, 1H, Piperidin), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H)

19f (*n* = 16)

δ = 0.86 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.84 (m, 44H, 22 · CH₂), 3.69 (breit, 4H, Piperidin), 3.91 (breit, 4H, Piperidin), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 5.30 (breit, 1H, Piperidin), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H)

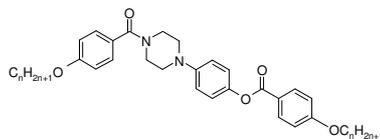
A2.17 1-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-{2-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]ethyl}piperazin 20b



¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz,

20b (*n* = 12)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.22-1.83 (m, 40H, 20 · CH₂), 3.42 (breit, 4H, Piperazin), 3.65 (breit, 4H, Piperazin), 4.01 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 4.96 (s, 2H, COOCH₂), 6.95 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.45 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.07 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H)

A2.18 1-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyl)-4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine**26b-h**

¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

26b (*n* = 6)

δ = 0.90 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.31-1.84 (m, 16H, 8 · CH₂), 3.17 (breit, 4H, Piperazin), 3.78 (breit, 4H, Piperazin), 3.97 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.88-6.97 (m, 6H, Ar-H), 7.09 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

26c (*n* = 8)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.82 (m, 24H, 12 · CH₂), 3.16 (breit, 4H, Piperazin), 3.79 (breit, 4H, Piperazin), 3.97 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.89-6.96 (m, 6H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 7.39 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

26d (*n* = 9)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.27-1.83 (m, 28H, 14 · CH₂), 3.16 (breit, 4H, Piperazin), 3.77 (breit, 4H, Piperazin), 3.97 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.89-6.96 (m, 6H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

26e (*n* = 10)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.82 (m, 32H, 16 · CH₂), 3.16 (breit, 4H, Piperazin), 3.77 (breit, 4H, Piperazin), 3.97 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 4.01 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 6.89-6.96 (m, 6H, Ar-H), 7.08 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

26f (*n* = 11)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.26-1.83 (m, 36H, 18 · CH₂), 3.16 (breit, 4H, Piperazin), 3.78 (breit, 4H, Piperazin), 3.97 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.88-6.96 (m, 6H, Ar-H), 7.09 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

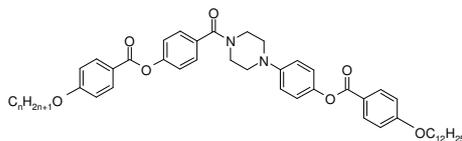
26g (*n* = 12)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.83 (m, 40H, 20 · CH₂), 3.16 (breit, 4H, Piperazin), 3.78 (breit, 4H, Piperazin), 3.97 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.88-6.95 (m, 6H, Ar-H), 7.09 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

26h (*n* = 16)

δ = 0.86 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.24-1.83 (m, 56H, 28 · CH₂), 3.17 (breit, 4H, Piperazin), 3.79 (breit, 4H, Piperazin), 3.97 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 6.89-6.98 (m, 6H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)

A2.19 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine 21b-c



¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

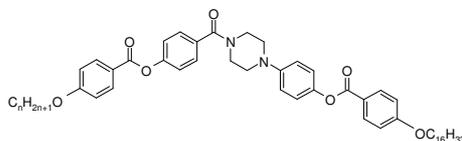
21b (*n* = 12)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.23-1.47 (m, 36H, 18 · CH₂), 1.76-1.84 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.02 (breit, 4H, Piperazin), 3.84 (breit, 4H, Piperazin), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 6.92-6.99 (m, 5H, Ar-H), 7.11 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.51 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H)

21c (*n* = 16)

δ = 0.87 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.57 (m, 52H, 26 · CH₂), 1.77-1.84 (m, 4H, 2 · OCH₂CH₂), 3.18 (breit, 4H, Piperazin), 3.84 (breit, 4H, Piperazin), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.94 (d, ³J = 8.9 Hz, 5H, Ar-H), 7.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H)

A2.20 1-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyl]-4-[4-(4-*n*-hexadecyloxy-benzoyloxy)phenyl]piperazine 22b-c



¹H-NMR: CDCl₃, 200 bzw. 400 MHz,

22b (*n* = 12)

δ = 0.88 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.83 (m, 48H, 24 · CH₂), 3.18 (breit, 4H, Piperazin), 3.85 (breit, 4H, Piperazin), 4.04 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.94 (d, ³J = 8.9 Hz, 6H, Ar-H), 7.11 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, Ar-H)

22c (*n* = 16)

δ = 0.86 (m, 6H, 2 · CH₃), 1.25-1.84 (m, 56H, 28 · CH₂), 3.18 (breit, 4H, Piperazin), 3.84 (breit, 4H, Piperazin), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 2 · OCH₂), 6.95 (d, ³J = 8.7 Hz, 6H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Weißflog, in seinem Arbeitskreis an diesem hochaktuellen und interessanten Thema arbeiten zu können. Für die dabei stets gewährte Unterstützung, zahlreiche Diskussionen und Anregungen möchte ich mich herzlich bedanken.

An Herrn Prof. Dr. G. Pelzl geht mein Dank für die Erklärung der elektrooptischen Methoden und zahlreichen Diskussionen.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Dr. S. Diele bin ich für die Anfertigung der zahlreichen röntgenographischen Spektren und deren Auswertungen dankbar, insbesondere Herrn Dr. M. W. Schröder.

Für die zahlreichen DSC-Messungen und Aufmunterungen möchte ich mich bei Frau Bettina Fölting bedanken, sowie bei Frau Gisela Naumann für die Bereitstellung einiger Ausgangsverbindungen und ihre stete Unterstützung, nicht nur bei fachlichen Problemen.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Weißflog für die freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Vor allem seien Frau Maria-Gabriela Tamba, Frau Dr. Laura Kovalenko, Frau Dr. Hanalka Nàdasi, Herrn Dr. Karsten Pelz und Herrn Dr. Martin W. Schröder für ihre vielen Anregungen und die schöne Zeit am Institut gedankt.

Für die Anfertigung zahlreicher analytischer Spektren bedanke ich mich bei den zuständigen Mitarbeitern des Fachbereichs Organische Chemie.

Der größte Dank gilt meiner Familie, vor allem meinem Sohn Niklas und unseren Schwestern und Pflegern, das mir entgegengebrachte Vertrauen und dafür, dass sie mir stets sowohl in besseren als auch in schlechten Zeiten zur Seite standen.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Bernasch (geb. Dunemann)
Vorname: Ulrike
Geburtsdatum: 04. Mai 1977
Geburtsort: Halle (Saale)
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

Schulische Ausbildung:

09/84-08/90 Polytechnische Oberschule Wettin
09/90-07/95 Elisabeth-Gymnasium in Halle

Studium:

10/95-09/96 Umwelt- und Verfahrenstechnik; Hochschule Anhalt
Köthen
10/96-09/01 Chemie-Studium an der Martin-Luther-Universität;
Halle (Saale)
10/01-05/06 Promotion an der Martin-Luther-Universität am Institut
für Physikalische Chemie, Halle (Saale)

Berufliche Tätigkeit:

03/07 Mitarbeiterin der BECIT-GmbH; Wolfen

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Die Arbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Lieskau, den

Ulrike Bernasch