

Mikrosegregation in niedermolekularen Flüssigkristallen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch - Naturwissenschaftlich - Technischen Fakultät

(mathematisch - naturwissenschaftlicher Bereich)

der Martin - Luther - Universität Halle - Wittenberg

von Herrn Dirk Lose

geboren am 28. 09. 1970 in Karl - Marx - Stadt

Gutachter:

1. Prof. Dr. G. Pelzl
2. Prof. Dr. W. Weissflog
3. Prof. Dr. R. Zentel

Halle (Saale), den 22. 02. 2000

Inhalt

1	EINFÜHRUNG.....	1
2	INTRAMOLEKULARE WECHSELWIRKUNGEN – TRIEBKRAFT DER SEGREGATION.....	3
2.1	POLARE VERBINDUNGEN	3
2.2	VERBINDUNGEN MIT STERISCHER ASYMMETRIE.....	4
2.2.1	Schwabenschwanzverbindungen (wedge-shaped Moleküle).....	4
2.2.2	Doppelschwabenschwanzverbindungen ¹⁶	5
2.2.3	Lateral verzweigte Verbindungen: eine Kombination sterischer und polarer Wechselwirkungen.....	5
2.3	MIKROPHASENSEPARATION	5
2.4	INKOMPATIBILÄT DURCH PERFLUORSEGMENTE.....	7
2.4.1	Perfluorierte Alkane.....	7
2.4.2	Polyphile Verbindungen	8
2.4.3	Sterisch komplizierte Moleküle mit perfluorierten Ketten	9
2.4.4	Gewinkelte (banana-shaped) Moleküle	10
2.5	VERBINDUNGEN MIT OLIGOSILOXANSEGMENTEN	10
3	ZIELSTELLUNG	12
4	EXPERIMENTELLE METHODEN	13
4.1	POLARISATIONSMIKROSKOPIE.....	13
4.1.1	Mischbarkeitsuntersuchungen.....	13
4.2	AFM (ATOMIC FORCE MICROSCOPY)	13
4.3	KALORIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN	14
4.4	RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN	14
4.4.1	Unorientierte Proben.....	15
4.4.2	Orientierte Proben.....	15
4.4.3	Probenpräparation.....	17
4.5	RECHNUNGEN AN STRUKTURMODELLEN	18

5	UNVERZWEIGTE VERBINDUNGEN MIT TERMINALER PERFLUORIERTER KETTE	20
5.1	4-PHENYLBENZYLIDEN-N-(1H,1H,2H,2H-PERFLUORALKYL)IMINE (1-F).....	20
5.1.1	Charakterisierung der SmA -Phase.....	21
5.1.2	Kristalline E-Phase.....	28
5.1.3	IR-Untersuchungen der Verbindung 1b-F	32
5.2	4-BROMBIPHENYL-4'-YL-OXY-ESSIGSÄURE-1H,1H,2H,2H-PERFLUOR-N-ALKYLESTER (2-F)	36
5.2.1	Kristalline E-Phase.....	37
5.2.2	Smektische A-Phase.....	38
5.2.3	Vergleich der Ester(2-F) und Imine (1-F).....	40
5.2.4	Mischbarkeitsuntersuchungen an ausgewählten Homologen 1-F und 2-F.....	41
5.3	ZUSAMMENFASSUNG	43
6	TERMINAL VERZWEIGTE PERFLUORALKYLIERTE VERBINDUNGEN (5-F, 6-F).....	45
6.1	VERBINDUNGEN DER GRUPPE 5-F	45
6.2	VERBINDUNGEN DER GRUPPE 6-F	46
6.2.1	Verbindung 6a-F	46
6.2.2	Verbindungen 6b-F/6c-F.....	47
6.2.3	Verbindungen 6d-F – 6f-F	55
6.3	BINÄRE SYSTEME.....	60
6.4	ZUSAMMENFASSUNG	61
7	NIEDERMOLEKULARE SILOXANHALTIGE FLÜSSIG-KRISTALLINE VERBINDUNGEN	62
7.1	KALAMITISCHE MOLEKÜLE MIT DEN SILOXANHALTIGEN SEGMENTEN IN TERMINALER POSITION (1-SI)	63
7.1.1	Röntgenographische Untersuchungen	63
7.1.2	Molekülpackung in der SmA -Phase	65
7.1.3	NMR-Untersuchungen an der Verbindung 1b-Si	67
7.2	DREIKERNIGE MESOGENE MIT EINER TERMINALEN SILOXANGRUPPE (2-SI)	72
7.3	KALAMITISCHE VERBINDUNGEN MIT OLIGOSILOXANFRAGMENTEN AN BEIDEN TERMINALEN FLÜGELGRUPPEN (3-SI)	76

7.4	LATERAL ARYLVERZWEIGTE VERBINDUNGEN MIT OLIGOSILOXANFRAGMENTEN IN TERMINALER POSITION (4-SI; 5-SI)	80
7.5	LATERAL ARYLVERZWEIGTE VERBINDUNGEN MIT OLIGOSILOXANFRAGMENTEN AN BEIDEN TERMINALEN FLÜGELGRUPPEN (6-SI)	83
7.6	TERMINAL VERZWEIGTE VERBINDUNGEN MIT OLIGOSILOXANFRAGMENTEN (7- SI; 8-SI)	85
7.6.1	Verbindungen mit den Oligosiloxanfragmenten in der terminalen Verzweigung (7-Si).....	86
7.6.2	Verbindungen mit Oligosiloxanfragmenten in unverzweigter terminaler Position (8-Si)...	88
7.7	ZUSAMMENFASSUNG	89
8	DISKUSSION	90
8.1	EIGENSCHAFTEN DES FLUORS UND PERFLUORIRTER KETTEN	90
8.2	EIGENSCHAFTEN VON SILOXANFRAGMENTEN	95
1.3	SILOXANFRAGMENTE UND PERFLUORIERTE KETTEN – EIN VERGLEICH.....	101
9	ZUSAMMENFASSUNG	103
10	LITERATURVERZEICHNIS	106
	ANHANG	I
	UNTERSUCHTE SUBSTANZEN	I
	Niedermolekulare flüssig-kristalline Verbindungen mit perfluorierten Ketten.....	I
	Niedermolekulare oligosiloxanhaltige flüssig-kristalline Verbindungen.....	IV
	SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	VIII

1 Einführung

Die Architektur flüssig-kristalliner Verbindungen wurde seit deren Entdeckung vor mehr als 100 Jahren ständig modifiziert und verändert. Die Bandbreite reicht heute von einfachen Stäbchen bis zu komplizierten Ringsystemen. Derartige Variationen einzelner Strukturparameter der Moleküle führten zur Ausbildung neuer Mesophasen oder auch zu Modifikationen der bestehenden Mesophasenstrukturen.

Angestrebt wird von allen Systemen eine anisotrope Anordnung der Teilchen mit der höchstmöglichen Packungsdichte. Die Ausbildung flüssig-kristalliner Phasen wird dabei durch intermolekulare oder auch intramolekulare Wechselwirkungen bestimmt, die sowohl abstoßender als auch anziehender Natur sein können.

Besonders sensibel auf Änderungen der molekularen Architektur reagieren SmA- und SmC-Phasen.¹ Zur Ausbildung dieses Phasentyps sind schon sterische Wechselwirkungen anisotroper Moleküle ausreichend und keine speziellen intermolekularen Wechselwirkungen² nötig. Kommen spezielle intermolekulare Wechselwirkungen hinzu, so können strukturelle Modifikationen der „klassischen“ SmA- und SmC-Phase auftreten.³

Strukturelle Veränderungen lassen sich zum einen auf sterische und zum anderen auf chemische Einflüsse zurückführen. Unter dem Begriff amphiphiler Systeme lassen sich dann alle Verbindungen mit strukturell bzw. chemisch unterschiedlichen Segmenten innerhalb des Moleküls zusammenfassen. Die amphiphilen Verbindungen zeichnen sich durch eine starke Neigung aus, gleichartige Fragmente in Unterschichten zu ordnen. So bilden Moleküle mit starken terminalen elektrischen Dipolen verschiedene Modifikationen der SmA- und SmC-Phase.⁴ Für diese Phasen wurde der Begriff der „frustrierten smektischen Phasen“ geprägt.⁵ Bisher wurde dieser Begriff der frustrierten Systeme nur angewandt, wenn durch polare Wechselwirkungen Besonderheiten bzw. Abweichungen von der konventionellen Schichtstruktur auftreten.⁶ Man kann aber das Konzept weiter fassen und auf alle Systeme ausdehnen, bei denen intramolekulare Wechselwirkungen zu Besonderheiten der Packung Anlaß geben. Zu dieser Gruppe gehören auch die sterischen Wechselwirkungen. Bei sogenannten „tuning-fork“-Molekülen führt die sterische Asymmetrie innerhalb des Moleküls, kombiniert mit abstoßenden intermolekularen sterischen Wechselwirkungen, zur Ausbildung verschiedener SmA- und SmC-Phasen.⁷ Die Struktur dieser frustrierten Phasen ist gleich derer, die bei den polaren Verbindungen beschrieben wurden.

Eine weitere Spielart ist die Kombination chemisch inkompatibler Segmente. Sind die Fragmente nicht miteinander verknüpft, kommt es zur Separation im makroskopischen Bereich (Entmischung). Verknüpft man aber chemisch unverträgliche Fragmente über kovalente Bindungen zu einem Gesamtmolekül, so werden durch die abstoßenden Wechselwirkungen der unverträglichen Molekülteile Besonderheiten bei der

Ausbildung der Struktur beobachtet. Diese Systeme neigen zur Separation im mikroskopischen Bereich (Mikrosegregation). Dieses Phänomen ist gut untersucht an flüssig-kristallinen Polymeren, z.B. an verdünnten Polysiloxanen.⁸ Diese Polysiloxane bilden Schichtstrukturen, die aus zwei Unterschichten mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften bestehen. In Analogie zu den Polymeren konnten Tendenzen zur Segregation inkompatibler Segmente auch an niedermolekularen flüssig-kristallinen Verbindungen mit perfluorierten Ketten beobachtet werden.⁹ Diese perfluorierten Verbindungen zeichnen sich durch die Ausbildung gestörter Schichtstrukturen aus, deren Periode d die Moleküllänge L übertrifft ($d/L = 1.05-1.2$).¹⁰

Kombiniert man die Einflüsse sterischer Asymmetrie und chemischer Inkompatibilität in einem Molekül, stellt sich die Frage, welcher Einfluß die Struktur dominiert. Führt die Verknüpfung unterschiedlicher Einflüsse zu einer Modifizierung der bestehenden Struktur oder zum Umschlagen in eine neue Qualität, d.h. zur Ausbildung neuer Phasentypen? Das Ergebnis des Wechselspiels der einzelnen Tendenzen ist kaum prognostizierbar.

Aufbauend auf den ersten Ergebnissen der Untersuchungen an polyphilen Substanzen,^{11,12} sollte im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe neuer Verbindungen mit perfluorierten Ketten untersucht werden. Die Bandbreite der untersuchten perfluorierten Verbindungen reichte von einfachen kalamitischen Biphenyl- bis hin zu sterisch komplizierten keilförmigen Verbindungen. Variiert wurden sowohl die Länge der perfluorierten Ketten als auch deren Position im Molekül. Das Wechselspiel verschiedener Einflüsse innerhalb der Phasen wurde hauptsächlich mit Röntgenbeugungsexperimenten untersucht. Mit ihrer Hilfe sollte festgestellt werden, ob bei diesen Phasen eine Separation der inkompatiblen Segmente auftritt.

In Erweiterung des an perfluorierten Verbindungen angewandten Konzeptes der kovalenten Verknüpfung chemisch inkompatibler Fragmente wurden Substanzen mit Oligosiloxansegmenten in die Untersuchungen einbezogen. Die Siloxansegmente sind im Vergleich zu den perfluorierten Ketten flexibler, aber wesentlich voluminöser. Durch ihre Unverträglichkeit mit den aliphatischen und aromatischen Molekülteilen können ähnliche flüssig-kristalline Strukturen und Phasenübergänge erwartet werden, wie sie bei den perfluorierten Verbindungen gefunden wurden. Bei strukturell ähnlichen Molekülen wird so auch der direkte Vergleich zwischen dem Einfluß der Siloxansegmente auf der einen und dem der perfluorierten Ketten auf der anderen Seite möglich. Besonders bei den siloxanhaltigen Segmenten stellt sich die Frage, ob die chemische Inkompatibilität mit dem Restmolekül oder aber der sterische Einfluß durch die sehr voluminösen Siloxangruppen entscheidend ist.

2 Intramolekulare Wechselwirkungen – Triebkraft der Segregation

Bei thermotropen Flüssigkristallen reichen allein die Anisotropie der Abstoßungskräfte (Länge/Breite-Verhältnis) und der isotrope Anteil der Dispersionskräfte aus, um die spontane Parallelordnung bei nematischen flüssig-kristallinen Phasen zu beschreiben. Aber auch andere Wechselwirkungen, z.B. polare Kräfte, H-Brückenbindungen, unterschiedlicher Platzbedarf einzelner Segmente oder auch inkompatible Segmente können in Abhängigkeit von der Molekülstruktur – besonders bei smektischen Schichtstrukturen – eine große Rolle spielen. Diese Kräfte können durchaus gegensätzliche Wirkung haben. Darauf kann das Konzept der Amphiphilität¹³ angewandt werden. Dieses Konzept beschreibt die strukturellen und chemischen Gegensätze innerhalb eines Moleküls. Solche konträren Eigenschaften können sein: hydrophil/hydrophob, polar/unpolar, flexibel/starr, aliphatisch/perfluoriert, aliphatisch/silyliert. Eine wichtige Eigenschaft amphiphiler Moleküle ist die Tendenz, die unterschiedlichen Segmente räumlich getrennt zu ordnen. In Abhängigkeit vom Grad der intramolekularen Gegensätze und der Größe und Form der unterschiedlichen Segmente entstehen Aggregationen, die zur Modifizierung von bestehenden Phasenstrukturen oder zur Ausbildung neuer smektischer, kolumnarer oder auch kubischer Mesophasen führen.

2.1 Polare Verbindungen

Die Einflüsse der molekularen Architektur auf die Ausbildung der Mesophasen wurden zuerst an terminal-polaren Verbindungen untersucht.¹⁴ Durch die polarisierende Wirkung der entsprechenden Endgruppe (-CN, -Cl, -OCF₃ oder -NO₂) entsteht ein permanenter elektrischer Dipol am Ende des Moleküls. Die damit verbundene polare Asymmetrie führt zu Modifikationen der Struktur der SmA- und SmC-Phase. Neben der normalen Struktur SmA₁ mit antiparalleler Anordnung der Moleküle und mit einer Schichtdicke d , die der einfachen Moleküllänge L entspricht, treten noch Modifikationen vom Typ SmA_d, SmA₂ oder Sm \tilde{A} ⁱ auf (Bild 2.1). Die SmA-Phase vom Typ SmA_d ist dadurch charakterisiert, daß die Schichtdicke d keinem ganzzahligen Vielfachen der Moleküllänge entspricht, sondern zwischen $1.1 \cdot L < d < 2 \cdot L$ liegt. Die Moleküle sind gegeneinander verschoben, so daß sich die Dipole benachbarter antiparalleler Moleküle kompensieren. Der Spezialfall mit $d \cong 2L$ wird als SmA₂-Phase bezeichnet. Die Dipole der Moleküle ordnen sich antiparallel zur Doppelschicht an. Die Struktur der Sm \tilde{A} -Phase wurde von einem Röntgenbild abgeleitet, bei dem zusätzlich zum Schichtreflex noch mehrere Reflexe außerhalb des Meridians auftreten. Diese

ⁱ Zu den beschriebenen SmA-Phasen gibt es immer auch die entsprechenden SmC-Phasen.

Phase ist dadurch charakterisiert, daß senkrecht zur Schichtnormalen eine zusätzliche Dichteperiode auftritt. Die zugrunde liegende Struktur besitzt bereits zweidimensionalen Charakter.

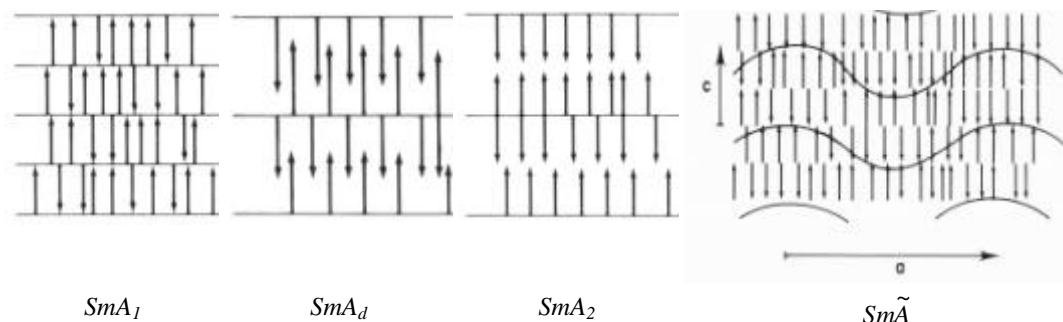


Bild 2.1: Schematische Darstellung der Strukturen der SmA-Phase, die bei polaren Verbindungen gefunden werden¹⁴

2.2 Verbindungen mit sterischer Asymmetrie

Die Variation des Grundgerüsts, bestehend aus einem starren aromatischen Kern und einer flexiblen Endgruppe, führt meist zu sterischer Asymmetrie. Verzweigte Segmente oder voluminöse Endgruppen beeinflussen bzw. fördern die sterische Asymmetrie. Der Begriff des sterischen Dipols¹⁵ wurde eingeführt. Zwei Gruppen von Verbindungen mit anspruchsvoller Molekülgeometrie sollen näher vorgestellt werden.

2.2.1 Schwalbenschwanzverbindungen¹⁶ (wedge-shaped Moleküle)

Diese Verbindungen weisen aufgrund der Verzweigung an einem Ende eine annähernd keilförmige Gestalt auf. Dielektrische Messungen¹⁷ beweisen eine bevorzugte antiparallele Packung der Moleküle in den smektischen Phasen. Dies wird durch den extremen Abfall von ϵ_{\parallel} an der Phasengrenze N→SmA angezeigt, der auf eine partielle Kompensation der longitudinalen Dipolmomente schließen läßt. Die Röntgenuntersuchungen wiesen auch dann eine Schichtstruktur mit $d=L$ nach, wenn die Länge der Ketten groß war. Dieses Ergebnis spricht ebenfalls für die antiparallele Packung. In einigen Fällen zeigten die Röntgenbilder¹⁸ der orientierten Probe Besonderheiten. Neben den typischen Merkmalen der SmA-Phase treten im Kleinwinkelbereich verschiedene Ordnungen von diffusen Streumaxima auf. Deren Dichteperiode d' ist unabhängig von der Länge der Verzweigung und inkommensurabel mit der Schichtperiodizität. Der d -Wert entspricht der Länge des Molekülrumpfes. Aus diesen Daten läßt sich ein Strukturmodell ableiten, bei dem sich neben der bevorzugten antiparallelen Packung sogenannte Strings von Molekülen bilden. Die smektischen Schichten werden von diesen Strings in unregelmäßigen Abständen durchzogen.

2.2.2 Doppelschwabenschwanzverbindungen¹⁶

Diese Verbindungsklasse liefert ein Beispiel dafür, daß die Struktur der Moleküle die Phasenstruktur nicht nur modifiziert, sondern zur Ausbildung anderer Phasen führen kann. Im Gegensatz zu den in 2.2.1 diskutierten einfachen Schwabenschwanzverbindungen sind die Doppelschwabenschwanzverbindungen symmetrisch. Allerdings bestehen beträchtliche Differenzen, bezogen auf den Platzbedarf der einzelnen Segmente ($\sigma_{\text{Kern}} \sim 0.22\text{nm}^2$, $\sigma_{\text{Verzweigung}} \sim 0.36\text{nm}^2$). Eine Anordnung der Moleküle in einer Struktur vom Typ der SmA-Phase würde zwangsläufig zu Löchern in der Packung führen. Deshalb ordnen sich die Moleküle versetzt an. Es entsteht eine Struktur vom Typ SmC. In den binären Systemen dieser Verbindungen können diese Löcher durch das Zumischen kurzer calamitischer Moleküle gefüllt werden, wodurch SmA-Phasen induziert werden. Diese induzierten smektischen Phasen werden als „gefüllte“ SmA-Phasen (filled smectic A phases)¹⁹ bezeichnet. Verlängert man den aromatischen Grundkörper auf fünf bis sechs aromatische Ringe, verändert sich das Phasenverhalten. Es werden nicht mehr nematische und SmC-Phasen ausgebildet, sondern, in Abhängigkeit von der Struktur des starren Mittelteils und in Abhängigkeit von der Kettenlänge, auch kolumnare und kubische Strukturen.²⁰

2.2.3 Lateral verzweigte Verbindungen: eine Kombination sterischer und polarer Wechselwirkungen

Die Geometrie des calamitischen Ausgangsmoleküls wird durch die Einführung einer lateralen Verzweigung verändert. Die laterale Gruppe richtet sich innerhalb der flüssig-kristallinen Phasen entlang der Moleküllängsachse aus²¹. Das Molekül ist demnach durch zwei Teile unterschiedlicher Dicke charakterisiert. Die Flügelposition der lateralen Gruppe kann durch eine polare Gruppierung, z.B. -CN, -NO₂, besetzt werden. Die resultierende Packung der Moleküle in der smektischen A-Phase zeigt einige Besonderheiten.²² Die gefundene Schichtdicke ist deutlich kleiner als die Moleküllänge. Erklärt werden kann dieses Ergebnis durch ein Modell mit interkalierenden Molekülen. So kann eine günstige Packungsdichte realisiert werden. Der sterische Effekt wird durch den Einfluß der polaren Gruppen noch unterstützt.

2.3 Mikrophasenseparation

Große strukturelle Veränderungen sind dann zu erwarten, wenn chemisch inkompatible Segmente kovalent verknüpft werden. Die ersten Verbindungen mit chemisch inkompatiblen Bestandteilen waren Polymere. Bei der Untersuchung dieser Verbindungen trat erstmals das Phänomen der Mikrophasenseparation auf.

Bei der Mikrophasenseparation handelt es sich um einen Prozeß, der sich auf Entmischungsphänomene zurückführen läßt. Die Ursache sind chemisch unverträgliche Substanzen bzw. Molekülsegmente. Bei einer Mischung von zwei oder mehreren unabhängigen unverträglichen Substanzen kommt es zu einer makroskopischen

Phasenseparation bzw. Phasentrennung. Die physikalischen Eigenschaften der beiden Phasen sind deutlich verschieden. Durch die kovalente Verknüpfung chemisch unverträglicher Segmente ist eine derartige Trennung einzelner Segmente nicht mehr möglich. Die Konsequenz ist eine Entmischung der Segmente im Nanometerbereich innerhalb einer homogenen Phase. Die Triebkräfte für ein derartiges Phänomen sind z.B. die abstoßende Wirkung unverträglicher Gruppen oder auch sterische Faktoren. Die räumlich getrennten „Unterphasen“ sind durch verschiedene physikalische Eigenschaften gekennzeichnet. Mikrophasenseparation ist im Bereich der Polymere ein weitverbreitetes und auch gut dokumentiertes Phänomen. Die ersten flüssig-kristallinen Polymere, an denen Mitte der siebziger Jahre Mikrophasenseparation nachgewiesen wurde, waren Blockcopolymere.²³ Diese LC/i-Blockcopolymere haben separierte Bereiche mit koexistierenden anisotropen und isotropen Bereichen. Später wurde auch bei Seitengruppenpolymeren Mikrophasenseparation beobachtet. Besonders geeignet für die Ausbildung mikrophasenseparierter Systeme sind Polysiloxane.²⁴ Hauptkette und Seitenkette enthalten unverträgliche Segmente und sind durch einen flexiblen Spacer entkoppelt. Nachgewiesen wurde die Mikrophasenseparation bei verdünnten flüssig-kristallinen Polysiloxanen.⁸ Die Verdünnung der mesogenen Anteile wird durch eine zunehmende Zahl nichtsubstituierter Dimethylsiloxaneinheiten erreicht. Die mesogenen Einheiten bilden eine SmA-Phase aus, aber die Bausteine der Hauptkette verbleiben in einem ungeordneten Zustand. Nachgewiesen wurde die Mikrophasenseparation durch röntgenographische Untersuchungen.^{25,26}

Die Streubilder der orientierten Probe zeigen im Weitwinkelbereich zwei unabhängige Streuungen. Die äußere diffuse Streuung ($\theta_{\max 2} \sim 10^\circ$) besitzt ein Maximum auf dem Äquator der Aufnahme. Die innere Streuung ($\theta_{\max 1} \sim 7^\circ$) bildet einen diffusen Ring ohne Maximum. Diese Streuung wird durch die Siloxaneinheiten der Hauptkette verursacht, während die äußere den mesogenen Einheiten der Seitenkette zugeordnet werden kann. Zusätzlich wurde der „Verdünnungsgrad“ der Polymere variiert, d.h. der Abstand zwischen den Anknüpfungspunkten der Seitenketten. Mit zunehmender Verdünnung steigt die Schichtdicke an. Die äußere diffuse Streuung – ein Maß für den mittleren lateralen Abstand der Segmente in der SmA-Phase – bleibt unverändert.

Diese Ergebnisse wurden durch den Nachweis zweier Glasstufen bestätigt.²⁷ Die beiden kalorimetrisch nachgewiesenen Glasstufen entstehen durch das Einfrieren der Seitenkettenmesogene einerseits und der Segmente der Hauptkette andererseits. Die siloxanhaltigen Segmente der Hauptkette erstarren bei einer Temperatur von ca. -180°C .

Einen Hinweis auf die Mikrophasenseparation geben auch die Resultate gezielter Mischungsuntersuchungen.²⁵

Mikrophasenseparation bzw. Mikroseggregation bei niedermolekularen Flüssigkristallen wurde bisher noch nicht nachgewiesen. Vereinzelt wurde auch schon auf Besonderheiten hingewiesen, die durch die kovalente Verknüpfung chemisch inkompatibler Segmente entstehen. Aber nur bei den Oligosiloxanen wurde bereits von Phasenseparation gesprochen.²⁸⁻³⁰ Der Nachweis der Mikrophasenseparation bei

niedermolekularen Flüssigkristallen gestaltet sich schwieriger. Glasübergänge können bei dieser Substanzklasse nur sehr selten bestimmt werden, da diese Verbindungen zu schneller und vollständiger Kristallisation neigen.

2.4 Inkompatibilität durch Perfluorsegmente

Inzwischen gibt es eine große Zahl flüssig-kristalliner Verbindungen mit fluorhaltigen Segmenten.³¹⁻³⁵ Aus Gründen der Übersichtlichkeit bzw. der Relevanz zu den von uns untersuchten Substanzen erscheint die Konzentration auf Verbindungen mit perfluorierten Ketten angebracht. Bei vielen der beschriebenen Systeme konnte der Einfluß der Perfluorierung auf die Struktur der Mesophasen nachgewiesen werden.³⁶⁻⁴⁵ Die Stärke bzw. Art der Veränderungen hängt von der Geometrie des Restmoleküls und der Länge der perfluorierten Ketten ab. Im folgenden sind einige wichtige Beispiele aufgeführt, die durch besondere Effekte herausragen oder aber aufgrund ihrer Molekülgeometrie vergleichbar zu den von uns untersuchten Verbindungen sind.

2.4.1 Perfluorierte Alkane

Perfluorierte Alkane weichen deutlich vom klassischen Strukturkonzept für Flüssigkristalle ab. Sie besitzen – im Gegensatz zu Alkanen – flüssig-kristalline Eigenschaften auch ohne aromatischen Kern. Die ersten Verbindungen mit perfluorierten Ketten, die näher untersucht wurden, waren semifluorierte Alkane der Form $F(CF_2)_n(CH_2)_mH$ mit $n \sim m$.⁴⁶ Der amphiphile Charakter (fluorophil/fluorophob) der Verbindungen wurde als die treibende Kraft für die Ausbildung der Mesophasen angesehen. Hier wurde auch erstmalig das Auftreten einer zweiten diffusen Streuung mit unterschiedlicher Halbwertsbreite (FWHM) beschrieben. Neben dem für SmB-Phasen typischen scharfen Bragg-Reflex ($\theta_{max2} \sim 9^\circ$) tritt bei $\theta_{max1} \sim 8.2^\circ$ eine weitere diffuse Streuung auf. Daraus wurde ein Modell mit alternierend angeordneten Teilschichten, in denen die chemisch unterschiedlichen Molekülteile separiert sind, abgeleitet. Doch die Separation der unterschiedlichen Molekülteile zu alternierend angeordneten Schichten stößt bei der Forderung nach einer dichten Packung aufgrund des unterschiedlichen Molekülquerschnitts der beiden Teile auf Schwierigkeiten. Eine antiparallele Anordnung entspräche den sterischen Anforderungen besser. Bei weiteren Untersuchungen an dieser Verbindung wurden zwei flüssig-kristalline Phasen beschrieben.⁴⁷ Die Struktur beider Phasen wurde durch geneigte Moleküle erklärt.⁴⁸ Keines dieser Modelle konnte die Phasenstruktur hinreichend erklären.

Interessanter sind Untersuchungen des kristallinen Zustands⁴⁹ weiterer Perfluoralkane. Die Ergebnisse dokumentieren den Einfluß chemischer Unverträglichkeit der Segmente im kristallinen Phasenbereich. Die perfluorierten Ketten bestimmen die Packung und bilden eine hexagonale Struktur aus. Die Perfluorsegmente sind regelmäßig angeordnet und besitzen eine einheitliche Konformation. DSC-Untersuchungen belegen, daß sowohl der Schmelzpunkt als auch die Schmelzentropie nicht von der Länge der aliphatischen Kette abhängen. Den entscheidenden Beitrag zur Schmelzentropie beim

Übergang fest→flüssig-kristallin liefern die perfluorierten Ketten. Die aliphatischen Kettenbestandteile sind dagegen hauptverantwortlich für fest→fest-Umwandlungen. Erklärt werden kann das durch den geringeren Platzbedarf und die daraus folgende geringere Packungsdichte. Eine Veränderung der Länge der aliphatischen Kette bei Verbindungen des Typs $F(CF_2)_{12}(CH_2)H_m$ bedingt auch unterschiedliche Strukturen. Bei den kurzen Alkylketten ist eine Monoschicht dominierend ohne räumliche Trennung einzelner Segmente. Für $m \geq 6$ geht man von einer Struktur mit überlappenden Alkylketten aus. Erst ab einer Kettenlänge $m \geq 12$ wird eine Doppelschichtstruktur mit völlig getrennten Segmenten ausgebildet.⁵⁰ Ein weiterer interessanter Effekt konnte an $F(CF_2)_{12}(CH_2)_{20}H$ beobachtet werden.⁵¹ Diese Verbindung bildet drei verschiedene kristalline Modifikationen. Bei tiefen Temperaturen ($\vartheta < -25^\circ\text{C}$) liegen die Perfluoreinheiten in einer hexagonalen Packung vor, die Alkylketten sind kristallin. Die Moleküle bilden eine Doppelschichtstruktur aus. Über -25°C schmelzen die aliphatischen Ketten. Sonst treten keine Veränderungen auf. Bei höheren Temperaturen ($\vartheta > 35^\circ\text{C}$) bildet sich eine Modifikation, die auch aus der Schmelze erhalten wird. Um den unterschiedlichen Platzbedarf auszugleichen, bilden die Moleküle zylinderförmige Aggregate. Die Zylinder sind aus drei konzentrischen Schichten aufgebaut. Diese wiederum bestehen aus Molekülen, die parallel angeordnet sind. Die aliphatischen Ketten sind nach innen gerichtet.

Die Inkompatibilität ist auch die Triebkraft für das Verhalten in Lösungen.⁵² Mit einfachen Lösungsmitteln (n-Alkane) bilden die semifluorierten Alkane sogenannte „Gel-Phasen“ in Verbindung mit Micellbildung. In perfluorierten Lösungsmitteln werden dagegen inverse Micellen gebildet; dies bedeutet, daß nun die aliphatischen Bestandteile nach innen gerichtet sind. Auf Grund dieses Verhaltens werden die perfluorierten Alkane auch als „primitive“ oberflächenaktive Stoffe bezeichnet. „Primitiv“ deshalb, weil sie weder polare noch ionische Eigenschaften besitzen.

2.4.2 Polyphile Verbindungen

Diese Moleküle bestehen aus drei kovalent verknüpften chemisch unterschiedlichen Segmenten – aliphatischen und perfluorierten Ketten und einem aromatischen Kern. Aufgrund dieser Segmentabfolge innerhalb des Moleküls wurde für diese Verbindungen der Begriff „polyphil“ eingeführt.^{53,54} Das Resultat ist ein nicht zentrosymmetrisches Molekül, das aus drei oder vier Blöcken besteht.⁵⁵ Das Ziel bei der Synthese dieser Verbindungen war die Erzeugung homogener polarer Domänen, was zur Ausbildung makroskopischer ferroelektrischer Eigenschaften führen sollte.^{56,57} Triebkraft für eine derartige Anordnung sollten die Separationskräfte der chemisch inkompatiblen Segmente sein (Bild 2.2).⁵⁸

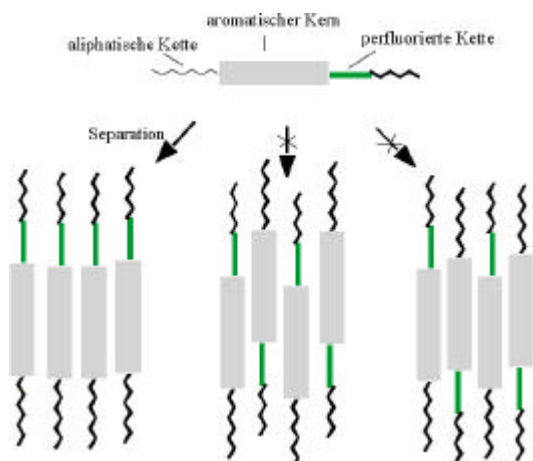


Bild 2.2: Die chemische Inkompatibilität der unterschiedlichen Segmente sollte bei polyphilen Substanzen eine ferroelektrische Packung begünstigen¹²

Trotz Variation der gezeigten Grundstruktur zeigen alle derartigen Verbindungen generell ein ähnliches Verhalten. Alle Verbindungen bilden SmA-Phasen aus, die mit sinkenden Temperaturen in SmX-Phasen übergehen. Für die SmA-Phase wurde eine antiparallele Anordnung der Moleküle, die in gestreckter Konformation vorliegen, vorgeschlagen. Die Struktur der Mesophase und die Molekülkonformation ändern sich signifikant beim Übergang in die SmX-Phase. Die Röntgenstreubilder zeigen eine Vielzahl von Reflexen, die sich nicht durch eine Schichtstruktur erklären lassen.⁹ Die Struktur dieser Phase wird als stark „gestörte“ Schichtstruktur beschrieben, in der mehrere Strukturen nebeneinander auftreten. So finden sich Anteile einer lamellaren Struktur mit geneigten Molekülen (SmC-Phase), einer undulierten Struktur vom Typ $\text{Sm}\tilde{\text{C}}$ und Reste von Molekülblöcken der SmA-Phase. Die Auswertung der Weitwinkelstreuung der SmX-Phase ergab eine Zusammensetzung der Streukurve aus drei Streuanteilen. Ursache dieser Teilstreuungen sind die lateralen Abstände des gesamten Moleküls einerseits und die Abstände der fluorierten und die der aliphatischen Ketten andererseits. Bei späteren Untersuchungen wurde die SmX-Phase nur noch als Phase vom Typ SmC_d beschrieben.^{59,60} Die angestrebte Ausbildung von Doppelschichten mit vollständig separierten Segmenten konnte aber bei keiner der untersuchten Substanzen gefunden werden. Mit Hilfe von pyroelektrischen Untersuchungen wurde eine makroskopische Polarisierung gemessen, ein ferroelektrisches Schalten konnte aber nicht nachgewiesen werden.

2.4.3 Sterisch komplizierte Moleküle mit perfluorierten Ketten

Auch auf Moleküle mit einer sehr komplexen Struktur wirkt sich die Fluorierung aliphatischer Ketten aus. Der fluorophobe Effekt führt bei diskotischen Molekülen zu einer erheblichen Stabilisierung der kolumnaren Mesophase.⁶¹ Eine deutliche Stabilisierung der hexagonalen kolumnaren Mesophase konnte auch bei den sogenannten „taper shaped“ Molekülen erreicht werden.⁶² Im Gegensatz zu den Analoga ohne perfluorierte Ketten, die nicht flüssig-kristallin sind, ordnen sich die fluorhaltigen Verbindungen in einer röhrenartigen supramolekularen Struktur.⁶³ Bei

diesen Systemen wird auch von Mikrophasenseparation der einzelnen Segmente gesprochen.⁶⁴

2.4.4 Gewinkelte (banana-shaped) Moleküle

Eine weitere Variation der Struktur flüssig-kristalliner Verbindungen sind gewinkelte Moleküle.⁶⁵ Prinzipiell handelt es sich um Zwillingsmoleküle, in denen zwei mesogene Einheiten über ein starres gewinkeltes Segment (z.B. aromatischer Kern) miteinander verknüpft sind. Diese „bananenförmigen“ Mesogene ordnen sich auch in Schichten, allerdings mit neuartigen Strukturen (sogenannte B-Phasen). Diese neuen Phasentypen zeigen keine Mischbarkeit mit konventionellen smektischen Phasen. Es gibt auch hier bereits Substanzen mit perfluorierten Ketten, bei denen in den flüssig-kristallinen Phasen, entsprechend erster Ergebnisse, auch eine Separation inkompatibler Segmente beobachtet werden konnte.

2.5 Verbindungen mit Oligosiloxansegmenten

Eine wichtige und große Gruppe der siloxanhaltigen Verbindungen bilden die Polysiloxane. Bei diesen Verbindungen wurde eindeutig eine Mikrophasenseparation nachgewiesenⁱ. Nur wenige Beispiele über die Wirkung von Siloxanfragmenten in niedermolekularen Flüssigkristallen wurden bisher beschrieben. Die Gründe dürften das geringe Angebot an kommerziellen H-Siloxanen und der drastische Abfall der Klärtemperaturen^{13,66} nach der Einführung der siloxanhaltigen Segmente sein. Die bisher untersuchten Oligosiloxane können als Dreiblockverbindungenⁱⁱ betrachtet werden, bestehend aus chemisch unterschiedlichen Fragmenten.^{67,68} Als Triebkraft für die Ausbildung der Struktur der smektischen Phasen ist die Inkompatibilität der Oligosiloxanfragmente und der aliphatischen bzw. aromatischen Segmente zu sehen. Ein Strukturvorschlag für eine typische smektische Phase (SmA-Phase) der Oligosiloxanverbindungen ist in Bild 2.3 dargestellt. Wie erwartet, bilden die siloxanhaltigen Segmente eine Art „virtuelles Rückgrat“⁶⁹ der Struktur durch ihre Agglomeration in separierten Unterschichten. Bei diesen Systemen wird auch schon direkt von mikrophasenseparierten Systemen gesprochen.^{28,29} Der gauche-Anteil der Alkylketten ist sehr hoch, um den unterschiedlichen Platzbedarf auszugleichen und Löcher in der Packung zu vermeiden. Die gemessenen Schichtdicken entsprechen ungefähr der Moleküllänge. Die Röntgenstreubilder der Substanzen weisen im Weitwinkelbereich zwei diffuse Streuungen auf – ein diffuses Band mit $\theta_{\max 1} \sim 7.0^\circ$ und ein zweites bei $\theta_{\max 2} \sim 9.6^\circ$. Während eine Streuung den aliphatischen Ketten und den aromatischen Kernen zuzuordnen ist, resultiert die andere aus der isotropen Verteilung der Oligosiloxanfragmente.⁸

ⁱ vgl. auch Seite 5

ⁱⁱ in Analogie zu den polyphilen perfluorierten Verbindungen (vgl. Seite 8)

Die Eigenschaften der Mesophasen bisher untersuchter niedermolekularer flüssig-kristalliner Siloxane werden durch die Eigenschaften der Siloxansegmente bestimmt. Die Schichtstrukturen sind stets durch gleiche Merkmale (d-L, zwei diffuse Streuungen, hoher gauche-Anteil der aliphatischen Ketten) gekennzeichnet, unabhängig davon, ob zyklische³⁰ oder kettenförmige Siloxane unterschiedlichster Länge verwendet werden.⁷⁰

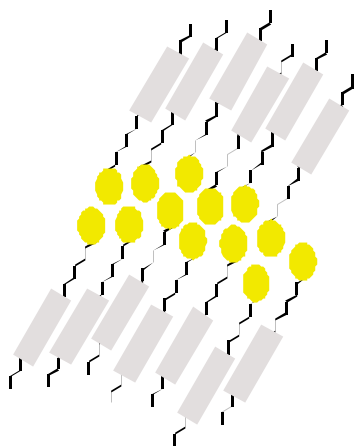


Bild 2.3: Struktur der SmC-Phase der Oligosiloxanverbindungen⁷¹

3 Zielstellung

Ausgehend vom bisherigen Kenntnisstand ergaben sich für die vorliegende Arbeit folgende Schwerpunkte:

- die Charakterisierung und Aufklärung der flüssig-kristallinen Struktur einer Reihe neuer Verbindungen mit kovalent verknüpften chemisch inkompatiblen Segmenten, hauptsächlich durch:
 - eine erste Charakterisierung mittels polarisationsmikroskopischer und kalorimetrischer Untersuchungen
 - und schwerpunktmäßig durch Röntgenuntersuchungen an nicht orientierten und orientierten Proben
- die Untersuchung perfluorierter Systeme

Ausgehend von stäbchenförmigen Molekülen bis zu Systemen, bei denen zusätzliche sterische Faktoren im Grundgerüst eine Rolle spielen, stand eine Vielzahl von Verbindungen zur Verfügung. Ein Schwerpunkt lag auf dem Nachweis einer zweiten diffusen Streuung im Weitwinkelbereich. Die Ursachen dieser Streuung sollten geklärt werden. Ferner sollten die Röntgenbilder ausgewertet und daraus Strukturmodelle abgeleitet werden. Das Phasenverhalten sollte charakterisiert werden.
- die Untersuchungen von Verbindungen mit siloxanhaltigen Segmenten

Im Mittelpunkt stand auch hier die Charakterisierung der Mesophasen und ihrer Struktur. Der Einfluß der chemischen Inkompatibilität der unterschiedlichen Segmente auf die Phasenstruktur sollte dokumentiert werden.
- der Vergleich der perfluorierten und siloxanhaltigen Systeme miteinander
- gezielte Mischungsexperimente, zum besseren Verständnis der flüssig-kristallinen Phasenstruktur
- die Berechnung von Strukturfaktoren, um die Auswertung der Streubilder zu verbessern und die Strukturmodelle zu stützen.

Zur Ergänzung der röntgenographischen Untersuchungen konnten folgende Methoden angewandt werden:

- AFM-Messungen, um die unterschiedlich strukturierten, mikrosegregierten Regionen abzubilden
- NMR- und IR-Messungen, um Aussagen über die Konformation einzelner Molekülteile zu erhalten.

4 Experimentelle Methoden

Zur Charakterisierung des Mesophasenverhaltens der untersuchten Substanzen wurden verschiedene Methoden angewandt. Der Schwerpunkt lag bei den röntgenographischen Untersuchungsmethoden in Verbindung mit Polarisationsmikroskopie und Kalorimetrie. Partiiell durchgeführt wurden IR- und NMR-Messungen¹.

4.1 Polarisationsmikroskopie

Auf Grund der optischen Anisotropie zeigen flüssig-kristalline Phasen bei polarisationsmikroskopischer Betrachtung Doppelbrechungserscheinungen. Das Erscheinungsbild, die Texturen, wird durch die Orientierung und die optischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen bestimmt. Anhand der Texturen, die für bestimmte Phasen typisch sind,⁷² ist sowohl eine Zuordnung der flüssig-kristallinen Phasen als auch die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen möglich. Für die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Messungen wurde ein Polarisationsmikroskop der Firma Leitz (Laborlux 12 Pol S) in Kombination mit einem Linkam-Heiztisch (TP 91) genutzt. Die Temperaturkonstanz beträgt bei diesem Modell 0.1K.

4.1.1 Mischbarkeitsuntersuchungen

Die Unterscheidung flüssig-kristalliner Phasen ist auch durch die Ermittlung ihrer Mischbarkeitsbeziehungen in binären Systemen möglich. Ein wichtiges Kriterium für die Mischbarkeit stellt die Mischbarkeitsauswahlregel⁷³ dar. Sie besagt, daß alle Phasen, die sich lückenlos miteinander mischen lassen, dem gleichen Phasentyp zugeordnet werden können. Der Vergleich erfolgt durch Mischung mit Referenzverbindungen, deren Phasenverhalten bekannt ist. Ein probates Mittel zur Anfertigung von Phasendiagrammen binärer Systeme ist die Kontaktmethode.⁷⁴ Mit dieser Methode können zumindest die Umwandlungstemperaturen und die Temperaturen der Dreiphasenreaktion bestimmt werden. Die Ermittlung des vollständigen Phasendiagramms ist aber nur durch eine Untersuchung von Mischungen mit singulärer Konzentration möglich.

4.2 AFM (Atomic Force Microscopy)

Die Proben wurden mit einem Rasterkraftmikroskop (Topometrix⁷⁵, Explorer) im Kontaktverfahren untersucht. Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen einer Abtastnadel und der Oberfläche der Probe aufgezeichnet. Die „rauhe“ Oberfläche der

¹ Die entsprechenden Techniken der IR- und NMR-Messungen sind bei den einzelnen Substanzen erläutert.

Probe führt zu Auslenkungen des Cantilevers, die als Funktion der Position (x-, y-Koordinaten) aufgezeichnet werden. Mit der vorliegenden Apparatur sind allerdings nur Messungen bei Raumtemperatur möglich.

4.3 Kalorimetrische Untersuchungen

Die kalorimetrischen Messungen wurden mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC 7) der Firma Perkin-Elmer-Corporation durchgeführt. Es arbeitet nach folgendem Prinzip: Zwei identischen Probenhaltern – einer für die zu vermessende Probe und ein weiterer als Referenz – wird die gleiche Wärmemenge zugeführt. Findet in der Probenzelle eine Phasenumwandlung statt, die mit einer Wärmetönung verbunden ist, so kommt es zu einer Temperaturänderung. Die Leistungsänderung, die nötig ist, um die Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzzelle zu kompensieren, wird gemessen und gegen die Zeit bzw. Temperatur aufgetragen. Die Position eines Peaks gibt Auskunft über die Umwandlungstemperatur, die Fläche über die Größe der Umwandlungsenthalpie. Der Substanzbedarf liegt in der Regel bei 1.5-3.5mg. Bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Substanzen wurden häufig nur Phasenübergänge $\text{SmA} \rightarrow \text{SmC}$ beobachtet, die meist nur sehr geringe oder keine Umwandlungsenthalpien besitzen. Die eindeutige Klärung des Mesophasenverhaltens war erst durch röntgenographische Untersuchungen möglich.

4.4 Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgen-Interferenzerscheinungen sind die Folge von Streuprozessen beim Auftreffen des Röntgenstrahls auf raumgitterartig angeordnete Atome bzw. deren Elektronenhüllen. Es werden deshalb immer Elektronendichteverteilungen⁷⁶ gemessen. In kristallinen Systemen kommt es auf Grund der Positionsfernordnung (große Korrelationslänge ξ) zu einer Vielzahl von Interferenzerscheinungen. Es entstehen Intensitätsmaxima mit instrumentell bedingter Linienbreite, d.h. geringer Halbwertsbreite (FWHM, full width at half maximum) bei definierten Beugungswinkeln θ . In Flüssigkeiten ist die Molekülanordnung statistisch (geringe Korrelationslänge). Das Streubild einer isotropen Flüssigkeit weist nur diffuse Streuungen auf. Flüssig-kristalline Verbindungen besitzen eine teilgeordnete Struktur. Die Streubilder flüssig-kristalliner Substanzen weisen als Folge ihrer Mittelstellung zwischen kristalliner und flüssiger Struktur sowohl scharfe Reflexe als auch diffuse Streuanteile auf.

Für das Auftreten von Interferenzen müssen bestimmte Bedingungen zwischen der eingestrahnten Wellenlänge λ , dem Einstrahlwinkel θ und dem Abstand $d_{(hkl)}$ der Netzebenen des Gitters erfüllt sein. Dieser geometrische Zusammenhang wird durch die Braggsche Gleichung wiedergegeben:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Sie bildet die Grundlage für die geometrische Auswertung der Röntgenbeugungsaufnahmen.

4.4.1 Unorientierte Proben

Die Strukturuntersuchungen an unorientierten Proben erfolgten mit einem computergesteuerten Guinier-Diffraktometer der Firma Huber. Es arbeitet mit streng monochromatischer Röntgenstrahlung ($\text{Cu-K}\alpha_1$). Die Monochromatisierung wird durch einen Einkristall erreicht. Um eine Intensitätssteigerung zu erreichen, wirkt der Einkristall gleichzeitig fokussierend.⁷⁷ Die Streuintensität wird durch einen Szintillationszähler registriert. Das Zählrohr kann mit einer Genauigkeit von 0.001° positioniert werden. Dadurch sind sehr genaue Messungen der Reflexlagen möglich. In Kombination mit einer exakten Temperatursteuerung ($\sim 0.1^\circ\text{C}$) können insbesondere Änderungen im Kleinwinkelbereich beim Phasenübergang gut verfolgt werden.

Die zweite Detektionsmethode am Guiniersystem ist die Filmkamera. Sie eignet sich besonders für erste Übersichtsmessungen über das gesamte flüssig-kristalline Phasengebiet. Die Filmmethode hat den Vorteil, daß auch noch sehr intensitäts-schwache Reflexe erkennbar sind.

Zur Auflösung des Kleinwinkelbereiches wurde eine spezielle Kleinwinkelkamera eingesetzt. Die Detektion erfolgte digital über einen eindimensionalen positionsempfindlichen Detektor (OED 50_M, M. Braun GmbH). Der erfaßbare Meßbereich liegt zwischen 0.6° und 3° .

4.4.2 Orientierte Proben

Die Aufnahme bzw. Auswertung orientierter Proben ist für die Identifizierung der Mesophasen bzw. Indizierung der Reflexe von entscheidender Bedeutung. Benutzt wurde dafür überwiegend ein zweidimensionaler Detektor (HI-STAR Flächendetektor, Siemens AG). Herzstück des zweidimensionalen Detektors ist eine Proportional-Zählkammer mit mehreren, sehr kleinmaschigen Drahtnetzen (Bild 4.1). Die auf das Zählrohr treffende Röntgenstrahlung erzeugt eine Ionisation des Füllgases. Die frei gewordenen Elektronen wandern ihrerseits weiter ionisierend in Richtung Drahtnetz und lösen einen elektrischen Impuls aus. Bei einer bestimmten Spannung ist dieser elektrische Impuls proportional der primär erzeugten Zahl von Ionen und damit der Energie der eintretenden Röntgenstrahlung. Diese Impulse (analoge Signale), die Informationen über die X-Y Position und über die Intensität jedes einzelnen detektierten Photons enthalten, werden an die PDC-Einheit (position decoding circuit) weitergeleitet.⁷⁸ Dort erfolgt eine Wandlung der analogen Signale in digitale Werte. Die Daten können anschließend sofort dargestellt und weiterverarbeitet werden. Die Vorteile dieses Detektorsystems sind:

- Echtzeitdarstellung – die Datensammlung erfolgt in Echtzeit mit gleichzeitiger Darstellung auf dem Bildschirm. So kann ohne großen Zeitaufwand die günstigste Position der Probe gesucht werden.

- Hohe Empfindlichkeit – dadurch sind kurze Aufnahmezeiten möglich. Die Zeit hängt von der Streukraft der Probe ab.
- Digitalisierte Bilder – die erhaltenen Aufnahmen können datentechnisch weiterverarbeitet und ausgewertet werden.
- Kompakte Form – der Probe-Detektor-Abstand (PDA) kann schnell variiert werden. Für Aufnahmen des gesamten Winkelbereichs (1° - 15°) sind Abstände von 80 bis 90mm günstig; für den Kleinwinkelbereich (0.8° - 5°) Abstände von 200 bis 250mm.
- Unabhängige Probenhalterung bzw. -Heizung – die Position der Probe zum Detektor kann schnell variiert werden.
- Automatische Steuerung – in Kombination mit einer Temperatursteuerung sind vollautomatische Meßabläufe möglich.

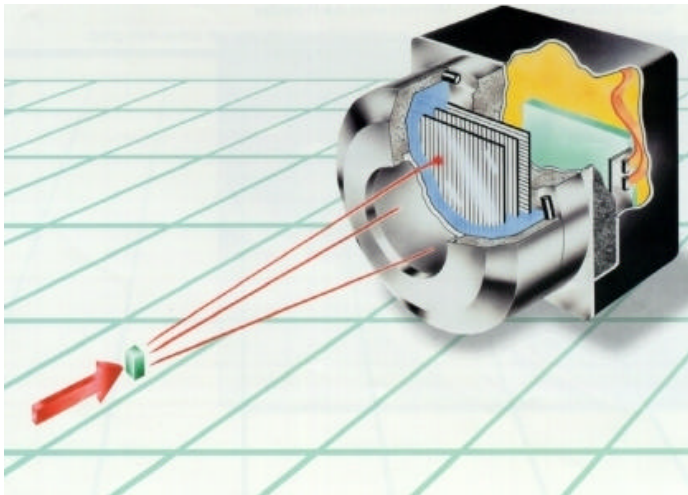


Bild 4.1: Schematischer Aufbau der Zählkammer

Der Genauigkeit – besonders im Kleinwinkelbereich – sind aufgrund des Auflösungsvermögens allerdings Grenzen gesetzt. Der Auflösungswinkel ist etwas besser als 0.1° (0.07° bei einem PDA von 82 mm). Auch schwache Reflexe bzw. diffuse Streuungen sind mit der konventionellen Filmmethode besser erkennbar. Solche Informationen gehen bei der mehrfachen Signalumwandlung, durch elektronisches "Rauschen" bzw. durch die Luftstreuung verloren.

Die Aufnahmen können mit der Systemsoftware ausgewertet werden.⁷⁹ Informationen über die Struktur, wie Schichtdicke oder Thetawerte von Reflexen, sind ablesbar. Die zweidimensionalen Zählerdaten können integriert und anschließend in lineare Daten umgewandelt werden; somit ist eine quantitative Auswertung möglich. Auch die Darstellung der Intensitäten in jeder Raumrichtung 2-Theta (2θ), Chi (χ) ist möglich.

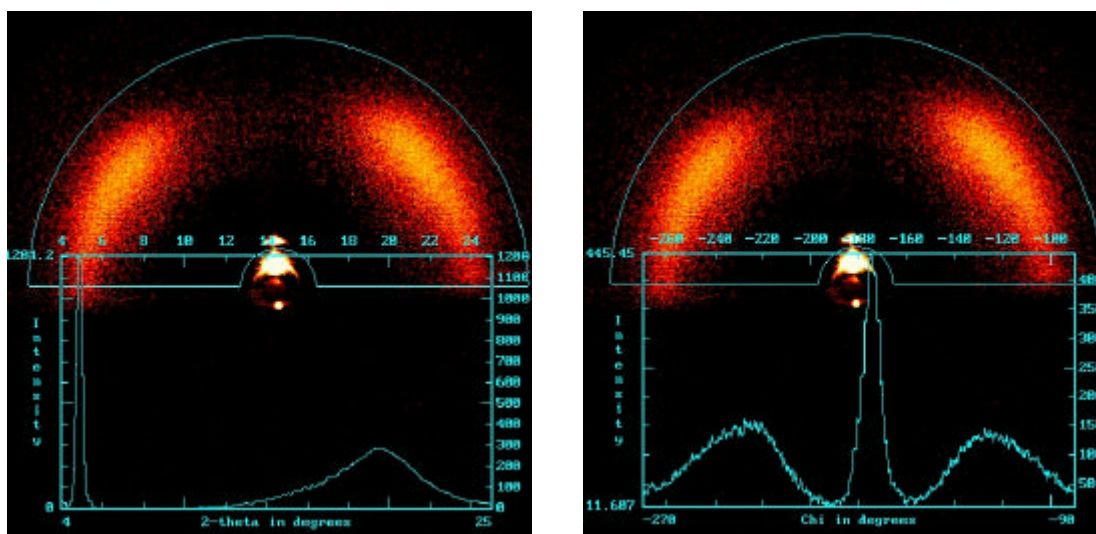


Bild 4.2: Formen der Integration; links: Integration über χ rechts: Integration über 2θ

Zur Auswertung der Streubilder sind zwei Formen der Integration von Interesse (Bild 4.2):

Chi (χ) integriert die Intensität innerhalb eines Kreissegmentes bei konstanten 2θ als Funktion von 2θ und stellt die Daten in einem Intensitäts/ 2θ -Diagramm graphisch dar.

2θ (2θ) summiert die Intensitäten entlang einer konstanten χ -Linie. Die Graphen werden im Intensitäts/ χ -Diagramm dargestellt.

Bei Phasen mit geneigter Molekülanordnung (z.B. SmC) bietet sich die Möglichkeit, aus den Bildern der orientierten Aufnahmen den Neigungswinkel α der Moleküle bezüglich der Schichtnormalen zu bestimmen. Dafür benötigt man einen 2θ -Scan (Integration über 2θ). Das Maximum der Weitwinkelstreuung (χ_1) wird dann in Beziehung zur Lage der (00l)-Reflexe ($\chi_2 = 90^\circ$) gesetzt.

Bei den vorgestellten Untersuchungen spielt die Detektion einer zweiten (schwachen) diffusen Streuung eine wichtige Rolle. Zur Aufnahme schwacher Streuungen bei orientierten Proben wurde auf die konventionelle Filmmethode zurückgegriffen. Benutzt wurde dazu eine Flachfilmkammer (Kissig-Kamera).

4.4.3 Probenpräparation

Zur Präparation orientierter Proben wurden die Wechselwirkungen zwischen einer Glasoberfläche und der flüssig-kristallinen Substanz ausgenutzt. Die Substanz wurde auf eine saubere Glasoberfläche im isotropen Zustand aufgebracht und langsam abgekühlt. Anschließend wurde eine gut orientierte Monodomäne gesucht und parallel zur Glasplatte durchstrahlt. Die so erreichte Orientierung der Proben erwies sich meist als sehr gut. Von Vorteil für die Methode war die geringe Viskosität der untersuchten Verbindungen, insbesondere der perfluorierten Systeme. Nachteilig wirkte sich die

Absorption der Streustrahlung durch die Glasplatte bzw. den Probenhalter aus. Durch diese spezielle Anordnung wurde jeweils die untere Hälfte des Streubildes abgeschattet. Um dieses Problem zu umgehen, wurde auch Probenmaterial auf die Oberfläche von Kapillaren aufgebracht. Die Glasstärke ist hinreichend gering, und der Probenträger liegt nicht direkt auf dem Ofen. Allerdings erwiesen sich diese Präparate oft als zu dünn, um mit konventioneller Röntgentechnik gute Ergebnisse zu erzielen.

Auch die Präparation in Kapillaren, die mittels Magnetfeld orientiert wurden, kam zum Einsatz – vorwiegend bei den Filmaufnahmen.

4.5 Rechnungen an Strukturmodellen

Zur Erstellung und Berechnung der Strukturen wurde das Designprogramm Cerius²TM benutzt.⁸⁰ Mit dieser Softwareⁱ wurden auch alle Moleküllängen und -konformationen bestimmt. Die Minimierung der Energie der Moleküle erfolgte mit einem Universal-Kraftfeld und mit Hilfe verschiedener Minimierungsalgorithmen. Außerdem konnten durch Vorgabe experimenteller Ergebnisse die entsprechenden Strukturen simuliert werden. Daraus konnten die Röntgenbeugungsdiagramme erhalten und mit den experimentellen Bildern verglichen werden. So lassen sich Aussagen über die Wahrscheinlichkeit der aufgestellten Modelle treffen.

Zur Berechnung von Strukturformfaktoren F_m^2 von Molekülpaaren in der SmA-Phase wurde ein zweites Programm eingesetzt.⁸¹ In der SmA-Phase kann die Elektronendichteverteilung entlang der Z-Richtung durch folgende Beziehung geschrieben werden:

$$\rho(z) = \rho_m(z) \cdot f(z) \cdot T(z) \cdot S(z) \quad (2)$$

Dabei ist $\rho_m(z)$ die Projektion der Elektronendichteprofile der Moleküle in Richtung der Z-Achse; $f(z)$ die Verteilungsfunktion der Gravitationszentren der Moleküle innerhalb der Schichten, die durch eine Gaußverteilungsfunktion ausgedrückt werden kann. $T(z)$ beschreibt das eindimensionale Schichtgitter; $S(z)$ ist die Formfunktion.

Nach entsprechender Umformung mittels Fourier-Transformation erhält man den folgenden Ausdruck für die Streuintensität.⁸²

$$I(q_{001}) \sim 1/q_{(001)}^2 \cdot \{F_m(q_{001})\}^2 \exp(-\delta^2 q_{001}^2) \quad (3)$$

Kernaussageⁱⁱ der Gleichung ist, daß die Intensität direkt proportional zu den berechneten Strukturformfaktoren ist, die mit einem temperaturabhängigen Faktor (Debye-Waller-Faktor σ) korrigiert wurden. Dieser Faktor stellt ein zusätzliches Dämpfungsglied der Streufaktoren dar. Er bewirkt, daß die Intensitäten mit ansteigendem Beugungswinkel θ geringer werden. Die normalerweise in der

ⁱ Cerius² 3.5 auf einer SG-Workstation

ⁱⁱ $1/q_{(001)}^2$ ist der entsprechende Lorentz-Korrekturfaktor für kleine Beugungswinkel.

Intensitätsfunktion enthaltene Interferenzfunktion tritt in (3) nicht auf, da nur solche diskrete Werte im reziproken Raum betrachtet werden (Intensität an Stellen mit $q_{(001)}$), an denen diese Funktion ungleich null ist. Das Verhältnis der Intensitäten erster und zweiter Ordnungen ergibt sich durch:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{1}{2} \frac{F_m^2(2)}{F_m^2(1)} \exp(-3 q_1^2 s^2) \quad (4)$$

Aus (4) läßt sich der jeweilige Debye-Waller Faktor berechnen. Für smektische Phasen vom Typ A sind Werte^{10,81} zwischen 5-7 realistisch, bei höher geordneten Phasen zwischen 1-2 (kristalline E-Phase). Bei fluorierten Systemen liegen die Werte für die SmA-Phase bei niedrigeren Werten zwischen 3-4.

Zur Berechnung von $(F_m)^2$ entsprechend (3) wurden die Modelle von Molekülpaaren benutzt. Der Überlappungsbereich der Moleküle und die Winkel zwischen den einzelnen Segmenten wurden variiert, bis die Ergebnisse den experimentellen Intensitätsverlauf widerspiegeln.

5 Unverzweigte Verbindungen mit terminaler perfluorierter Ketteⁱ

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um strukturell sehr einfach aufgebaute Moleküle. Kernbaustein ist eine Biphenyleinheit, die über Spacergruppen mit einer terminalen perfluorierten Kette unterschiedlicher Länge verknüpft ist. Am Beispiel der hier vorgestellten Substanzen läßt sich der Einfluß chemisch inkompatibler Segmente auf die Struktur flüssig-kristalliner Phasen untersuchen, ohne zusätzliche sterische Wechselwirkungen berücksichtigen zu müssen.

5.1 4-Phenylbenzyliden-N-(1H,1H,2H,2H-perfluoralkyl)imine (1-F)

Als erstes wurden 4 Substanzen der 4-Phenylbenzyliden-N-(1H,1H,2H,2H-perfluoralkyl)imine untersucht. Die Vertreter der homologen Reihen unterscheiden sich nur durch die Länge der perfluorierten Kette, die um jeweils zwei CF₂-Einheiten verlängert wird. Kovalent verknüpft wird der aromatische Kern (Biphenyleinheit) mit der chemisch inkompatiblen perfluorierten Kette über eine Imin-Gruppe in Verbindung mit einer C₂H₄-Einheit. Dadurch ist die Flexibilität des Moleküls gewährleistet. Der Einbau des Stickstoffatoms führt zur einer leicht gewinkelten Struktur des Moleküls. Die durch erste polarisationsmikroskopische Untersuchungen und kalorimetrische Messungen ermittelten Polymorphien sind in Tabelle 5.1 mit den d-Werten und Moleküllängen L aufgelistet.

Tabelle 5.1: Polymorphie und Strukturdaten (d-, L-Werte) der röntgenographisch untersuchten Verbindungen (1-F)

	n	Polymorphie	d ^A /nm	d ^E /nm	d ^B /nm	L/nm
1a-F	4	Cr 25 E _{Cr} 48 SmA 68 I	2.24	2.28	-	2.07
1b-F	6	Cr 53 (E _{Cr} 50) SmB 56 SmA 100 I	2.67	2.71	2.68	2.33
1c-F	8	Cr 87 SmA 115 I	3.06	-	-	2.59
1d-F	10	Cr 109 SmA 128 I	3.51	-	-	2.83

Für alle vier Verbindungen konnte eine SmA-Phase nachgewiesen werden. Zusätzlich tritt bei den beiden Homologen 1a-F/1b-F eine E_{Cr}-Phase bzw. eine SmB-Phase (1b-F) auf. Durch weiterführende röntgenographische Untersuchungen konnten die

ⁱ Die in diesem Abschnitt untersuchten Verbindungen wurden uns von Dr. F. Guittard (Université de Nice, Laboratoire De Chimie Organique Du Fluor) zur Verfügung gestellt.

flüssig-kristallinen Phasen näher charakterisiert werden. Das Streubild der unorientierten Probe der Verbindung 1b-F (Bild 5.1) zeigt die typischen Merkmale der einzelnen Phasen.

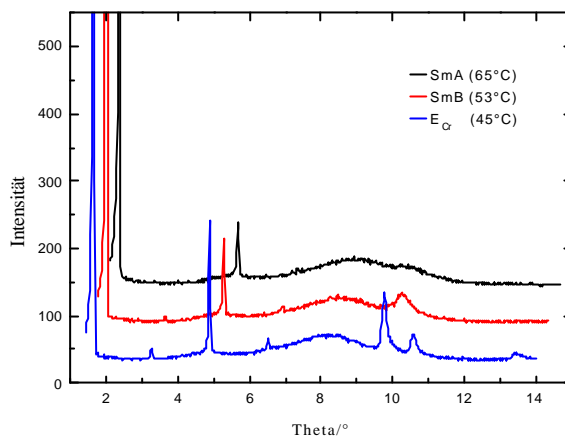


Bild 5.1: Streubild der unorientierten Probe 1b-F

In der SmA-Phase sind dies die Schichtreflexe (00l-Reflex) mit $l=1$ und $l=3$ und die höheren Ordnungen sowie diffuse Streuteile im Weitwinkelbereich. Beim Übergang in die smektischen Tieftemperaturphasen kommt es nur zu einer signifikanten Veränderung der Streukurve im Weitwinkelbereich durch die Ausbildung eines Bragg-Reflexes (SmB-Phase) bzw. durch das Auftreten der drei für die SmE-Phase typischen Weitwinkelreflexe. Außergewöhnlich an den beschriebenen Streukurven ist sowohl das Auftreten einer zusätzlichen zweiten diffusen Streuung im Weitwinkelbereich, die bezüglich ihrer Lage und ihrer äußerlichen Erscheinungsform unverändert erhalten bleibt, als auch die ungewöhnliche Intensitätsverteilung der (00l)-Reflexe.

5.1.1 Charakterisierung der SmA-Phase

Die folgenden Ergebnisse sind auf die SmA-Phasen aller vier Homologen anwendbar, auch wenn die hier beschriebenen Ergebnisse sich vorwiegend auf die beiden kurzkettigen Homologen 1a-F/1b-F beziehen. Die ermittelten Schichtparameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Ein Vergleich der d -Werte mit den entsprechenden Moleküllängen (L) zeigt, daß die Schichtdicke d^A stets größer als L gefunden wird. Daraus kann man schließen, daß die Schichten der SmA-Phase von Molekülpaaren gebildet werden, die sich gegenseitig überlappen. Prinzipiell sind zwei Konstellationen denkbar:

- ein Modell mit überlappenden perfluorierten Ketten
- ein Modell mit überlappenden Biphenyleinheiten.

Betrachtet man aber Bild 5.2, so ergibt sich, daß die Differenz $\Delta = d^A - L$ eine Funktion der Kettenlänge n ist. Bei einem Modell mit überlappenden perfluorierten Segmenten wäre diese Differenz nur von der Länge der aromatischen Kerne abhängig ($\Delta = (L_{\text{fluoriert}} + 2L_{\text{aryl}}) - (L_{\text{fluoriert}} + L_{\text{aryl}})$). Somit wäre die Differenz Δ für alle vier

Verbindungen gleich, da die Länge der aromatischen Kerne nicht variiert wird. Bei der Extrapolation der Kurven ($n=0$) ergibt sich für $d=L$ ($\Delta=0$) ein hypothetischer Wert von $\sim 1.5\text{nm}$, das entspricht etwa der Länge der Biphenyleinheit. Die Zunahme von Δ kann also nur durch ein Modell mit überlappenden Biphenyleinheiten erklärt werden, da in diesem Fall Δ direkt von n abhängt ($\Delta=f(L_{\text{fluoriert}})$). Der Anstieg der Regressionsgeraden ist positiv ($m=0.08$), d.h. mit wachsendem n steigt d stärker als L .

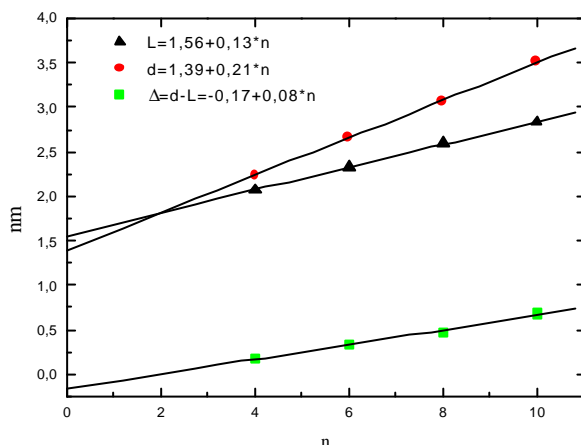


Bild 5.2: Analyse (lineare Regression) von $D=d-L$ und der Schichtdicken d und Moleküllängen der Verbindungen 1-F

Weitere Aussagen zur Anordnung der Moleküle lassen sich durch eine Auswertung der Weitwinkelstreuung treffen. Die Intensitätsverteilung im Weitwinkelbereich innerhalb der SmA-Phasen aller Homologen ist in Bild 5.3 dargestellt, die anschließende quantitative Auswertung der Streuprofile erfolgte durch Simulation der Kurvenverläufe auf Grundlage einer an den Streuprozeß angepaßten Lorentzfunktion.

$$I = \sum I_i / \left[1 + \mathbf{x}_{\perp i}^2 (q - q_i)^2 \right] \quad (5)$$

Mit Hilfe der Gleichung (5) konnten die intermolekularen Abstände d , die Intensitätsmaxima I , die Halbwertsbreiten FWHM und die integralen Intensitäten A der Streuungen bestimmt werden. Die besten Fitergebnisse sind in Bild 5.3 dargestellt. Alle vier Streukurven lassen sich als die Summe von jeweils zwei Lorentzkurven darstellen.

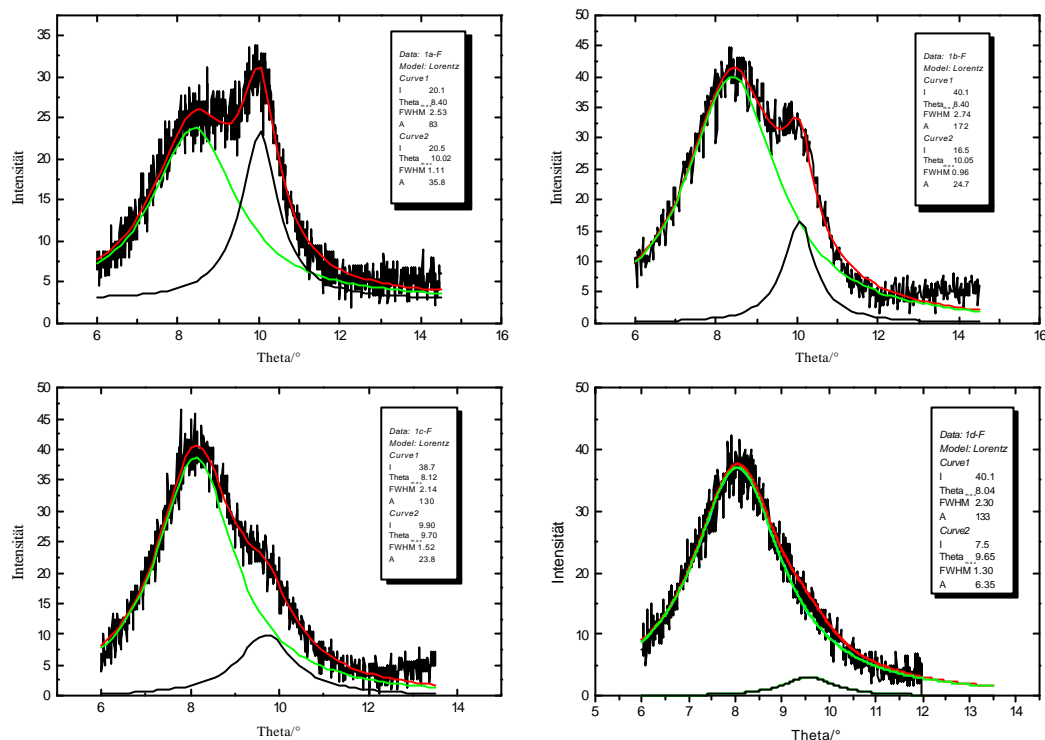


Bild 5.3: Die Intensitäten der Weitwinkelstreuung in der SmA-Phase und die entsprechende Approximation der Streuparameter

Die Lage der Streumaxima aller Kurven bleibt bei allen vier Homologen weitgehend unverändert. Die zweite Streuung mit einem Maximum bei $\theta_{\max 2} \sim 10^\circ$ kann dem mittleren lateralen Abstand von ca. 0.45nm der Molekülrümpfe zugeordnet werden. Da bei den beiden kürzeren Homologen noch höher geordnete Phasen auftreten, bei denen die Moleküle eine hexagonale Packung ausbilden,ⁱ kann man auch für die SmA-Phase eine Packung annehmen, die der hexagonalen Packung nahekommt, so daß sich für den mittleren lateralen Abstand der Biphenyleinheiten ein Wert von $\sim 0.512\text{nm}$ entsprechend $r = 2/\sqrt{3} \cdot d$ ergibt. Bei der ersten Streuung mit ihrem Maximum bei $\theta_{\max 1} \sim 8.3^\circ$ verändert sich die integrale Intensität A der Streukurve mit zunehmender Anzahl der perfluorierten Streuzentren n, wodurch es zu einer zunehmenden Überlagerung der Streukurve bei $\theta_{\max 2} \sim 10^\circ$ kommt. Das Verhältnis der Flächen der beiden Streukurven (integrale Intensität) A_1/A_2 zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Zahl n der CF_2 -Einheiten. Man findet eine deutliche Zunahme von A_1/A_2 mit zunehmender Länge der perfluorierten Kette. Da die Streuintensität eine Funktion der Zahl der Streuzentren ist, läßt sich die Streukurve bei $\theta_{\max 1} \sim 8^\circ$ eindeutig den perfluorierten Segmenten zuordnen. Dementsprechend wird die Streukurve durch die statistischen Schwankungen der ungeordneten Ketten um einen mittleren intermolekularen Abstand von $d \sim 0.55\text{nm}$ hervorgerufen. Beide Streuungen werden somit durch jeweils unterschiedliche Molekülsegmente verursacht. Die

ⁱ vgl. auch Kapitel 5.1.2 auf Seite 28

Korrelationslängen ξ der Streuung bei kleineren Winkeln (fluorierter Anteil) sind wesentlich geringer als die der Streuung der aromatischen Anteile ($\xi_F \sim 2\text{nm}$, $\xi_{Ar} \sim 4\text{nm}$ für 1a-F). Es handelt sich zwar bei beiden Unterschichten um Schichten ohne Positionsfernordnung, aber die fast doppelt so große Korrelationslänge ist ein Indiz für eine etwas bessere Ordnung innerhalb der Teilschicht der aromatischen Kerne. Betrachtet man die Streuanteile als Funktion der Kettenlänge n , so wird deutlich, daß sich die Positionen der Streumaxima mit zunehmender Kettenlänge zu kleineren Winkeln verschieben. Gleichzeitig ist auch ξ_{Ar} bei den Verbindungen 1a-F/1b-F größer als bei den längeren Homologen. Anders sieht es bei den Streuungen der perfluorierten Ketten aus. Hier ist die Korrelationslänge ξ_F der beiden höheren Homologen geringer als die der Verbindungen 1a-F/1b-F. Mit zunehmender Kettenlänge werden somit die Unterschiede bezüglich der Ordnung zwischen den Unterschichten geringer.

Nach dieser Zuordnung der Streumaxima zu den einzelnen Molekülsegmenten und der Charakterisierung der Maxima an Hand der Streudiagramme unorientierter Proben zeigt die Aufnahme der orientierten Probe (Bild 5.4) einen weiteren entscheidenden Unterschied zwischen beiden Streuungen an. Die erste Streuung mit $\theta_{\max 1} \sim 8.3^\circ$ bildet einen diffusen Ring ohne Maximum, während die zweite mit $\theta_{\max 2} \sim 10^\circ$ auf dem Äquator der Aufnahme ein Maximum besitzt.

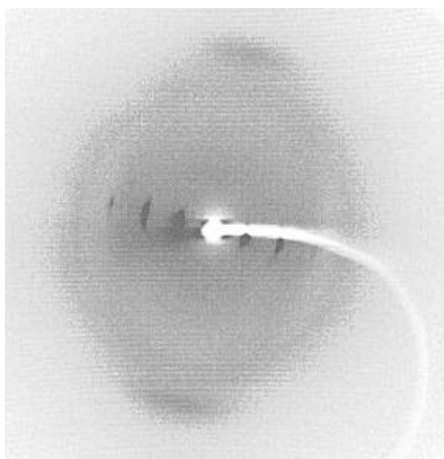


Bild 5.4: Orientierte Probe der Verbindung 1a-F

Das bedeutet, daß die perfluorierten Ketten im Bereich der SmA-Phase in einem ungeordneten (die lateralen Abstandsbeziehungen sind flüssigkeitsähnlich) Zustand verbleiben, während die aromatischen Rumpfe sich in der SmA-Phase parallel zur Schichtnormalen ordnen, allerdings ohne Positionsfernordnung innerhalb der Schichten.

Beim Übergang zu einer höher geordneten Phase zeigen beide Streuungen ebenfalls unterschiedliches Verhalten. Untersucht wurde der Phasenübergang $\text{SmA} \rightarrow \text{E}_{Cr}$ des 4-Phenylbenzyliden-N-(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl)imins (1a-F). Die Halbwertsbreite der diffusen Streuung der aromatischen Segmente verringert sich bei der polarisationsmikroskopisch ermittelten Umwandlungstemperatur am Phasenübergang sprunghaft zu kleineren Werten. Gleichzeitig steigt die Korrelationslänge, d.h. es kommt zur

Ausbildung einer Phase mit Fernordnungscharakter innerhalb der Schichten (Bild 5.5). Die Halbwertsbreite FWHM der Streuung, hervorgerufen durch die perfluorierten Segmente, ist nahezu temperaturunabhängig; erst zum Zeitpunkt der Kristallisation kondensiert die Streuung. Mit anderen Worten, während die aromatischen Molekülteile sich in einer hexagonalen oder orthorhombischen Zelle anordnen, verbleiben die fluorierten Ketten in einem ungeordnetem Zustand. Erst im kristallinen Phasengebiet sind nur noch scharfe Reflexe sichtbar

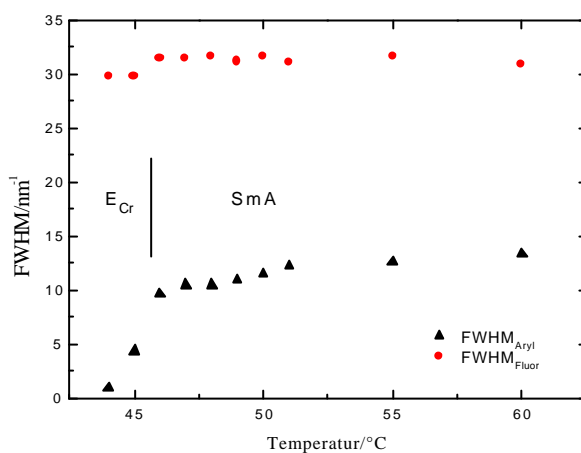


Bild 5.5: Halbwertsbreite FWHM der Weitwinkelstreuung der Verbindung 1a-F in Abhängigkeit von der Temperatur

5.1.1.1 Molekülpackung in der SmA-Phase

Diese röntgenographischen Ergebnisse können nur so interpretiert werden, daß die beiden chemisch inkompatiblen Molekülsegmente in getrennten Unterschichten vorliegen und die Biphenyleinheiten miteinander überlappen. Grundlage für alle weiteren Strukturdiskussionen ist das in Bild 5.6 dargestellte Molekülpaar.

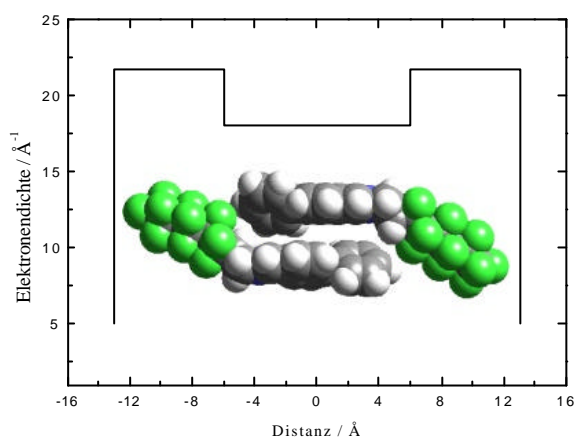


Bild 5.6: Modell des Molekülpaars, welches die Grundlage für alle Strukturmodelle bildet und das entsprechende Elektronendichteprofil (senkrecht zu den Schichten) als Grundlage zur Berechnung der Intensitätsverhältnisseⁱ

Berücksichtigt man die Packungsdichte in den beiden Zwischenschichten, so folgt daraus, daß die perfluorierten Ketten ca. 48° zur Schichtnormalen geneigt sein müssen. Eine Raumauffüllung in den beiden Schichten ist gegeben, wenn $\sigma_{C-F} \cong 2\sigma_{Ar} \cdot \cos \alpha$, wobei mit σ_{Ar} ($\sim 0.21 \text{ nm}^2$) und σ_{C-F} ($0.28-0.31 \text{ nm}^2$) die Querschnitte der aromatischen bzw. perfluorierten Molekülteile bezeichnet werden. Andererseits lassen sich die d -Werte als Funktion der Kettenlänge n durch die Gleichung $d/\text{nm} = 1.402 + 0.21n$ beschreiben. Mit einer angenommenen F_2C-CF_2 Bindungslänge von 0.13 nm läßt sich ebenfalls ein mittlerer Winkel von $\alpha = \cos^{-1}[0.21/(2 \cdot 0.13)] = 36^\circ$ abschätzen.

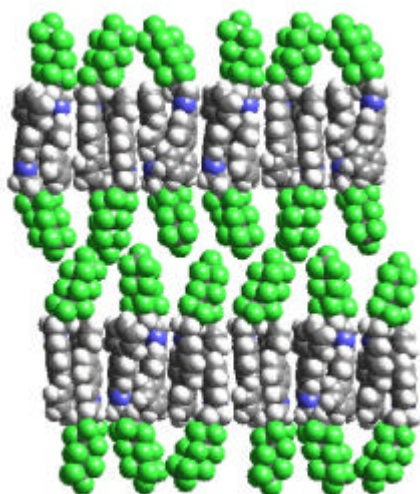


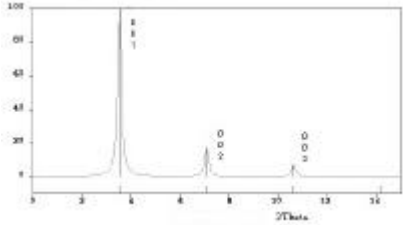
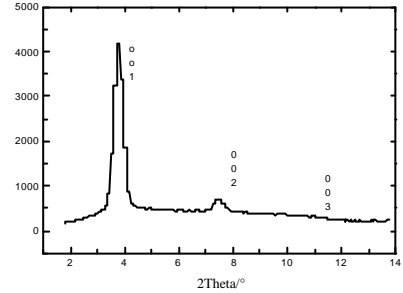
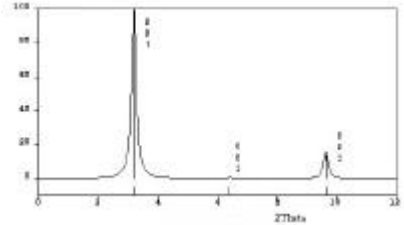
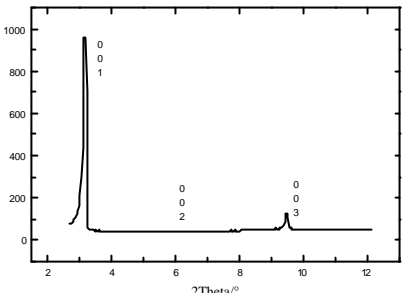
Bild 5.7: Strukturmodell für die SmA-Phase am Beispiel der Verbindung 1b-F

ⁱ Für die in Bild 5.7 gezeigte Packung der Moleküle wurden auf Basis des hier dargestellten Molekülpaars das Elektronendichteprofil und über eine Fouriertransformation die Intensitäten der (001)-Reflexe mit dem Designprogramm Cerius2TM berechnet. Das in Bild 5.6 angegebene Elektronendichteprofil wurde für die einzelnen Bereiche aus der Zahl der Elektronen berechnet.

Um das abgeleitete Strukturmodell (Bild 5.7) zu belegen, wurden Berechnungen des Strukturfaktors auf der Basis des angenommenen Modells (Bild 5.6) durchgeführt. Grundlage war der ungewöhnliche Intensitätsverlauf der einzelnen Ordnungen der (001)-Reflexe. Bei den Verbindungen 1b-F/1c-F sind die Reflexe mit $(00l) = 2n$ sehr stark abgeschwächt im Vergleich zu den Reflexen (001) und (003). Diese ungewöhnliche Intensitätsverteilung bleibt über den gesamten Phasenbereich erhalten. Es wurde der Überlappungsbereich a und der Winkel zwischen dem aromatischen Molekülanteil (Variation des trans-gauche-Anteils der C_2H_4 -Einheit und der perfluorierten Kette) so lange variiert, bis die aus der Fouriertransformation der Elektronendichte gewonnenen Werte die experimentelle Intensität der Reflexe (001) und (003) im Vergleich zum (002) Reflex widerspiegeln. Mehrere Modelle wurden berechnet, aber eine hinreichende Übereinstimmung konnte nur mit einem Modell (Bild 5.6) erzielt werden, bei dem eine komplette Überlappung der aromatischen und der Spacergruppe vorliegt. Zugleich ist die $(CH_2)_2$ -Gruppe stark deformiert (gauche); auch die perfluorierte Kette besitzt einen gauche-Anteil, der sich aber auf die ersten drei Atome beschränkt. Daraus resultiert eine Neigung der perfluorierten Kette von $\alpha \sim 45^\circ$; ein Ergebnis, das sich gut mit dem Resultat der geometrischen Analyse deckt. Für die Verbindungen 1a-F und 1d-F, deren Intensitätskurve durch einen harmonischen Abfall gekennzeichnet ist; wurden ebenfalls Berechnungen durchgeführt. Auch diese Intensitätsverteilung konnte mit dem bereits beschriebenen Modell gut simuliert werden (Tabelle 5.2). Die ermittelten Debye-Scherrer-Koeffizienten als eine Abschätzung für die thermische Fluktuation liegen in beiden Fällen bei Werten von $\sigma \sim 3-5$, was auch gut mit den in der Literatur für fluorierte Systeme beschriebenen Koeffizienten übereinstimmt.⁸¹ Die Werte der Schmelzentropie, die beim Übergang $SmA \rightarrow E_{Cr}$ gemessen wurden, entsprechen denen, die auch bei den unfluorierten Biphenylverbindungen bestimmt wurden. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß die perfluorierten Anteile innerhalb der smektischen Phasen ungeordnet vorliegen.

Tabelle 5.2: Experimentelle und berechnete Werte der Intensitäten der (00l)-Reflexe in der SmA-Phase

1a-F	exp.	ber.	1b-F	exp.	ber.
I_{001}	100	100	I_{001}	100	100
I_{002}	8,5	10	I_{002}	0	0,6
I_{003}	1,5	3	I_{003}	4	6

ber.	exp.
	
	

5.1.2 Kristalline E-Phase

Beide kurzkettige Homologe 1a-F/1b-F bilden eine E_C -Phase aus. Die Streubilder beider Substanzen unterscheiden sich deutlich und lassen auf strukturelle Unterschiede schließen.

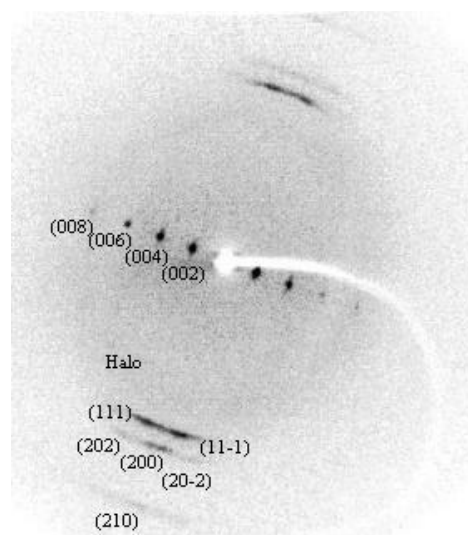
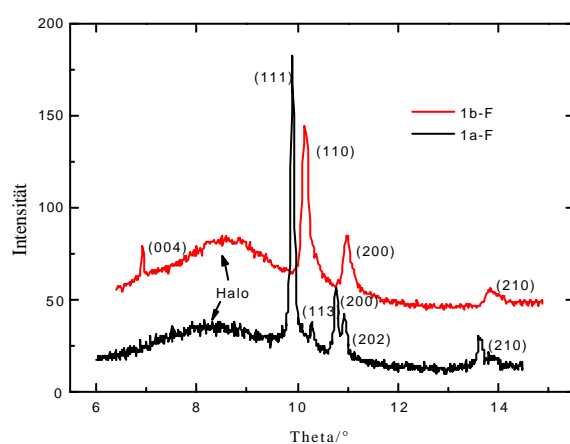


Bild 5.8: links: Streukurve der E_C -Phase der Verbindungen 1a-F und 1b-F; rechts: Aufnahme der orientierten Probe der Verbindung 1a-F

5.1.2.1 E_{Cr}-Phase der Verbindung 1b-F

Die Streubilder der Verbindung 1b-F zeigen unterhalb von 50°C die typischen Merkmale der E_{Cr}-Phase. Sie enthalten vier scharfe (00l)-Reflexe im Kleinwinkelbereich, die einer Schichtdicke von $d^E = 2.7\text{nm}$ entsprechen. Auch in der E_{Cr}-Phase konnte das ungewöhnliche Intensitätsverhältnis der (00l)-Reflexe beobachtet werden mit einem (003)-Reflex, der um 2 Größenordnungen stärker ist als der (002)-Reflex. Bei größeren Winkeln konnten drei Reflexe (110), (200) und (210) indiziert werden. Zusätzlich tritt eine breite diffuse Streuung bei ca. 8° auf (vgl. 5.1.1), die auf ungeordnete laterale Abstände ($\sim 0.53\text{nm}$) der perfluorierten Ketten hinweist.

Die Elementarzelle für diese E_{Cr}-Phase ist eine dreidimensionale orthorhombische Zelle mit den Gitterparametern $a = 0.836\text{nm}$, $b = 0.543\text{nm}$, $c = 2.71\text{nm}$ (Tabelle 5.3). Die Schichtdicke d zeigt keinerlei Temperaturabhängigkeit und entspricht derjenigen, die auch für die SmA-Phase ermittelt wurde, d.h. die smektischen Schichten sind aus Molekülpaaren mit überlappenden Biphenyleinheiten aufgebaut. Zwei Biphenyleinheiten haben im kristallinen Zustand einen Platzbedarf⁸³ von ca. 0.44nm^2 ; in einer mesomorphen Phase benötigen sie also mindestens 0.44nm^2 . Demgegenüber steht ein Platzangebot in der Schichtebene von $a \cdot b = 0.454\text{nm}^2$, ein entsprechendes Modell mit zwei Biphenyleinheiten pro $a \cdot b$ -Fläche paßt also sehr gut zu der berechneten Elementarzelle. Für ein Modell mit überlappenden Perfluorketten wäre ein Platzbedarf von mindestens 0.58nm^2 notwendig, weshalb solch ein Modell ausgeschlossen werden kann. Für eine einzelne perfluorierte Kette verbleibt noch ein Volumen von ca. 0.435nm^3 .

Tabelle 5.3: Indizierte Reflexe, Gitterparameter der orthorhombischen Zelle und auf deren Grundlage berechnete Reflexe (Verbindung 1b-F)

hkl	q _{exp}	q _{ber}	Gitterparameter
001	1,63	-	a=0.836 nm
002	3,26	3,26	b=0.543 nm
003	4,88	4,90	c=2.710 nm
004	6,52	6,53	
Halb	8,08	-	
110	9,75	-	
200	10,63	-	
210	13,48	13,46	

Unter Berücksichtigung des Volumens⁸⁴ perfluorierter Einheiten im flüssigen Zustand ergibt sich für eine C₆F₁₃-Kette ein Volumen von ca. 0.32nm^3 . Perfluorierte Molekülsegmente im ungeordneten Zustand können so die berechnete Packung optimieren. Die rechtwinklige Zelle ($a = 0.836\text{nm}$, $b = 0.543\text{nm}$) ist fast identisch mit den für nichtfluorierte Biphenyle bestimmten Zellparametern⁸⁵ $a = 0.81\text{nm}$, $b = 0.563\text{nm}$. Ähnlich wie bei den nichtfluorierten Biphenylen werden in den Streubildern keine (h00)-Reflexe mit $h = 2n + 1$ gefunden. Daher kann man auch bei den perfluorierten Iminen von einer ähnlichen Grundstruktur ausgehen, wie sie für die nicht fluorierten

parasubstituierten Biphenyle vorgeschlagen wurde. Drei Raumgruppen ($P2_12_12$, $Pba2$, $Pbam$) entsprechen den beobachteten Reflexen. Alle diese Raumgruppen enthalten eine Gleitspiegelebene (parallel zur (100)- bzw. (010)-Ebene), die einer Packung der Moleküle entspricht, welche als „Herringbone“-Packung bezeichnet wird (Bild 5.9). Da mit den Raumgruppen $Pba2$ bzw. $Pbam$ eine Anordnung der perfluorierten Ketten in entgegengesetzter Richtung nicht realisiert werden kann, bleibt als einzige Raumgruppe $P2_12_12$ übrig. Dieses Modell wurde abschließend getestet unter Berücksichtigung der ungewöhnlichen Intensitätsverhältnisse der (00l)-Reflexe im Kleinwinkelbereich. Auf der Basis des Elektronendichteprofiles (Bild 5.6) wurden die Intensitäten unter Berücksichtigung der speziellen Symmetrie der Raumgruppe No.18 ($P2_12_12$) und der entsprechenden Zellparameter berechnet. Die Ergebnisse der besten Simulation sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Es wäre auch möglich, eine Indizierung der Reflexe entsprechend der E_{Cr} -Phase der Verbindung 1a-F vorzunehmen, da die unterschiedlichen Streubilder ihre Ursache auch in einer schlechteren Orientierung der Probe von Verbindung 1b-F haben können. Da aber eine bessere Orientierung nicht erreicht werden konnte, muß die diskutierte Packung als gleichwertig angesehen werden.

Tabelle 5.4: Experimentelle und berechnete Intensitäten der Röntgenstreuung der E_{Cr} -Phase; links: Verbindung 1a-F (Raumgruppe No.58 ($Pnmm$)); rechts: Verbindung 1b-F (No.18 ($P2_12_12$))

1a-F	exp.	ber.	1b-F	exp.	ber.
I_{002}	100	100	I_{001}	100	100
I_{004}	40	39	I_{002}	4.7	7.2
I_{006}	11	16	I_{003}	23	25.5
I_{008}	6,3	4.9	I_{004}	6.1	9.2

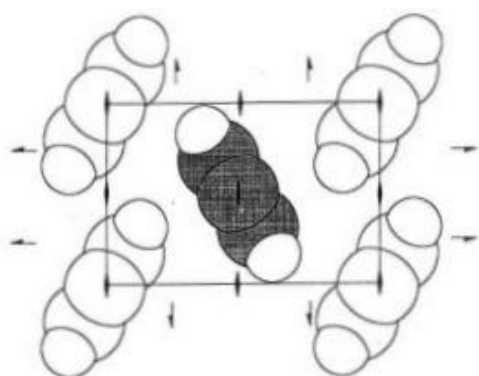


Bild 5.9: Herringbone-Packung der Biphenylkerne⁸⁶

5.1.2.2 E_{Cr} -Phase der Verbindung 1a-F

Das Streubild der E_{Cr} -Phase der Verbindung 1a-F zeigt eine größere Anzahl von Reflexen im Weitwinkelbereich. Im Kleinwinkelbereich zeigen die (00l)-Reflexe wieder einen kontinuierlichen Intensitätsabfall. Mit Hilfe des Streubildes der orientierten Probe (Bild 5.8) ließen sich die gefundenen Reflexe auf der Grundlage einer

orthorhombischen Elementarzelle mit folgenden Gitterparametern $a = 0.834\text{nm}$, $b = 0.542\text{nm}$, $c = 4.555\text{nm}$ indizieren (Tabelle 5.5). Im Weitwinkelbereich weist das Streubild eine Besonderheit auf. Es treten deutlich Knotungen außerhalb des Äquators der Aufnahme auf, die als (111)- bzw. (11-1)-Reflex indiziert wurden. Die q_z -Komponente des Streuvektors dieser Reflexe (z ist identisch mit der Richtung der Schichtnormalen) beträgt genau die Hälfte des q_z -Vektors des Schichtreflexes. Das bedeutet, daß auf dem Meridian der Aufnahme nur die (00l)-Reflexe mit $l = 2n$ auftreten, weiter gilt (h0l): $h+l = 2n$. Aus der Auslöschung der (00l)-Reflexe mit (00l): $l = 2n+1$ folgt eine Verdoppelung der Translationsperiode in c -Richtung (Tabelle 5.5). Auch hier konnte wieder eine zusätzliche diffuse Streuung (bei ca. 8°) im Weitwinkelbereich gefunden werden. Die Größe des Zellparameters c mit $c = 2d^E$ ist eine Bestätigung für die Doppelschichtstruktur der Substanz 1a-F in der E_{Cr} -Phase. Die beobachtete Auslöschung der (00l)-Reflexe mit $l = 2n+1$ läßt sich auf die Existenz einer Gleitspiegelebene parallel zur B-Fläche zurückführen.⁸⁵ Ein flächenzentriertes Gitter kann durch das Auftreten des (210)-Reflexes ausgeschlossen werden. Angrenzende Schichten sind um die Translationsperiode $1/2a$, $1/2c$ verschoben. Innerhalb einer halben Schicht sind die Moleküle so angeordnet, wie es für die Substanz 1b-F beschrieben wurde (vgl. 5.1.2.1). Aufgrund der Auslöschungsbestimmungen für (h0l) mit $h+l = 2n$ und für (00l) mit $l = 2n$ konnten einige mögliche Raumgruppen bestimmt werden. Der geforderten Anordnung der Moleküle in einer Zelle entsprechen dann nur noch die Raumgruppen $Pnn2/Pnmm$ (Bild 5.10). Berechnungen der Intensität der (00l)-Reflexe auf der Grundlage dieser Raumgruppen ergaben für beide Raumgruppen gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten (Tabelle 5.4).

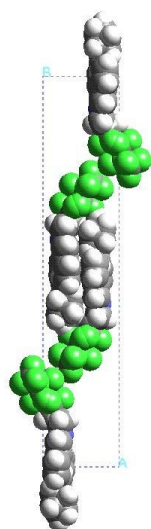
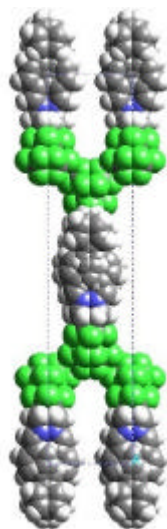
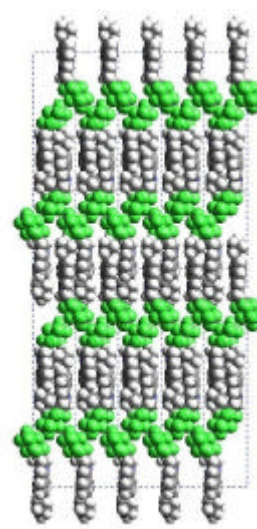
Zelle in ac -RichtungZelle in bc -Richtung E_{Cr} -Phase in ac -RichtungBild 5.10: Modell der E_{Cr} -Phase mit Raumgruppe No.58 ($Pnmm$)

Tabelle 5.5: Indizierte Reflexe, Gitterparameter der orthorhombischen Zelle und auf deren Grundlage berechnete Reflexe (Verbindung 1a-F)

hkl	$q_{\text{exp.}}$	$q_{\text{ber.}}$	Gitterparameter
001	n.beob.	0.97	a = 0.834 nm
002	1.94	-	b = 0.542 nm
003	n.beob.	2.91	c = 4.555 nm
004	3.90	3.88	
Halo	8.01	-	
110	n.beob.	9.77	
111	9.82	-	
113	10.16	10.20	
200	10.66	-	
202	10.85	10.84	
210	13.50	13.50	

5.1.3 IR-Untersuchungen der Verbindung 1b-F

Dichroismus-Messungen mit linear polarisiertem Infrarotlicht erlauben die Bestimmung der Konformation sowohl von Molekülen als auch einzelner Molekülsegmente in den unterschiedlichen flüssig-kristallinen Phasen. Die so erhaltenen Daten sind als Ergänzung zu den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse zu verstehen und erlauben einen etwas präziseren Blick auf die molekulare Packung innerhalb der einzelnen Phasen. Diese Methode wird bereits zur Bestimmung des Orientierungsordnungsgrades flüssig-kristalliner Phasen, zur Bestimmung des Neigungswinkels in SmC-Phasen und vor allem zur Charakterisierung der Mesophasen bei Polymeren eingesetzt.⁸⁷⁻⁸⁹ Ebenfalls angewandt wurde diese Technik bei der Bestimmung der wahrscheinlichsten Packung in flüssig-kristallinen Phasen polyphiler Substanzen.⁹⁰

5.1.3.1 Experimentelle Methodik

Normalerweise wird der IR-Dichroismus flüssiger Kristalle durch Messung der Absorption linear polarisierten Lichts senkrecht D_{\perp} und parallel D_{\parallel} zur Hauptachse der planar orientierten nematischen oder smektischen Phase gemessen. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß sowohl planar orientierte Proben als auch qualitativ hochwertige Polarisatoren benötigt werden.

Bei der hier angewandten Methode⁹¹ handelt es sich um eine vereinfachte Version, die auf Absorptionsmessung mit unpolarisiertem Licht an einer homöotropen und einer isotropen Schicht beruht. Die Proben wurden auf einem NaCl-Fenster vermessen. Um die teilweise sehr hohe Temperaturabhängigkeit der Schwingungsbanden zu berücksichtigen, wurden ebenfalls Messungen mit der Substanz in KBr-Presslingen durchgeführt. Die Intensitäten der Banden in den Mesophasen wurden mit den Intensitäten der Banden in der isotropen Phase entsprechend Gleichung

$$f = D'(T) / D'_i \quad (6)$$

abgeglichen, wobei f der Temperaturkorrekturfaktor ist und $D'(T)$ die Bandenintensität (Absorption) in den Mesophasen und D'_i in der isotropen Phase. Der Apparento-Ordnungsparameter S^* kann dann nach folgender Gleichung

$$S^* = 1 - g_h N'_h \quad (7)$$

mit dem „dichroitischen Verhältnis“ N'_h

$$N'_h = D_h / D_i f \quad (8)$$

bestimmt werden. D_h und D_i sind die Intensitäten der Absorptionsbanden, gemessen zwischen den NaCl-Fenstern. Der Korrekturfaktor für das lokale Feld, der durch

$$g_h = \mathbf{r}_i n_{\perp} k_i^2 / \mathbf{r} n_i k_{\perp}^2 \quad (9)$$

definiert ist, wurde zur Vereinfachung gleich eins gesetzt, da keine Daten über die Dichten in der Mesophase ρ bzw. in der isotropen Phase ρ_i vorliegen, ebensowenig Informationen über die Brechungsindizes n_{\perp} und n_i sowie über den Tensor des lokalen Feldes k . Der daraus entstehende Fehler bei der Berechnung der Ordnungsgrade kann als hinreichend gering eingeschätzt werden. Der Ordnungsgrad S läßt sich gemäß folgender Gleichung

$$S^* = S S_j = S \left[1 - \left(3/2 \right) \sin^2 \mathbf{j} \right] \quad (10)$$

bestimmen, wobei φ der Winkel zwischen dem Übergangsmoment der Valenzschwingung im Molekül und der Moleküllängsachse (optische Achse) ist. Voraussetzung für diese Methode ist die homöotrope Orientierung (optische Achse liegt parallel zur Strahlungsrichtung) der flüssig-kristallinen Substanzen auf dem Probenträger (NaCl-Scheiben). Da in Richtung der optischen Achse keine Doppelbrechung stattfindet, kann auf Polarisatoren verzichtet werden.

Die Probenpräparation, d.h. eine homogen orientierte Schicht auf einem NaCl-Fenster, erfolgte durch Aufbringen der Substanz und anschließendes Aufschmelzen, wobei ein fein verteilter Film entsteht. Die fluorierten Substanzen bilden spontan gut orientierte homöotrope Schichten aus. Dieser Effekt wurde bereits bei den Messungen des IR-Dichroismus an polyphilen Substanzen beschrieben und auch ausgenutzt.^{90,92} Die KBr-Presslinge wurden mittels der üblichen Methode präpariert.

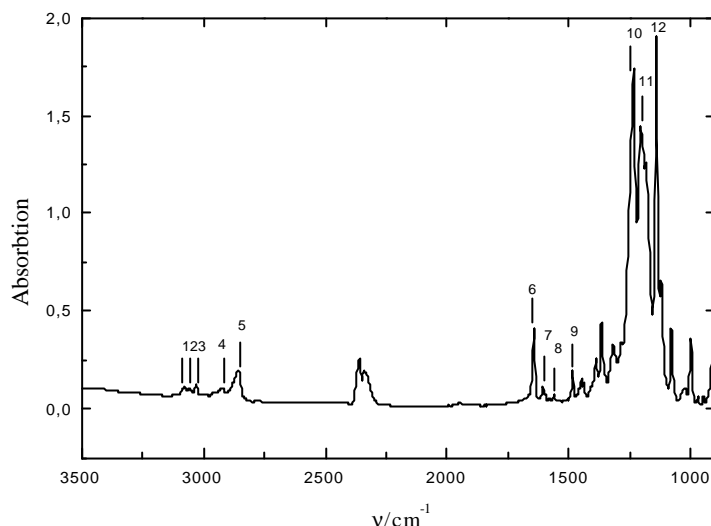


Bild 5.11: IR-Spektrum der Verbindung 1b-F bei 48°C (KBr-Pressling)

Tabelle 5.6: Wellenzahl ν und Ursprung verschiedener IR-Banden⁹⁰ (vgl. Bild 5.11)

	ν/cm^{-1}	Ursprung
1	3078	C-H Aromat
2	3056	C-H Aromat
3	3020	C-H (streck) von (H-C=N)
4	2920	C-H asym. streck in CH ₂ -Kette
5	2858	C-H sym. streck in CH ₂ -Kette
6	1645	C=N streck
7	1609	C-C streck in Biphenyl
8	1561	C-C Biphenyl
9	1485	C-C streck in Biphenyl
10	1236	C-F asym. streck in (CF ₂) _n
11	1207	C-F streck in (CF ₂) _n
12	1141	C-F sym. streck in (CF ₂) _n

Das IR-Spektrum der E_{Cr}-Phase von Verbindung 1b-F in einem KBr-Pressling (48°C) ist in Bild 5.11 dargestellt. Die wichtigsten Absorptionsbanden sind numeriert und mit den entsprechenden Wellenzahlen in Tabelle 5.6 aufgelistet. Für die Auswertung interessant sind vor allem folgende Valenzschwingungen: die C=N-Bande bei $\nu = 1645 \text{ cm}^{-1}$, die Biphenylschwingungsbande mit $\nu = 1609 \text{ cm}^{-1}$, die antisymmetrische CF₂-Streckschwingungsbande $\nu_{\text{as}} = 1236 \text{ cm}^{-1}$ und die symmetrische CF₂-Streckschwingungsbande $\nu_{\text{s}} = 1141 \text{ cm}^{-1}$, mit denen Aussagen über die Orientierung der einzelnen Molekülsegmente getroffen werden können.

Die resultierenden Apparento-Ordnungsparameter S^* der vier Schwingungsbanden sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Bild 5.12 dargestellt. Berechnet wurden die Werte entsprechend der Gleichung (7) mit $g = 1$. Die Kurven der S^* -Parameter der Biphenyleinheit und der C=N-Gruppe (Imingruppe) verlaufen in der SmA-Phase fast deckungsgleich. Beim Übergang in die SmB-Phase und weiter in die E_{Cr}-Phase steigt S^*

leicht an. In der E_{Cr} -Phase liegen die S^* -Werte wieder bei konstanten Werten, gleichzeitig unterscheiden sich die Werte jetzt geringfügig. Der höchste Wert wird bei Raumtemperatur mit 0,63 erreicht. Die S^* -Parameter der antisymmetrischen und der symmetrischen CF_2 -Streckschwingungen sollten in gleicher Richtung verlaufen, wenn man Rotationssymmetrie um eine all-trans C-C-Kette annimmt. In der SmA-Phase ist diese Bedingung auch erfüllt, beide Kurven verlaufen parallel zueinander bei einem Wert von ~ 0.2 . Beim weiteren Abkühlen weichen beide Kurven stark voneinander ab; ein Zeichen dafür, daß die Änderungen der Dipole beider Schwingungen ($\nu_{as}CF_2$, ν_sCF_2) nicht mehr in einer Ebene liegen, d.h. es sollte keine radialsymmetrische Verteilung mehr vorliegen.

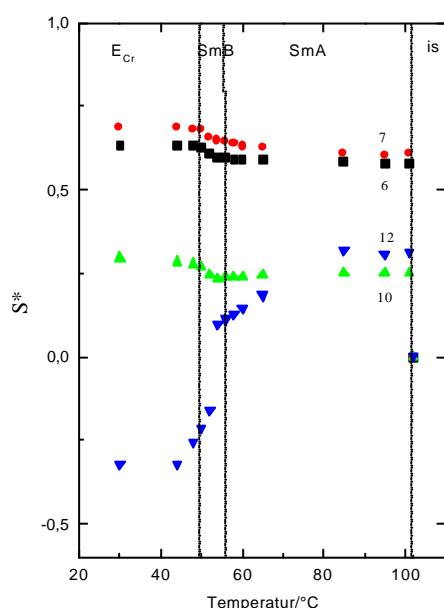


Bild 5.12: Apparento-Ordnungsparameter S^* (die Nummern der Kurven entsprechen den Nummern der Banden in Tabelle 5.6)

Messungen⁹⁰ des IR-Dichroismus an der SmA-Phase von 4-Octyl-4-cyanbiphenyl ergaben einen Neigungswinkel ϕ des Übergangsmomentes der Valenzschwingung der Biphenyleinheit zur Schichtnormalen von ca. $0-6^\circ$. Darauf basierend, konnte für die SmA-Phase mit den S^* -Werten der Schwingungsbande $\nu = 1609\text{cm}^{-1}$ entsprechend Gleichung (10) der wahre Ordnungsparameter $S = 0.62^i$ berechnet werden. Mit diesem bekannten S-Parameter kann dann der Winkel ϕ für die Übergangsmomente der restlichen Segmente berechnet werden: C=N ($\nu = 1645\text{cm}^{-1}$) mit $\phi \sim 11^\circ$ und CF_2 ($\nu_{as} = 1236\text{cm}^{-1}$) mit $\phi = \sim 40^\circ$ (für einen Temperaturbereich von $99^\circ\text{C}-57^\circ\text{C}$). Unter der Annahme, daß die symmetrische CF_2 -Streckschwingung senkrecht zur Längsachse der perfluorierten Kette gerichtet ist, ergibt sich für die Neigung der perfluorierten Ketten bezogen auf die Schichtnormale, ein Winkel von 50° . Unter Berücksichtigung dieser Neigungswinkel folgt daraus eine resultierende Schichtdicke (Molekülpaar mit

ⁱ der gleiche Wert wurde auch für die Biphenylgruppe in ⁹⁰ berechnet

überlappenden Biphenyleinheiten) von ca. 2,6nm, die gut mit den röntgenographisch ermittelten Werten ($d = 2.7\text{nm}$) übereinstimmt.

In Tabelle 5.7 sind die Frequenzverschiebungen ausgewählter Valenzschwingungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgelistet. Die Wellenzahlen der Streckschwingungen der CH_2 -Einheiten verschieben sich mit steigender Temperatur zu höheren Werten, während die Streckschwingungen der CF_2 -Gruppen im gesamten Temperaturbereich unverändert bleiben. Die Frequenzverschiebungen der Absorptionsbanden in den flüssig-kristallinen Phasen sind ein Kriterium für unterschiedliche Eigenschaften der einzelnen Segmente. Bei den Valenzschwingungen der CH_2 -Einheiten bedeutet eine Verschiebung zu größeren Wellenzahlen eine Erhöhung des gauche-Anteils in den Ketten. Analog kann man diesen Zusammenhang auf die perfluorierten Ketten übertragen. Aussagen über die Biphenyleinheiten durch die Frequenzverschiebung der Valenzschwingungen sind jedoch nicht möglich. Bezogen auf die untersuchte Verbindung bedeutet dies, daß die perfluorierten Ketten ihre Konformation im flüssig-kristallinen Phasenbereich nicht verändern, während die CH_2 -Spacereinheit mit steigender Temperatur einen zunehmenden gauche-Anteil aufweist.

Tabelle 5.7: Frequenzverschiebungen der Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Temperatur

Valenzschwingungen (n/cm^{-1})	103°C	95°C	75°C	60°C	54°C	48°C
	I	SmA	SmA	SmA	SmB	E _{Cr}
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ in $(\text{CH}_2)_n$ -Kette	2921	2918	2918	2918	2916	2916
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ in $(\text{CH}_2)_n$ -Kette	2857	2855	2855	2855	2854	2854
$\nu\text{C-C}$ in Biphenyl	1605	1606	1605	1606	1606	1606
$\nu\text{C-C}$ in Biphenyl	1486	1486	1486	1486	1486	1486
$\nu_{\text{as}}\text{CF}_2$ in $(\text{CF}_2)_n$ -Kette	1236	1236	1236	1236	1236	1236
νCF_2 in $(\text{CF}_2)_n$ oder CF_3	1205	1205	1205	1205	1205	1204
$\nu_{\text{s}}\text{CF}_2$ in $(\text{CF}_2)_n$ -Kette	1143	1143	1143	1143	1143	1143

5.2 4-Brombiphenyl-4-yl-oxy-essigsäure-1H,1H,2H,2H-perfluor-n-alkylester (2-F)

Die Molekülstruktur dieser Verbindungen ist gegenüber den 4-Phenylbenzyliden-N-(1H,1H,2H,2H-perfluoralkyl)imininen nur leicht modifiziert. Die Grundstruktur aus einer Biphenyleinheit in Verbindung mit einer perfluorierten Kette bleibt unverändert. Aber anstelle der Imin-Gruppierung sind die Biphenyleinheiten und perfluorierten Ketten über eine Carboxylmethoxygruppe verknüpft. Ferner ist die p-Position am endständigen Phenylring durch ein Bromatom besetzt. Die Tabelle 5.8 zeigt das Phasenverhalten der untersuchten Verbindungen, die Schichtdicken der smektischen Phasen und die berechnete Moleküllängen.

Tabelle 5.8: Phasenverhalten, Schichtdicke d und Moleküllänge L der Verbindungen 2-F

Br-c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)OCH2COO(CH2)2(CF2)nF

	n	Polymorphie	L/nm	d/nm
2a-F	4	Cr 94 (E _{Cr} 92) I	2,20	3,45(d ^E)
2b-F	6	Cr 100 (E _{Cr} 97) SmA 118 I	2,42	3,57(d ^A ,d ^E)
2c-F	8	Cr 118 SmA 138 I	2,64	3,68(d ^A)

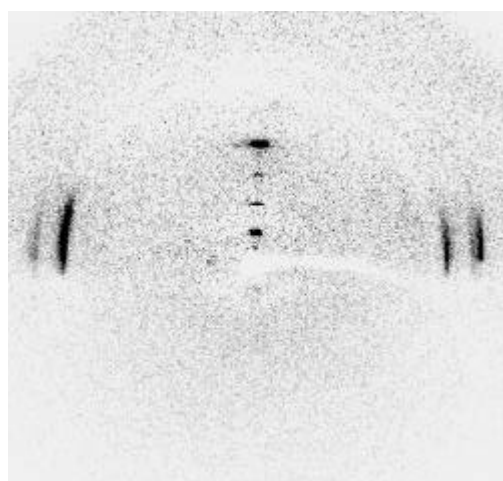
Wie aus polarisationsmikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen hervorgeht, bilden die Verbindungen 2a-F und 2b-F jeweils eine E_{Cr}-Phase aus. Die beiden höheren Homologen 2b-F und 2c-F weisen zusätzlich bzw. nur noch eine SmA-Phase auf.

5.2.1 Kristalline E-Phase

Die Röntgenbilder der orientierten Probe (Tabelle 5.9) zeigen die typischen Merkmale dieser Phase. Auf dem Meridian der Aufnahme ist der Schichtreflex zusammen mit seinen höheren Ordnungen zu sehenⁱ. Im Weitwinkelbereich treten auf dem Äquator mehrere scharfe Reflexe neben einer diffusen Weitwinkelstreuung mit $\theta_{\max} \sim 8.3^\circ$ auf. Die Streubilder der beiden Verbindungen zeigen jeweils die gleichen Reflexe, so daß die E_{Cr}-Phasen beider Substanzen durch das gleiche Strukturmodell beschrieben werden können. Die auf Basis einer orthorhombischen Elementarzelle indizierten Reflexe sind zusammen mit den resultierenden Gitterparametern in Tabelle 5.9 aufgelistet.

Tabelle 5.9: links: Indizierte Reflexe, Gitterparameter der orthorhombischen Zelle; rechts: Streubild der E_{Cr}-Phase der Verbindung 2a-F (orientierte Probe)

	2a-F	2b-F
hkl	q_{exp}	q_{exp}
001	1.28	1.23
002	2.57	2.50
003	3.84	3.70
004	5.13	4.94
Halo	8.38	8.36
110	9.73	9.78
200	10.9	11.01
210	13.63	13.74
<hr/>		
a/nm	0.816	0.807
b/nm	0.55	0.548
c/nm	3.451	3.571



In Analogie zu den Iminen (1-F) ist auch hier die Schichtdicke stets größer als die Moleküllänge. Dieser Befund läßt wieder den Schluß zu, daß die smektischen Schichten

ⁱ Aufgrund der Meßanordnung ist der untere Teil der Bilder durch den Probenhalter abgeschattet.

aus Molekülpaaren mit überlappenden Segmenten aufgebaut sind. Die zusätzliche diffuse Streuung im Weitwinkelbereich (hervorgerufen durch die perfluorierten Segmente), die auch in der Tieftemperaturphase unverändert bleibt, signalisiert, daß die perfluorierten Ketten in der E_{Cr} -Phase im ungeordneten Zustand verbleiben. In Analogie zu den Iminen (1-F) weisen die Biphenylsegmente eine ausgeprägte Positionsfernordnung in den Schichten auf. Eine weitere Aufspaltung der Weitwinkelreflexe konnte weder bei Verbindung 2a-F noch bei 2b-F beobachtet werden. Auch für diese Verbindungen sollte deshalb wieder eine Struktur mit „Herringbone“-Packung und einer Raumgruppe $P2_12_12$ diskutiert werden (vgl. 5.1.2.1).

5.2.2 Smektische A-Phase

Die beiden höheren Homologen 2b-F bzw. 2c-F bilden eine SmA-Phase aus. Die Schichtdicken d der einzelnen Homologen (Tabelle 5.8) zeigen eine nur sehr geringe Abhängigkeit von der Temperatur. So beträgt die Differenz zwischen d^E und d^A ca. 0.04nm (für die Verbindung 2b-F). Die Analyse der Weitwinkelstreuung bestätigt erneut das Auftreten der für die ungeordneten fluorierten Ketten spezifischen Streuung mit $\theta_{\max 1} \sim 8.3^\circ$. Die Halbwertsbreite dieser ersten diffusen Streuung ändert sich beim Abkühlen in die E_{Cr} -Phase nicht, während die Streuung mit $\theta_{\max 2} \sim 10^\circ$ zu Bragg-Reflexen mit deutlich verringerter Halbwertsbreite kondensiert. Die in Kapitel 5.1.1 getroffenen Aussagen bezüglich der Separation von ungeordneten Perfluorketten und geordneten Molekülrümpfen lassen sich auch auf diese Substanzklasse übertragen. Vergleicht man die Schichtdicken der einzelnen Verbindungen mit der Moleküllänge L , so findet man, daß die Schichtdicke wie im vorher beschriebenen Fall größer ist als die Moleküllänge. Die bisherigen Ergebnisse deuten bei den vorgestellten Verbindungen auf ein Modell hin, bei dem die smektischen Schichten aus Paaren von Molekülen aufgebaut sein müssen, die - in Analogie zu den Iminen - teilweise überlappen. Jedoch treten auch Abweichungen von den in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Ergebnissen auf.

So nimmt die Intensität der (001)-Reflexe in der SmA-Phase bei beiden Verbindungen kontinuierlich ab. Für die E_{Cr} -Phase von Verbindung 2a-F beobachtet man jedoch, daß die Intensität des (004)-Reflexes die der (002)- und (003)-Reflexe übertrifft.

Die Extrapolation der d -Werte auf $n=0$ (Bild 5.13) ergibt einen d -Wert von ca. 3.2nm. Dieser Wert entspricht etwa der doppelten Länge der Biphenyleinheit ($L_{Aryl} = 1.54\text{nm}$). Daraus würde ein Modell mit überlappenden perfluorierten Ketten folgen (Tabelle 5.10). Die Separation der chemisch inkompatiblen Segmente ist auch bei diesem Modell gewährleistet. Eine Schicht d wird hier aus zwei Unterschichten gebildet $d^A = (2L_{Aryl} + L_{Fluor})$, die aus den überlappenden perfluorierten Ketten und den zwei aromatischen Kernen gebildet wird. Die Annahme eines solchen Molekülpaars birgt aber Widersprüche mit den experimentellen Daten in sich. Das erste Argument gegen ein derartiges Modell ist der unterschiedliche Platzbedarf. Zwei perfluorierten Ketten mit $\sigma_F = 0.56\text{nm}^2$ steht der gleiche Raum zur Verfügung wie einem aromatischen Kern

mit $\sigma_{Ar} = 0.22 \text{ nm}^2$. Die große Differenz könnte nur durch eine extreme Neigung der Kerne bezüglich der Schichtnormalen ausgeglichen werden.

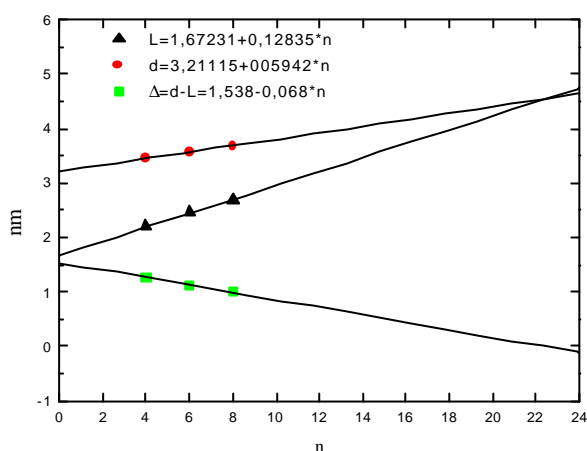
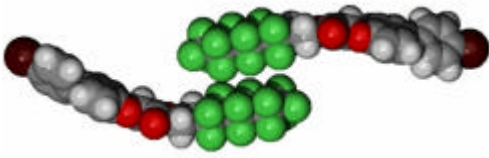


Bild 5.13: Analyse (lineare Regression) von $D = d - L$ und der Schichtdicken d und Moleküllängen der Verbindungen 2-F

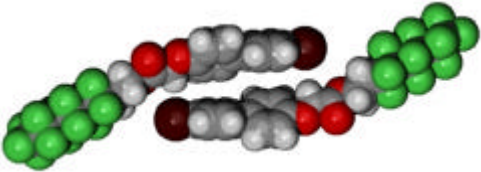
Die Differenz zwischen der Moleküllänge L und der Schichtdicke d wäre im Fall überlappender perfluorierter Ketten nur von der Länge des Kerns abhängig. Da sich dessen Länge nicht verändert, müßte $\Delta = L_{Aryl} = \text{konstant}$ sein. Die Kettenlängenabhängigkeit der Differenz $\Delta = d^A - L$ ist aber entsprechend einer Regression der Form $y = mx + n$ nicht null, sondern der Anstieg ($m \sim -0.068$) ist negativ für Δ , d.h. der Längenzuwachs der perfluorierten Kette mit steigendem n geht nur teilweise in die Schichtdicke ein. Bei einem hypothetischen Wert $n = 22$ würde die Moleküllänge L der Schichtdicke entsprechen ($d \sim L$). Um diesen Fakt Rechnung zu tragen, muß zusätzlich noch ein Modell diskutiert werden, bei dem die aromatischen Kerne überlappen. Ausgangspunkt sind auch hier die Biphenyleinheiten, die in einer Doppelschicht angeordnet sind, so daß für $n = 0$ gilt $d = 2L_{Aryl}$. Aber mit zunehmendem n verschieben sich die aromatischen Einheiten gegeneinander. So ließe sich die verringerte Differenz zwischen dem Anwachsen der Moleküllänge L und der Schichtdicke d mit steigendem n erklären. Ein entsprechendes Molekülpaar, das die Grundlage für ein Strukturmodell darstellt, ist in Tabelle 5.10 dargestellt. Dieses Modell entspricht dem, welches für die Imine (vgl. Kap. 5.1.1.1) diskutiert wurde.

Ein weiterer Anhaltspunkt sind die Berechnungen der Intensitätsverhältnisse für beide postulierten Modelle. Deren Ergebnisse sind in Tabelle 5.10 aufgelistet. Die ungewöhnliche Intensitätsverteilung in der E_C -Phase der Verbindung 2a-F wird durch Modell 2 besser beschrieben. Lediglich für den Intensitätsverlauf in der SmA -Phase der Verbindung 2b-F liefern beide Modelle vergleichbare Ergebnisse. Aber bei allen weiteren Phasen ergibt sich für Modell 2 eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Entsprechend dieser Ergebnisse sollte ein Modell mit überlappenden Biphenyleinheiten besser geeignet sein, die experimentellen Werte zu beschreiben. Der Überlappungsgrad der aromatischen Teile sollte mit wachsendem n zunehmen.

Tabelle 5.10: Experimentelle und berechnete Intensitäten der Röntgenstreuung der SmA- und E_C-Phase für beide Modelle



Modell 1



Modell 2

2a-F	Ecr-Phase		SmA-Phase		Ecr-Phase		SmA-Phase		
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	
I ₀₀₁	100	100			I ₀₀₁	100	100		
I ₀₀₂	24	48			I ₀₀₂	24	20		
I ₀₀₃	16	22			I ₀₀₃	16	11		
I ₀₀₄	42	12			I ₀₀₄	42	48		
2b-F									
I ₀₀₁	100	100	100	100	I ₀₀₁	100	100	100	100
I ₀₀₂	22	31	17	30	I ₀₀₂	22	25	17	20
I ₀₀₃	19	17	7	15	I ₀₀₃	19	18	7	9
I ₀₀₄	14	18			I ₀₀₄	14	17		
2c-F									
I ₀₀₁			100	100	I ₀₀₁			100	100
I ₀₀₂			48	121	I ₀₀₂			48	51
I ₀₀₃			22	28	I ₀₀₃			22	27
I ₀₀₄			9	12	I ₀₀₄			9	14

5.2.3 Vergleich der Ester(2-F) und Imine (1-F)

Obwohl sich die Strukturen der smektischen Phasen beide Substanzgruppen durch Modelle mit überlappenden Biphenyleinheiten beschreiben lassen, sind doch Unterschiede erkennbar.

Berechnet man die Moleküllänge und die Schichtdicke für $n=0$ durch Extrapolation, so ergibt sich ein Grundgerüst mit antiparallel angeordneten Biphenylkernen mit $d=L$ bei den Iminen (1-F). Die Anordnung entspricht auch den Erwartungen, da diese Anordnung den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Kernen gerecht wird. Durch den Einbau fuorierter Ketten kommt als weiterer Einfluß das Bestreben der chemisch inkompatiblen Segmente dazu, sich zu separieren. Dadurch vergrößert sich die Differenz Δ zwischen Schichtdicke d und der Moleküllänge mit wachsendem n . Das heißt, daß die zunehmende Länge der perfluorierten Kette (n) und damit die Separationskräfte der chemisch inkompatiblen Segmente die entscheidende Komponente für die Ausbildung einer Schicht vom Typ SmA_d ist.

Basis für das Modell der Ester ist eine antiparallele Anordnung der Biphenylkerne in einer Schicht vom Typ SmA₂ mit $d=2L$. Ursache dafür könnte die höhere Elektronegativität des Bromatoms in para-Position am endständigen Ring im Vergleich

zum H-Atom sein.⁹³ Ein weiterer einflußreicher Faktor ist das Bestreben der Bromatome, sich zu separieren. Dieses Grundgerüst gewährleistet auch die Separation der perfluorierten Ketten. Aber damit verbunden ist eine geometrisch sehr ungünstige Konformation. Um auch dem unterschiedlichen Platzbedarf der einzelnen Segmente gerecht zu werden, wird eine Struktur mit überlappenden Biphenyleinheiten ausgebildet, d.h. mit zunehmendem n werden die aromatischen Einheiten stärker zusammengedrückt. Für die Ausbildung der Struktur der Imine ist die chemische Inkompatibilität entscheidend, während bei den Estern die Molekülgeometrie eine bestimmende Rolle spielt.

5.2.4 Mischbarkeitsuntersuchungenⁱ an ausgewählten Homologen 1-F und 2-F

Wie in Kapitel 5.2.3 gezeigt wurde, bilden die Verbindungen der homologen Reihen 1-F und 2-F smektische Phasen aus, die identische strukturelle Merkmale aufweisen. Um diese Aussage zu bestätigen, wurden Mischbarkeitsuntersuchungen an ausgewählten binären Systemen durchgeführt, die zeigen sollten, daß bei beiden Substanzgruppen die gleiche Struktur mit unabhängigen Unterschichten gebildet wird.

In Bild 5.14 sind die Phasendiagramme der binären Systeme aufgelistet.

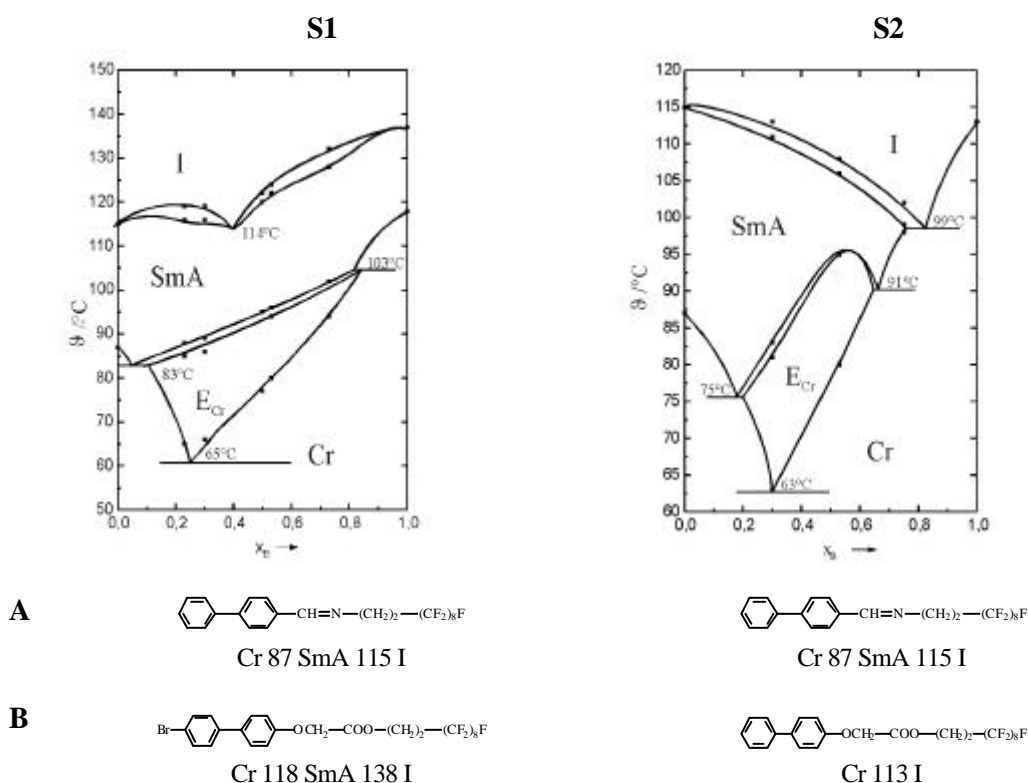


Bild 5.14: Phasendiagramme der binären Systeme S1 und S2

ⁱ Die Wahl der Verbindungen bzw. Zahl der Mischungen wurde durch den hohen Verbrauch an Probenmaterial bestimmt.

Bei der binären Mischung S1 der Verbindungen 1c-F und 2c-F erstreckt sich ein Gebiet lückenloser Mischbarkeit der SmA-Phase über den gesamten Konzentrationsbereich. Die Umwandlungskurve I-SmA durchläuft ein Minimum. Zusätzlich tritt fast im gesamten Konzentrationsbereich eine E_{Cr}-Phase auf, die bei den reinen Verbindungen nicht beobachtet werden konnte.

Einzelne singuläre Mischungen des binären Systems S1 wurden durch röntgenographische Methoden charakterisiert. Folgende Mischungen wurden verwendet:

$$M1: x_A = 0.66; x_B = 0.34 \quad d^A = 3.27 \text{ nm}$$

$$M2: x_A = 0.47; x_B = 0.53 \quad d^A = 3.4 \text{ nm}$$

Die gefundenen Schichtdicken der SmA-Phase (d^A) entsprechen einer mittleren Schichtdicke \bar{d} , die nach

$$\bar{d} = x_A d_A + x_B d_B \quad (11)$$

berechnet wird ($d_A = 3.06 \text{ nm}$; $d_B = 3.68 \text{ nm}$). Dieser Befund deutet auf eine Struktur der SmA-Phase hin, die mit derjenigen der Einzelkomponenten identisch ist. Die Zweiteilung der diffusen Streuung ($\theta_{\max 1} \sim 8.24^\circ$ und $\theta_{\max 2} \sim 9.74^\circ$) als charakteristisches Merkmal für die Struktur flüssig-kristalliner Phasen der unverzweigten Verbindungen mit perfluorierter Kette trat auch hier wieder auf. Die Schichtdicke ändert sich beim Übergang in die E_{Cr}-Phase ebenfalls nur geringfügig. Die berechneten Gitterparameter a und b der entsprechenden orthorhombischen Zelle ($a = 0.90 \text{ nm}$, $b = 0.58 \text{ nm}$, $c = 3.34 \text{ nm}$) sind mit denen der Verbindungen mit jeweils 4 bzw. 6 fluorierten Kohlenstoffatomen vergleichbar. Auch daraus läßt sich schließen, daß die Struktur der E_{Cr}-Phase durch die Biphenyleinheiten bestimmt wird. Die Struktur der E_{Cr}-Phase zeigt starke Analogien zu den bereits beschriebenen E_{Cr}-Phasen und kann ebenfalls durch die Raumgruppe P2₁2₁2 beschrieben werden.

Die lückenlose Mischbarkeit der Einzelkomponenten über den gesamten Konzentrationsbereich im SmA-Phasengebiet bestätigt die bereits diskutierte Annahme, daß beide Verbindungen identische Strukturen der SmA-Phase besitzen. In der Mischung ordnen sich die Moleküle auch antiparallel an, so daß die Biphenyleinheiten wieder interkalieren.

Im binären System S2 wurde Verbindung 1c-F mit einer nicht flüssig-kristallinen Verbindungⁱ kombiniert, bei der die Biphenyleinheit über eine -OCH₂COO-Spacergruppe mit einer perfluorierten Kette verknüpft ist. Die SmA-Phase der Verbindung 1c-F erstreckt sich über einen relativ großen Konzentrationsbereich, ferner wird ähnlich wie in Diagramm S1 eine E_{Cr}-Phase in einem Konzentrationsbereich von 0.2-0.6 x_B induziert.

ⁱ vgl. Anhang (Verbindungen 3-F)

Auch in diesem binären System konnte die bereits mehrfach diskutierte Struktur mit getrennten Unterschichten bestätigt werden. Es zeigt sich, daß eine Veränderung der Spacergruppe das Phasenverhalten beeinflusst, aber die Struktur der flüssig-kristallinen Phasen bleibt unverändert und wird durch die chemische Inkompatibilität der einzelnen Segmente bestimmt.

5.3 Zusammenfassung

Bei den hier untersuchten Verbindungen sind die smektischen Schichten aus zwei Unterschichten aufgebaut, die aus den perfluorierten Ketten einerseits und den aromatischen Molekülteilen andererseits gebildet werden. Dabei muß man berücksichtigen, daß in den smektischen Tieftemperaturphasen SmB (hexagonale Packung) und E_{Cr} (orthorhombisch) die Biphenyleinheiten geordnet sind, während die perfluorierten Ketten aus Platzbedarfsgründen gegenüber der Schichtnormalen geneigt, aber ungeordnet sind. Dieser ungeordnete Zustand wird bis zur Kristallisation beibehalten. Beim Übergang von der E_{Cr} -Phase in die SmA-Phase ist die Übergangsenthalpie sehr ähnlich der analoger nichtfluorierter Mesogene. Dieser Befund läßt sich dahingehend deuten, daß beim Phasenübergang die Positionsfernordnung der Biphenyleinheiten abgebaut wird. Gleichzeitig zeigt auch die geringe Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke, daß die Molekülkonformation in beiden flüssig-kristallinen Phasen grundsätzlich gleich sein muß.

Der Vergleich mit nicht fluorierten Vertretern der Biphenylverbindungen zeigt, daß grundsätzliche Übereinstimmung zwischen beiden Gruppen besteht, die darauf hinweist, daß vornehmlich die Biphenyleinheiten für die Selbstorganisation verantwortlich sind:

- ähnliche Polymorphien (SmA, E_{Cr})
- geringe Temperaturabhängigkeit der Schichtdicken
- nahezu gleiche Phasenübergangsenthalpien zwischen den smektischen Phasen
- gleiche Struktur der E_{Cr} -Phasen (gilt für die aromatischen „Sublayers“, „Herringbone Packung“).

Eine Modifizierung der Struktur durch den Einfluß der perfluorierten Ketten zeigt sich durch folgende Ergebnisse:

- zusätzliche diffuse Streuung (8.3°), die in allen Phasen unverändert erhalten bleibt
- Schichtdicke mit $d > L$.

Die an dieser Substanzklasse erhaltenen Ergebnisse beweisen zum ersten Mal an niedermolekularen Flüssigkristallen die auch bei Polymersystemen bekannte Eigenschaft der Mikroseggregation. Durch die kovalente Verknüpfung chemisch unverträglicher Molekülteile wird die Entmischung auf einer makroskopischen Skala verhindert. Daraus resultiert aber, daß diese Teile sich im Nanometerbereich innerhalb

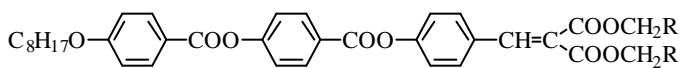
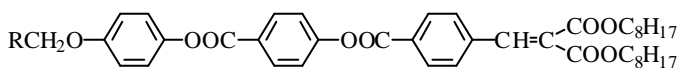
einer makroskopisch homogenen Phase entmischen. In diesen unterschiedlichen Bereichen konnten unterschiedliche physikalische Eigenschaften (unterschiedliche Ordnungszustände) eindeutig nachgewiesen werden, die eine Anwendung des Begriffes der Mikrophasensegregation auf diese Systeme in Analogie zu den siloxanhaltigen Seitenkettenpolymeren rechtfertigen.

Mit Hilfe der Messung des IR-Dichroismus konnten die bereits diskutierten Röntgenergebnisse bestätigt werden. Die ermittelte Molekülkonformation mit einer Neigung der perfluorierten Kette bezüglich der Moleküllängsachse bzw. der Schichtnormalen von ca. 50° stimmt gut mit den Werten der röntgenographischen Untersuchungen und mit den Strukturfaktorberechnungen überein. Die Frequenzverschiebung der Valenzschwingungen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigte, daß die Konformation der fluorierten Ketten im gesamten Temperaturbereich unverändert bleibt, während sich die Konformation der Spacerkette mit zunehmender Temperatur verändert (erhöhter Anteil an gauche-Konformeren).

6 Terminal verzweigte perfluoralkylierte Verbindungenⁱ (5-F, 6-F)

Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen handelt es sich um Benzylidenmalonsäurederivate, bei denen die Länge der perfluorierten Kette(n) variiert wurde. Bei den Substanzen der Gruppe 5-F befindet sich der perfluorierte Anteil in der terminalen Verzweigung und bei denen der Gruppe 6-F im unverzweigten Molekülteil. Aufgrund des größeren Querschnittes der perfluorierten Kette $\sigma_{C-F} \sim 0.28 \text{ nm}^2$ im Vergleich zu einer aliphatischen $\sigma_{C-H} \sim 0.18 \text{ nm}^2$ bedeutet das für die Verbindungen der Gruppe 5-F, daß die „Keil“form des Moleküls im Vergleich zum nicht fluorierten Analogon erheblich verstärkt wird, während sie im Fall der Gruppe 6-F abgeschwächt wird. Dadurch werden beide Einflüsse auf die Struktur der kristallin-flüssigen Phase, die sterische Wechselwirkung und die chemische Unverträglichkeit, in breiten Grenzen variiert. Die untersuchten Verbindungen dieser Substanzklasse sind in Tabelle 6.1 aufgelistet, wobei bei den Phasenbezeichnungen die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen vorweggenommen sind.

Tabelle 6.1: Untersuchte Verbindungen und deren Polymorphie

5-F		
5a-F	R: C ₃ F ₇	Cr 127 (SmC 122) SmA 130 N 134 I
5b-F	R: CH ₂ C ₆ F ₁₃	Cr 116 SmC 153 SmA 161 I
5c-F	R: C ₇ F ₁₅	Cr 119 SmC 137 SmA 143 N 146 I
6-F		
6a-F	R: C ₃ F ₇	Cr 43 SmC 63 SmA 99 I
6b-F	R: CH ₂ C ₆ F ₁₃	Cr 67 Col 69 SmC 79 SmA 151 I
6c-F	R: C ₇ F ₁₅	Cr 60 (Col 54) SmC 66 SmA 150 I
6d-F	R: CH ₂ C ₈ F ₁₇	Cr 98 Col _{rec} 99 SmA 175 I
6e-F	R: C ₉ F ₁₉	Cr 85 (Col _{rec} 74) S _X 88 SmA 173 I
6f-F	R: C ₁₁ F ₂₃	Cr 109 Col _{rec} 112 SmA 185 I

6.1 Verbindungen der Gruppe 5-F

Bei den Verbindungen dieser Gruppe treten die bekannten Röntgenstreubilder der SmA- und der SmC-Phase auf, d.h. im Kleinwinkelbereich der Schichtreflex und seine zweite

ⁱ Die Substanzen wurden in der Max-Planck Gruppe "Flüssigkristalline Systeme" unter Leitung von Prof. Dr. Weissflog synthetisiert.

Ordnung und im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung, deren Maximum bei einem Bragg-Winkel θ von ca. 9° liegt.

Für die in Tabelle 6.1 aufgeführten Substanzen sind in Tabelle 6.2 die genauen Schichtdicken d und die Neigungswinkel α der smektischen Phasen zusammengefaßt. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Moleküllängen angegeben. In der SmA-Phase entspricht die Schichtdicke der Moleküllänge, sofern man eine gewisse Unordnung der langen Alkylkette berücksichtigt. Besonderheiten im Streubild, wie sie auf den Röntgenbildern der nicht fluorierten Analoga durch zusätzliche inkommensurable diffuse Streuungen im Kleinwinkelbereich angezeigt und durch „strings“ von Molekülen erklärt wurden, treten hier nicht auf.¹⁸ Die ausgeprägte Keilform bzw. der daraus abzuleitende große sterische Dipol^{15,94} erfordert eine antiparallele Anordnung der Moleküle und führt zu einer Schichtstruktur vom SmA₁-Typ, in dem Kohlenwasserstoff-Ketten und perfluorierte Ketten benachbart sind. Die antiparallele Anordnung der Moleküle wurde durch dielektrische Messungen bestätigt. Die Segregation beider miteinander unverträglichen Molekülsegmente wird in diesem Fall unterdrückt und es kann sich die gleiche Struktur ausbilden, die bereits für nichtfluorierte Verbindungen beschrieben wurde.^{16,17}

Unterhalb des Phasenüberganges SmA→SmC nimmt die Schichtdicke mit zunehmender Neigung der Moleküle kontinuierlich ab. Der maximale Neigungswinkel α , abgeschätzt nach $\alpha = \cos^{-1} d^C/d^A$, beträgt etwa 20° .

Tabelle 6.2: Strukturdaten (d -, L -Werte und maximaler Neigungswinkel α) der röntgenographisch untersuchten Verbindungen (5-F, 6-F)

	L/nm	d^A /nm	d^C /nm	$\alpha/^\circ$	d^{Col} /nm	$\alpha/^\circ$
5a-F	4.08	3.8	3.65	16	-	
5b-F	4.62	4.28	3.98	22	-	
5c-F	4.62	4.36	4.1	20	-	
6a-F	4.08	3.53	3.4	16	-	
6b-F	4.62	4.0	3.7	22	7	29
6c-F	4.62	4.0	3.7	22	7	29
6d-F4	4.88	4.3	-		7.5	0
6e-F	4.88	4.34	-		7.5	0
6f-F	5.08	4.5	-		7.96	0

6.2 Verbindungen der Gruppe 6-F

Auf Grund der Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen kann man diese Substanzen in drei Untergruppen unterteilen.

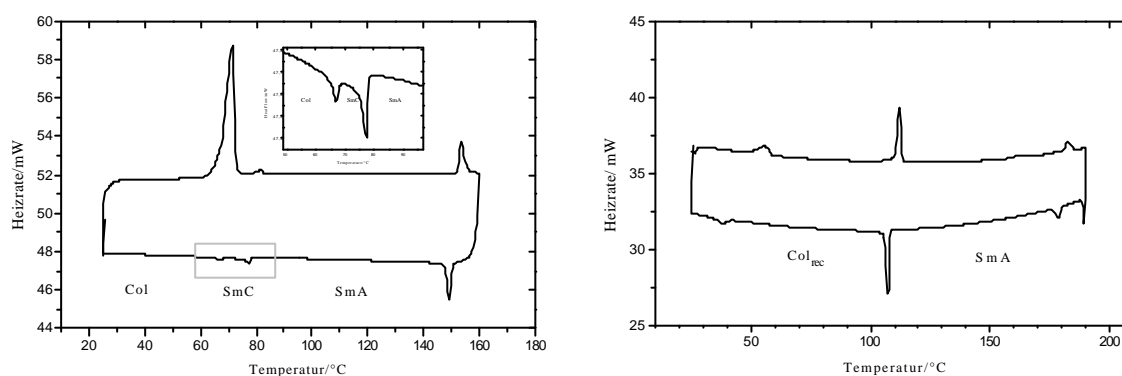
6.2.1 Verbindung 6a-F

Die Struktur dieser Verbindung ist analog zu der, die bei den Verbindungen 5-F gefunden wurde. Die Streukurven der unorientierten Probe zeigen sowohl in der SmA-

als auch in der SmC-Phase im Kleinwinkelbereich einen Bragg-Reflex und seine zweite Ordnung und im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung (Bild 6.2a). Gleichzeitig nimmt die Schichtdicke in der SmC-Phase ab, was eine Neigung der Moleküle bezüglich der Schichtnormalen anzeigt (Bild 6.3a). Auch bei dieser Verbindung ordnen sich die Moleküle antiparallel an und bilden eine SmA_1 - bzw. eine SmC_1 -Struktur aus. Obwohl die sterische Asymmetrie abgeschwächt ist, überwiegt trotzdem der sterische Einfluß. Die chemische Inkompatibilität spielt hier eine untergeordnete Rolle. Grund dafür ist die geringe Länge der perfluorierten Kette. So belegen Mischungsexperimente, daß kurze perfluorierte Ketten im Gegensatz zu längeren perfluorierten Ketten noch keine Tendenz zur Entmischung gegenüber Kohlenwasserstoffketten zeigen.¹¹¹

6.2.2 Verbindungen 6b-F/6c-F

Bei diesen Verbindungen tritt zusätzlich zu den bereits beschriebenen beiden smektischen Phasen eine Tieftemperaturphase auf. Diese Mesophase konnte allerdings nicht durch Texturbeobachtungen von der SmC-Phase unterschieden werden, aber ein deutlicher Peak (Bild 6.1) in der DSC-Kurve zeigt die Phasenumwandlung an.

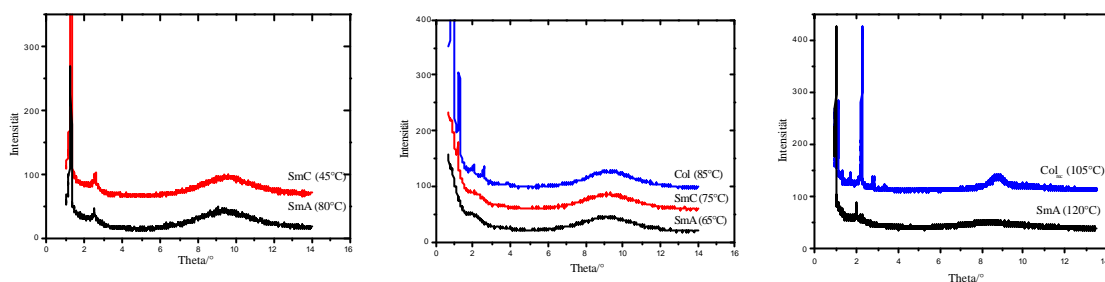


a) 6b-F

b) 6f-F

Bild 6.1: DSC-Kurve (Heiz bzw. Abkühlrate 10 K/min) der Verbindung 6b-F (a) $\Delta H_{SmC-Col} = 0.25 \text{ J g}^{-1}$ und 6f-F (b) $\Delta H_{SmA-Col} = 10 \text{ J g}^{-1}$

Die Verlängerung der perfluorierten Kette führt zu einer signifikanten Veränderung der Röntgenstreubilder. Die Streubilder der unorientierten Probe zeigen in der SmA- und der SmC-Phase mehrere diffuse Streubanden im Kleinwinkelbereich, die den nur mit geringer Intensität auftretenden Schichtreflex teilweise überdecken (Bild 6.2).



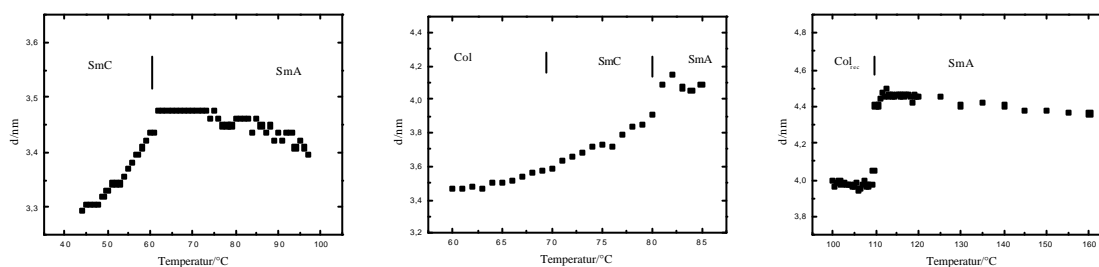
a) 6a-F

b) 6b-F

c) 6f-F

Bild 6.2: Streukurven der unorientierten Proben der Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen

Beim Übergang der SmC-Phase in die Tieftemperaturphase kondensieren die diffusen Streubanden zu Bragg-Reflexen, die zum Schichtreflex inkommensurabel sind. Die Weitwinkelstreuung ($\theta_{\max} \sim 9.1^\circ$) in der SmA- und der SmC-Phase bleibt unverändert. Die Temperaturabhängigkeit der d-Werte in der SmA-Phase und der SmC-Phase zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die der Verbindung 6a-F. Eine diskontinuierliche Änderung der d-Werte beim Übergang in die Tieftemperaturphase konnte nicht beobachtet werden (Bild 6.3b). Das bedeutet, daß auch in der Tieftemperaturphase die Moleküle geneigt sind.



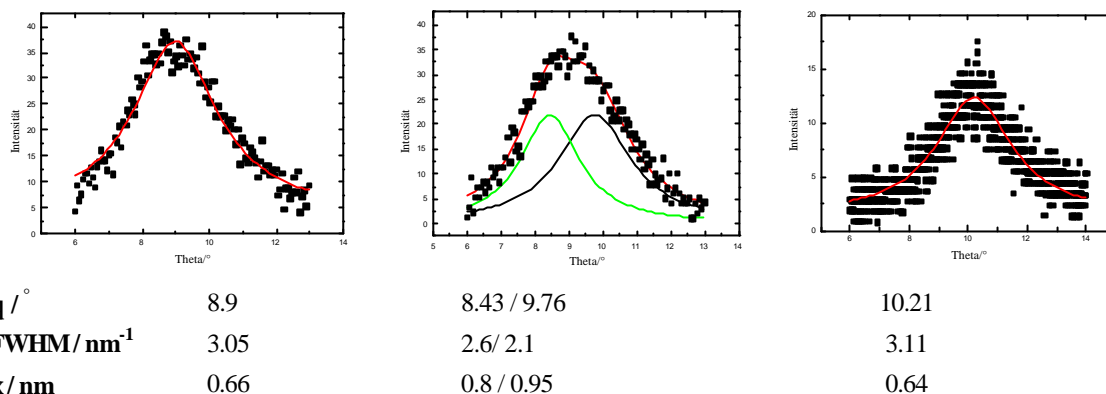
a) 6a-F

b) 6b-F

c) 6f-F

Bild 6.3: Schichtdicken als Funktion der Temperatur

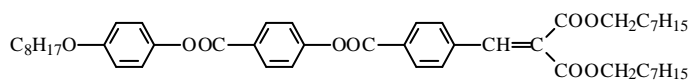
Die ermittelte Schichtdicke in der SmA-Phase entspricht der Moleküllänge sofern man eine Differenz, bedingt durch eine nicht völlig gestreckte Form der langen Ketten in Rechnung stellt. Es liegt offenbar eine antiparallele Packung der Moleküle in einer Monoschicht vor (Bild 6.7). Die starke diffuse Streuung im Kleinwinkelbereich deutet bereits zusätzlich auf die molekulare Organisation in einer Doppelschicht hin. Diese besitzt aber nur Nahordnungscharakter. In der SmC-Phase bilden die Moleküle die gleiche Struktur, nur daß sie um etwa 22° bezüglich der Schichtnormalen geneigt sind.



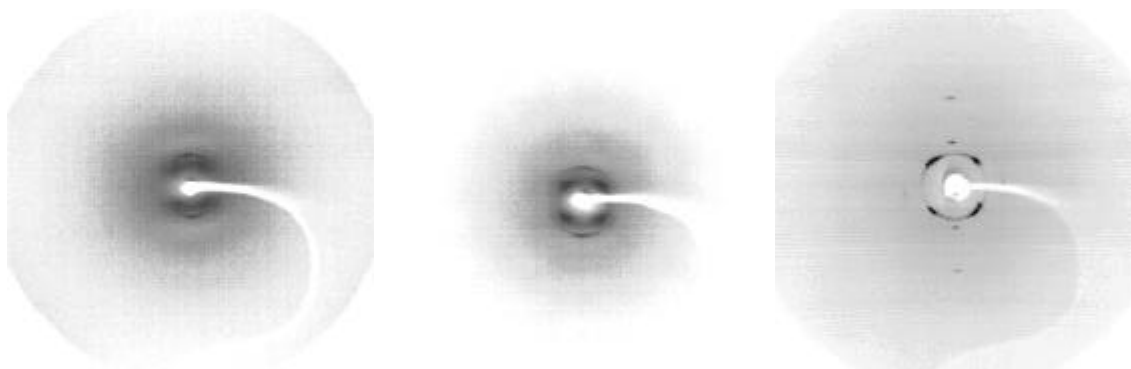
a) 6b-F (SmA-Phase, 85°C) b) 6b-F (Col-Phase, 65°C) c) unfluoriertes Analogon (SmC)
Bild 6.4: Vergleich der Weitwinkelstreuprofile

Eine wichtige Rolle bei diesen Untersuchungen spielt die Analyse der Weitwinkelstreuung. Die diffuse Streuung in der SmA- und SmC-Phase kann mit Hilfe einer Lorentz-Funktion hinreichend angenähert werden. Ihr Maximum liegt bei $\theta_{\max} \sim 9.1^\circ$. Die Halbwertsbreite der Streuung bleibt über den gesamten Temperaturbereich konstant. In der Tieftemperaturphase besitzt die diffuse Streuung ein asymmetrisches Profil. Sie kann nur mit Hilfe zweier Lorentzkurven zufriedenstellend angenähert werden (Bild 6.4b), deren Maxima bei ca. $\theta_{\max 1} = 8.7^\circ$ und bei $\theta_{\max 2} = 10^\circ$ liegen. Die Maxima können durch die mittleren Abstände der perfluorierten Ketten einerseits und durch die der aliphatischen und aromatischen Molekülteile andererseits erklärt werden. Diese Annahme wird durch die Vergleichsmessung an einer zu 6b-F strukturell analogenⁱ, aber nicht-fluorierten Verbindung unterstützt. In der SmC-Phase dieser Verbindung findet man im Weitwinkelbereich ein symmetrisches Streuprofil mit dem Maximum bei $\theta_{\max} = 10^\circ$ auf (Bild 6.4c). Die Streuprofile der diffusen Weitwinkelstreuung in der SmA- und SmC-Phase lassen sich durch einen statistischen Mittelwert der CF_2 -Kettenabstände und der CH_2 -Kettenabstände erklären. Das Maximum der gefitteten Kurve θ_{\max} ist im Prinzip die Summe beider Einzelstreuungen. Daraus kann abgeleitet werden, daß beide Molekülteile „gemischt“ vorliegen. In der Tieftemperaturphase kommt es zu einer Aufspaltung der Streuung, was auf eine räumliche Trennung der Molekülteile schließen läßt. Dieses ist bei einem aufzustellenden Modell zu berücksichtigen.

i



Cr 40 SmC 51 N 88 I



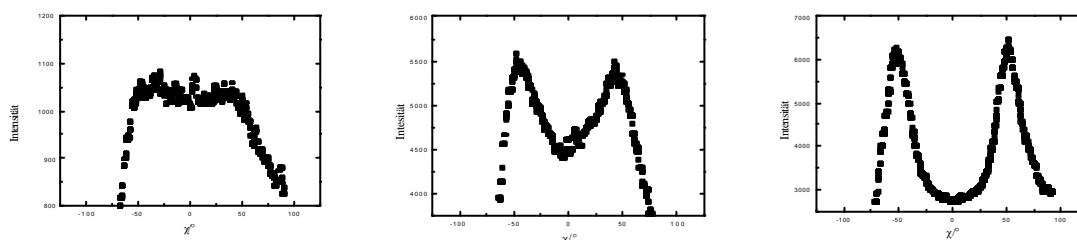
a) SmA-Phase

b) SmC-Phase

c) Col-Phase

Bild 6.5: Streubilder der orientierten Probe 6b-F im Kleinwinkelbereich

Die Auswertung der Streubilder an orientierten Proben bestätigt diese Ergebnisse. Auf den Streubildern (Bild 6.5) in der SmA- und SmC-Phase beobachtet man im Kleinwinkelbereich auf dem Meridian der Aufnahme einen Schichtreflex mit äußerst geringer Intensität und zwei diffuse Streumaxima außerhalb des Meridians (Bild 6.5a und b). Das Bild 6.6 zeigt die Entwicklung dieser diffusen Kleinwinkelstreuung mit abnehmender Temperatur in Abhängigkeit vom Winkel χ , wobei χ der Winkel zwischen der Richtung der Schichtnormalen und der Position der Maxima der diffusen Streuung ist. Beim Übergang in die SmC-Phase nimmt die Intensität der diffusen Streuung stark zu, gleichzeitig kommt es zu einer deutlichen Aufspaltung (Bild 6.6b). Die Position der Maxima bleibt aber über den gesamten Temperaturbereich, auch beim Übergang in die Tieftemperaturphase, konstant. Bei diesem Übergang kondensiert die diffuse Streuung zu Bragg-Reflexen.



a) SmA-Phase (87°C)

b) SmC-Phase (75°C)

c) Col-Phase (68°C)

Bild 6.6: Entwicklung der diffusen Kleinwinkelstreuung von 6b-F als Funktion von χ (Winkel in der Richtung der Schichtnormalen und der Position der Maxima)

Die in der Tieftemperaturphase gefundenen Reflexe sind schematisch in Tabelle 6.3 dargestellt. Die Tieftemperaturphase der Verbindungen 6b-F und 6c-F kann durch eine zweidimensionale rechtwinklige kolumnare Struktur (Col_{rec}) bzw. Bänderstruktur charakterisiert werden, wobei der b-Parameter deutlich größer als die Moleküllänge ($L = 4.62\text{nm}$) ist. Dieser Befund deutet auf eine Doppelschichtstruktur hin. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und denen auf der Basis einer rechtwinkligen zweidimensionalen Zelle berechneten Werten erweist sich als sehr gut (Tabelle 6.3a). Alternativ wird noch in der Tabelle 6.3b die Indizierung auf der Basis

einer schiefwinkligen Zelle angegeben, die im Rahmen des Meßfehlers ebenfalls mit den experimentellen Werten übereinstimmt.

Tabelle 6.3: Unterschiedliche Alternativen (rechtwinklig bzw. oblique) der Indizierung der Reflexe in der Col-Phase a) Col_{rec}-Phase, b) Col-Phase; gemessene und berechnete Reflexe, Millersche Indizes und Gitterparameter der zweidimensionalen Zelle

a) 6b-F Col _{rec}	q_{exp}	hk	q_{ber}
	0.97	11	-
	1.26	02	-
	1.48	20	1.48
	2.05	13	2.03
	2.55	04	2.52
	3.22	15	3.23
	3.80	06	3.78
$a = 5.99\text{nm}$ $b = 7.01\text{nm}$			
b) 6b-F Col _{obl}	q_{exp}	hk	q_{ber}
	0.97	10	-
	1.26	01	-
	2.05	11	2.04
	2.55	02	2.53
	3.22	12	3.29
	3.80	03	3.79
	1.48	2-1	-
$a = 5.96\text{nm}$ $b = 4.54\text{nm}$ $\gamma = 130^\circ$			

Bei der Aufstellung eines Strukturmodells muß der stark unterschiedliche Platzbedarf σ der einzelnen Molekülsegmente berücksichtigt werden ($\sigma_{\text{Ar}} = 0.22\text{nm}^2$ für aromatische-, $\sigma_{\text{C-F}} = 0.28\text{nm}^2$ für perfluorierte- und $\sigma_{\text{Alk}} = 0.18\text{nm}^2$ für aliphatische Segmente).⁹⁵⁻⁹⁹ Um "Löcher" innerhalb der Packung zu vermeiden, müssen die Unterschiede dadurch ausgeglichen werden, daß die einzelnen Molekülteile unterschiedlich gegenüber der Schichtnormalen geneigt sind (Bild 6.7). Entsprechend der Gleichung $\sigma_{\text{F}}/2\sigma_{\text{Alk}} = \cos \alpha$ bilden die perfluorierten Einheiten einen Winkel von 33° und die aromatischen Teile einen Winkel von 52° ($\sigma_{\text{Ar}}/2\sigma_{\text{Alk}} = \cos \alpha$) mit den aliphatischen Ketten.

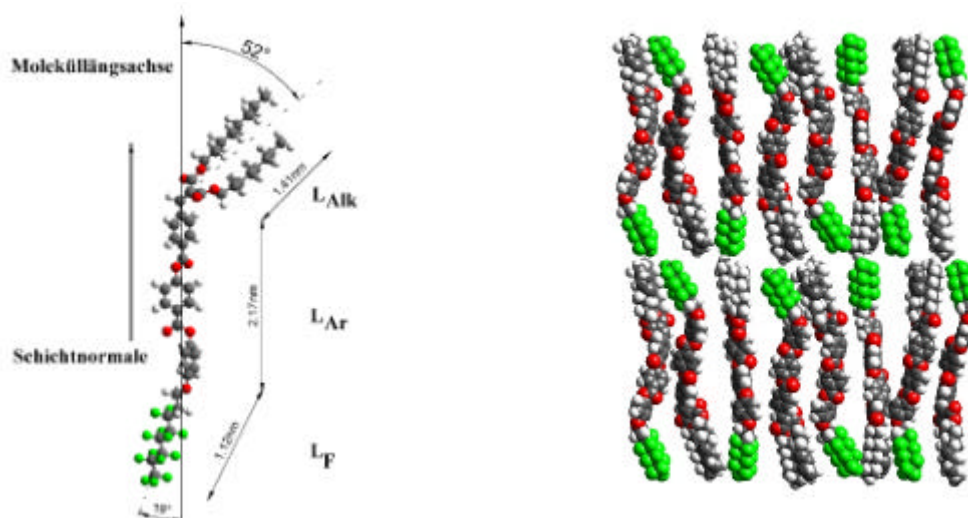
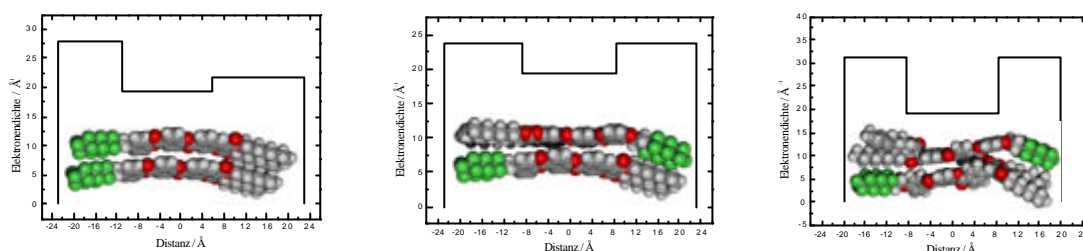


Bild 6.7: links: Modell für die Neigung der Molekülsegmente bezüglich der Schichtnormalen in der SmA-Phase (6b-F); rechts: Modell der SmA-Phase der Verbindung 6b-F

Unter Berücksichtigung der Moleküllängsachse, die in der SmA-Phase im Mittel parallel zur Schichtnormalen liegen muß, ergibt sich für die aliphatischen Ketten eine Neigung von 52° und für die perfluorierten Ketten ein Winkel von 19° bezüglich der Schichtnormalen. Die Berechnung der resultierenden Moleküllänge (unter Einbeziehung der berechneten Winkel und der Länge der einzelnen Molekülsegmente) ergibt einen Wert von $L=4.1\text{nm}$, der sehr gut mit der röntgenographisch ermittelten Schichtdicke in der SmA-Phase übereinstimmt. Die Neigungswinkel der einzelnen Molekülsegmente bezüglich der Moleküllängsachse bleiben sowohl in der SmC-Phase als auch in der Col_{rec}-Phase unverändert.

Eine Überprüfung dieses Modells mit gewinkelten Molekülsegmenten bezüglich der Schichtnormalen durch Formfaktorberechnungen erwies sich als schwierig. Die Ursache dafür ist die geringe Anzahl von (001)-Reflexen und deren monotoner Abfall (6a-F/6f-F) bzw. nur ein sehr schwacher (001)-Reflexe bei den Verbindungen 6b-F/6c-F. Dadurch war nur ein Vergleich der berechneten Intensitäten für verschiedene hypothetische Strukturmodelle der SmA-Phase möglich. Als Grundlage für die Berechnung der Intensitäten der (001)-Reflexe wurden die in Bild 6.8 dargestellten Packungen der Moleküle benutztⁱ. Dabei wurde ein konstanter Debye-Waller-Faktor ($\sigma = 3.5$) angenommen, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Ein Vergleich der in Tabelle 6.4 aufgeführten Ergebnisse zeigt, daß keines der drei Modelle eine völlig zufriedenstellende Übereinstimmung zeigt. Die größte Übereinstimmung läßt sich mit dem Modell in Bild 6.8c feststellen.

ⁱ vgl. auch Fußnote auf Seite 26



a) parallele Anordnung b) antiparallel und gestreckt c) antiparallel und gewinkelt
 Bild 6.8: Hypothetische Anordnung der Moleküle in der SmA-Phase und die entsprechenden Elektronendichteprofile

Tabelle 6.4: Berechnete Intensitäten der (001)-Reflexe für Bild 6.8 a, b und c (exp. Wert für (001) = 100%)

	001	002
exp.	100	-
Bild 6.8a	4450	7260
Bild 6.8b	4050	2.9
Bild 6.8c	327	0.28

Daraus leitet sich das in Bild 6.7 dargestellte Strukturmodell ab. Die SmA-Phase entspricht einer SmA₁-Phase, in der die Moleküle gewinkelt und antiparallel gepackt sind (Bild 6.7). Es kommt bereits zur Ausbildung von Bereichen mit einer Doppelschichtstruktur, diese Störungen besitzen aber nur Nahordnungscharakter (Kohärenzlänge $\xi = 2\text{nm}$). In der SmC-Phase beträgt der Neigungswinkel der Molekül-längsachse bezüglich der Schichtnormalen 22° . Bestimmt wurde der Neigungswinkel anhand der Aufnahmen von orientierten Proben. Über die Gleichung $\alpha = \cos^{-1}d^C/d^A$ errechnet sich für $\vartheta = 78^\circ\text{C}$ ein Neigungswinkel von $\alpha = 18^\circ$ und für $\vartheta = 70^\circ\text{C}$ ein Neigungswinkel von $\alpha = 28^\circ$. Auch in der SmC-Phase sind die Moleküle antiparallel angeordnet. Die Größe der Bereiche, in denen bereits eine Doppelschichtstruktur ausgebildet wird, nimmt zu ($\xi = 2.9\text{nm}$).

Beim Abkühlen in die kolumnare Phase vergrößert sich der Neigungswinkel α auf 29° . Da bei der Wahl der Achsen in Tabelle 6.3 nur Reflexe mit den Millerschen Indizes $h+k=2n$ beobachtet wurden, kann auf eine zweidimensionale rechtwinklige innenzentrierte Zelle geschlossen werden. Die nachgewiesene Neigung der Moleküle von 29° in den Schichtfragmenten steht jedoch der einfachen Zentrierung der zweidimensionalen Raumgruppe No.5 mit cm-Symmetrie entgegen. Diese besitzt eine Spiegelebene und um dieser gerecht zu werden, muß bei der Neigung der Moleküle innerhalb des Schichtsegmentes die zur Schichtnormalen (b-Achse) symmetrische Neigung zugelassen werden. Dieses sollte wegen des fluiden Charakters des Schichtfragmentes erfüllt sein (Bild 6.9). Dies bedeutet aber eine Symmetrienerhöhung und führt zur zweidimensionalen Raumgruppe No.9 mit cmm-Symmetrie (Bild 6.10a).

Die Translationsperiode b in Richtung der Schichtnormalen zeigt, daß die Molekülblöcke Doppelschichtcharakter besitzen. In diesem Modell für die Col_{rec} -Phase sind innerhalb des Segmentes durch die Packung zu Bischichten die chemisch unverträglichen Gruppen im Gegensatz zu dem Modell für die SmC -Phase räumlich getrennt. Dadurch existiert im Zentrum der Bischicht ein kleinerer Platzbedarf (eine Perfluorkette) im Vergleich zur Randzone (zwei Alkylketten). Diese Unterschiede werden durch ein Verschieben der Bereiche ausgeglichen. Mit abnehmender Temperatur kommt es offenbar zu einer Mikrosegregation.

Eine zweite Möglichkeit der Interpretation der gefundenen Reflexe besteht darin, daß man eine zweidimensionale schiefwinklige Zelle (zweidimensionale Raumgruppe No.2 mit $p2$ -Symmetrie) als Basis verwendet (Bild 6.10b). Die auf der Grundlage dieser Zelle berechneten Reflexlagen führen ebenfalls zu den experimentellen Resultaten (Tabelle 6.3b) Diese Interpretation wird erforderlich, wenn die angenommene symmetrische Anordnung der Molekülängsachse ausgeschlossen wird. Diese Indizierung der Reflexe (Tabelle 6.3b) und die entsprechende Änderung der Gitterparameter bedingt jedoch keine Veränderung der im Rahmen der zweidimensionalen rechtwinkligen Zelle diskutierten Packung der Moleküle (Bild 6.9).

Beide Modelle müssen als gleichberechtigt betrachtet werden, da es die experimentelle Anordnung nicht erlaubt, zwischen der Rotationsunordnung der gesamten Probe und der weiter oben beschriebenen Anordnung der einzelnen Fragmente, die eine zweidimensionale rechtwinklige Zelle aufbauen, zu unterscheiden.

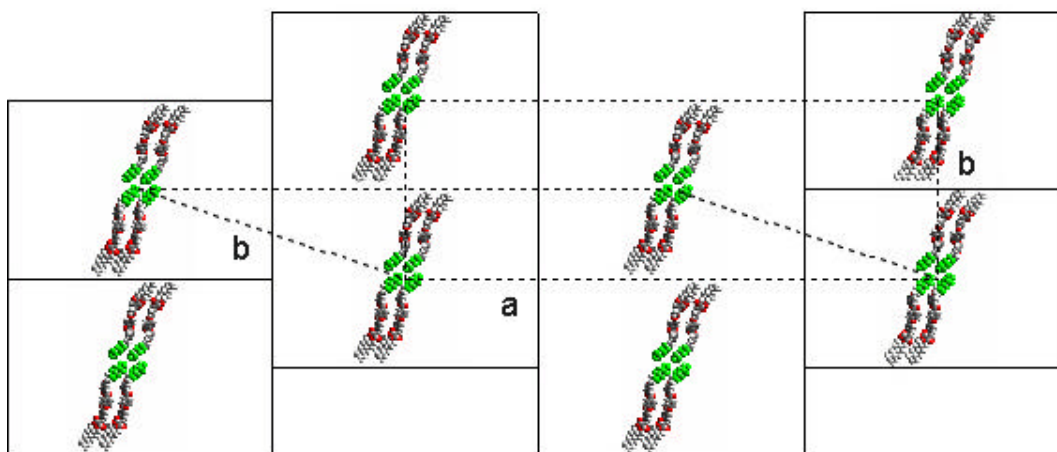


Bild 6.9: Modelle der Col -Phase mit einer schiefwinkligen Zelle entsprechend der zweidimensionalen Raumgruppe No.2 und einer rechtwinkligen Zelle mit der zweidimensionalen Raumgruppe No.9 (aus Gründen der Übersichtlichkeit ist hier die Gleitspiegelebene weggelassen)

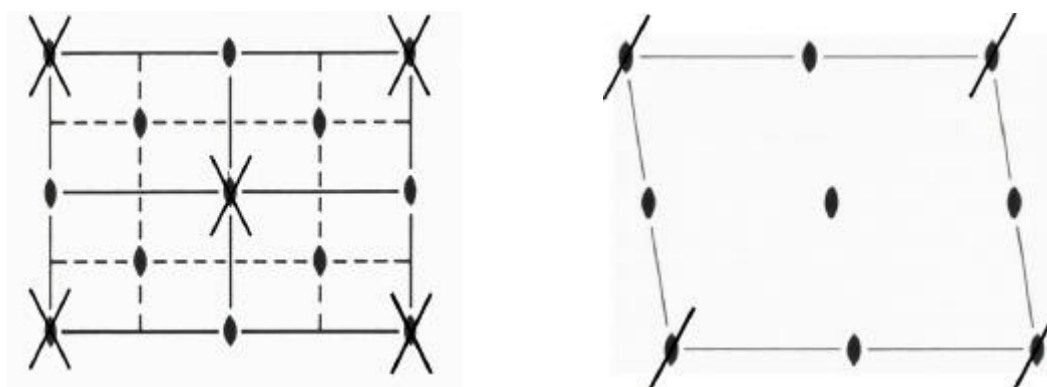
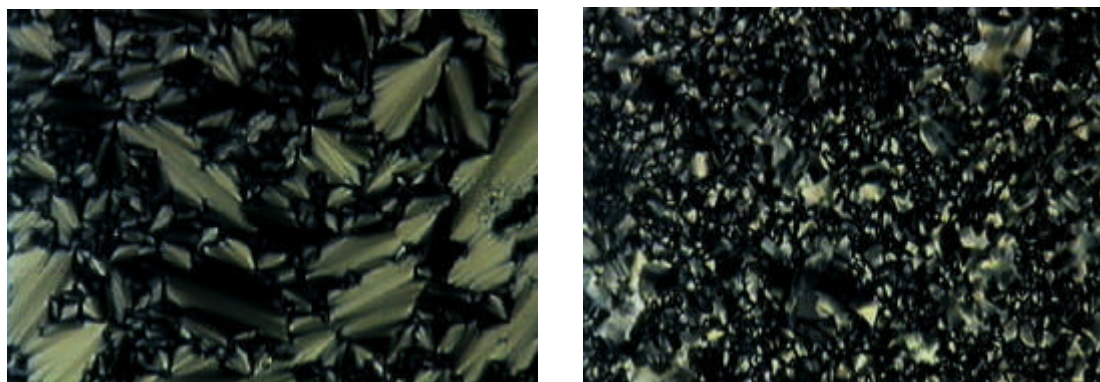


Bild 6.10: links: die zweidimensionale Raumgruppe No.9 mit der Symmetrie cmm für die Col_{rec} -Phase; rechts: die zweidimensionale Raumgruppe No.2 mit der Symmetrie $p2$ für die Col_{obl} -Phase

6.2.3 Verbindungen 6d-F – 6f-F

In dieser dritten Gruppe wurde der Anteil der perfluorierten Kohlenstoffatome in der unverzweigten aliphatischen Kette weiter erhöht. Damit ändert sich auch das flüssig-kristalline Phasenverhalten (Tabelle 6.1). Die SmA-Phase geht direkt in die Tieftemperaturphase über (Bild 6.2c, Bild 6.3c). Im Gegensatz zu den Verbindungen 6b-F/6c-F ist dieser Phasenübergang durch eine deutliche Texturänderung, die gut mit Hilfe des Polarisationsmikroskops verfolgt werden kann, gekennzeichnet (Bild 6.11). Auch die kalorimetrischen Messungen spiegeln deutlich den Phasenübergang wider (Bild 6.1b).



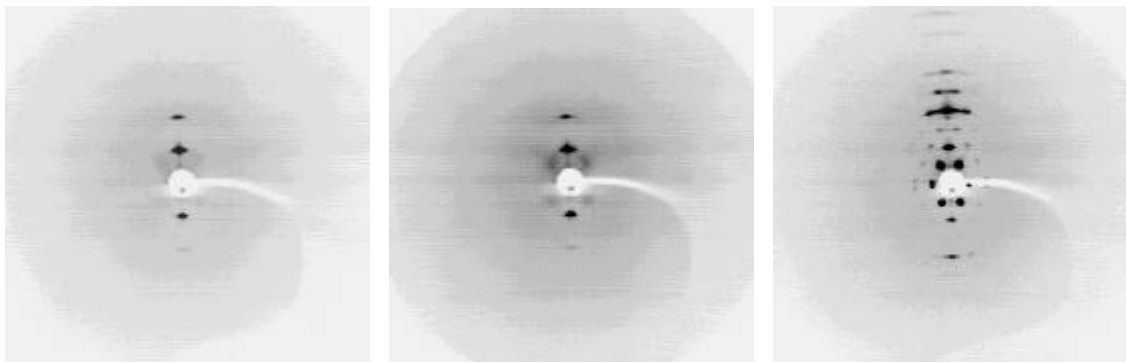
a) SmA-Phase

b) Col_{rec} -Phase

Bild 6.11: Texturen der Verbindung 6f-F

Das Streubild der orientierten Probe (Bild 6.12) zeigt bei 140°C die typischen Merkmale der SmA-Phase. Der Schichtreflex liegt bei einem Bragg-Winkel von 0.98° (6f-F), das Maximum der Weitwinkelstreuung, die wieder mittels einer Lorentzfunktion angenähert wurde, liegt bei $\theta_{\max} \sim 8.6^\circ$. Es bildet sich eine Struktur vom Typ SmA_1 mit antiparallel angeordneten Molekülen aus. Bei der Bestimmung von L wurde von den gleichen Winkeln α der unterschiedlichen Molekülteile zueinander ausgegangen, die bereits bei den Verbindungen 6b-F/6c-F beschrieben wurden. Auch hier ergibt sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Neigung eine gute Übereinstimmung

zwischen dem berechneten L-Wert ($L = 4.6\text{nm}$) und dem gemessenen d-Wert ($d = 4.5$). Bei der Annäherung an die Tieftemperaturphase tritt neben den beschriebenen Reflexen eine diffuse Kleinwinkelstreuung auf, welche ihre Maxima abseits der Achsen hat (Bild 6.12b). Sie ist wieder ein Zeichen für eine Undulation innerhalb der Schichten, die aufgrund des diffusen Charakters der Streuung nur Nahordnungscharakter besitzt. Beim weiteren Abkühlen tritt eine Vielzahl von Bragg-Reflexen auf (Bild 6.12c), die auf der Basis einer zweidimensionalen rechtwinkligen zentrierten Zelle indiziert werden konnten (Col_{rec}). Da nur Reflexe mit $h0:k = 2n$, $0k:k = 2n$ und $h+k = 2n$ beobachtet werden.



a) SmA-Phase (160°C)

b) SmA-Phase (120°C)

c) Col_{rec} -Phase (100°C)

Bild 6.12: Streubilder des Kleinwinkelbereichs der orientierten Probe 6f-F

Bemerkenswert ist das Auftreten der ($h0$)-Reflexe auf dem Äquator der Aufnahme, die bisher bei anderen fluorierten Systemen nicht beobachtet werden konnte. Ursache dafür könnte die höhere Amplitude der Elektronendichtefunktion senkrecht zur Schichtnormalen sein, die durch die alternierende Anordnung fluoriertes und nicht fluoriertes Gebiete verursacht wird.

Tabelle 6.5: Schematische Darstellung des Streubildes der Col_{rec}-Phase (6f-F), gemessene und berechnete Reflexe, Miller-Indizes und Gitterparameter der zweidimensionalen rechtwinkligen Zelle für die kolumnare Struktur

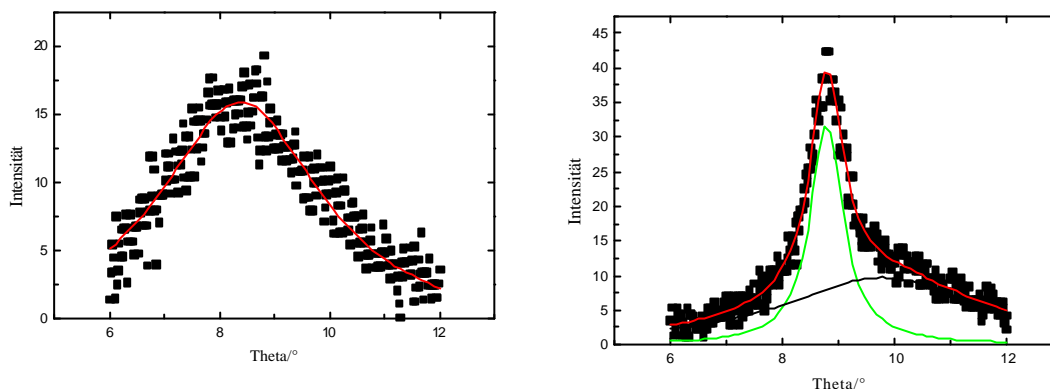
6f-F Col _{rec}	q_{exp}	hk	q_{ber}
	0.61	11	-
	1.11	02	-
	1.28	22	1.22
	1.66	13	1.68
	2.25	04	2.22
	2.80	15	2.79
	3.37	06	3.33
	2.20	24	2.28
	3.31	26	3.37
	1.79	33	1.83
	2.82	35	2.88
	0.51	20	0.51
	1.05	40	1.01
	1.52	42	1.50
	a = 17.45nm b = 7.96nm		

In Tabelle 6.5 sind neben dem schematischen Streubild mit den Miller-Indizes auch die Zellparameter, die auf der Grundlage der Streubilder der nicht orientierten Proben berechnet wurden, aufgelistet. Obwohl die Tieftemperaturphasen sowohl von 6f-F als auch von 6b-F/6c-F eine zweidimensionale rechtwinklige Zelle aufweisen und als Col_{rec}-Phasen bezeichnet werden können, weisen sie deutliche Unterschiede in der Struktur auf, was die nachfolgend aufgeführten Fakten belegen:

- Die Phasenübergangsenthalpie SmA → Col_{rec} ist um eine Größenordnung höher (10J/g) als die Enthalpie des vergleichbaren Übergangs SmC → Col_{rec} (0.25J/g).
- Der d-Wert nimmt diskontinuierlich beim Übergang SmA → Col_{rec} (Bild 6.3b, c) ab, was auf eine Reorganisation der Packung hinweist.
- Die diffuse Weitwinkelstreuung befindet sich sowohl in der SmA-Phase als auch in der kolumnaren Phase auf dem Äquator der Streubilder (Tabelle 6.5), d.h. die Moleküle sind auch in der Col_{rec}-Phase bezüglich der Schichtnormalen nicht geneigt (im Gegensatz zu den Verbindungen 6b-F/6c-F).
- Die Schichtdicke in der Col_{rec}-Phase stimmt nicht mit der Moleküllänge oder einem Vielfachen überein.

Außerdem verändert sich das Profil der Weitwinkelstreuung beim Übergang in die Tieftemperaturphase. In der Col_{rec}-Phase tritt eine Aufspaltung der Weitwinkelstreuung auf, die jetzt auch zwei deutlich getrennte Maxima bei $\theta_{\text{max}2} \sim 9.8^\circ$ und $\theta_{\text{max}1} \sim 8.7^\circ$ besitzt (Bild 6.13). Damit verbunden ist eine Verringerung der Halbwertsbreite der Streuung, die durch die perfluorierten Ketten hervorgerufen wird ($\theta_{\text{max}1} \sim 8.7^\circ$), wobei die Halbwertsbreite (FWHM) dieser Streuung deutlich geringer ist im Vergleich zur

Streuung der Verbindungen der Gruppe 6b-F/6c-F. Dieses Ergebnis ist anders als das für die Verbindungen 1-F beschriebene. Es deutet darauf hin, daß hier die Perfluorketten benachbart und dadurch geordnet vorliegen. Die Kohärenzlänge der lateralen Packung besitzt aber weiterhin Nahordnungscharakter ($\xi_F \sim 2.8\text{nm}$).



q / °	8.37	8.7 / 9.8
FWHM / nm⁻¹	3.65	0.72 / 4.25
x / nm	0.54	2.8 / 0.47
<i>a) SmA-Phase (140°C)</i>		<i>b) Col_{rec}-Phase (100°C)</i>

Bild 6.13: Vergleich der Weitwinkelstreuprofile

Die Differenz zwischen dem d-Wert und der Moleküllänge kann nur mit einem Modell erklärt werden, bei dem einzelne Molekülteile miteinander überlappen. Die Molekülgruppen, welche die zweidimensionale Zelle bilden, bestehen aus antiparallel angeordneten Molekülen, die so gegeneinander verschoben sind, daß die perfluorierten Einheiten nebeneinander liegen (Bild 6.14). Auf diese Art und Weise ist gewährleistet, daß die chemisch inkompatiblen Molekülteile wieder separiert sind. Daraus resultiert eine höher geordnete Packung innerhalb der perfluorierten Unterschicht als in der Col_{rec}-Phase der zweiten Gruppe, was in der verringerten Halbwertsbreite der diffusen Weitwinkelstreuung zum Ausdruck kommt. Die in Bild 6.14 dargestellte Neigung der Endgruppen sollte sich im statistischen Mittel aufheben. Die Moleküle sind nicht geneigt bezüglich der Schichtnormalen. Durch die parallele Anordnung der Moleküle zur b-Achse genügen sowohl die zweidimensionale Raumgruppe No.5 mit cm-Symmetrie als auch die zweidimensionale Raumgruppe No.9 mit cmm-Symmetrie den experimentellen Bedingungen. Zwischen beiden kann nicht unterschieden werden.

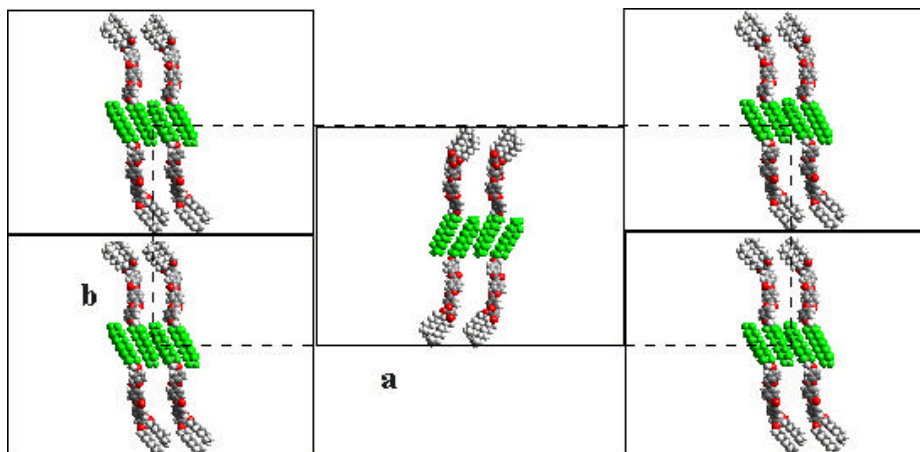


Bild 6.14: Modell der Col_{rec} -Phase der Verbindung 6f-F (zweidimensionale Raumgruppe No.5 oder No.9)

6.2.3.1 AFM-Untersuchungen an der Verbindung 6f-F

Die Col_{rec} -Phase der Verbindung 6f-F ist bis auf Raumtemperatur unterkühlbar. Daher war es möglich, diese Mesophase mit AF-Mikroskopie zu untersuchen. Zur Probenpräparation wurde eine geringe Menge der Substanz auf ein Glimmerplättchen aufgetragen und anschließend erhitzt und unter geringem Druck gespreitet. Eine ca. 50nm x 50nm große Fläche wurde untersucht. Bild 6.15 zeigt das aufgenommene Oberflächenprofil, welches regelmäßige Strukturen am unteren Bildrand erkennen lässt. In Bild 6.15 (rechts) ist ein zweidimensionales Oberflächenprofil abgebildet, das durch inverse Fourier-Transformation aus den Rohdaten gewonnen wurde. Deutlich sichtbar sind regelmäßige Strukturen (Wechsel zwischen hellen und dunklen Abschnitten in der Horizontalen). Aus dem entsprechenden Querschnittprofil konnte eine Periode von ~19.6nm abgeleitet werden. Dieser Wert entspricht ca. dem a-Parameter der zweidimensionalen rechtwinkligen Zelle. In Richtung der Vertikalen konnte zudem noch eine Periode von ca. 8.6nm beobachtet werden. Diese Ergebnisse sind ein weiterer Hinweis auf die Existenz einer kolumnaren rechtwinkligen Zelle in der Tieftemperaturphase. Eine weitere Auflösung, bei der zusätzlich die Separation der chemisch inkompatiblen Segmente erkennbar ist, gelang allerdings nicht.

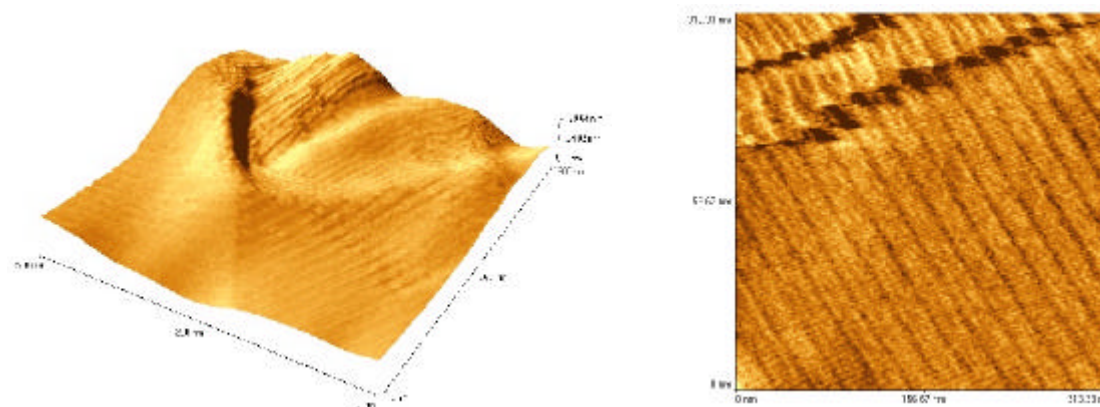


Bild 6.15: links: AFM-Aufnahme der Verbindung 6f-F (Topographie) in 3D-Darstellung; rechts: AFM-Aufnahme nach inverser Fourier-Transformation (2D-Darstellung)

6.3 Binäre Systeme

Untersucht wurde ein binäres System zweier Schwalbenschwanzverbindungen mit den terminalen perfluorierten Segmenten auf unterschiedlichen Seiten des Moleküls (5b-F und 6b-F). Im Phasengebiet der SmA-Phase und SmC-Phase sind beide Verbindungen lückenlos miteinander mischbar. Die Col-Phase der Verbindung 6b-F ist nur in einem sehr kleinen Konzentrationsbereich existent (Bild 6.16).

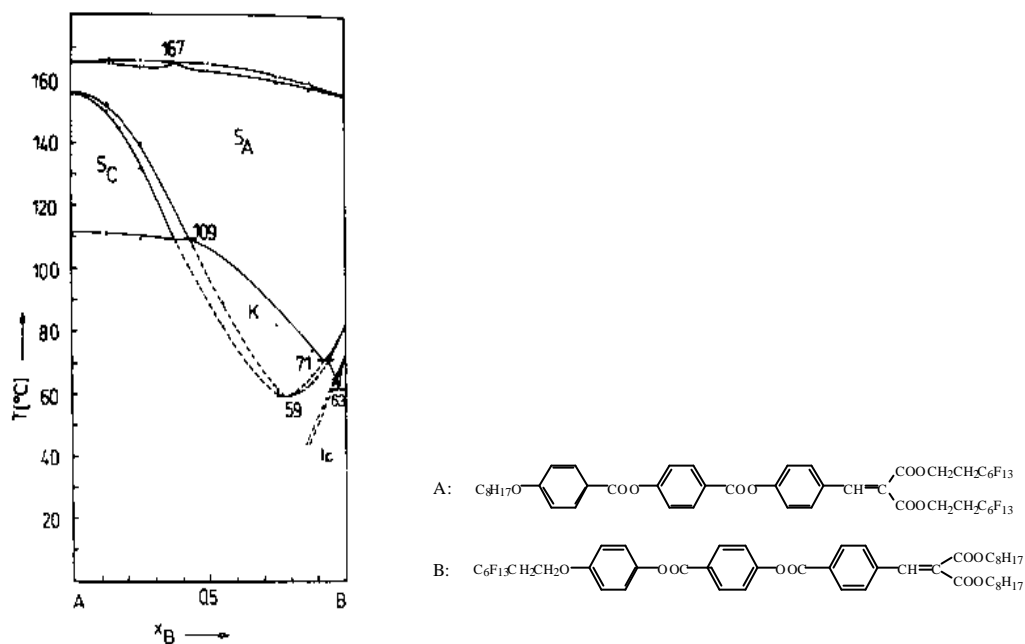


Bild 6.16: Binäres System 5b-F/6b-F¹⁰⁰

An zwei diskreten Mischungen M1 und M2, deren Phasenumwandlungstemperaturen in Tabelle 6.6 angegeben sind, wurden die Schichtdicken d bestimmt.

Tabelle 6.6: Polymorphie und Schichtdicke d der diskreten Mischungen M1 und M2

	x_B	Phasensequenzen	d^A/nm	d^C/nm	$a / ^\circ$
M1	0.25	Cr 109 SmC 132-140 SmA 163-166 I	4.55	4.3	19
M2	0.8	Cr 77 (SmC 66) SmA 160 I	4.3	4.2	12

Die gefundenen Strukturen in der SmA-Phase und SmC-Phase entsprechen denen, die für die reinen Verbindungen beschrieben wurde. Hinweise auf eine Entmischung konnten nicht gefunden werden.

Aufgrund der Keilform der Moleküle besteht in den smektischen Phasen eine starke Tendenz zur antiparallelen Packung der Moleküle, die durch die phasenseparierenden Kräfte der unverträglichen Molekülteile unterstützt werden sollte. Außerdem besitzen beide Moleküle entgegengesetzt gerichtete Dipole. Demnach sollten sich die longitudinalen Dipole addieren. Auf diese Weise konnte eine makroskopische Polarisation in Richtung der Schichtnormalen erwartet werden.

Die Mischung M2 zeigt sowohl in der SmA- als auch in der SmC-Phase bei dielektrischen Messungen¹⁰¹ eine positive dielektrische Anisotropie, da die Längsdipole der Carboxylgruppen parallel zur Moleküllängsachse gerichtet sind. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung wurden keine Effekte beobachtet, die auf ferroelektrische Eigenschaften schließen lassen.

Offenbar reicht die Kombination sterischer und phasenseparierender Kräfte nicht aus, um ein makroskopisches Dipolmoment aufzubauen. Die erhöhten DK-Werte der isotropen Flüssigkeit (ϵ_{ois}) können zwar mit polaren Regionen erklärt werden, die aber nur Nahordnungscharakter tragen. Die Dipole benachbarter Schichten sind vermutlich entgegengesetzt gerichtet und kompensieren sich weitgehend.

6.4 Zusammenfassung

Die Ausbildung der smektischen Phasen der Verbindungen 5-F wird durch die ausgeprägte Keilform dominiert. Es konnte eine antiparallele Anordnung der Moleküle in einer SmA₁- bzw. einer SmC₁-Phase beobachtet werden. Der Einfluß der Separationskräfte, hervorgerufen durch chemisch inkompatible Segmente, die in die entgegengesetzte Richtung wirken, haben keinen Einfluß auf die flüssig-kristalline Phasenstruktur. Im Gegenteil, durch die voluminösen perfluorierten Ketten wird die Keilform der Moleküle noch verstärkt.

Anders verhält es sich bei der Verbindungsgruppe 6-F mit der terminalen perfluorierten Kette auf der unverzweigten Molekülseite. Hier läßt sich deutlich der Einfluß der inkompatiblen Segmente erkennen. Während eine kurze perfluorierte Kette mit nur drei perfluorierten Kohlenstoffatomen (6a-F) noch keine Änderung der flüssig-kristallinen Phasenstruktur im Vergleich zu den Verbindungen 5-F bedingt, treten bereits bei einer Kettenlänge von sechs perfluorierten Kohlenstoffatomen Veränderungen auf. So konnte eine kolumnare Struktur gefunden werden, die deutlich vom Bestreben der unverträglichen Segmente, sich zu separieren geprägt ist. Bei den länger-kettigen Verbindungen (6f-F) konnte eine kolumnare Phase auf der Basis einer rechtwinkligen Zelle beschrieben werden, in der die miteinander überlappenden perfluorierten Ketten von den aliphatischen bzw. aromatischen Einheiten räumlich getrennt angeordnet sind.

7 Niedermolekulare siloxanhaltige flüssig-kristalline Verbindungenⁱ

Auch bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen wurden chemisch inkompatible Segmente kovalent miteinander verknüpft. Dadurch sollte wiederum eine Modifizierung der flüssig-kristallinen Phasenstruktur bewirkt werden. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Verbindungen mit fluorierten Segmenten sind die Siloxansegmente wesentlich flexibler und voluminöser. Es konnten somit Unterschiede zu den Strukturen der fluorierten Verbindungen erwartet werden.

Es standen fünf Gruppen strukturell verschiedener Substanzen zur Verfügung, bei denen die Parameter Molekülgeometrie, Spacerlänge, Position und Länge der Siloxanfragmente variiert wurden.

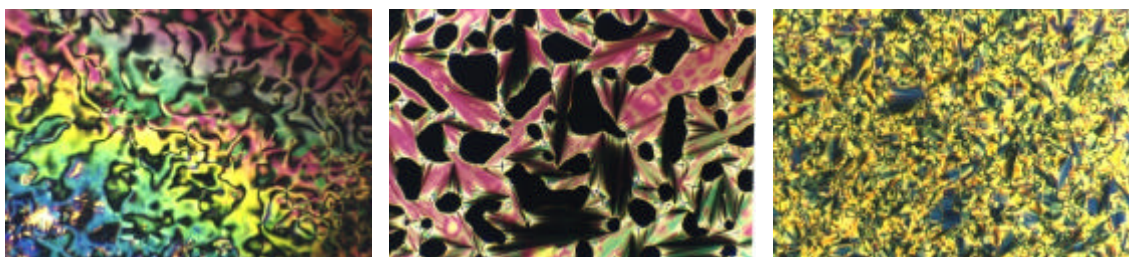
Eingehend untersucht wurden:

- einfache calamitische Verbindungen mit unterschiedlichem mesogenem Grundgerüst und dem Siloxanfragment in terminaler Position (1-Si und 2-Si)
- calamitische Verbindungen mit siloxanhaltigen Segmenten in terminaler Position auf beiden Seiten des Moleküls (3-Si),
- Verbindungen mit keilförmiger Molekülgestalt mit Siloxanfragmenten sowohl auf der unverzweigten (8-Si) als auch auf der verzweigten (7-Si) Seite des Moleküls
- und lateral verzweigte Verbindungen mit den Siloxansegmenten in terminaler Position des Moleküls, entweder einseitig (4-Si, 5-Si) oder beidseitig (6-Si).

Die Siloxangruppe besteht bei allen Verbindungen aus einer bzw. aus zwei Dimethylsiloxaneinheiten und einer terminalen $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ – Einheit.

Erste Untersuchungen zur Bestimmung der Polymorphie erfolgten durch polarisationsmikroskopische und kalorimetrische Untersuchungen. Die hier vorgestellten siloxanhaltigen Verbindungen bilden vorwiegend SmA- und SmC-Phasen aus. Einige typische Texturen für die hier vorgestellten Verbindungen werden in Bild 7.1 vorgestellt. Treten nematische Phasen auf, so bilden diese die bekannten Schlierentexturen. Die Texturen der SmA-Phase sind durch die Ausbildung großer Fächer charakterisiert, die sich beim Übergang in die SmC-Phase in eine durchbrochene Fächertextur umwandeln.

ⁱ Alle beschriebenen siloxanhaltigen Verbindungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Weissflog synthetisiert.



a) nematische Phase (7b-Si, 40°C) b) SmA-Phase (1b-Si, 128°C) c) SmC-Phase (3b-Si, 120°C)

Bild 7.1: Texturen der siloxanhaltigen Verbindungen

7.1 Kalamitische Moleküle mit den siloxanhaltigen Segmenten in terminaler Position (1-Si)

Zwei Verbindungen dieser Gruppe zeigten flüssig-kristallines Phasenverhalten. Bei den aufgelisteten Verbindungen wurde jeweils die Länge des siloxanhaltigen Segmentes verändert.

Tabelle 7.1: Polymorphie der untersuchten Verbindungen 1-Si

		$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{y-1}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			
		y			
1a-Si	2	Cr 77 (SmB 68) SmC 136 SmA 140 N 142 I			
1b-Si	3	Cr 55 (SmB 53) SmC 118 SmA 135 I			

7.1.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Verbindungen 1a-Si und 1b-Si wurden durch röntgenographische Untersuchungen eingehend charakterisiert. Die ermittelten Schichtdicken d der einzelnen Phasen und die Moleküllängen L der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Tabelle 7.2: Schichtdicke (d) und Moleküllänge (L) der Verbindungen

	L/nm	d^A /nm	d^C /nm	d^B /nm
1a-Si	3.6	4.0	3.8-3.5-3.78	4.3
1b-Si	3.8	4.4	4.23-4.0	4.5

Die röntgenographisch bestimmte Schichtdicke wird in allen drei smektischen Phasen größer als die Moleküllänge gefunden; auch in der SmC-Phase, in der die Moleküle geneigt sind. Am Übergang von der SmA-Phase in die SmC-Phase (Bild 7.2) sinkt der d -Wert kontinuierlich ab, während beim Übergang SmC→SmB ein sprunghafter Anstieg erfolgt. Der Neigungswinkel der Moleküle durchläuft in der SmC-Phase ein Maximum bei ca. 100°C. Bei der Annäherung an die SmB-Phase richten sich die

Moleküle langsam wieder auf, so daß der Neigungswinkel α am Phasenübergang nur noch 17° beträgt.

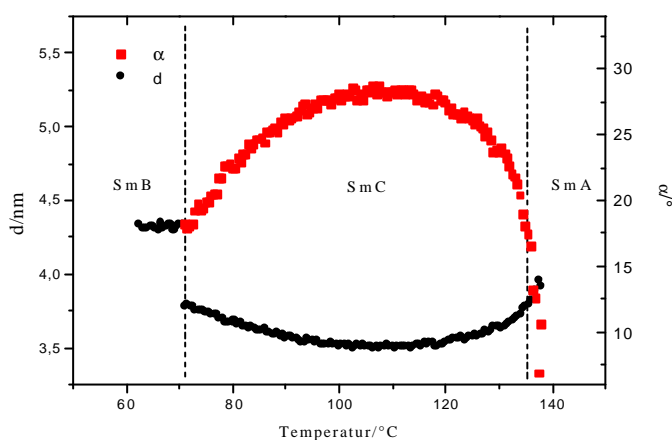


Bild 7.2: Schichtdicke d und Neigungswinkel α als Funktion der Temperatur (Verbindung 1a-Si)

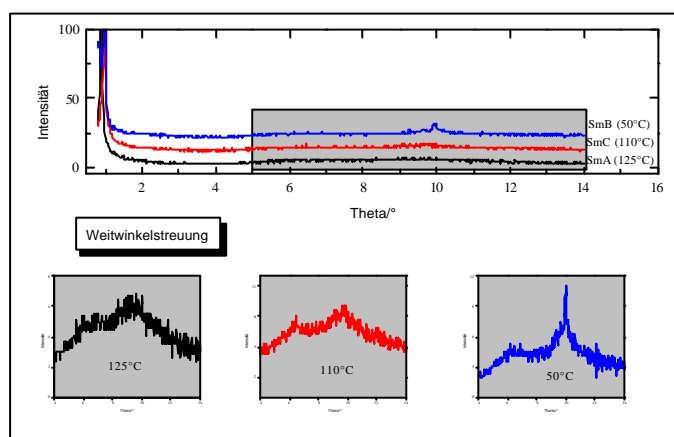
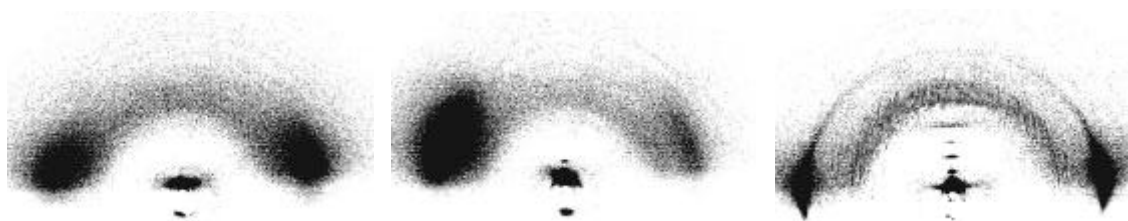


Bild 7.3: Streukurve der unorientierten Probe der Verbindung 1a-Si aller drei smektischen Phasen (vergrößert die Weitwinkelstreuung)

Die Goniometeraufnahme der unorientierten Probe zeigt im Kleinwinkelbereich jeweils nur den Schichtreflex (001) (Bild 7.3). In Analogie zu den bereits vorgestellten fluorierten Verbindungen findet man auch hier im Weitwinkelbereich der SmA- bzw. SmC-Phase zwei diffuse Streuungen. Die Maxima liegen bei $\theta_{\max 1} \sim 7^\circ$ und $\theta_{\max 2} \sim 9^\circ$. Es muß hervorgehoben werden, daß sich die Halbwertsbreite der Streuung mit $\theta_{\max 1} \sim 7^\circ$ im gesamten flüssig-kristallinen Phasengebiet nicht ändert. Im Gegensatz dazu zeigt das Streuprofil der zweiten Streuung ($\theta_{\max 2} \sim 9^\circ$) eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. So verringert sich beim Übergang in die SmB-Phase die Halbwertsbreite signifikant, und die Kohärenzlänge ξ vergrößert sich von 2nm (SmA-Phase) auf 10.7nm (SmB-Phase).



a) SmA-Phase (139°C)

b) SmC-Phase (100°C)

c) SmB-Phase (65°C)

Bild 7.4: Röntgenaufnahme der orientierten Probe der Substanz 1a-Si

Die Röntgenaufnahmen der orientierten Proben (Bild 7.4) zeigen außerdem, daß die innere diffuse Streuung in den drei flüssig-kristallinen Phasen einen geschlossenen Ring bildet ohne ein erkennbares Maximum (bei konstanten θ). Gleichzeitig besitzt die äußere Streuung Maxima auf dem Äquator der Aufnahme in der SmA-Phase bzw. SmB-Phase und außerhalb des Äquators in der SmC-Phase. Die innere diffuse Streuung ($\theta_{\max 1} \sim 7^\circ$) kann in Übereinstimmung mit Daten der Literatur eindeutig den Siloxansegmenten^{8,102} zugeordnet werden. Die Ursache der äußeren Streuung ($\theta_{\max 2}$) sind die lateralen Abstände des verbleibenden Molekülrestes, bestehend aus dem aromatischem Molekülrumpf und den aliphatischen Ketten. Bezogen auf die Struktur der Mesophasen heißt das, daß die siloxanhaltigen Segmente eine isotrope Verteilung bis zur Kristallisation behalten, während sich die Alkyl- bzw. Arylsegmente zur Schichtnormalen parallel (SmA, SmC) bzw. in der SmB-Phase in einer hexagonalen Packung anordnen. Eine derartige Anordnung kann nur realisiert werden, wenn die chemisch inkompatiblen Segmente in voneinander getrennten Zwischenschichten vorliegen.

7.1.2 Molekülpackung in der SmA-Phase

In allen drei smektischen Phasen ist der Quotient d/L deutlich größer als 1. Basis für ein Strukturmodell muß also ein Molekülpaar sein, bei dem einzelne Segmente überlappen, nur so ist eine Schichtdicke, die größer ist als die gestreckteste Molekülform, zu realisieren. Die Differenz zwischen Moleküllänge und Schichtdicke entspricht etwa der Länge der siloxanhaltigen Segmente. Für die Struktur der smektischen Phasen ergibt sich demnach eine Packung, die aus Molekülpaaren besteht und bei der die aromatischen Kerne und aliphatischen Ketten überlappen. Diese Anordnung gewährleistet auch die Segregation der chemisch verschiedenen Anteile in einzelnen Unterschichten. Grundlegende Bedeutung für eine weitere Diskussion der Struktur hat der unterschiedliche Platzbedarf der einzelnen Molekülsegmente. Der Platzbedarf der aromatischen Kerne³⁰ (σ_{Ar}), die parallel zur Richtung der Schichtnormalen stehen, beträgt $\sim 0.22 - 0.24 \text{ nm}^2$; eine ungeordnete aliphatische Kette²⁹ (σ_{Al}) benötigt ca. 0.20 nm^2 und die siloxanhaltigen Segmente¹⁰³ (σ_{sil}) belegen ca. 0.43 nm^2 . Der Vergleich zeigt, daß nur ein Schichtaufbau möglich ist, bei dem die aromatischen und aliphatischen Einheiten eine Monoschicht bilden mit $d_1 = d_{Ar} + d_{Al}$ und die siloxanhaltigen Segmente eine Doppelschicht mit $d_2 = 2d_{Si}$, so daß gilt $d = d_1 + d_2$. Der

Platzbedarf der Siloxanendgruppen entspricht in diesem Fall genau der Summe $\sigma_{Ar} + \sigma_{Al}$. Das entsprechende Modell der SmA-Phase wird in Bild 7.5 gezeigt. Die aromatischen Kerne sind nicht geneigt bezüglich der Schichtnormalen, und auch die terminale Kohlenstoffkette liegt in fast gestreckter Form vor. Die grundlegenden Merkmale der soeben diskutierten Struktur lassen sich auch auf die SmC- und die SmB-Phase unter Berücksichtigung der typischen Strukturmerkmale der Phasen (geneigte Moleküle in der SmC-Phase bzw. hexagonale Anordnung in der SmB-Phase) übertragen.

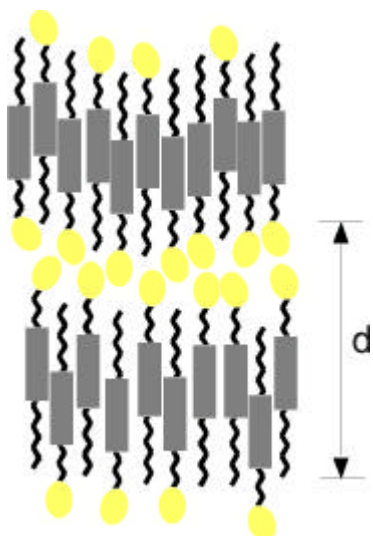
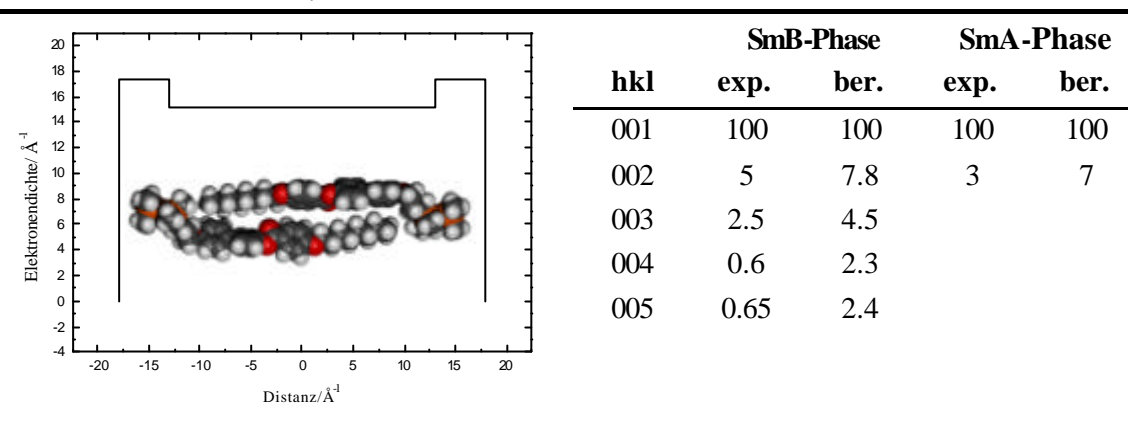


Bild 7.5: Modell der SmA-Phase der Verbindungen 1-Si

7.1.2.1 Strukturfaktorberechnungen

Die experimentell aus den Aufnahmen der orientierten Proben der SmB-Phase ermittelten Intensitäten der einzelnen (00l)-Reflexe sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Auffallend ist bei den experimentellen Werten der starke Abfall der Intensität der zweiten und folgenden Perioden im Vergleich zur Intensität des (001)-Reflexes.

Tabelle 7.3: Elektronendichteprofil des Molekülpaars 1a-Si, experimentelle Werte der Intensitäten der (00l)-Reflexe und die berechneten Werte



Zur Berechnung der Intensität wurde der Grad der Interkalation der Moleküle sowie der Neigungswinkel der Si-Einheiten bezüglich des restlichen Moleküls variiert. Berechnungen mit Modellen, bei denen die Siloxaneinheiten überlappen, lieferten keine Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Intensitätsverhältnissen. Das beste Resultat lieferte das Molekülpaar aus Tabelle 7.3 mit einer Überlappung von 3.05nm und einer gauche-Konformation des C₃-Spacers, so daß sich in der SmA-Phase eine resultierende Moleküllänge von 4nm ergibt. Verglichen werden konnte nur der (002)-Reflex, dessen relative Intensität gering im Vergleich zum entsprechenden Schichtreflex sein sollte. In der SmB-Phase beträgt die Überlappung der Moleküle 2.96nm. Da für die beiden Phasen ohne Ordnung innerhalb der Schichten (SmA, SmC) keine hinreichende Anzahl von Reflexen experimentell erhalten werden konnte, ist mit Hilfe der Strukturfaktorberechnung nur eine Aussage dahingehend möglich, daß das postulierte Strukturmodell auf der Grundlage des dargestellten Molekülpaars eine mögliche bzw. die beste Variante im Vergleich zu den ebenfalls getesteten darstellt.

7.1.3 NMR-Untersuchungen an der Verbindung 1b-Siⁱ

Die für diese Methode notwendige Substanzmenge beschränkte die Untersuchungen auf die Verbindung 1b-Si. Es wurden sowohl Spektren im isotropen Phasengebiet als auch in flüssig-kristallinen Phasen, jeweils getrennt für die siloxanhaltigen Segmente und das restliche Molekül, aufgenommen

7.1.3.1 ¹³C NMR-Messungen

Es erfolgten Messungen der ¹H- und der ¹³C-Kerne bei 500 bzw. 125 MHz. Um die Spektren auswerten zu können, sind 20 Scans bei ¹H und ca. 100 Scans bei ¹³C nötig. Die meisten ¹³C-Spektren in der flüssig-kristallinen Phase wurden mit Cross-Polarisation aufgenommen. Damit sind die COO-Linien wegen ihrer geringen Wechselwirkung mit Protonen verkleinert oder nicht nachweisbar. Zur

ⁱ Alle NMR-Messungen wurden von Prof. Dr. S. Grande vom Physikalischen Institut der Universität Leipzig durchgeführt.

Protonenkopplung wird eine relativ große Leistung benötigt. Das Aufheizen der Proben erfolgte im Gasstrom. Die Bezeichnung der entsprechenden Atome ist in Bild 7.6 aufgelistet.

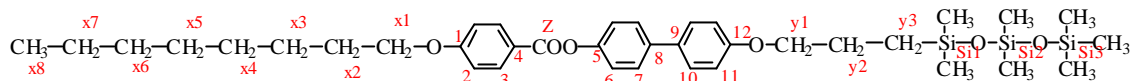


Bild 7.6: Bezeichnung der Atome des untersuchten Moleküls

7.1.3.1.1 Spektren der isotropen Phase

Die ^{13}C -Spektren der Probe in der isotropen Phase konnten gut aufgelöst werden. Durch Inkrementsysteme und Vergleiche mit bekannten Substanzen ergeben sich die Linienzuordnungen in Bild 7.7. Unsicher bleibt die Zuordnung der Linien von Z und C1 (wie bei allen Benzoesäureestern). Eine Vertauschung macht sich aber in der Auswertung kaum bemerkbar. Die Linien der aliphatischen Kohlenstoffatome der C8-Kette (xi) sind so zugeordnet, daß sie mit anderen Verbindungen übereinstimmen. Die verbliebenen drei Linien müssen dann zur y-Kette gehören. Die Methylgruppen am Silicium ergeben drei Linien, die nicht genauer unterschieden wurden.

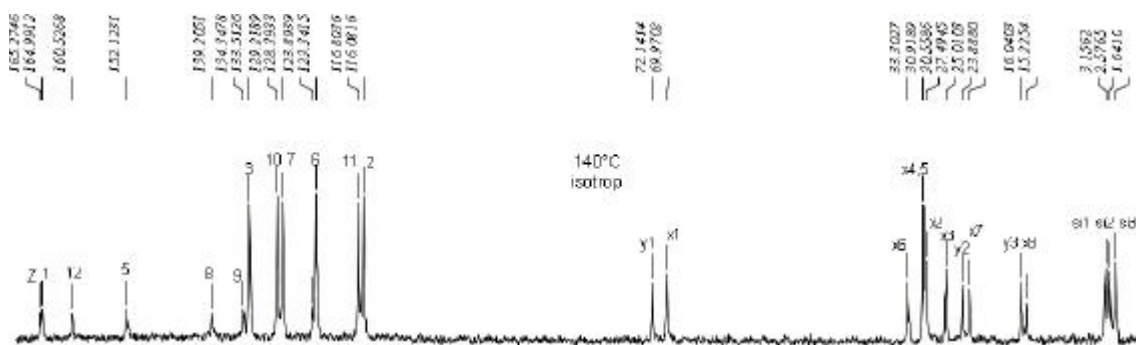


Bild 7.7: ^{13}C -Spektrum; isotrope Phase

7.1.3.1.2 Spektren der flüssig-kristallinen Phasen

Zu Aussagen über die smektischen Phasen werden hauptsächlich die ^{13}C -Spektren herangezogen. Bei der Charakterisierung der Spektren können drei Temperaturbereiche unterschieden werden. Isotrope Anteile mit abfallender Intensität lassen sich zwischen 135°C (60%) und 124°C (5%) nachweisen (Bild 7.8). Der Phasenübergang ist sehr verbreitert. Die Linienbreiten werden ab einer Temperatur von 117°C deutlich kleiner und lassen sich dann mit großer Genauigkeit auflösen. Dieses Verhalten bleibt bis 56°C erhalten. Bei dieser Temperatur bildet sich ein neuer Spektrentyp aus, der ab ca. 53°C gut ausgeprägt ist. Die Linien sind deutlich verbreitert, aber merklich zu kleineren Werten verschoben. Das spricht gegen eine einfache Orientierungsverteilung und gegen eine orthogonale Phase.

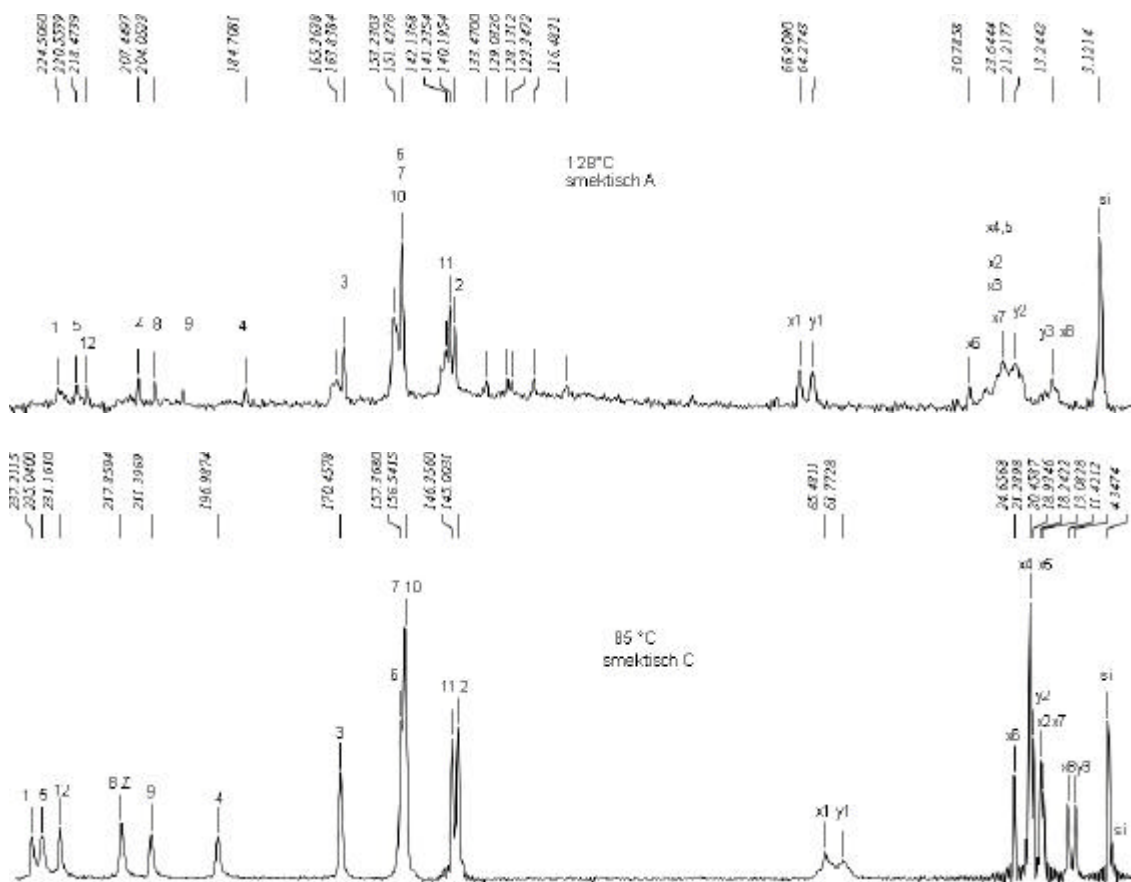


Bild 7.8: ^{13}C -Spektren, oben: SmA-Phase; unten: SmC-Phase

Die Zuordnung der Linien in der flüssig-kristallinen Phase erfolgt durch den Vergleich ihrer Temperaturabhängigkeiten, die allerdings wieder wenig ausgeprägt sind. Im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome gibt es kaum Probleme; die Zuordnung der aliphatischen Linien ist nicht so eindeutig, da sie eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit haben. Die Sprünge bei der Klärtemperatur und die Veränderungen der Verschiebungen innerhalb der Phase sprechen für die getroffene Zuordnung in Bild 7.7.

Die anisotrope Verschiebungsdifferenz

$$\delta_{zz}^i(T) = \delta_{BB}^i(T) - \delta_{iso}^i \quad (12)$$

wird durch die Orientierungsordnung und die Konformation des Moleküls bestimmt. Die Konformation steckt in den Werten der Tensorkomponenten ($\delta_{\xi\xi}^i$, $\delta_{\eta\eta}^i$, $\delta_{\zeta\zeta}^i$) in dem gewählten Molekülsystem, in dem ζ die Moleküllängsachse angibt. Unter Vernachlässigung eines Querordnungsgrades D vereinfacht sich der Zusammenhang der Meßwerte mit der Geometrie und dem Ordnungsgrad S zu:

$$\mathbf{d}_{zz}^i = S \mathbf{d}_{zz}^i \quad (13)$$

Man kann davon ausgehen, daß die Moleküllängsachse bezüglich der Ringe ähnlich orientiert ist wie bei den Benzoesäurephenylestern. Die Verhältnisse der anisotropen Verschiebungen sind unabhängig von S . Die experimentellen Werte, bezogen auf $\delta^{\text{Cl}}_{\xi\xi}$, sind für die meisten aromatischen Lagen temperaturunabhängig. Die Konstanz zeigt außerdem, daß im Zentralteil keine merklichen Veränderungen in $\delta^i_{\xi\xi}$, d.h. in der Konformation innerhalb eines großen Temperaturbereiches, auftreten.

Mit den so ermittelten Tensorkomponenten des Zentralteils wird nach (13) der Ordnungsgrad S berechnet. Mit diesem S lassen sich die temperaturunabhängigen Tensorkomponenten $\delta^i_{\xi\xi}$ der Kettenkohlenstoffatome berechnen (Bild 7.9). Die meisten Werte vergrößern sich im Betrag bei tiefen Temperaturen, was bedeutet, daß die trans-Konformationen größeres Gewicht erhalten.

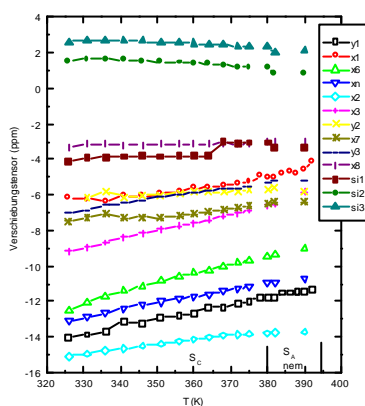


Bild 7.9: Tensorwerte δ_{zz}^i der Kettensegmente über den flüssig-kristallinen Temperaturbereich.

7.1.3.1.3 Diskussion der Spektren

Im oberen Temperaturbereich von 135°C bis 118°C sollte die smektische A-Phase vorliegen. Die Ordnungsgrade am Phasenübergang beginnen mit sehr hohen Werten von $S = 0.7$. Es könnte sich hierbei um eine vorgelagerte nematische Phase handeln, die sich im Feld gut orientieren läßt und zu scharfen Linien führt. Die geringe Temperaturabhängigkeit ist durch die Koexistenz mit der isotropen Phase bestimmt. Mit sinkender Temperatur wandelt sich ein zunehmender Teil der Probe in die smektische A-Phase um. Es bildet sich jedoch keine einheitliche Ausrichtung des Direktors aus (Bild 7.8). Eine denkbare Veränderung im Anstieg von S am Phasenübergang $\text{SmA} \rightarrow \text{SmC}$ ist wegen der großen Linienbreite nicht nachweisbar.

Ohne geeignete Vergleichsmoleküle mit flüssig-kristallinen Phasen läßt sich wenig über die Konformation des Zentralteiles (Torsion der aromatischen Ringe im Biphenyl oder Verdrehung der ersten Ringe) sagen. Die Tensorwerte $\delta^i_{\xi\xi}$ für die aromatischen Kohlenstoffatome im Biphenyl unterscheiden sich aber nicht systematisch von Werten, wie sie bei den Cyanbiphenylen ermittelt wurden. Das läßt keine unterschiedlichen Torsionswinkel erwarten.

Die Tensoren $\delta_{\zeta\zeta}^i$ der Ketten, bestimmt aus den gut aufgelösten Linien, unterscheiden sich deutlich von Vergleichsmolekülen und sind zusätzlich temperaturabhängig (Bild 7.9). Die großen Tensorwerte ($\delta_{\zeta\zeta}^i$) entlang der Kette x weisen auf eine hohe Steifigkeit dieser Kette hin, die mit sinkender Temperatur noch zunimmt. Die herausfallenden kleinen Werte für x_1 und x_3 müssen durch die spezielle Geometrie mit einem merklichen gerade-ungerade Effekt bestimmt sein. Die einfachste Erklärung wäre ein Herausdrehen der Kettenebene aus der Ebene des Ringes. Für die Spacerkette (y -Kette) liegt der Sachverhalt gerade entgegengesetzt. Y1 hat die größte Anisotropie, die Kettenebene sollte hier in der Ringebene liegen. Für die weiteren Positionen sind die Aussagen schwierig, da wenig über den Einfluß von Silicium auf Größe und Lage der Verschiebungstensoren bekannt ist. Beide Ketten zeigen deutlich anisotrope Verschiebungen, die eine isotrope Richtungsverteilung ausschließen.

7.1.3.2 ^{29}Si -NMR Untersuchungen

Die Messungen erfolgten bei 99 MHz. Im isotropen Spektrum ohne ^1H -Entkopplung gibt es für die drei unterschiedlichen Lagen der Siliciumatome ebenfalls drei Linien (Bild 7.7), deren Zuordnung durch Literaturvergleich erfolgte. Die Verschiebungen ändern sich beim Übergang in die flüssig-kristallinen Phasen nur wenig. Alle Werte zeigen aber eine deutliche Temperaturabhängigkeit (Bild 7.10). Aus Symmetriegründen sollte die Hauptachse bei Si1 und Si3 annähernd in Richtung der O-Si-Bindung liegen. Die gemessenen Anisotropien passen sich gut an die Ergebnisse der $-\text{CH}_3-$ -Anisotropien an, wenn man bedenkt, daß die Hauptachsenrichtungen annähernd senkrecht zueinander stehen. Die beobachteten kleinen Anisotropien bei scharfen Linien entstehen durch schnelle anisotrope Ausmittelung. Die Rotation um die Si-O-Achse ist bei Siloxanen wenig behindert, und der Winkel Si-O-Si ist stark aufgebogen. Dadurch weicht die Siloxankette erheblich von einer gestreckten Form ab, und die Si-Kette behält eine geringe Anisotropie.

Die Ausgangstensorwerte für ^{29}Si sind deutlich größer als für die aliphatischen Kohlenstoffatome, die gemessenen Anisotropien aber deutlich kleiner (vgl. x_1 bis x_8 und y_1 bis y_3 der ^{13}C Spektren). Ein starrer Winkel von etwa 55° zur Deutung ist wegen der möglichen Dynamik unwahrscheinlich. So bleibt zur Erklärung eine wesentlich stärkere Ausmittelung infolge der größeren Winkelbereiche der einzelnen Bindungen (höhere gauche Anteile und gleichförmige Si-O-Rotationen).

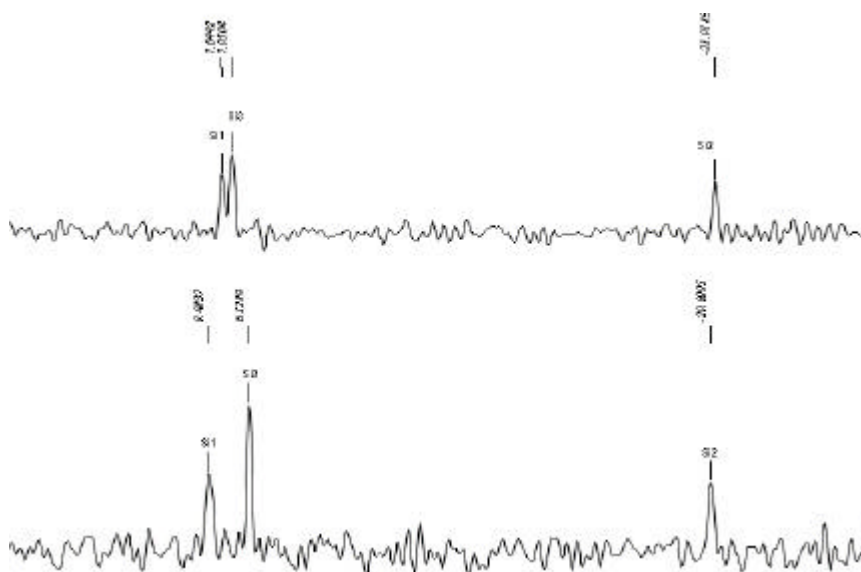


Bild 7.10: ^{29}Si -Spektren in der isotropen Phase (oben bei 145°C) mit 80 Scans ohne Protonenkopplung und in der SmC -Phase (unten bei 103°C) mit 120 Scans und mit Entkopplung

7.1.3.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der NMR-Messungen fügen sich gut zu den Ergebnissen der Röntgenanalyse. Die Messungen führen zu einem Molekül, bei dem die terminale Alkylkette relativ starr ist und nur einen geringen Anteil an gauche-Konformeren aufweist. Dies unterstützt die getroffene Aussage der antiparallelen Anordnung. Aussagen zu der Anordnung der aromatischen Ringe im Zentralsegment konnten nicht getroffen werden, nur daß der Zentralteil eine hohe Anisotropie in den smektischen Phasen besitzt. Die C_3 -Spacerkette zwischen dem aromatischen Mittelteil und den Oligosiloxansegmenten ist stark gewinkelt. Die siloxanhaltigen Segmente, deren Rotation um die Si-O -Achse wenig behindert ist, weichen deutlich von einer gestreckten Form ab. Die Si -Segmente besitzen deutlich größere Ausgangstensorwerte, die gemessenen Anisotropien sind jedoch deutlich geringer als die der aliphatischen Kohlenstoffketten. Das bedeutet für die Siloxankette einen höheren gauche-Anteil und eine gleichförmige Rotation um die Si-O -Achse. Die Konformation des Siloxansegmentes weicht deutlich von der Konformation des restlichen Moleküls in den flüssig-kristallinen Phasen ab.

7.2 Dreikernige Mesogene mit einer terminalen Siloxangruppe (2-Si)

Das Grundgerüst dieser Verbindungen wird durch drei Phenylringe gebildet, die durch jeweils eine Carboxylgruppe miteinander verknüpft wurden. Ein Spacer (Alkylkette) mit unterschiedlicher Länge verbindet den vorwiegend aromatischen Mittelteil mit den Oligosiloxanfragmenten. Die Polymorphieschemata und die entsprechenden Strukturdaten in Tabelle 7.4 belegen, daß die Anzahl der Siloxaneinheiten ohne nennenswerten Einfluß für die Ausbildung der Mesophasen bzw. deren Struktur ist. Die Verlängerung des Spacers hingegen beeinflusst die Stabilität und den Charakter der

Mesophasen deutlich. Deshalb werden im folgenden die Untersuchungsergebnisse der homologen Reihe mit drei Siloxansegmenten diskutiert. Bei allen Verbindungen konnte eine smektische C-Phase gefunden werden.

Tabelle 7.4: Polymorphie und Strukturdaten (d -, L -Werte und Neigungswinkel α) der röntgenographisch untersuchten Verbindungen (2-Si)

$$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{y-1} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

	y	n		L/nm	d^c/nm	α/°
2a-Si	2	3	Cr 124 (SmC 123) N 131 I	3.80	2.7	44.8
2b-Si	2	6	Cr 107 SmC 145 I	4.20	3.07-3.03	43.8
2c-Si	3	3	Cr 105 SmC 120 I	4.03	3.03-3.06	41.2
2d-Si	3	6	Cr 91 SmC 144 I	4.42	3.33-3.4	41.1
2e-Si	3	11	Cr 94 SmC 159 I	5.10	3.6-3.85	45.0

Die Goniometer-Streukurve der unorientierten Probe der Verbindung 2e-Si (Bild 7.11) zeigt bei 110°C das typische Bild für eine SmC-Phase dieser Verbindungsklasse. Im Kleinwinkelbereich treten der Schichtreflex (001) und dessen zweite Ordnung auf. Im Weitwinkelbereich tritt eine breite diffuse Streuung auf, die wieder aus zwei getrennten Einzelstreuungen besteht, deren Maxima bei $\theta_{\max 1} \sim 6.4^\circ$ und $\theta_{\max 2} \sim 9.8^\circ$ liegen. Die erste Streuung mit einer Korrelationslänge von $\xi \approx 0.6\text{nm}$ charakterisiert die lateralen Abstände der siloxanhaltigen Segmente. Die zweite ($\xi \approx 0.4\text{nm}$) wird durch die aromatischen bzw. aliphatischen Molekülteile hervorgerufen. Die im Bildausschnitt vergrößerte Weitwinkelstreuung zeigt die Unabhängigkeit beider Streuungen. Während die äußere Streuung schon bei 94°C zu scharfen Bragg-Reflexen kondensiert, bleibt die Streuung der Siloxananteile auch bei tieferen Temperaturen diffus.

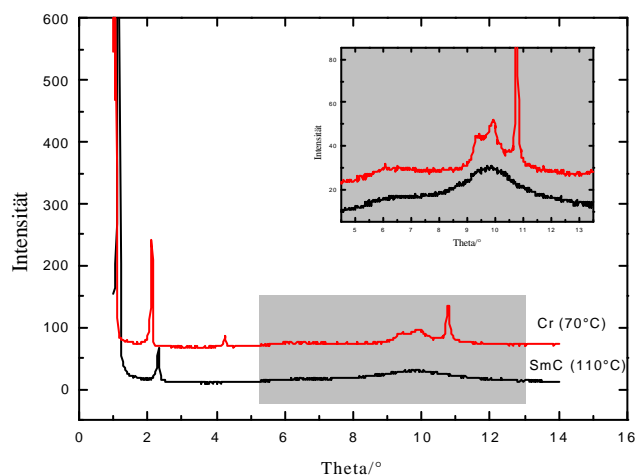


Bild 7.11: Streukurve der Verbindung 2e-Si bei 110°C (SmC) und 70°C (Cr) – im Ausschnitt vergrößert das Profil der Weitwinkelstreuung

Die Aufnahme der orientierten Probe (Bild 7.12) zeigt im Weitwinkelbereich sowohl die räumliche Trennung als auch die unterschiedlichen Formen beider Streuungen. Die Streuung der Siloxansegmente ($\theta_{\max 1} \sim 6.4^\circ$) bildet einen geschlossenen diffusen Ring und besitzt kein Intensitätsmaximum. Im Gegensatz dazu ist die zweite Streuung ($\theta_{\max 2} \sim 9.8^\circ$) durch ein deutliches Intensitätsmaximum außerhalb des Äquators der Aufnahme charakterisiert. Aus der Position des Maximums läßt sich ein Neigungswinkel der Moleküle von $\alpha \approx 44^\circ$ bezüglich zur Schichtnormalen berechnen (vgl. Bild 7.13).

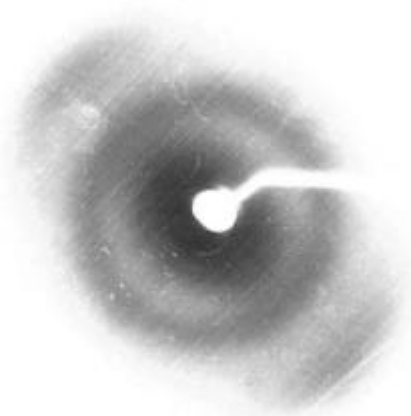


Bild 7.12: Filmaufnahme der SmC-Phase der orientierten Probe 2e-Si, (die Kleinwinkelreflexe sind aufgrund der langen Belichtungszeit nicht mehr zu erkennen, vgl. aber Bild 7.13)

Die Auswertung der Streuprofile in Abhängigkeit von χ verdeutlicht die unterschiedliche Intensitätsverteilung für $\theta_{\max 1}$ und $\theta_{\max 2}$. In Bild 7.13 (links) ist die Verteilung der Intensitäten beider Streuungen durch das Maximum der Streuung mit $\theta_{\max 2} \sim 9.8^\circ$ ($\chi = 44^\circ$) dargestellt. Bild 7.13 rechts unten zeigt das Streuprofil entlang der Richtung der Schichtnormalen mit $\chi = 90^\circ$. Unverändert bleiben die Positionen der Streumaxima in beiden Streukurven. Eine signifikante Veränderung erfahren jedoch sowohl die integralen Intensitäten (Fläche unter den Streukurven) als auch die Streuamplituden (maximale Intensität). Während die Intensität der Streukurve der siloxanhaltigen Segmente nahezu konstant bleibt, verringert sich die Intensität der Streuung der aromatischen Segmente mit steigendem Winkel χ . Bei $\chi = 90^\circ$ sind beide Streukurven, bezogen auf ihre maximale Intensität und ihre Fläche, gleichwertig. Bei einem Winkel von $\chi = 44^\circ$ ergibt sich eine eindeutige Dominanz des gesamten Profils durch die Streuung der aromatischen Segmente ($\theta_{\max 2} \sim 9.8^\circ$). Für die Struktur der SmC-Phase bedeutet das, daß sich die aromatischen Segmente im Rahmen der Struktur der SmC-Phase orientieren. Die Oligosiloxanfragmente bilden dagegen keinerlei Vorzugsorientierung aus.

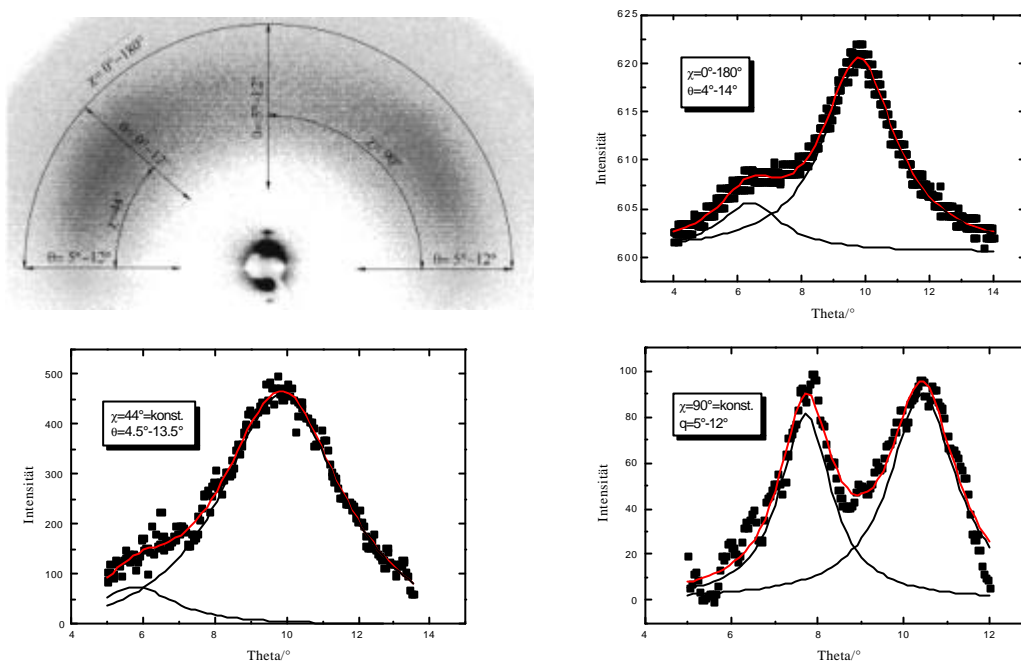


Bild 7.13: Schema der Integrationsrichtung in der Aufnahme der SmC-Phase in Abhängigkeit von c und q
 rechts oben: Integration über den gesamten Bereich mit $c=0^\circ-180^\circ$, $q=4^\circ-14^\circ$,
 links: Integration bei konstantem $c=44^\circ$ durch die Maxima der diffusen Streuung,
 rechts unten: Integration bei konstantem $c=90^\circ$ parallel zur Schichtnormalen

Die Verlängerung des Spacers von $n=3$ auf $n=11$, d.h. um acht CH_2 -Gruppen (was einem ΔL von $\sim 1\text{nm}$ entspricht), führt zu einer Erhöhung der Schichtdicke um 0.68nm . Daraus folgt eine mittlere Neigung des Spacers von 47° zur Schichtnormalen, die sehr gut mit dem experimentell bestimmten Neigungswinkel übereinstimmt. Das heißt, daß der Spacer gestreckt in Richtung der Moleküllängsachse liegt. Aus dem Neigungswinkel und der Schichtdicke d^C läßt sich die Länge des Strukturelementes für die Substanz 2e-Si zu $5.4-5.6\text{nm}$ abschätzen. Dies ist größer als die Länge eines Einzelmoleküls. Daraus kann man ein Packungsmodell für die SmC-Phase ableiten, in dem die Moleküle antiparallel angeordnet, in einem Winkel von ca. 45° zur Schichtnormalen geneigt und die Moleküle in Richtung der Längsachsen so verschoben sind, daß die Siloxansegmente herausragen (Bild 7.14). Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, daß die siloxanhaltigen Segmente eine eigene Unterschicht bilden können.

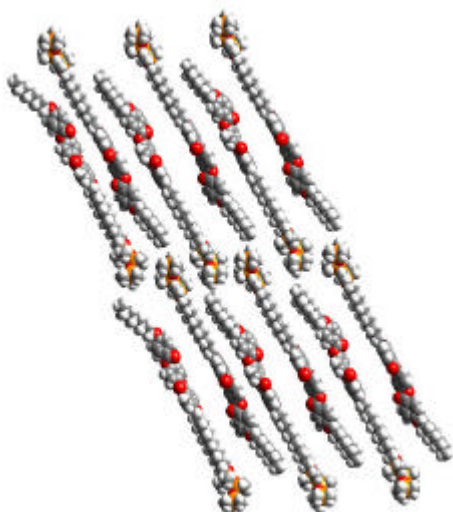


Bild 7.14: Strukturmodell der SmC-Phase für die Verbindungen 2-Si

7.3 Kalamitische Verbindungen mit Oligosiloxanfragmenten an beiden terminalen Flügelgruppen (3-Si)

Diese Verbindungen unterscheiden sich durch die Länge des aliphatischen Spacers. Auch die Länge des Siloxansegmentes wurde variiert. Aus den Polymorphieschemata in Tabelle 7.5 wird deutlich, daß mit zunehmender Länge der aliphatischen Kette zwischen dem aromatischen Kern und den siloxanhaltigen Segmenten eine deutliche Stabilisierung der Mesophasen eintritt. Die Vergrößerung des Si-Anteils führt auch bei dieser Substanzklasse zu keiner Veränderung der Polymorphie. Es wird von allen Verbindungen dieser Reihe, die flüssig-kristallin sind, eine SmC-Phase ausgebildet.

Tabelle 7.5: Polymorphie und Strukturdaten (d -, L -Werte und Neigungswinkel α) der röntgenographisch untersuchten Verbindungen (3-Si)

$\text{CH}_3-\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_{y-1} \end{array}\right)-(\text{CH}_2)_n\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_n-\left[\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right]_{y-1}-\text{Si}-\text{CH}_3$			L/nm	d^c/nm	$\alpha/^\circ$	
n	y					
3a-Si	3	3	Cr 83 I	4.2	-	-
3b-Si	6	2	Cr 98 SmC 136 I	4.58	2.98	49.8
3c-Si	11	2	Cr 75 SmC 142 I	5.8	3.7	50

Die Verbindung 3a-Si mit nur einem kurzen Spacer von drei CH_2 -Einheiten zeigt keinerlei Tendenz zur Ausbildung von Mesophasen. Dieses Verhalten läßt sich leicht durch die Molekülform dieser Verbindungen erklären. Die sehr stark ausgeprägten Unterschiede im Platzbedarfs σ der einzelnen Segmente ($\sigma_{\text{Si}} \sim 0.43\text{nm}^2$; $\sigma_{\text{Ar}} \sim 0.22\text{nm}^2$; $\sigma_{\text{Al}} \sim 0.20\text{nm}^2$) führen zu „hantelförmigen“ Strukturen der Moleküle (Bild 7.15). Um den sterischen Anforderungen zu entsprechen, d.h. eine hinreichende Packungsdichte zu

gewährleisten und auch gleichzeitig den Separationsbestrebungen der chemisch inkompatiblen Segmente zu genügen, müßte eine Struktur mit gewinkelten Segmenten vorliegen (Bild 7.15 –2). Eine derartige Packung kann nur durch flexible Spacer, d.h. eine stärkere Entkopplung beider Teile, realisiert werden. Möglich wäre auch eine Molekülanordnung, bei der die Segmente gegeneinander verschoben sind und sich die sterisch anspruchsvollen siloxanhaltigen Segmente zwischen den aromatischen Teilen der Mesogene anordnen (Bild 7.15 –3). Eine solche Packung genügt zwar den sterischen Anforderungen, führt aber zu einer Erhöhung der abstoßenden Wechselwirkungen durch chemische Unverträglichkeit. Eine solche Struktur konnte auch bei keiner der untersuchten Verbindungen festgestellt werdenⁱ.

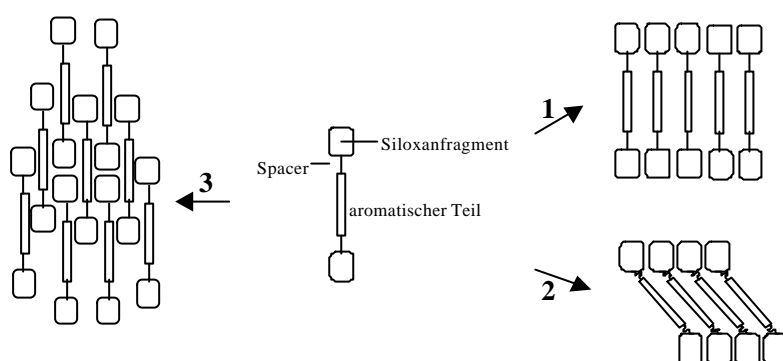


Bild 7.15: Schematische Darstellung der Molekülgestalt und daraus resultierende mögliche Packungen

Die hypothetische Anordnung der Moleküle analog einer SmA-Schichtstruktur führt zu „Löchern“ innerhalb der Struktur (Bild 7.15 –1). Allerdings müßte sich durch Zumischen einer Verbindung, deren Moleküllänge etwa dem Mittelteil der Mesogene entspricht, eine SmA-Phase induzieren lassen. Derartige Mischungsexperimente sind bereits von den sogenannten Doppelschwanzverbindungen bekannt.¹⁹ In Analogie dazu wurde die Verbindung 3a-Si (Komponente B) mit 4-Nitrozimtsäure-4-n-butyl-oxy-phenylester (Komponente A) gemischt. Das Phasenverhalten dieser Mischung ist in Bild 7.16 skizziert. Obwohl beide Komponenten keine flüssig-kristallinen Eigenschaften bzw. nur eine monotrope nematische Phase (A) besitzen, konnte eine SmA-Phase induziert werden ($0.03 < x_B < 0.5$). Das Maximum der Mesophasenstabilität wird bei einem Verhältnis von A:B mit 2:1 erreicht. Steigt x_B über 0.5, bricht die Mesophase abrupt zusammen. Der steile Abfall der Kurve bei ansteigender Konzentration von 3a-Si ist ein Indiz für die geringe Neigung der Verbindung zur Ausbildung flüssig-kristalliner Phasen. In Analogie zu den Doppelschwanzverbindungen kann man auch hier von einer gefüllten SmA-Phase (filled smectic A phase) sprechen.

ⁱ Eine derartige Struktur wird bei den entsprechenden Vier-Kernverbindungen diskutiert. Diese Verbindungen bilden aber nur nematische Phasen aus.

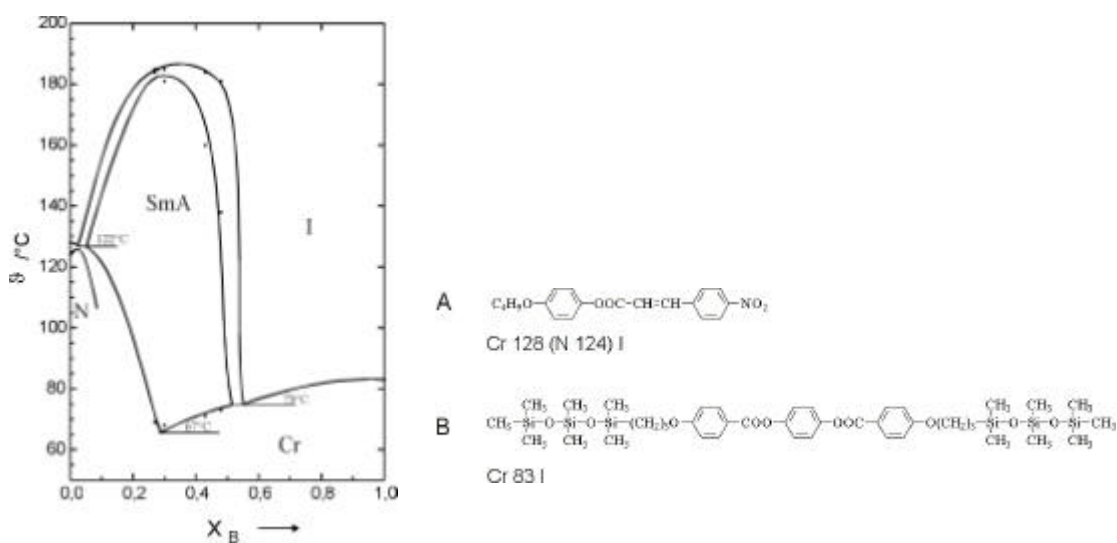


Bild 7.16: Phasendiagramm der Mischung 3a-Si (B) und 4-Nitro-zimtsäure-4-n-butyloxy-phenylester (A)

Die Struktur der SmA-Phase konnte durch die röntgenographische Untersuchung einer singulären Mischung der Konzentration $x_B = 0.3$ bestätigt werden. Die ermittelte Schichtdicke $d = 4.21 \text{ nm}$ entspricht genau der berechneten Moleküllänge $L = 4.2 \text{ nm}$ der Verbindung 3a-Si. Im Weitwinkelbereich konnten zwei diffuse Streuungen beobachtet werden mit $\theta_{\max 1} \sim 6.6^\circ$ und $\theta_{\max 2} \sim 9.8^\circ$. Die Streuung mit $\theta_{\max 1} \sim 6.6^\circ$ kann wieder den siloxanhaltigen Segmenten zugeordnet werden, während die Streuung mit $\theta_{\max 2} \sim 9.8^\circ$ durch die geordneten aromatischen Bestandteile hervorgerufen wird. Diese Streuung besitzt auch noch Maxima auf dem Äquator der Aufnahme – ein typisches Merkmal für eine SmA-Phase. Das Modell in Bild 7.17 zeigt die Packung, die für die SmA-Phase angenommen werden kann. Die Moleküle der Mischungspartner sind parallel zur Schichtnormalen angeordnet und bilden eine SmA-Phase aus. Die „Lücken“ zwischen den aromatischen Segmenten werden durch die Zimtsäureestermoleküle aufgefüllt. Unter Annahme einer hexagonalen Anordnung im Nahordnungsbereich für die laterale Packung entstehen in der Struktur sechs „Lücken“, so daß auf drei Moleküle der Verbindung 3a-Si genau sechs Moleküle des Zimtsäureesters (Bild 7.17) entfallen, das entspricht einem Verhältnis A:B wie 2:1 und erklärt die Stabilität der SmA-Phase (Bild 7.16) bei dieser Konzentration.

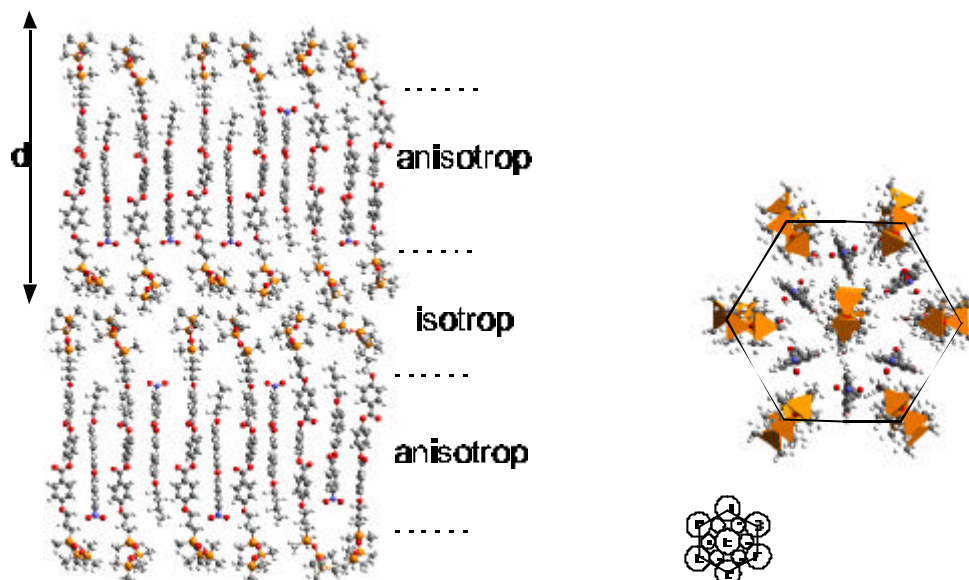


Bild 7.17: Strukturmodell der Mischung 3a-Si (B) mit 4-Nitro-zimtsäure-4-n-butyloxy-phenylester (A) bei einem Mischungsverhältnis A:B = 2:1; rechts: hexagonale Anordnung im Nahordnungsbereich

Die Verbindungen 3b-Si und 3c-Si bilden eine SmC-Phase aus, die röntgenographisch untersucht wurde. Allerdings neigt Substanz 3b-Si zur spontanen Kristallisation. Die Spacerlänge von sechs Kohlenstoffatomen genügt noch nicht zur Mesophasenstabilisierung. Die Streubilder der orientierten Proben der Verbindung 3c-Si (Bild 7.18) lassen auch wieder die bereits mehrfach beschriebene Doppelstreuung im Weitwinkelbereich erkennen. Auch bei dieser Klasse von Verbindungen liegt demnach eine Trennung der inkompatiblen Segmente vor. Die Intensität der Streuung $\theta_{\max 1} \sim 6.8^\circ$ ist, bedingt durch den hohen Anteil an siloxanhaltigen Segmenten, sehr hoch. Die Maxima der Streuung $\theta_{\max 2} \sim 9.8^\circ$ liegen außerhalb des Äquators der Aufnahme – ein eindeutiger Hinweis auf eine Phase mit geneigter Molekülanordnung. Der Neigungswinkel – bestimmt aus der Aufnahme der orientierten Probe – beträgt 47° . Damit kann nach der Gleichung $L = d^C / \cos \alpha$ die resultierende Moleküllänge $L = 5.42 \text{ nm}$ berechnet werden. Dieser Wert entspricht genau der Moleküllänge ($L = 5.4 \text{ nm}$), wenn man für die Siloxanfragmente eine Neigung von 47° , bezogen auf den aromatischen Kern, einrechnet. Damit ergibt sich eine Struktur der SmC-Phase, in der die Siloxansegmente mehr oder weniger parallel – aber ungeordnet – zur Schichtnormalen stehen, während der mesogene Mittelteil zu dieser geneigt ist. In Übereinstimmung mit dem Konzept der Mikroseggregation wird der Charakter der flüssig-kristallinen Phase (SmC) durch den Mittelteil bestimmt, während die Siloxaneinheiten die isotrope Zwischenschicht bilden (Bild 7.19). Durch die Oligosiloxansegmente auf beiden Seiten kommt es bereits bei $d = L$ zu einer räumlichen Trennung.

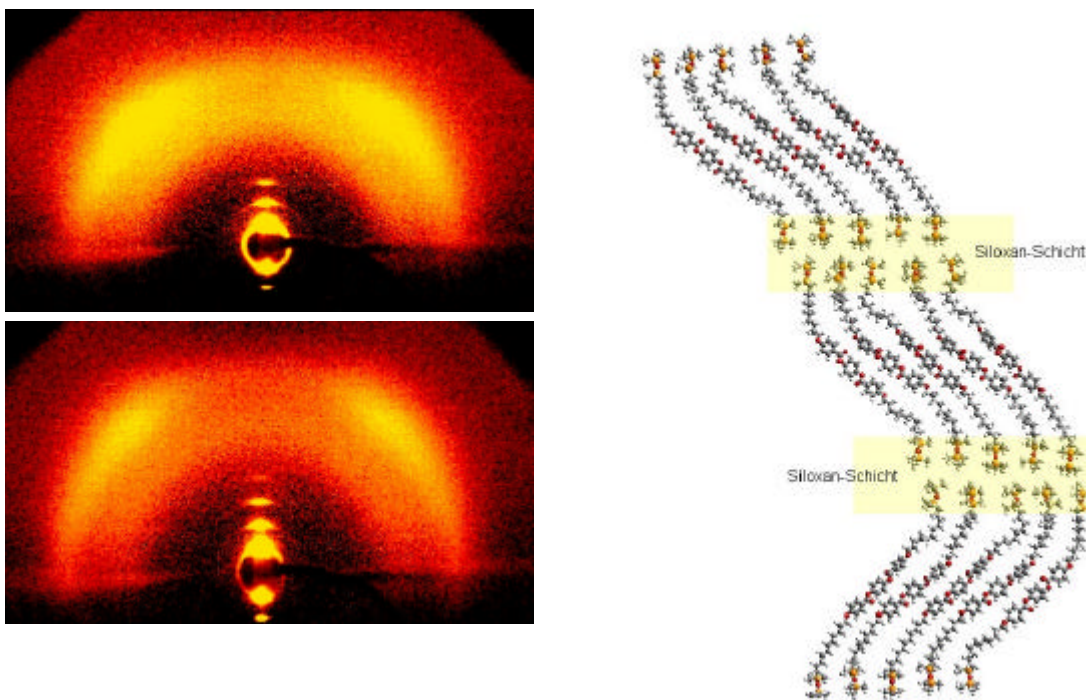


Bild 7.18: Streubild der SmC-Phase bei 130°C und Bild 7.19: Packungsmodell der SmC-Phase der Verbindung 3c-Si
80°C (unten) (3c-Si)

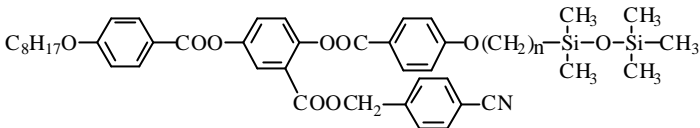
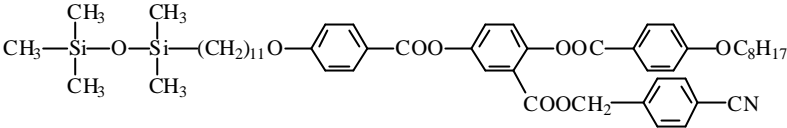
7.4 Lateral arylverzweigte Verbindungen mit Oligosiloxanfragmenten in terminaler Position (4-Si; 5-Si)

Diese Verbindungen unterscheiden sich von denen der Gruppe 2-Si nur durch die zusätzliche laterale Verzweigung am mittleren Phenylring. Auf Grund dieser Verzweigung wird der aromatische Mittelteil wesentlich voluminöser, und die Unterschiede zwischen den aromatischen und den sterisch anspruchsvollen Segmenten werden verringert. Die Ausbildung smektischer A-Phasen sollte hier wieder bevorzugt sein. Variiert wurden:

- die Position der Siloxan-Gruppen bezogen auf die laterale Verzweigung (in Richtung der lateralen Verzweigung (4-Si) bzw. abgewandt (5-Si))
- die Länge n der aliphatischen Kette zwischen dem aromatischen Grundgerüst und den siloxanhaltigen Segmenten und
- die Position (ortho-, para-Stellung) der CN-Gruppe am Phenylring in der lateralen Verzweigungⁱ.

ⁱ Die Variation der Position der Cyan-Gruppe besitzt keinen Einfluß auf die Ausbildung der Struktur der flüssig-kristallinen Phasen. Deshalb wird an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen. Eine Aufstellung aller untersuchten Substanzen befindet sich im Anhang.

Tabelle 7.6: Polymorphie und Strukturdaten (d -, L -Werte) der röntgenographisch untersuchten Verbindungen (4-Si und 5-Si)

	n		L/nm	d^A/nm
				
4a-Si	3	Cr 95 SmA 142 I	3.84	3.4
4b-Si	11	Cr 73 SmA 165 I	4.81	4.4
				
5a-Si	11	Cr 70 SmA 166 I	4,80	4.4

Durch polarisationsmikroskopische und anschließende röntgenographische Untersuchungen wurden bei allen untersuchten Verbindungen SmA-Phasen gefunden. Die Streukurve der orientierten Probe der Verbindung 4b-Si (Bild 7.21) weist die typischen Merkmale einer SmA-Phase auf: den Schichtreflex (001) im Kleinwinkelbereich und die diffuse Streuung ($\theta_{\max} \sim 9.5^\circ$) im Weitwinkelbereich mit ihrem Maximum auf dem Äquator der Aufnahme. Allerdings besteht ein signifikanter Unterschied zu den bereits beschriebenen Verbindungen (3-Si). Es konnte keine zweite unabhängige diffuse Ringstreuung gefunden werden.

Allerdings läßt sich auch die gefundene Weitwinkelstreuung in zwei Einzelstreuungen zerlegen. In Bild 7.20 sind die Streuungen in Abhängigkeit von χ^i dargestellt. Bild 7.20 (links) zeigt das Streuprofil entlang der q_x -Achse (Äquator; $\chi = 0^\circ$) und Bild 7.20 (rechts) das Profil in meridialer Richtung ($\chi = 90^\circ$). Die Approximation der Streukurven erfolgte durch jeweils zwei Lorentzkurven. Es zeigt sich, daß sowohl die Maxima der Streuanteile ($\theta_{\max 1} \sim 8.5^\circ$, $\theta_{\max 2} \sim 10.5^\circ$) als auch die Intensitätsverhältnisse der Einzelstreuungen unabhängig von χ sind. Lediglich die Intensitätsmaxima unterliegen einer Veränderung durch die Orientierung der Probe in einer Vorzugsrichtung. Der Streuanteil mit $\theta_{\max 2} \sim 10.0^\circ$ kann wieder den lateralen Abständen der Aryl- und Alkylsegmente zugeordnet werden. Der Streuanteil mit $\theta_{\max 1} \sim 8.5^\circ$ kann keinem der im Molekül vorhandenen Segmente allein zuordnet werden. Vielmehr hat diese Streuung ihre Ursache in den Bereichen, in denen die aliphatischen Anteile und die Siloxansegmente nebeneinander liegen. Die beiden inkompatiblen Segmente sollten in den „gemischten“ Bereichen in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen, weil der resultierende laterale Abstand ($d \sim 0.52\text{nm}$) dem Mittel aus den lateralen Abständen der Siloxansegmente ($d_{\text{Si}} \sim 0.67\text{nm}$) untereinander und dem der aliphatischen bzw. aromatischen Einzelsegmenten ($d_{\text{A}} \sim 0.44\text{nm}$) untereinander entspricht. Für die Struktur

ⁱ χ ist der Winkel zwischen dem Äquator der Aufnahme q_x ($\chi = 0$) und der Richtung der Schichtnormalen q_z ($\chi = 90^\circ$) in der (q_x - q_z) Ebene. (vgl. Bild 7.13, Seite 75)

der SmA-Phase bedeutet dies, daß keine Separation der chemisch unverträglichen Segmente in getrennten Unterschichten auftritt. Eine Schichtperiode setzt sich aus einem Anteil aromatischer und aliphatischer Segmente und einer Mischung dieser Segmente mit den Oligosiloxanfragmenten zusammen. Beide Segmente besitzen stets die gleiche Ordnung.

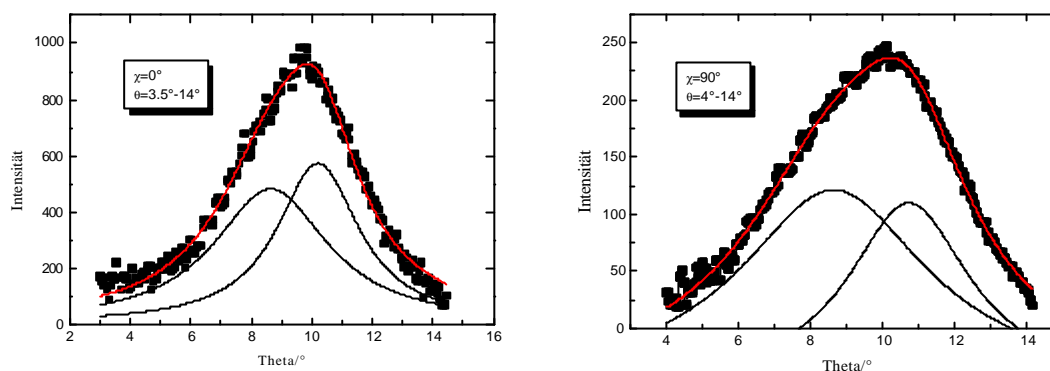


Bild 7.20: Integration der Weitwinkelstreuung in der SmA-Phase in Abhängigkeit von χ
 links: Integration bei konstantem $\chi = 0^\circ$ durch die Maxima der diffusen Streuung,
 rechts: Integration bei konstantem $\chi = 90^\circ$ parallel zur Schichtnormalen

Das Verhältnis d/L bei allen hier untersuchten Verbindungen wurde stets kleiner als 1 gefunden und die Differenz $\Delta = L - d^A$ schwankt um Werte zwischen 0,4-0,6 nm. Dieses Ergebnis ist bei den untersuchten Substanzen unabhängig von Variationen der lateralen Verzweigung. Auch eine veränderte Position der Siloxanfragmente (5a-Si) bedingt keine Veränderungen. Selbst die Substitution der Oligosiloxaneinheiten durch eine perfluorierte Ketteⁱ führt zu den gleichen Ergebnissen. Die Differenz $L - d^A$ durch stark „verknäulte“ Ketten zu erklären ist nicht möglich. Die d^A -Werte nehmen mit zunehmender Spacerlänge von $n=3$ auf $n=11$ um 0,96 nm zu. Der theoretische Zuwachs der Moleküllänge durch die entsprechende Verlängerung der Moleküllänge beträgt ca. 1,0 nm. Die Kettenverlängerung geht demnach nahezu vollständig in die Vergrößerung der Schichtdicken ein. Da die Variation der Molekülgeometrie zu keiner Veränderung der Struktur der SmA-Phase führt, muß diese durch die Segmente bestimmt werden, die immer unverändert erhalten bleiben, dies sind die aromatischen Mittelteile in Verbindung mit der lateralen Verzweigung. Als Basis eines Strukturmodells kann das für lateral arylverzweigte, aber nicht-silylierte Systeme postulierte Modell angewendet werden.²² Bei diesem Modell interkalieren die terminalen Alkylketten. Dadurch kommt es zu einer Verringerung der Schichtdicke, bezogen auf die Moleküllänge. In Bild 7.22 ist das entsprechende Modell für die Gruppe der siloxanhaltigen lateral-verzweigten Verbindungen dargestellt.

Bei diesen Verbindungen besitzen die Wechselwirkungen aufgrund chemisch unverträglicher Segmente keinen Einfluß auf die Ausbildung der flüssig-kristallinen

ⁱ vgl. Anhang (Verbindungen 8-F)

Struktur. Dominierend ist hier der sterische Einfluß durch das Grundgerüst in Kombination mit der stabilisierenden Wirkung der polaren Endgruppe in der lateralen Verzweigung.

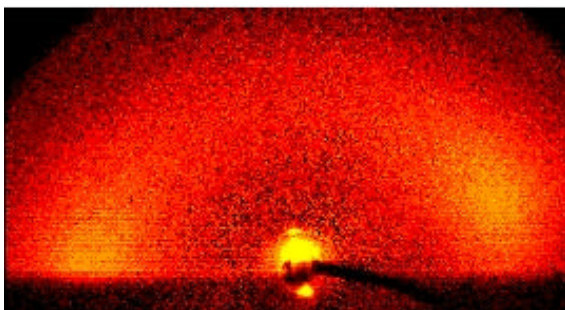


Bild 7.21: Streubild der SmA-Phase der Verbindung 4b-Si

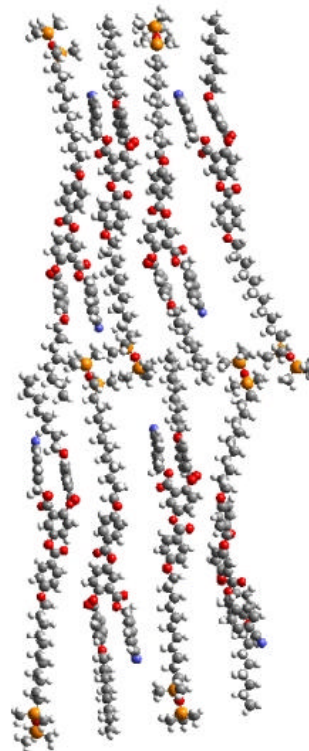


Bild 7.22: Strukturmodell der SmA-Phase

7.5 Lateral arylverzweigte Verbindungen mit Oligosiloxanfragmenten an beiden terminalen Flügelgruppen (6-Si)

Im Gegensatz zu den Verbindungen der Klassen 4Si und 5-Si sind hier beide Seiten des Moleküls mit einer Oligosiloxankette kovalent verknüpft. Durch die voluminösen endständigen siloxanhaltigen Segmente resultiert wieder ein hantelförmiges Molekül. Diese Hantelform wird abgeschwächt, da die laterale Verzweigung im Mittelteil den Platzbedarf erhöht. Zwei Substanzen konnten untersucht werden, die sich durch die Anzahl der Dimethylsiloxangruppen unterscheiden.

Tabelle 7.7: Polymorphie und Strukturdaten (d -, L -Werte und Neigungswinkel α) der röntgenographisch untersuchten Verbindungen (6-Si)

	y		L/nm	d^c/nm	α^{oi}	α^{oi}
6a-Si	2	Cr 62 SmC 155 I	5.6	4.7	32	33
6b-Si	3	Cr 116 SmC 152 I	5.9	4.8	33	35

Beide Substanzen bilden SmC-Phasen aus. Die Polymorphie läßt auf strukturelle Gemeinsamkeiten mit den stäbchenförmigen Verbindungen mit zwei terminalen Oligosiloxanfragmenten (3-Si) schließen und weniger auf eine strukturelle Verwandtschaft mit den einseitig silylierten lateral verzweigten Verbindungen (4-Si; 5-Si). Die Untersuchung beider Substanzen ergab wieder identische Ergebnisse. Die charakteristischen Merkmale der SmC-Phase sind auf dem folgenden Streubild (Bild 7.23) erkennbar: im Kleinwinkelbereich der Schichtreflex und höhere Ordnungen, im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung ($\theta_{\text{max}2} \sim 9.9^\circ$) mit zwei Maxima abseits der Achsen und eine zusätzlich diffuse Ringstreuung ($\theta_{\text{max}1} \sim 7.2^\circ$) ohne Maxima. Die hohe Intensität dieser Streuung hat ihre Ursache im hohen Anteil der Siloxaneinheiten im Molekül. Zwei unabhängige Weitwinkelstreuungen sind auch hier wieder ein Anzeichen für die Segregation der chemisch inkompatiblen Segmente in räumlich getrennten Teilschichten. Der aus den Aufnahmen der orientierten Proben berechnete Neigungswinkel α der Molekülschwerpunktachse bezüglich der Schichtnormalen beträgt ca. 32° . Mit den ermittelten Schichtdicken d und α läßt sich eine hypothetische Moleküllänge mit $L = d^c / \cos \alpha = 5.5 \text{ nm}$ (6a-Si) bzw. 5.7 nm (6b-Si) berechnen. Diese Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den berechneten Moleküllängen, die für eine gestreckte Konformation berechnet wurden. Auf diese Verbindungen läßt sich das Strukturmodell der Verbindungen 3-Siⁱⁱⁱ übertragen. Die Moleküle sind in einer Schicht mit stark ungeordneten Siloxansegmenten antiparallel angeordnet, so daß die resultierende Molekülschwerpunktachse um ca. 32° geneigt ist (Bild 7.24).

Im Gegensatz zu den lateral verzweigten Verbindungen mit nur einer Siloxankette dominiert bei diesen Substanzen wieder das Separationsbestreben der unverträglichen Segmente die Struktur der flüssig-kristallinen Phase. Die Ursache dafür ist der erhöhte Siloxananteil und die damit verbundene veränderte Grundgeometrie des Moleküls. Die Verlängerung der siloxanhaltigen Kette hat aber auch bei diesen Verbindungen keinen Einfluß auf die ausgebildete Phasenstruktur.

ⁱ der Neigungswinkel α wurde mit Hilfe der Bilder der orientierten Proben bestimmt

ⁱⁱ der Neigungswinkel α wurde mit der Gleichung $\alpha = d^c / L$ bestimmt

ⁱⁱⁱ vgl. Seite 80

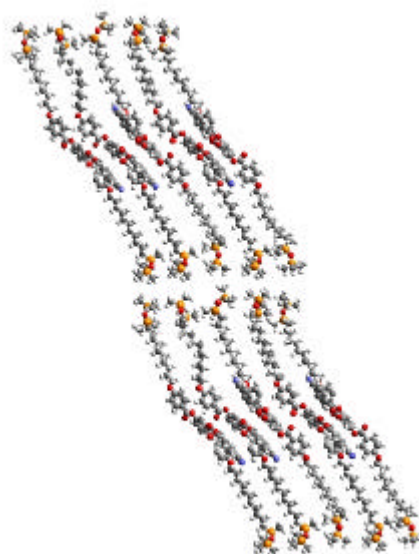
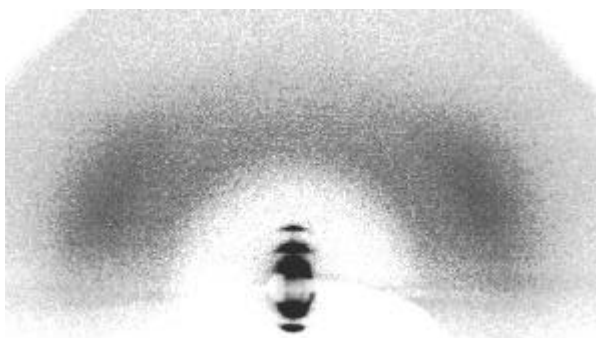


Bild 7.23: Streubild der orientierten Probe 6b-Si (SmC-Phase)

Bild 7.24: Strukturmodell der SmC-Phase

7.6 Terminal verzweigte Verbindungen mit Oligosiloxanfragmenten (7-Si; 8-Si)

Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen handelt es sich um Schwalbenschwanzverbindungen, bei denen die Länge der siloxanhaltigen Segmente, deren Position und die Länge der aliphatischen Spacerketten variiert wurden. Schwalbenschwanzverbindungen besitzen zwei Möglichkeiten der terminalen Anbindung für chemisch inkompatible Segmente, die sich im Hinblick auf die sterischen Eigenschaften deutlich unterscheiden. Bei den Substanzen der Gruppe 7-Si befindet sich der Siloxananteil in der terminalen Verzweigung und bei denen der Gruppe 8-Si im unverzweigten Molekülteil. Aufgrund des größeren Querschnittes der siloxanhaltigen Kette $\sigma_{\text{Si-O}} \sim 0.43\text{nm}^2$ – im Vergleich zu einer aliphatischen Kette $\sigma_{\text{Alk}} \sim 0.18\text{nm}^2$ – bedeutet das für die Verbindungen der Gruppe 7-Si, daß die „Keil“form des Moleküls im Vergleich zum aliphatischen Analogon deutlich verstärkt wird, während sie im Fall der Gruppe 8-Si abgeschwächt wird. Dadurch werden beide Einflüsse auf die Struktur der flüssig-kristallinen Phase, die sterische Wechselwirkung und die chemische Unverträglichkeit variiert. Die hier vorgestellten Moleküle sind analog zu den bereits vorgestellten perfluorierten Verbindungenⁱ aufgebaut.

ⁱ vgl. Kap.6, Seite 45

Tabelle 7.8: Polymorphie und Strukturdaten (d -, L -Werte und Neigungswinkel α) der röntgenographisch untersuchten Verbindungen (7-Si, 8-Si)

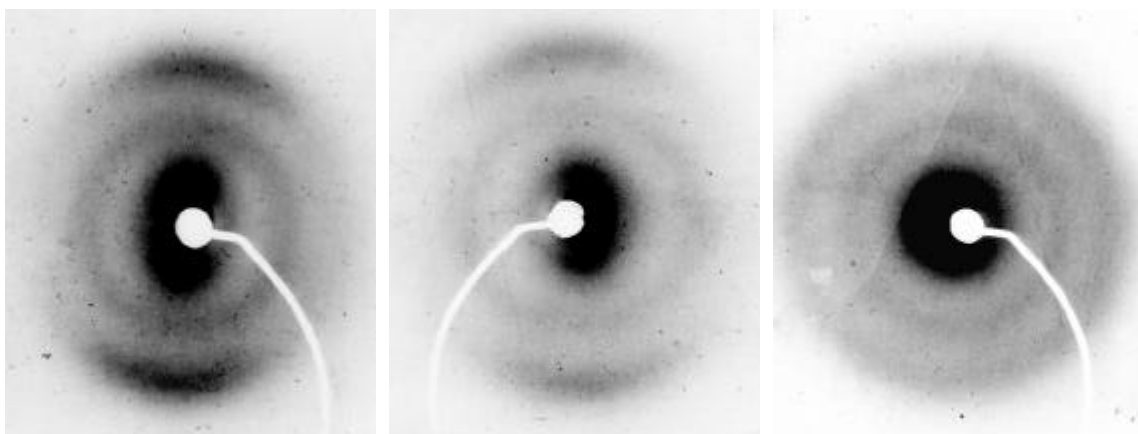
	n	y		L/nm	d^C/nm	$\alpha/^\circ$
7a-Si	2		Cr 32 SmC 45 N 56 I	5.12	4.9	41
7b-Si	3		Cr 22 SmC 32 N 44 I	5.38	5.2	41

8a-Si	6		Cr 40 SmC 51 I	4.9	3.6	44
8b-Si	11		Cr 47 SmC 57 I	5.7	4.2	45

7.6.1 Verbindungen mit den Oligosiloxanfragmenten in der terminalen Verzweigung (7-Si)

Die Verbindungen zeigen erst mit einer Spacerlänge $n=11$ flüssig-kristallines Verhalten.¹⁰⁴ Deshalb konnten nur zwei Verbindungen untersucht werden, die sich jeweils durch die Länge des siloxanhaltigen Segmentes unterscheiden. Das Phasenverhalten der Substanzen ist in Tabelle 7.8 aufgelistet. Eine Änderung des Phasenverhaltens im Vergleich zu einer analogen Verbindung ohne Oligosiloxankettenⁱ konnte nicht beobachtet werden. Die Schichtdicke der SmC-Phase der Verbindung 7b-Si beträgt 5.2nm und die berechnete Moleküllänge 5.4nm. Aus den Aufnahmen der orientierten Proben konnte der Neigungswinkel $\alpha = 41^\circ$ der Moleküle zur Schichtnormalen ermittelt werden. Entsprechend $d_{\text{res}} = d^C / \cos \alpha$ läßt sich die Länge der Schichtbausteine $d_{\text{res}} = 6.9\text{nm}$ berechnen (vgl. Bild 7.26). Dieser Wert ist ca. 1.5nm größer als die einfache Moleküllänge. Die Auswertung der Weitwinkelstreuprofile zeigt, daß das Streuprofil wieder aus zwei unabhängigen Einzelstreuungen aufgebaut ist mit ihren Maxima bei $\theta_{\text{max}1} \sim 7.1^\circ$ und $\theta_{\text{max}2} \sim 9.9^\circ$. Die Aufnahmen der orientierten Proben (Bild 7.25) bzw. die Weitwinkelstreu Kurven der unorientierten Proben belegen, daß die Aufspaltung der Weitwinkelstreuung auch in der nematischen Phase erhalten bleibt. Die Streuung der Siloxanketten bildet einen diffusen Ring, während die Streuung des Molekülrestes Maxima außerhalb des Äquators besitzt. Diese Tatsache ist ein eindeutiger Hinweis, daß die Separation der Segmente auch in der nematischen Phase erhalten bleibt. Beim Übergang in die isotrope Phase geht die Orientierung der Molekülsegmente verloren.

ⁱ vgl. Fußnote, Seite 49

*SmC (28°C)**N (38°C)**I (48°C)**Bild 7.25: Streubild der SmC-, der nematischen und der isotropen Phase (7b-Si)*

Entsprechend den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse kann wieder ein Modell (Bild 7.26) mit antiparallel angeordneten Molekülen vorgeschlagen werden, bei dem die chemisch inkompatiblen Segmente in getrennten Unterschichten angeordnet sind. Die aromatischen bzw. aliphatischen Segmente sind bezüglich der Schichtnormalen um ca. 41° geneigt. Um der großen Differenz (1.5nm) zwischen der Moleküllänge L und der Länge eines Molekülpaars d_{res} gerecht zu werden, überlappen die aromatischen Mittelteile und die voluminösen Verzweigungen mit den Oligosiloxanketten ragen aus der Schicht heraus. Mit dieser Anordnung werden auch die geometrischen Anforderungen, die sich aus der ausgeprägten Keilform ergeben, erfüllt, so daß die große Differenz zwischen dem Platzbedarf der Siloxansegmente und zweier Alkylketten einerseits und der aromatischen Bestandteile andererseits ausgeglichen werden. Grundvoraussetzung für die beschriebene Anordnung der Moleküle ist eine hinreichende Entkopplung der Siloxanketten vom Molekülrest durch den Undecylenspacer.

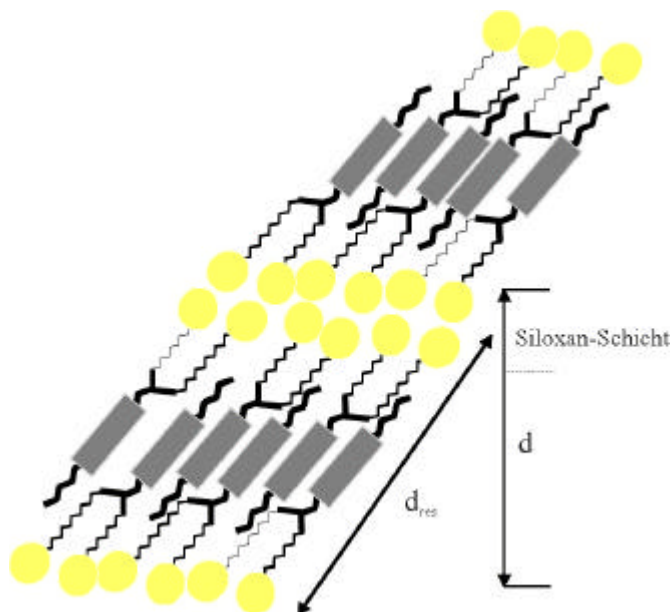


Bild 7.26: Strukturmodell der SmC-Phase von Verbindungen 7-Si (SmC)

7.6.2 Verbindungen mit Oligosiloxanfragmenten in unverzweigter terminaler Position (8-Si)

Die Vertreter dieser Verbindungsklasse unterscheiden sich nur in der Länge der aliphatischen Spacer. Durch Verlängerung des Spacers zwischen Siloxanfragment und mesogenem Grundkörper erfolgt eine Stabilisierung der Mesophasen. Die Strukturdaten sind in Tabelle 7.8 aufgelistet. Ein Vergleich mit der strukturanalogen Verbindung ohne Siloxankettenⁱ zeigt, daß die Einführung der siloxanhaltigen Segmente zu keiner Veränderung der Polymorphie führt, lediglich ein Absinken der Klär- und Schmelzpunkte ist zu verzeichnen.

Die Streubilder der Verbindung 8b-Si weisen die typischen Merkmale der SmC-Phase auf; den Schichtreflex (00l) und höhere Ordnungen im Kleinwinkelbereich sowie im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung ($\theta_{\max 2} \sim 9.8^\circ$), deren Maxima außerhalb des Äquators liegen. Aus diesen 2D-Aufnahmen kann der Neigungswinkel mit $\alpha = 45^\circ$ bestimmt werden. Außerdem tritt eine zweite Streuung ($\theta_{\max 2} \sim 6.6^\circ$) ohne Maxima auf. Es ist also auch bei diesen Verbindungen erforderlich, ein Modell der SmC-Phase mit getrennten Unterschichten der chemisch inkompatiblen Segmente zu diskutieren. Unter der Annahme, daß das aromatische Grundgerüst und die Spacerketten um 45° zur Schichtnormalen geneigt und die Oligosiloxanketten ungeordnet sind, ergibt sich eine Schichtdicke von 4.2nm aus den Längen der Einzelsegmente ($L_{\text{Si}} = 0.6\text{nm}$, $L_{\text{Rest}} = 5.1\text{nm}$). Die Siloxanketten ragen aus der Schicht heraus und bleiben so im gesamten flüssig-kristallinen Phasengebiet ungeordnet.

ⁱ vgl. Fußnote, Seite 49

7.7 Zusammenfassung

Mit Ausnahme der lateral arylsubstituierten Systeme mit einer Oligosiloxaneinheit (4-Si, 5-Si) konnte bei allen anderen Systemen Mikroseggregation der inkompatiblen Segmente beschrieben werden. Die Phasenstruktur der smektischen Phasen wird durch das Bestreben der Siloxangruppen, sich zu separieren bzw. – in noch stärkerem Maße – durch den großen Platzbedarf dieser Segmente bestimmt. Die postulierten Modelle unterscheiden sich nur durch den Überlappungsgrad der aromatischen Mittelteile bzw. deren Neigungswinkel zur Schichtnormalen. Diese Parameter werden aber durch die Geometrie des mesogenen Grundgerüsts bestimmt. So bilden die Verbindungen 3-Si smektische C-Phasen mit einem Neigungswinkel $\alpha \sim 50^\circ$ aus. Die Verbindungen 6-Si bilden auch SmC-Phasen, aber der Neigungswinkel beträgt nur noch $\sim 30^\circ$. Da die laterale Verzweigung die Differenzen zwischen dem Platzbedarf der siloxanhaltigen Endgruppen und dem Mittelteil verringert, ist keine so extreme Neigung mehr erforderlich, um diese Differenz auszugleichen. Keinen Einfluß auf die Struktur hat eine Verlängerung der Oligosiloxankette. Die Verlängerung der Spacerkette zwischen Siloxan und Mittelteil hingegen erhöht die Stabilität der Mesophasen deutlich, weil dadurch eine bessere Entkopplung zwischen dem geordneten Mittelteil und den ungeordneten Endgruppen erreicht werden kann.

8 Diskussion

Die vorgestellten Untersuchungen hatten das Ziel, den Einfluß der Substitution von perfluorierten Segmenten und siloxanhaltigen Molekülteilen auf die Struktur der flüssig-kristallinen Phasen zu untersuchen. Es konnte in allen Fällen – wenn auch in unterschiedlicher Form – die Tendenz zur Mikroseggregation durch den Einbau der Fluoratome und der siloxanhaltigen Gruppen nachgewiesen werden. Es ist daher sinnvoll, an dieser Stelle einige grundlegende Eigenschaften des Fluors, des Silicium, von perfluorierten Kohlenwasserstoffketten und von Siloxangruppen im Vergleich zu denen des Wasserstoffs, Kohlenstoffs bzw. baugleicher aliphatischer Segmente zu diskutieren.

8.1 Eigenschaften des Fluors und perfluorierter Ketten

Die Fluoratome bedecken das Kohlenstoffgerüst fast vollständig. Dadurch bestimmen die Eigenschaften des Fluor sehr stark die Eigenschaften perfluorierter Ketten. Bereits der Vergleich einiger atomarer Eigenschaften des Fluor- und des Wasserstoffatoms zeigt signifikante Unterschiede auf. So besitzt Fluor den größeren van-der-Waals-Radius.¹⁰⁵ Trotzdem kann in einer Kohlenstoffkette der Wasserstoff vollständig durch Fluor ersetzt werden. Eine Reihe ausgewählter atomarer Eigenschaften beider Elemente und physikalische Eigenschaften von Hexan und Perfluorhexan sind in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Tabelle 8.1: Ausgewählte Eigenschaften der Elemente F_2 und H_2 bzw. ihrer Kohlenstoffbindungen und physikalische Eigenschaften von Hexan und Perfluorhexan

F		H
4.0	Elektronegativität (Pauling)	2.1
3.399	Elektronenaffinität (eV)	0.754
0.135	van-der-Waals-Radius (nm)	0.11
≈ 18	Ionisierungspotential (eV)	≈ 13.6
2.97	Polarisierbarkeit (für CH_3X [10^{-24} cm^3])	2.59
C-F		C-H
0.138	sp^3 Bindungslänge (nm)	0.111
451	sp^3 Bindungsenergie (kJ/mol)	≈ 400
1.7	sp^3 Dipol (D)	0.3

C_6F_{14}		C_6H_{14}
-70	Schmelzpunkt ($^{\circ}C$)	-93
56	Siedepunkt ($^{\circ}C$)	78
1.699	Dichte (g/cm^3)	0.66
0.0178	Oberflächenspannung (N/m)	0.05
12.1	Löslichkeitsparameter ⁱ ($MPa^{1/2}$)	14.9
182	Binnendruck ⁱⁱ (MPa)	251

Die C-F-Bindung wird aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluors gegenüber dem Kohlenstoff stark polarisiert und besitzt überwiegend ionischen Charakter. Trotzdem ist die C-F-Bindungsenergie vergleichbar der C-H-Bindungsenergie. Mit zunehmender Fluorierung verkürzt sich die C-F-Bindungslänge (CH_3F : C-F = 0.138nm, CF_4 : C-F = 0.132nm), und die Bindungsenergie nimmt zu.¹⁰⁶

Beim Vergleich der molekularen Eigenschaften des Hexans und des Perfluorhexans fallen zuerst die unterschiedlichen Schmelz- und Siedepunkte auf. Der niedrigere Siedepunkt der fluorierten Verbindung ist ein deutlicher Hinweis für die geringen intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Flüssigkeit. Um eine Aussage zum Verhalten der perfluorierten Verbindungen und ihrer aliphatischen Pendants in Lösungen bzw. Mischungen treffen zu können, ist ein Vergleich der kolligativen Eigenschaften (Perfluorhexan/Hexan) von besonderem Interesse. Die in Tabelle 8.1 aufgeführten makroskopischen Größen werden von der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Sowohl die Oberflächenspannung als auch der Löslichkeitsparameter^{107,108} des Perfluorhexans sind geringer als die Werte des Hexans. Der Binnendruck,^{107,109} ein Maß für die zwischenmolekularen Wechselwirkungen in einer Flüssigkeit, ist für Perfluorhexan kleiner als der des Hexans. Das Verhalten von perfluorierten Alkanen in Mischungen mit Alkanen ist experimentell eingehend untersucht worden.^{107,110-112} Es zeigte sich, daß die wechselseitige Löslichkeit perfluorierte und aliphatischer Verbindungen deutlich geringer ist als die aus den Löslichkeitsparametern prognostizierte. Die Diskrepanz zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Werten nimmt mit steigender Kettenlänge zu.^{12,108}

ⁱ Durch diesen Parameter soll aus den Eigenschaften der reinen Komponenten das Verhalten in Lösung abgeschätzt werden. Definiert ist dieser Parameter als die Quadratwurzel der Verdampfungsenergie pro Volumeneinheit ($d = \left(\frac{\Delta E \cdot V}{V}\right)^{1/2}$). Er ist ein Maß für die auftretenden unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen und die kohäsive Energie. Je größer $(\delta_1 - \delta_2)^2$ (und damit $\Delta H^M - T\Delta S^M > 0$), um so größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Mischung von dem idealen Verhalten abweicht und sich entmischt. (ΔS wird mit zunehmender Kettenlänge geringer, und für ΔH gilt $\Delta H = \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$)¹⁰⁸

ⁱⁱ Der Term $(\partial U / \partial V)_T$ wird als Binnendruck bezeichnet. In einem Modell des flüssigen Zustandes muß das Vorhandensein starker Kohäsionskräfte innerhalb der Flüssigkeit berücksichtigt werden. Die Größe dieser Kräfte läßt sich durch thermodynamische Betrachtungen abschätzen. Eine wichtige Rolle spielt dabei der Binnendruck. Er ergibt sich als Differenz von Anziehungs- und Abstoßungskräften zwischen den Teilchen einer Flüssigkeit.¹⁰⁹ Mit steigendem Binnendruck überwiegen die anziehenden Kräfte. Zwei Flüssigkeiten zeigen normalerweise starke positive Abweichungen vom Idealverhalten, wenn der Binnendruck der Lösungen stark voneinander abweicht.

Gleichzeitig zeigt sich, daß eine bestimmte Kettenlänge notwendig ist, damit sich die unterschiedlichen Verbindungen entmischen. Deshalb mischen sich kurzkettige Perfluoralkane noch relativ gut mit unpolaren aliphatischen Lösungsmitteln.¹⁰⁷

Die Substitution von Teilen der Kohlenwasserstoffketten durch perfluorierte Ketten in mesogenen Verbindungen ändert deren Eigenschaften. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sowohl die Länge und Position innerhalb der Moleküle von Einfluß ist. Weiterhin haben die sterischen Eigenschaften der Perfluorketten entscheidenden Einfluß auf die Ordnung der gebildeten Mesophasen. In Tabelle 8.2 sind die sterischen Eigenschaften perfluorierter und aliphatischer Ketten aufgelistet.

Tabelle 8.2: Sterische Eigenschaften¹¹³

C-H-Kette		C-F-Kette
0.2 (CH ₃)	van-der-Waals-Radius (nm) der Gruppen	0.27 (CF ₃)
0.0168	van-der-Waals-Volumen (nm ³) (Halbkugel)	0.0426
planar (zick-zack)	Kettenkonfiguration	Helix (13 ₆)
0.254	Abstand der Kohlenstoffatome ⁱ (nm)	0.26
0.18-0.20	Platzbedarf der Ketten (nm ²)	0.28-0.32

Der größere van-der-Waals-Radius des Fluors führt zu einer veränderten Kettenstruktur. In Bild 8.1 sind je eine perfluorierte und eine aliphatische Kette dargestellt - mit der Längsachse parallel bzw. senkrecht zur Papierebene.

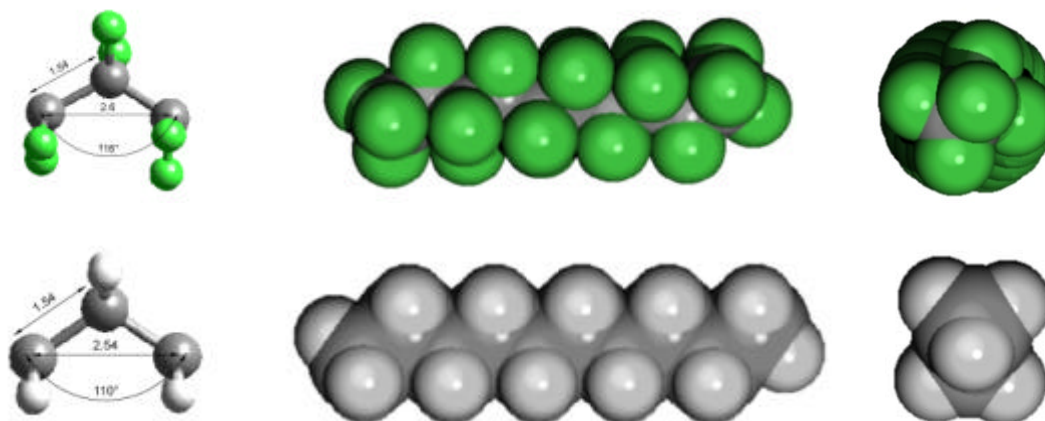


Bild 8.1: Perfluorierte und aliphatische Kette: horizontale und vertikale Darstellung

In einer aliphatischen Kette bildet das Kohlenstoffgerüst eine planare zick-zack-Kette. Der Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen auf einer Seite der zick-zack-Kette (vgl. Bild 8.1) beträgt $\sim 0.254\text{nm}$, so daß bei einem van-der-Waals-Radius des Wasserstoffs von ca. 0.11nm genug Platz für die Wasserstoffatome bleibt. Es entsteht sogar eine kleine Lücke zwischen den einzelnen Wasserstoffatomen. Bei einem van-der-Waals-Radius des Fluors von 0.135nm würden bei einer planaren zick-zack-

ⁱ Abstand, gemessen parallel zur Moleküllängsachse, vgl. auch mit Bild 8.1

Konformation der perfluorierten Kette die Kohlenstoffatome überlappen. Deshalb kommt es zur Ausbildung einer helikalen Struktur, bei der durch die Rotation entlang der C-C-Bindungen mehr Raum für die Fluoratome geschaffen wird.⁹⁶ Diese Erweiterung des Atomabstandes wird durch eine Aufweitung der C-C-C-Bindungswinkel auf 116° erzielt und nicht nur durch eine Verlängerung der C-C-Bindungen. Eine weitere Ursache für die Ausbildung der helikalen Struktur sind auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der CF_2 -Gruppen.¹¹⁴ Durch quantenchemische Berechnungen¹⁰ wurde gefunden, daß die Aktivierungsenergie für trans-gauche- und gauche-gauche-Übergänge in perfluorierten Kohlenstoffketten 3-4 mal so hoch ist wie die in den entsprechenden Alkylketten. Dadurch wird die Bildung von gauche-Konformeren bei normalen Temperaturen nahezu ausgeschlossen. Demzufolge liegen die perfluorierten Ketten meist in einer starren gestreckten, überwiegend trans-Konformation vor. Sie bilden eine $13/6$ Helix (13 CF_2 -Gruppen und 6 Drehungen entlang einer Helixachse),⁹⁵ diese Ketten wiederum bilden eine hexagonale Zelle.¹¹⁵ Neuere Arbeiten¹¹⁶ haben gezeigt, daß Ketten mit weniger CF_2 -Einheiten (<10) keine helikale Struktur ausbilden müssen. Obwohl die helikale Anordnung die energetisch günstigste Konformation ist, gibt es aber auch eine Reihe metastabiler Konfigurationen, bei denen die helikale Struktur aufgewunden ist.

Die enge Bedeckung des Kohlenstoffgerüsts mit Fluoratomen bedingt eine wenig profilierte Oberfläche⁹⁶ der perfluorierten Ketten. Sie sind im Gegensatz zu den aliphatischen Ketten mehr oder weniger zylindrisch, und die „Rauhigkeiten“ innerhalb des Profils sind gering. So konnten bei perfluorierten Alkanen fest-fest-Übergänge zwischen Phasen mit unterschiedlichem Ordnungsgrad innerhalb der kristallinen Phase schon weit unterhalb des Schmelzpunktes beobachtet werden, bei den Alkanen dagegen erst kurz unterhalb des Schmelzpunktes. Ein weiterer wichtiger Faktor ist der erhöhte Platzbedarf der Ketten.⁹⁹ Trotz ihres etwa doppelt so großen van-der-Waals-Volumens kann eine CF_3 -Gruppe eine CH_3 -Gruppe in Kristallen statistisch ersetzen. Dadurch wird ein prinzipiell ähnliches Phasenverhalten möglich, aber mit Strukturmodifikationen, um „Löcher“ in der Packung zu vermeiden.

Beim Vergleich der chemischen Eigenschaften spielen die bereits diskutierten kolligativen Eigenschaftenⁱ eine entscheidende Rolle. Die aus den geringen intermolekularen Wechselwirkungen resultierende geringe Oberflächenenergie¹¹⁷⁻¹¹⁹ und das geringe Bestreben, sich mit anderen nicht fluorhaltigen Komponenten zu mischen, wird auch als fluorophober¹²⁰ Effekt bezeichnet, d.h. die perfluorierte Verbindung bzw. die perfluorierten Molekülsegmente sind stets bestrebt, sich zu separieren. Die kovalente Verknüpfung mit dem Rest des Moleküls verhindert eine makroskopische Entmischung, führt aber zu einer Segregation auf einer mikroskopischen Skala.

ⁱ vgl. mit Seite 91

Zusammenfassend ergeben sich die folgenden grundlegenden Unterschiede in den Eigenschaften perfluorierter- und aliphatischer Ketten:

- starre gestreckte Kettenform
- Anordnung in Helices
- erhöhter Ordnungsgrad
- erhöhter Platzbedarf
- fluorophober Effekt:
 - kaum intermolekulare Wechselwirkungen
 - geringe Mischbarkeit mit unfluorierten Molekülteilen bzw. Substanzen.

Allgemein gültige Aussagen über den Einfluß auf die flüssig-kristallinen Eigenschaften, der durch den Einbau fluorierter Segmente hervorgerufen wird, lassen sich nicht ableiten. Entscheidend ist immer das Zusammenwirken verschiedener Faktoren. Es sind aber Tendenzen¹²¹ zur

- Erhöhung der Schmelzpunkte
- Erhöhung der Klärpunkte
- bevorzugten Ausbildung smektischer Phasen
- Erhöhung der dielektrischen Anisotropie
- Abnahme der Viskosität

zu beobachten. Die Erhöhung der Schmelz- und Klärpunkte läßt sich im allgemeinen auf den erhöhten Ordnungsgrad zurückführen. Damit verbunden ist auch eine Stabilisierung des smektischen Phasenbereichs. Beachten sollte man aber auch die Wechselwirkungen mit anderen polaren Gruppen innerhalb des Moleküls, durch die es auch zu einer Destabilisierung der mesogenen Eigenschaften kommen kann. Eine zunehmende Fluorierung bewirkt eine zunehmende Polarisierungsanisotropie, die eine zunehmende dielektrische Anisotropie bedingt. Aufgrund der geringen intermolekularen Wechselwirkungen sinkt gleichzeitig die Viskosität der Verbindungen. Diese Eigenschaften der perfluorierten flüssig-kristallinen Verbindungen sind auch im Hinblick auf eine praktische Anwendung in Displays interessant.

Die bisher beschriebenen Eigenschaften der fluorierten Baugruppen erklären deren Einfluß auf die Struktur der flüssig-kristallinen Phasen dieser Verbindungen. So kommt es zur Ausbildung von frustrierten Phasen bis hin zu einer Mikroseggregation innerhalb der homogenen Phase. Die wesentlichen Veränderungen sind:

- Modifikation der Struktur smektischer Phasen (SmA, SmC)
- Stabilisierung hoch geordneter Phasen
- Tendenz zur Mikroseggregation
- Entmischungserscheinungen.

Nachweisbar sind die Unterschiede durch Mischungsexperimente zwischen fluorierten und nichtfluorierten Verbindungen. Normalerweise sind flüssig-kristalline Phasen dann mischbar, wenn es sich um den gleichen Phasentyp handelt (Mischbarkeitsauswahlregel).¹²² Verbindungen, die jeweils eine SmA-Phase ausbilden, sollten daher mischbar sein. Das Phasendiagramm der binären Mischung einer polaren und einer fluorierten Verbindung (Bild 8.2)¹¹⁸ zeigt ein Gebiet, in dem zwei SmA-Phasen koexistieren. Die Struktur beider SmA-Phasen ist so unterschiedlich, daß es zur Entmischung beider Phasen in bestimmten Konzentrationsbereichen kommt.

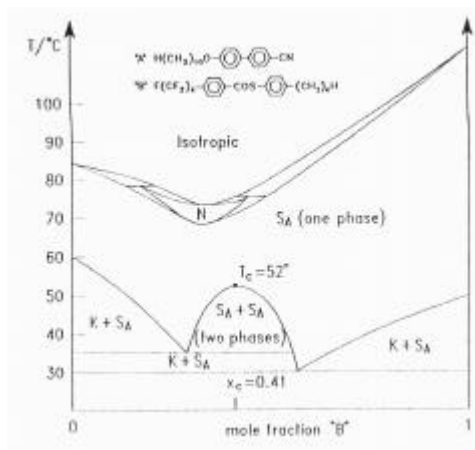


Bild 8.2: Phasendiagramm einer binären Mischung mit Phasenseparation¹¹⁸

8.2 Eigenschaften von Siloxanfragmenten

Über die Eigenschaften von fluorhaltigen Segmenten und über den daraus resultierenden Einfluß auf die Struktur flüssig-kristalliner Phasen existiert eine große Zahl an Untersuchungen.¹⁰⁶⁻¹¹⁴ Dagegen sind Untersuchungen über den Einfluß der Oligosiloxanfragmente relativ selten.

Bei der Ausbildung des flüssig-kristallinen Zustandes und den damit verbundenen intermolekularen Wechselwirkungen spielen neben der Gestalt der Fragmente auch die Bindungsverhältnisse eine wesentliche Rolle. Siloxanhaltige Segmente werden meist als sehr flexibel und voluminös beschrieben. Eine direkter Vergleich der Eigenschaften von Oligosiloxanfragmenten mit perfluorierten und aliphatischen Ketten ist nur sehr bedingt möglich. Die Ursache ist der unterschiedliche Aufbau. Das Grundgerüst von Kohlenstoffatomen, das auch bei den perfluorierten Ketten noch vorhanden ist, wird bei den siloxanhaltigen Segmenten vollständig durch die Kombination von Si-O-Einheiten ersetzt. Da aber die Oligosiloxanfragmente stets als terminale Endgruppen fungieren, erscheint ein Vergleich mit aliphatischen bzw. perfluorierten Ketten gleicher Länge in der gleichen Position doch sinnvoll.

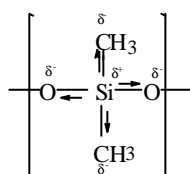
Obwohl Kohlenstoff und Silicium derselben Hauptgruppe des Periodensystems angehören, unterscheiden sich die Eigenschaften beider Elemente deutlich. In Tabelle

8.3 sind einige Eigenschaften beider Elemente sowie die Bindungsstärken und Bindungslängen von C-C- und Si-O-Bindungen aufgelistet. Bei der Ausbildung der Kettenstruktur gibt es Ähnlichkeiten, die auf der sp^3 -Hybridisierung in beiden Atomen begründet sind. Auch ist der Valenzradius von Silicium in der sp^3 -Hybridisierung nur um durchschnittlich 17% größer als der des Kohlenstoffs,¹²³ und die durchschnittlichen Bindungswinkel (Tetraeder) betragen 106° - 108° . Die Bindungslänge der Si-O-Bindung (0.16nm) ist geringfügig größer als die der C-C-Bindung (0.15nm). Durch die größeren Methylgruppen als Substituenten am Siliciumgrundgerüst resultiert aber eine wesentlich voluminösere Kette.

Tabelle 8.3: Eigenschaften des Silicium und des Kohlenstoffs sowie der Si-O- bzw. C-C-Bindung

Si		C
1,74	Elektronegativität	2,5
1.4	Elektronenaffinität (eV)	1.25
0.21	van-der-Waals-Radius (nm)	0.17
8.15	Ionisierungspotential (eV)	11.2
Si-O		C-C
~444	Bindungsenergie (kJ/mol)	~345
~0.162	Bindungslänge (nm)	0.154

Unterschiede bestehen in der Polarisierung der Bindungen. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen Elektronegativitätswerten von Si (1.74) und C (2.5). Außerdem besitzt Silicium eine ausgeprägte Fähigkeit zur Elektronendelokalisation. Durch die elektronenziehende Wirkung der C- und O-Atome ergibt sich eine positive Polarisierung am Si-Atom. Entsprechend der Skizze sind die Ladungsverhältnisse in der Dimethylsiloxangruppe invers zu den Verhältnissen in der aliphatischen Kohlenstoffkette.



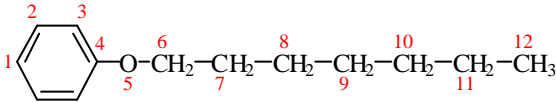
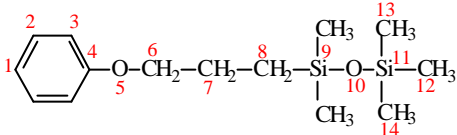
Es entstehen innerhalb einer Dimethylsiloxankette permanente Dipole mit alternierendem Vorzeichen in Kettenrichtung. Vermutlich beeinflusst eine solche Ladungsverteilung die intermolekularen Wechselwirkungen und fördert die Separation der siloxanhaltigen Segmente in Unterschichten.

Mischungsexperimente¹²⁴ zwischen Permethyloxanen und n-Hexan zeigen – in Analogie zu den perfluorierten Alkanen – die Tendenz zur Entmischung beider Komponenten. Allerdings sind sie mit n-Alkanen wesentlich besser mischbar als die Perfluoralkane. Dieses Verhalten isotroper Flüssigkeiten liefert einen weiteren Anhaltspunkt für die chemische Unverträglichkeit der einzelnen Segmente.

Entscheidenden Einfluß auf die Struktur flüssig-kristalliner Phasen haben auch die sterischen Faktoren. Aus Kristallstrukturanalysen wird für die Si-Segmente (Polydimethylsiloxan) eine offene bandartige helikale Struktur vom Typ β_1 beschrieben.¹²⁵ Diese Struktur korrespondiert mit einem Platzbedarf σ von $\sim 0.42\text{nm}^2$ für die siloxanhaltigen Segmente.¹⁰³

Zur Bestimmung energetisch begünstigter Konformationen von Oligosiloxanfragmenten in nicht polymeren Verbindungen wurden die im folgenden beschriebenen Computersimulationenⁱ durchgeführt. Sie wurden am Phenyloxypropylen-pentamethyldisiloxan (PhSi2) und am Phenyloxypropylen-heptamethyltrisiloxan (PhSi3) und zum Vergleich am n-Heptyloxybenzol (PhC7) durchgeführt (Tabelle 1.2). Mit Hilfe der Berechnungen¹²⁶ können die theoretisch günstigsten Konformationen ermittelt werden.

Tabelle 8.4: Numerierung der Atome und Definition signifikanter Torsionswinkel und Abstände der betrachteten Modellmoleküle

n-Heptyloxybenzol (PhC7)	Phenyloxypropylen-pentamethyldisiloxan (PhSi2)
	
Torsionswinkel $\alpha = \text{C3-C4-O5-C6}$	$\varphi = \text{C8-Si9-O10-Si11}$
Abstand $R = (\text{C1-C12})$	$R_A = (\text{C1-C13})$
	$R_B = (\text{C1-C12})$
	$R_C = (\text{C1-C14})$

Ausgangspunkt der Berechnungen ist ein isoliertes Molekül. Trotz dieser Vereinfachung lassen sich einige prinzipielle Aussagen über die Konformation der Siloxanketten ableiten.

Die berechnete energetisch günstigste Konformation der Alkyloxykette ist die all-trans – Konformation. Die Lage der Kette wiederum wird durch die Rotation um das Sauerstoffatom ($\alpha = \text{C3-C4-O5-C6}$) bestimmt. Es ergeben sich alternative Anordnungen bezüglich der möglichen Lage der Alkylkette zum Phenylring, die zwischen $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$ liegen. Die Alkyloxykette beschreibt während einer Rotation die Fläche eines Kreiskegels.¹²⁷

Die relativen Energien E_r der Modellmoleküle sind in Bild 8.3 dargestellt. Bei der Verbindung PhC7 ergibt sich ein symmetrischer Verlauf mit einem Maximum bei $\alpha = 90^\circ$.

ⁱ Die Berechnungen wurden von Dr. Friedemann durchgeführt, und uns für die Diskussion zur Verfügung gestellt.



Bild 8.3: Graphische Darstellung der berechneten relativen Energien E_r ; links: für die Alkyloxyverbindung PhC7, rechts: die Verbindung PhSi2

Die Rotationsbarriere der aliphatischen Kette um α liegt bei nur 7kJ/mol. Das Rotamer mit der Konformation $\alpha = 0^\circ$ ist in Bild 8.4 skizziert. Mit zunehmenden Temperaturen können neben der Rotation um α auch noch gauche-Konformere auftreten, die bei den Berechnungen vernachlässigt wurden.

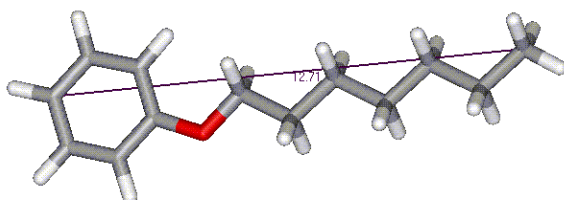


Bild 8.4: *n*-Heptyloxybenzol (PhC7) mit $\alpha = 0^\circ$

Ein anderes Konformationsverhalten wurde bei den Oligosiloxanketten erwartet. Am Phenyloxypropylen-pentamethyldisiloxan (PhSi2) wurde der Torsionswinkel $\phi = \text{C8-Si9-O10-Si11}$ variiert und die Relaxationsbarriere bezüglich der Si-O-Bindung berechnet. Die resultierenden Energiedifferenzen E_r zwischen den einzelnen Konformationen sind gering, was auf eine hohe Flexibilität der Si-O-Bindung schließen läßt. Es besteht bei einer Rotation bzw. beim Umklappen der Bindung keine sterische Hinderung. Die grafische Darstellung der berechneten relativen Energie E_r in Abhängigkeit von ϕ zeigt zwei lokale Energieminima bei $\phi = 30^\circ$ und $\phi = 160^\circ$ (Bild 8.3 rechts). Konfigurationen in der Nähe der beiden Minima sollten bevorzugt sein. Durch eine Krümmung der Kette resultiert eine weitere Energieminimierung, die mit einer Knäulung des Siloxanfragmentes einhergeht. Die letzte Siloxaneinheit Si11 dreht sich aus der Moleküllängsachse heraus (Bild 8.5). Die Unterschiede der Energien der hier diskutierten Molekülkonformationen sind jedoch immer sehr gering.

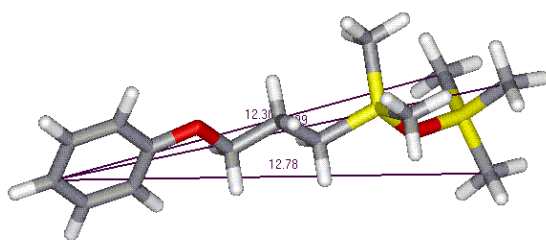


Bild 8.5: Phenyloxypropylen-pentamethyldisiloxan (*PhSi2*) mit $\mathbf{j} = 160^\circ$

Um einen besseren Einblick in das Konformationsverhalten von Siloxanfragmenten zu erhalten, wurde das Molekül um eine Siloxaneinheit verlängert. Zur Vermeidung einer exzessiven Erhöhung des Rechenaufwandes wurden zehn alternative Konformationen ausgewählt. Drei Torsionswinkel (Bild 8.6) ($\varphi_1 = \text{C8-Si9-O10-Si11}$, $\varphi_2 = \text{Si9-O10-Si11-O12}$ und $\varphi_3 = \text{O10-Si11-O12-Si13}$) wurden mit fest definierten Werten belegt, entweder als trans (t, $\varphi = 180^\circ$), cis (c, $\varphi = 0^\circ$), gauche (g, $\varphi = 60^\circ$) oder als minus gauche (-g, $\varphi = -60^\circ$). Diese Winkel wurden auch während des gesamten Minimierungsprozesses konstant belassen.

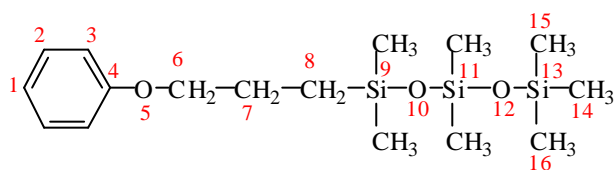


Bild 8.6: Numerierung der Atome des Modellmoleküls Phenyloxypropylen-heptomethyltrisiloxan (*PhSi3*)

Die berechneten relativen Energien E_r sind in Tabelle 8.5 zusammengefaßt:

Tabelle 8.5: Torsionswinkel \mathbf{j} , Moleküllängen R und zugehörige berechnete relative Energien E_r von $PhSi_3$

Vor-gabe	$\mathbf{j}_1/^\circ$	$\mathbf{j}_2/^\circ$	$\mathbf{j}_3/^\circ$	R_A/nm (C1-C14)	R_B/nm (C1-C15)	R_C/nm (C1-C16)	R/nm (C1-Si13)	$E_r/\text{kJ/mol}$
ttt ⁱ								18
ttt ⁱⁱ	180	180	180	1.41	1.52	1.51	1.41	17
tct	180	0	180	1.50	1.52	1.41	1.41	0
tgt	180	60	180				1.42	6
ttc	180	180	0	1.11	1.12	1.36	1.20	1
ttg	180	180	60				1.25	6
tgg	180	60	60				1.28	32
ggg	60	60	60	1.30	1.44	1.28	1.27	32
gtg	60	180	60				1.28	16
gt-g	60	180	-60				1.37	12

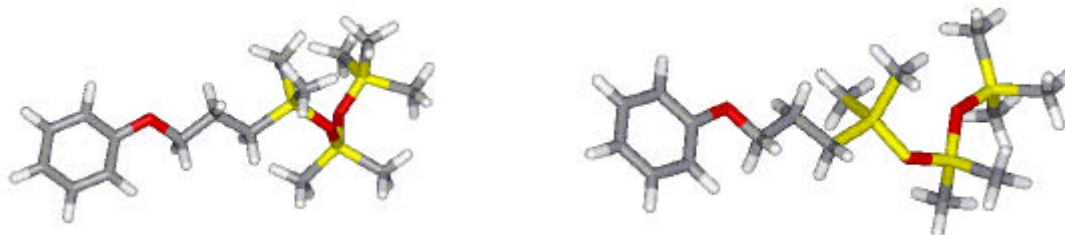
Eine mehrfache gauche-Anordnung der Siloxaneinheiten innerhalb des Fragmentes oder direkt hintereinander erweist sich als energetisch ungünstig. Die Gruppierung mit hohem Anteil von trans-Positionen führt zu mittleren bis tiefen Energieniveaus. In Bild 8.7 sind die energetisch ungünstigste (ggg) bzw. die günstigste Variante (tct) der berechneten Konformationen dargestellt.

Das Konformere $PhSi_3$ -ggg (Bild 8.7a) zeigt eine extreme Verdrehung der Siloxaneinheiten gegeneinander und die direkte räumliche Nachbarschaft der Sauerstoffatome. Eine Rotation um diese Torsionswinkel ist sterisch behindert und wäre nur mit höherem Energieaufwand möglich. Die Lage der Sauerstoffatome zueinander und ihr elektronegativer Charakter könnte ein weiterer Grund dafür sein, daß dieses Konformer als energetisch ungünstig errechnet wurde. Es resultiert eine kleinere Moleküllänge von durchschnittlich nur 1.34nm.

Die Gestalt des Konformeren $PhSi_3$ -tct wird durch die deutliche Krümmung des Siloxanfragmentes und die damit verbundene Neigung bezüglich der Moleküllängsachse bestimmt. Besonders groß ist der Neigungswinkel der endständigen Trimethylsiloxaneinheit, bezogen auf die Molekülschwerpunktachse. Die Rotationsfreiheit um alle Si-O-Bindungen wird durch die Knäulung der Siloxaneinheiten nicht behindert.

ⁱ Bei diesem Ansatz sind während der Minimierung die definierten Winkel φ (ausgehend von $\varphi=180^\circ$) variabel.

ⁱⁱ Die definierten Winkel φ sind während des Optimierungsprozesses konstant (gilt für alle folgenden Parametersätze).



a) energetisch ungünstig – ggg

b) energetisch günstig – tct







Bild 8.7: Konformere von Verbindung PhSi3

Die Tendenz zur Separation im flüssig-kristallinen Zustand von kovalent mit aromatischen und aliphatischen Segmenten verknüpften siloxanhaltigen Segmenten wird durch zwei Einflüsse mitbestimmt: die polare Struktur der Si-O-Kette und die Tendenz zur Verknäulung der ohnehin schon sehr voluminösen Siloxan-Einheiten. Die sterischen Faktoren – großes Volumen und die Tendenz zur Knäulung – stehen im Kontrast zur gestreckten Gestalt des Restmoleküls bzw. zu dessen geringerem Platzbedarf, so daß eine separate Anordnung bevorzugt wird.

8.3 Siloxanfragmente und perfluorierte Ketten – ein Vergleich

Eine entscheidende Gemeinsamkeit besitzen beide Segmente. Sie unterscheiden sich deutlich in ihren Eigenschaften von aliphatischen Ketten und bestimmen das Phasenverhalten und die Struktur der flüssig-kristallinen Phasen. Die Eigenschaften des Fluors (fluorophober Effekt) beeinflussen das Verhalten einer perfluorierten Kette (Repulsionswechselwirkungen) wesentlich stärker als die vergleichbaren Eigenschaften des Siliciums die Eigenschaften siloxanhaltiger Segmente. Mischungsuntersuchungen zeigen die Unmischbarkeit fluorierter bzw. silylierter Verbindungen mit entsprechenden Alkanen. Allerdings sind die Oligosiloxane wesentlich besser mit aliphatischen Verbindungen mischbar als die Perfluorverbindungen. So wird für eine Mischung (1:1) von n-Decamethyltetrasiloxan und Hexan nur ca. 6% der Energie benötigt, die für eine homogene Mischung (1:1) von n-Perfluorhexan und n-Hexan aufgebracht werden muß.¹²⁴ Trotzdem bestimmen die flexiblen Siloxansegmente die Struktur der flüssig-kristallinen Phasen durch ihren hohen Platzbedarf. Eine vergleichende Übersicht einiger relevanter Strukturdaten zeigt Tabelle 8.6.

Tabelle 8.6: Vergleich¹²⁸ der Strukturdaten von Polyethylen,¹²⁹ Polytetrafluoroethylen,⁹⁵ Polydimethylsiloxan,¹⁰³ und abgeleitete Eigenschaften für niedermolekulare Mesogene

			
van-der-Waals-Radius der Substituenten (nm)	0.12	0.135	0.20
Abstand zwischen den Substituenten an zwei alternierenden Atomen der Kette (nm)	0.254	0.26	0.378
räumliche Anordnung in Richtung der Hauptkette			
Struktur der Kette	1 ₁ (planar zick-zack)	13 ₆	6 ₁
Torsionswinkel (°)	0	16	35-40
Platzbedarf (σ/nm ²)	~0.20	~0.26	~0.43
Struktur der Kette in Flüssigkeiten	verknäult	starr	verknäult
Flexibilität der Kette	hoch	gering	hoch
Mischbarkeit mit n-Alkanen	-	sehr gering	gering
Polarisation der Kette	gering	negative Polarisierung der Peripherie	permanente Dipole mit alternierendem Vorzeichen
Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen		sehr gering	hoch

9 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit waren Untersuchungen zum Einfluß chemisch inkompatibler Segmente im Zusammenspiel mit sterischen Wechselwirkungen auf die Struktur der flüssig-kristallinen Phase. Dazu wurden ca. 30 Verbindungen mit perfluorierten Ketten und systematisch abgewandelter Molekülgestalt sowie ca. 20 Verbindungen mit Oligosiloxansegmenten untersucht.

Die Phasenumwandlungstemperaturen und Umwandlungsenthalpien wurden mit Hilfe eines Differential-Scanning-Kalorimeters ermittelt. Die vorläufige Zuordnung der Phasen basierte auf polarisationsmikroskopischer Charakterisierung der Texturen. Die eindeutige Identifizierung der Phasen und die Aufklärung der Strukturen erfolgte vor allem mit Hilfe röntgenographischer Methoden (Guiniermethode, zweidimensionaler Detektor). An ausgewählten Verbindungen wurden die Ergebnisse mit denen von IR-, NMR- und AFM-Messungen sowie mit Modellrechnungen zur Konformation verglichen. Die vorgeschlagenen Strukturmodelle wurden ferner durch die aus der Elektronendichteverteilung über eine Fouriertransformation erhaltenen Intensitätsprofile gestützt.

Werden **perfluorierte Ketten in stäbchenförmige Verbindungen** substituiert (**1-F**, **2-F**), so ist die sterische Wechselwirkung von untergeordneter Bedeutung. Es konnte in den smektischen Phasen die Separation der chemisch inkompatiblen Molekülteile in unterschiedlichen Teilschichten eindeutig nachgewiesen werden. Hervorzuheben ist dieser Befund bei einer E_{Cr} -Phase, die auf Grund von theoretischen Modellen als dreidimensionale kristalline Phase eingeordnet wird. Bei dieser Phase konnte durch sehr gut orientierte Proben eine orthorhombische Elementarzelle berechnet werden, deren Gitterpunkte durch die aromatischen Molekülteile besetzt sind. Gleichzeitig existiert aber innerhalb dieser geordneten Struktur eine ungeordnete Zwischenschicht, die von den Perfluorketten gebildet wird. Die Molekülkonformation, die in einem entsprechenden Modell postuliert wurde, konnte durch IR-Messungen bestätigt werden. Einen entscheidenden Beitrag zur Aufklärung der Struktur der mikrosegregierten Systeme lieferte die Auswertung der Weitwinkelstreuung. Hier konnten zwei unabhängige Streuungen nachgewiesen werden, die zum einen den perfluorierten Ketten und zum anderen den Biphenyleinheiten zugeordnet werden konnten. Während sich die letzteren beim Abkühlen in die SmB - bzw. E_{Cr} -Phase ordnen, bleibt die erste ungeordnet, d.h. es existieren zwei Unterschichten mit unterschiedlicher Ordnung.

Ein anderes Bild bietet sich bei der Gruppe der **terminal verzweigten Verbindungen mit perfluorierten Ketten (5-F, 6-F)**.

Es sind zwei Gruppen zu unterscheiden. Bei den Verbindungen mit perfluorierter terminaler Verzweigung (**5-F**) dominiert auf Grund des großen Platzbedarfes der

Verzweigung der sterische Einfluß. In den beobachteten SmA- und SmC-Phasen ordnen sich die Moleküle antiparallel zu Schichten.

Bei den Verbindungen, in denen die Ketten im unverzweigten Molekülteil perfluoriert sind (**6-F**), wurde der sterische Einfluß abgeschwächt, so daß durch die Balance zwischen chemischer Inkompatibilität und der sterischen Wechselwirkung neue Phasen (Col_{rec}, Col) mit strukturellen Besonderheiten auftraten. Diese wurden wieder durch die Tendenz zur Entmischung erklärt.

Aufnahmen mit dem 2D-Detektor an gut orientierten Proben erlaubten eindeutige Aussagen zu den Übergängen von lamellaren zu kolumnaren Phasen. Für die gefundenen zweidimensionalen kolumnaren Phasen wurden Strukturmodelle auf der Basis einer rechtwinkligen (**6b-F – 6f-F**) bzw. schiefwinkligen zweidimensionalen (**6b-F – 6c-F**) Zelle vorgeschlagen. Auch hier ordnen sich die Moleküle so an, daß inkompatible Segmente räumlich getrennt sind. Die beschriebene zweidimensionale Zelle (6fF) konnte bei AFM-Messungen ebenfalls bestätigt werden. Es soll darauf hingewiesen werden, das bereits in den Hochtemperaturphasen SmA und SmC im Nahordnungsbereich ähnliche Anordnungen existieren.

Die Untersuchungen an **siloxanhaltigen Verbindungen** wurden ebenfalls zunächst an **kalamitischen Strukturen (1-Si, 2-Si)**, bei denen die Oligosiloxaneinheit über einen Spacer an den aromatischen Molekülrest gebunden ist, begonnen. Die Existenz strukturell unterschiedlicher Unterschichten innerhalb der flüssig-kristallinen Phase konnte eindeutig nachgewiesen werden. Eine Teilschicht wird durch die ungeordneten Siloxanketten gebildet, während die andere anisotrope Schicht, entsprechend der Struktur der Mesophase, aus geordneten aromatischen Molekülresten besteht. Grundlage für diese Struktur bildet ein Molekülpaar mit antiparallel angeordneten Molekülen, bei dem die aromatischen Kerne und die Spacer überlappen. Ein derartiges Modell genügt sowohl den geometrischen Anforderungen, die aus dem erhöhten Platzbedarf der Siloxansegmente resultieren, als auch den Separationstendenzen der inkompatiblen Molekülteile. Röntgenographisch wurde die Mikrosegregation wieder durch zwei unabhängige Weitwinkelstreuungen nachgewiesen. Für die Verbindung 1b-Si konnte die unterschiedliche Ordnung in den Unterschichten auch durch NMR-Messungen bestätigt werden.

Durch die **beidseitige Siloxananbindung** bei den Verbindungen (**3-Si, 6-Si**) wird die starke Keilform der Moleküle abgeschwächt. Bereits bei einer parallelen Anordnung der Moleküle erfolgt bei diesen Verbindungen eine Separation der unverträglichen Segmente.

Die **lateral arylsubstituierten Verbindungen (4-Si, 5-Si)** mit nur einer siloxanhaltigen Kette sind die einzigen Verbindungen, an denen keine Segregation der chemisch inkompatiblen Schichten nachgewiesen werden konnte. Bei keiner dieser Verbindungen trat eine zweite unabhängige Streuung im Weitwinkelbereich auf. Die Struktur wird hier durch die Molekülgestalt, insbesondere durch den elektronegativen Substituenten am Phenylring in der lateralen Verzweigung dominiert. Das Modell für diese Verbindungen

entspricht dem, welches für lateral arylsubstituierte Verbindungen ohne Siloxankette aufgestellt wurde.

Bei den **siloxanhaltigen Schwalbenschwanzverbindungen (7-Si, 8-Si)** mußte das für die nicht siloxanhaltigen Analoga beschriebene Modell modifiziert werden. Die Moleküle sind auf Grund von sterischen Effekten antiparallel angeordnet, jedoch in Richtung der Moleküllängsachse um die Länge der Verzweigung (7-Si) bzw. die Länge der Siloxansegmente (8-Si) verschoben. Dadurch bilden die Siloxaneinheiten infolge der chemischen Inkompatibilität wieder eine gesonderte Teilschicht.

Abschließend kann gesagt werden, daß durch diese Untersuchungen erstmals der Nachweis der Mikroseggregation in niedermolekularen flüssig-kristallinen Verbindungen erbracht wurde. Darunter soll die Ausbildung von Bereichen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften innerhalb einer makroskopisch homogenen Phase verstanden werden. Diese äußern sich in Röntgenbildern durch zwei Streubanden, von denen die eine beim Übergang in die flüssig-kristalline Phase eine Vorzugsorientierung besitzt und gegebenenfalls zu Bragg-Reflexen kondensiert, während die andere die isotrope Verteilung beibehält.

Im Fall der siloxanhaltigen Verbindungen wurde diese Erscheinung auf Grund der sterischen Eigenschaften stets beobachtet, während bei den fluorhaltigen Verbindungen das Auftreten der Mikroseggregation von der Balance zwischen sterischer Wechselwirkung und chemischer Inkompatibilität (Länge des fluorhaltigen Segmentes) beeinflußt wird und dadurch gesteuert werden kann.

10 Literaturverzeichnis

- ¹ Garland, C. W.: *Geometry and Thermodynamics*/Toledano, J. C. (Hrsg). Plenum Press, 1990
- ² Frenkel, D., Mulder, B. M.: „The hard ellipsoid-of revolution fluid I. Monte Carlo simulations“. *Molec. Phys.* 55 (1985), 1171
- ³ Lobko, T. A., Ostrowskii, B. I.: „Molecular structure of mesogens and the formation of incommensurate and modulated smectic A phases“. *Mol. Mat.* 1 (1992), 99
- ⁴ Hardouin, F.: „Exotism around the smectic A state in associated liquid crystals“. *Physica* 140A (1986), 359
- ⁵ Prost, J.: *Proceeding of the Conf. On Liq. Cryst. of one and two dimensional order. Garmisch Partenkirchen.*, Berlin : Springer Verlag, 1980
- ⁶ Prost, J., Barois, P.: „Polymorphism in polar mesogens. II - Theoretical aspects“. *J. Chim. Phys.* 80 (1983), 65
- ⁷ Göring, P., Pelzl, G., Diele, S., Delavier, D., Siemensmeier, K.: „Phase transitions between smectic A phases as well as smectic C* phases and undulated structures in terminal non-polar compounds“. *Liq. Cryst.* 19 (1995), 629
- ⁸ Diele, S., Oelsner, S., Kuschel, F., Hisgen, B., Ringsdorf, H.: „Structure and dilution of mesogenic side chains in liquid crystalline polysiloxanes“. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 155 (1988), 399
- ⁹ Blinov, L. M., Lobko, T. A., Ostrowskii, B. I., Sulianov, S. N., Tournilhac, F.: „Smectic layering in polyphilic liquid crystals: X-ray diffraction and infra-red dichroism study“. *J. Phys. II France* 3 (1993), 1121
- ¹⁰ Ostrowskii, B. I.: „Structure and phase transitions in smectic A liquid crystals with polar and sterical asymmetry“. *Liq. Cryst.* 14 (1993), 131
- ¹¹ Kromm, P., Cotrait, M., Rouillon, J. C., Barois, P., Nguyen, H. T.: „Synthesis, characterization and crystal structures of two polyphilic mesogenic compounds“. *Liq. Cryst.* 21 (1996), 121
- ¹² Tournilhac, F., Simon, J.: „Structural properties of polyphilic mesogens. Toward longitudinal ferroelectricity“. *Ferroelectrics* 114 (1991), 283
- ¹³ Tschierske, C.: „Non-conventional liquid crystals - the importance of micro-segregation for self-organisation“. *J. mater. Chem.* 8 (1998), 1485
- ¹⁴ Gray, G. W.: *Thermotropic Liquid Crystals*. Chichester : John Wiley & Sons, 1987
- ¹⁵ Derzhanski, A., Petrov, G.: „Generalized asymmetry of thermotropic and lyotropic mesogens“. *Mol. Cryst. liq Cryst.* 151 (1987), 303

- ¹⁶ Weissflog, W., Wiegeleben, A., Diele, S., Demus, D.: „Liquid crystalline Swallow-tailed compounds I“. *Cryst. Res. Technol.* 19 (1984), 583
- ¹⁷ Kresse, H., Heinemann, S., Paschke, R., Weissflog, W.: „Organization and desorganization of short range structures in swallow-tailed compounds“. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97 (1993), 1337
- ¹⁸ Diele, S., Mahnke, S., Weissflog, W., Demus, D.: „Smectic A phases with strings of interdigitated molecules in swallow tailed compounds“. *Liq. Cryst.* 4 (1989), 301
- ¹⁹ Pelzl, G., Humke, A., Diele, S., Demus, D., Weissflog, W.: „Filled smectic A phases in binary liquid-crystalline systems of terminal-nonpolar compounds“. *Liq. Cryst.* 7 (1990), 115
- ²⁰ Letko, I., Diele, S., Pelzl, G., Weissflog, W.: „Lamellar, columnar and cubic mesophases in binary systems of a new double-swallow-tailed ompound“. *Liq. Cryst.* 19 (1995), 643
- ²¹ Diele, S., Weissflog, W., Pelzl, G., Manke, H., Demus, D.: „Intercalated smectic-A structures in a new class of laterally branched substances“. *Liq. Cryst.* 6 (1986), 101
- ²² Diele, S., Mädicke, A., Knauff, K., Neutzler, J., Weissflog, W., Demus, D.: „Comparing X-ray studies of smectic A phases formed by laterally branched molecules“. *Liq. Cryst.* 10 (1991), 47
- ²³ Wischerhoff, E., Zentel, R.: „Dimesogenic liquid crystalline oligosiloxanes“. *Liq. Cryst.* 18 (1995), 745
- ²⁴ Finkelmann, H., Ringsdorf, H., Wendorff, H.: „Model considerations and examples of enantiotropic liquid crystalline polymers“. *Makromol. Chem.* 179 (1978), 273
- ²⁵ Westphal, S., Diele, S., Mädicke, A., Kuschel, F.: „Microphase separation in thermotropic liquid crystalline polysiloxanes with paired mesogens“. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 9 (1988), 489
- ²⁶ Mügge, J., Zuggenmaier, P.: „X-ray investigations on poly(methylsiloxanes) with mesogenic side groups at the isotropic-nematic-smectic-crystalline phase „. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 155 (1988), 409
- ²⁷ Kuschel, F., Mädicke, A., Diele, S., Utschik, H., Hisgen, B., Ringsdorf, H.: „Study of the micro-phase separation in LC-polymers with paired mesogens“. *Polymer Bulletin* 23 (1990), 373
- ²⁸ Ibn-Elhaj, M., Coles, H. J., Guillon, D., Skoulios, A.: „Sub-layer adequacy in smectic ordering: structural characterization of new low molar mass liquid -crystalline siloxanes“. *J. Phys. II France* 3 (1993), 1807
- ²⁹ Ibn-Elhaj, M., Skoulios, A., Guillon, D., Newton, J., Hodge, P., Coles, H. J.: „Structural characterization of new ferroelectric liquid-crystalline siloxanes“. *J. Phys. II France* 6 (1996), 271
- ³⁰ Ibn-Elhaj, M., Skoulios, A., Guillon, D., Newton, J., Hodge, P., Coles, H. J.: „Structural characterization of linear dimeric and cyclic tetrameric liquid crystalline siloxane derivates“. *Liq. Cryst.* 19 (1995), 373
- ³¹ Koden, M., Nakagawa, K., Ishii, Y., Funada, F., Matsuura, M., Awane, K.: „The effect of fluorinated alkyl group on mesophase thermal stabilities“. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 6 (1989), 185

- ³² Doi, T., Takenaka, S., Kusabayashi, S., Nishihata, Y., Terauchi, H.: „Thermal and X-ray diffraction studies of liquid crystals incorporating a perfluoroalkyl group“. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 204 (1991), 9
- ³³ Nguyen, H. T., Sigaud, G., Achard, M. F.; Hardouin, F., Twieg, R.T., Betterton, K.: „Rod-like mesogens with antipathetic fluorocarbon and hydrocarbon tails“. *Liq. Cryst.* 10 (1991), 389
- ³⁴ Pavluchenko, A. I., Smirnova, N. I., Petrov, V., Fialkov, Y., Shelyazhenko, S. V., Yagupolsky, L. M.: „Synthesis and properties of liquid crystals with fluorinated terminal substituents“. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 209 (1991), 225
- ³⁵ Finkenzeller, U., Kurmeier, A., Poetsch, E.: „New fluorinated liquid crystalline compounds with positive dielectric anisotropy“. 19. *Freiburger Arbeitstagung*, „Flüssigkristalline Systeme“, (1989)
- ³⁶ Rieker, P., Janulis, E. P.: „Dimeric smectic-A and -C phases in highly fluorinated thermotropic liquid crystals“. *Phys. Rev. E* 52 (1995), 2688
- ³⁷ Eaton, D. F., Smart, B. E.: „Are fluorocarbon chains „stiffer“ than hydrocarbon chains? Dynamics of end-to-end cyclization in a C₈F₁₆ segment monitored by fluorescence“. *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990), 2821
- ³⁸ Reed, L., Stoebe, T., Huang, C. C.: „Critical fluctuations near the smectic-A -smectic-C transition of a partially perfluorinated compound“. *Phys. Rev. E* 52 (1995), 2157
- ³⁹ Rieker, T. P., Janulis, E. P.: „Enhanced thermal response of the S_{Ad1} layer thickness in highly fluorinated thermotropic liquid crystals“. *Liq. Cryst.* 17 (1994), 681
- ⁴⁰ Chiang, Y. H., Ames, A. E., Gaudiana, R. A., Adams, T. G.: „Study of tails in smectic liquid crystals I. The effect of fluorocarbon/hydrocarbon ether tails on phenyl ester biphenyl cores“. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 208 (1991), 85
- ⁴¹ Stoebe, T., Reed, L., Veum, M., Huang, C. C.: „Nature of the smectic-A-smectic-C transition of a partially perfluorinated compound“. *Phys. Rev. E* 54 (1996), 1245
- ⁴² Kromm, P., Cotrait, M., Nguyen, H. T.: „Synthesis, characterization and crystal structures of mesogenic compounds with an alkoxy and a semi-perfluorinated chain. Influence of the alkyloxy chain length on molecular arrangement and molecular interactions“. *Liq. Cryst.* 21 (1996), 95
- ⁴³ Gorria, P., Nguyen, H. T., Twieg, R. J., Betterton, K., Sigaud, G.: „Influence of structure on smectic A-smectic A phase separation“. *Liq. Cryst.* 21 (1996), 523
- ⁴⁴ Cumming, W. J., Gaudiana, R. A.: „The effect of fluorocarbon tails on the phase behaviour of some Schiff's base liquid crystals“. *Liq. Cryst.* 20 (1996), 283
- ⁴⁵ Kozlovsky, M. V., Soto Bustamante, E. A.: „A fluorinated LC copolymer for nonchiral ferroelectric smectic phase“. 24. *Freiburger Arbeitstagung*, „Flüssigkristalline Systeme“, (1994), P22
- ⁴⁶ Mahler, W., Guillon, D., Skoulios, A.: „Smectic liquid crystal from (perfluorodecyl) decane“. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 2 (1985), 111

- ⁴⁷ Viney, C., Rusell, T. P., Depero, L. E., Twieg, R. J.: „Transition to liquid crystalline phases in a semifluorinated alkane“. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 168 (1989), 63
- ⁴⁸ Viney, C., Twieg, R. J., Russell, T. P., Depero, L. E.: „The structural basis of transition between highly ordered smectic phases in semifluorinated alkanes“. *Liq. Cryst.* 5 (1989), 1783
- ⁴⁹ Rabolt, J. F., Russell, T. P., Twieg, R. J.: „Structural studies of semifluorinated n-alkanes 1. Synthesis and characterization of F(CF₂)_n(CH₂)_m in the solid state“. *Macromolecules* 17 (1984), 2786
- ⁵⁰ Höpken, J., Möller, M.: „On the morphology of (perfluoroalkyl)alkanes“. *Macromolecules* 25 (1992), 2485
- ⁵¹ Russel, T. P., Rabolt, J. F., Twieg, R. J., Siemens, R. L., Farmer, B. L.: „Structural characterization of semifluorinated n-alkanes. 2. Solid-solid Transition behavior“. *Macromolecules* 19 (1986), 1135
- ⁵² Turberg, P. M., Brady, E.: „Semifluorinated hydrocarbons: Primitive surfactant molecules“. *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988), 7797
- ⁵³ Tournilhac, F., Bosio, L., Simon, J., Blinov, L. M., Yablonsky, S. V.: „Synthesis of polyphilic compounds; Evidence for ferroelectricity in a non-chiral mesophase“. *Liq. Cryst.* 14 (1993), 405,
- ⁵⁴ Pensec, S., Tournilhac, F. G.: „An ω-functionalized perfluoroalkylchain: synthesis and use in liquid crystal design“. *Chem. Commun., Cambridge* (1997), 441
- ⁵⁵ Tournilhac, F., Bosio, L., Nicoud, J.-F., Simon, J.: „Polyphilic molecules: Synthesis and mesomorphic properties of a four block molecule“. *Chem. Phys. Lett.* 145 (1988), 452
- ⁵⁶ Tournilhac, F., Blinov, L. M., Simon, J., Subachies, D. B., Yablonsky, S. Y.: „Physical properties of achiral mesomorphic ferroelectrics“. *Synthetic Metals* 54 (1993), 253
- ⁵⁷ Blinov, L. M., Tournilhac, F.: „Ferroelectric properties of the chiral smectic C* phase based on a polyphilic compound“. *Ferroelectrics* 148 (1993), 111
- ⁵⁸ Janulis, E. P., Novack, J. C., Papapolymerou, G. A., Tristani-Kendra, M., Huffman, W. A.: „Fluorinated ferroelectric liquid crystals“. *Ferroelectrics* 85 (1988), 375
- ⁵⁹ Shi, Y., Tournilhac, F. G., Kumar, S.: „Bilayer smectic order in a mixture of polyphilic liquid crystals“. *Phys. Rev. E* 55 (1997), 4382
- ⁶⁰ Ostrovskii, B. I., Tournilhac, F. G., Blinov, L. M., Haase, W.: „Evidence of tilted dimeric mesophase for terminally polar polyphilic mesogens“. *J. Phys. II France* 5 (1995), 979
- ⁶¹ Dahn, U., Erdelen, C., Ringsdorf, H., Festag, R., Wendorff, J. H., Heiney, P. A., Maliszewskyj, N.: „Fluoroalkylated discotic liquid crystals“. *Liq. Cryst.* 19 (1995), 759
- ⁶² Percec, V., Schlueter, D., Kwon, K. Y., Blackwell, J., Möller, M., Slangen, P. J.: „Dramatic stabilization of a hexagonal columnar mesophase generated from supramolecular and makromolecular columns by the semifluorination of the alkyl groups of their tapered building blocks“. *Macromolecules* 28 (1995), 8807

- ⁶³ Johansson, G., Percec, V., Ungar, G., Zhou, J.: „Fluorophobic effect in the self-assembly of polymers and model compounds containing tapered groups into supramolecular columns“. *Macromolecules* 29 (1996), 649
- ⁶⁴ Percec, V., Johansson, G., Ungar, G., Zhou, J.: „Fluorophobic effect induces the self-assembly of semifluorinated tapered monodendrons containing crown ethers into supramolekular columnar dendrimers which exhibit a homeotropic hexagonal columnar liquid crystalline phase“. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), 9855
- ⁶⁵ Pelzl, G., Diele, S., Weissflog, W.: „Banana-shaped compounds - a new field of liquid crystals“. *Adv. Mater.* 11 (1999), 707
- ⁶⁶ Ibn-Elhaj, M., Cherkaoui, M. Z., Zniber, R., Möhwald, H.: „Effect of a siloxane moiety on the anchoring of ferroelectric liquid crystals at the air-water interface“. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 5274
- ⁶⁷ Newton, J., Coles, H., Hodge, P., Hannington, J.: „Synthesis and properties of low-molar-mass liquid-crystalline siloxane derivatives“. *J. mater. Chem.* 4 (1994), 869
- ⁶⁸ Robinson, K., Carboni, C., Kloess, P., Perkins, P., Coles, H. J.: „Ferroelectric and antiferroelectric low molar mass organosiloxane liquid crystals“. *Liq. Cryst.* 25 (1998), 301
- ⁶⁹ Coles, H. J., Butler, I., Raina, K., Newton, J., Hannington, J., Thomas, D.: „Symposium on electron imaging: Science and Technologie“. *SPIEE*, Paper 1911-07 (1993),
- ⁷⁰ Bunning, T.J., Klei, H.E., Samulski, E.T. Adams, W.W., Crane, R.L.: „Cyclic versus linear siloxane liquid crystals: Phase behavior and X-ray diffraction results“. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 231 (1993), 163
- ⁷¹ Corsellis, E., Guillon, D., Kloess, P., Coles, H.: „Structural characterization of mono- and di-mesogenic organosiloxanes: The impact of siloxane content on biphenyl benzoate systems“. *Liq. Cryst.* 23 (1997), 235
- ⁷² Demus, D., Richter, L.: *Textures of liquid crystals*. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, 1980
- ⁷³ Sackmann, H., Demus: D.: „Isomorphiebeziehungen zwischen kristallin-flüssigen Phasen“. *Z. Phys. Chem.* 222 (1963), 143
- ⁷⁴ Kofler, L., Kofler, A., Brandstätter: M.: *Thermo-Mikro-Methoden*. Weinheim : Verlag Chemie, 1954
- ⁷⁵ TopoMetrix Corporation: *TopoMetrix technical report*, 1993
- ⁷⁶ Neff, H.: *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*. München : R. Oldenburg, 1962
- ⁷⁷ Krischner, H., Koppelhuber-Bitschnau, B.: *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*. Braunschweig : Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbh, 1994
- ⁷⁸ Firmenschrift Siemens
- ⁷⁹ Siemens: *General Area Detector Diffraction Software*, Reference Manual

- ⁸⁰ www.msi.com
- ⁸¹ Lobko, T. A., Ostrovskii, B. I., Pavluchenko, A. I., Sulianov, S. N.: „X-ray diffraction study of smectic A layering in terminally fluorinated liquid crystal materials“. *Liq. Cryst.* 15 (1993), 361
- ⁸² Guinier, A.: „X-Ray Diffraction“. 1nd edition, San Francisco : W: H: Freeman and Company, 1963
- ⁸³ Schudt, E., Weitz, G.: „Structure data of organic crystals in Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik“. Band III, Berlin: Springer Verlag, 1971
- ⁸⁴ Hudlicky, M.: *Chemistry of organic fluorine compounds*. 2nd edition, Chichester : Ellis Horwood, 1976
- ⁸⁵ Diele, S., Tosch, S., Mahnke, S., Demus, D.: „Structure and packing in smectic E and smectic A phases in the series of 4-n-alkoxy -4'-alkanoylbiphenyls“. *Cryst. Res. Technol.* 26 (1991), 809
- ⁸⁶ Pensec., S., Tournilhac, F., G., Bassoul, P.: „Structure of the Mesophases formed by a perfluoralkyl/biphenyl compound. Amphiphilic and steric effects“. *J. Phys. II France* 6 (1996), 1597
- ⁸⁷ Maier, W., Englert, G.: „Ordnungsgradbestimmungen an kristallinflüssigen Schichten durch Messungen des Infrarotdichroismus“. *Z. Elektrochemie* 64 (1960), 689
- ⁸⁸ Neff, V., D.: *Liquid Crystals and ordered Fluids*. 2, New York: Plenum, 1974
- ⁸⁹ Kocot, A., Kruk, G., Wrzalik, R., Vij, K.: „Study of the molecular tilt angle and the order parameter of a ferroelectric liquid crystal mixture using IR spectroscopy“. *Liq. Cryst.* 12 (1992), 1005
- ⁹⁰ Blinov, L. M., Tournilhac, F.: „Infra-Red Dichroism of mesophases formed by polyphilic molecules 1. Development of the technique and study of compounds with one long perfluorinated tail“. *Mol. Mat.* 3 (1993), 93
- ⁹¹ Kelker, H., Hatz, R., Wirzing, G.: „Untersuchung des Infrarot-Dichroismus in flüssig-kristallinen Schichten ohne Verwendung von polarisiertem Licht“. *Z. Anal. Chem.* 267 (1973), 161
- ⁹² Blinov, L. M., Tournilhac, F.: „Infra-Red Dichroism of mesophases formed by polyphilic molecules 2. Study of compounds with two long perfluorinated“. *Mol. Mat.* 3 (1993), 169
- ⁹³ Hardouin, F., Achard, M., Destrade., C., Nguyen H. T.: „Unusual bilayered fluid smectic modifications in polar series“. *J. Physique* 45 (1984), 765
- ⁹⁴ Derzhanski, A., Petrov, G.: „Multipole model of the molecular asymmetry in the thermotropic and lyotropic liquid crystals. Volume and surface effects“. *Mol. Cryst. liq Cryst.* 89 (1982), 339
- ⁹⁵ Strobl, G. R., Schwickert, H., Trzebiatowski, T.: „Molecular motion, defect structures and phase transitions in oligomer crystals“. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983), 274
- ⁹⁶ Bunn, C.W.; Howells, E. R.: „Structures of molecules and crystals of fluorocarbons“. *Nature* 174 (1954), 549
- ⁹⁷ Skoulios, A.: „La structure des solutions aqueuses concentrees de savon“. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1 (1967), 79

- ⁹⁸ Brandup, J., Immergut, E. H.: *Polymer Handbook*. N.Y. : Wiley and Sons, 1975
- ⁹⁹ Strobl, G., R.: „Molecular motion, thermal expansion, and phase transitions in paraffins: a model for polymers“. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 59 (1977), 121
- ¹⁰⁰ Dietzmann, E.: „*Mesogene mit Besonderheiten in der molekularen Architektur*“. Dissertation, Halle : 1996
- ¹⁰¹ Dietzmann, E., Weissflog, W., Markscheffel, S., Jakli, A., Lose, D., Diele, S.: „Perfluorinated swallow-tailed compounds- in search for achiral ferroelectric phases“. *Ferroelectrics* 180 (1996), 341
- ¹⁰² Nguyen, H., T., Achard, F., Hardouin, F., Mauzac, M., Richard, H., Sigaud, G.: „Phase behaviour of liquid-crystalline copoly(dimethyl-methylhydrogeno)siloxanes substituted with long polar side groups“. *Liq. Cryst.* 7 (1990), 385
- ¹⁰³ Boyer, R., F., Miller, R., L.: „Chain entanglements and chain areas II: A molecular basis for chain entanglements“. *Rubber Chem. Technol.* 51 (1978), 718
- ¹⁰⁴ Risse, J.: *Niedermolekulare siloxanhaltige Flüssigkristalle*. Dissertation, Halle : 1999
- ¹⁰⁵ Bondi, A.: „van der Waals Volumes and Radii“. *J. Phys. Chem.* 68 (1964), 441
- ¹⁰⁶ Peters, D.: „Problem of the lengths and strengths of carbon-fluorine bonds“. *J. chem. Phys.* 38 (1963), 561
- ¹⁰⁷ Hildebrand, J. H., Scott, R. L.: *Regular Solution*. Englewood Cliffs : Prentice-Hall Inc., 1962
- ¹⁰⁸ Flory, P. J.: *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca N.Y. : Cornell University Press, 1988
- ¹⁰⁹ Moore, W. J.: *Grundlagen der Physikalischen Chemie*. Berlin : Walter de Gruyter & Co., 1990
- ¹¹⁰ Bedford, R. G., Dunlap, R. D.: „Solubilities and volume changes attending mixing for the system; Perfluoro-n-hexane- n-hexane“. *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958), 282
- ¹¹¹ Hildebrand, J. H., Fisher, B. B., Benesi, H. A.: „Solubility of perfluoro-n-heptane with benzene, carbon tetrachloride, chloroform, nheptane and 2,2,4-trimethylpentane“. *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950), 4348
- ¹¹² Dunlap, R. D., Bedford, G. R., Woodbrey, J. C., Furrow, S. D.: „Liquid-vapor equilibrium for the system: Perfluoro-n-hexane-n-hexane“. *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959), 2927
- ¹¹³ Seebach, D.: „Organische Synthese – wohin ?“. *Angew. Chem.* 102 (1990), 1363
- ¹¹⁴ Heise, B., Kilian, H. G., Müller, F. H.: „Struktur von Polytetrafluoräthylen“. *Kolloid-Zeitschrift für Polymere* 213 (1966), 12
- ¹¹⁵ Dorset, D. L.: „Perfluoralkanes. a model for the hexagonal methylene subcell ?“. *Chem. and Phys. of Lipids* 20 (1977), 13
- ¹¹⁶ Knochenhauer, G., Reiche, J., Brehmer, L., Barberka, T.: „Do perfluorinated chains always have to be twisted?“. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995), 1619

- ¹¹⁷ Liu, H., Nohira, H.: „Effects of fluorination extent and direction of ester group in semiperfluorinated phenyl benzoate FLCs on mesomorphic properties“. *Liq. Cryst.* 22 (1997), 217
- ¹¹⁸ Twieg, R., Betterton, K., Di Pietro, R., Gravert, D., Nguyen, C., Nguyen, H. T., Babeau, A., Destrade, C., Sigaud, G.: „Remarkable influence of fluorination in smectic and ferroelectric liquid crystals“. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 217 (1992), 201
- ¹¹⁹ Kitatsume, T., Ishihara, T., Taguchi, T.: *Fluorine Chemistry.*, 1993
- ¹²⁰ Johansson, G., Percec, V., Ungar, G., Smith, K.: „Fluorophobic effect generates a systematic approach to the synthesis of the simplest class of rodlike liquid crystals containing a single benzene unit“. *Chem. Mater.* 9 (1997), 164
- ¹²¹ Bartmann, E.: „Flüssigkristalle mit fluorhaltigen Alkylgruppen“. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97 (1993), 1349
- ¹²² Sackmann, H., Demus, D.: „Isomorphiebeziehungen zwischen kristallin-flüssigen Phasen“. *Z. Phys. Chem.* 222 (1963), 143
- ¹²³ Puhl, L.: *Chemica for windows 1.42*. Illinois : Sleepy Hollow, 1992
- ¹²⁴ Christensens, J. J., Hanks, R. W., Izatt, R. M.: *Handbook of heats of mixing*. New York : Wiley, 1982
- ¹²⁵ Flory, P. J.: *Statistical mechanics of chain molecules*. München : Hanser, 1989,
- ¹²⁶ Insight II 4.0. Turbomole, molecular Simulations, (1996)
- ¹²⁷ Kloczkowski, A., Luckhurst, G. R., Phippen, R. W., A.: „Visual representation for the shapes of flexible mesogenic molecules“. *Liq. Cryst.* 3 (1988), 185
- ¹²⁸ Pugh, C., Bae, J., Dharia, J., Ge, J., Cheng, S.: „Induction of smectic layering in nematic liquid crystals using immiscible components 2. Laterally attached side chain liquid-crystalline poly(norbornene)s and their low-molar mass analogues with hydrocarbon/oligodimethylsiloxane substituents“. *Macromolecules* 31 (1998), 5188
- ¹²⁹ Elias, H. G.: *Macromolecules. Structure and properties*. 2nd, edition, New York : Plenum, 1984

Anhang

Untersuchte Substanzen

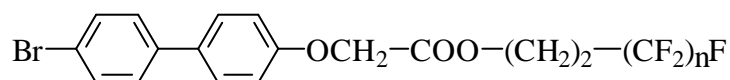
Niedermolekulare flüssig-kristalline Verbindungen mit perfluorierten Kettenⁱ

1-F: 4-Phenylbenzyliden-N-(1H,1H,2H,2H-perfluoralkyl)imine



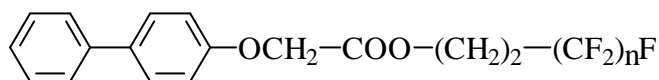
	n	Polymorphie	L/nm	d ^A /nm	d ^E /nm	d ^B /nm
1a-F	4	Cr 25 E _{Cr} 48 SmA 68 I	2.07	2.24	2.28	-
1b-F	6	Cr 53 (E _{Cr} 50) SmB 56 SmA 100 I	2.33	2.67	2.71	2.68
1c-F	8	Cr 87 SmA 115 I	2.59	3.06	-	-
1d-F	10	Cr 109 SmA 128 I	2.83	3.51	-	-

2-F: 4-Brombiphenyl-4'-yl-oxy-essigsäure-1H,1H,2H,2H-perfluor-n-alkylester

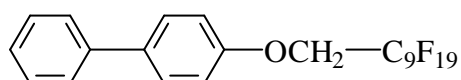


	n	Polymorphie	L/nm	d/nm
2a-F	4	Cr 94 (E _{Cr} 92) I	2,20	3,45(d ^E)
2b-F	6	Cr 100 (E _{Cr} 97) SmA 118 I	2,42	3,57(d ^A ,d ^E)
2c-F	8	Cr 118 SmA 138 I	2,64	3,68(d ^A)

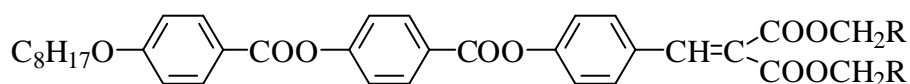
ⁱ Bei der allgemeinen Bezeichnung der Substanzklassen sagt das Präfix Perfluoralkyl- nichts über den Perfluorierungsgrad der Alkylreste aus. Dieser ist den angegeben Resten R zu entnehmen. Alle Perfluoralkylketten sind unverzweigt.

3-F: Biphenyl-4-oxyessigsäure-1H,1H,2H,2H-perfluor-alkylesterⁱ

	n	Polymorphie	L/nm
3a-F	4	Cr (E _{Cr} 50) 72 I	2.01
3b-F	6	Cr 89 I	2.22
3c-F	8	Cr 113 I	2.43

4-F: 4-(1H,1H-Perfluordecyloxy)biphenylⁱ

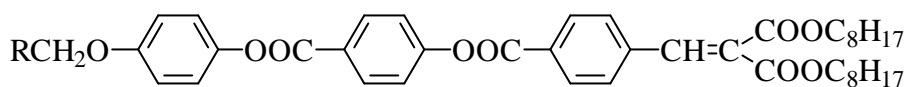
	Polymorphie	L/nm	d/nm
4a-F	Cr 112 (SmA 75) I	2.6	3.1

5-F: 4-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzylidenmalonsäure-bis (perfluor-alkylester)

	R	Polymorphie	L/nm	d^A/nm	d^C/nm
5a-F	R: C ₃ F ₇	Cr 127 (SmC 122) SmA 130 N 134 I	4.08	3.8	3.65
5b-F	R: CH ₂ C ₆ F ₁₃	Cr 116 SmC 153 SmA 161 I	4.62	4.28	3.98
5c-F	R: C ₇ F ₁₅	Cr 119 SmC 137 SmA 143 N 146 I	4.62	4.36	4.1

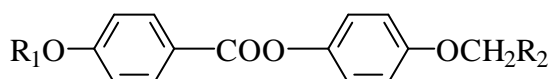
ⁱ Die hier aufgeführten Verbindungen werden im Text nicht näher beschrieben.

6-F: 4- {4- [2,2-Bis(n-octyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy }benzoesäure-4-perfluoralkylalkoxy-phenylester



	R	Polymorphie	L/nm	d^A/nm	d^C/nm	d^{Col}/nm
6a-F	C ₃ F ₇	Cr 43 SmC 63 SmA 99 I	4.08	3.53	3.4	
6b-F	CH ₂ C ₆ F ₁₃	Cr 67 Col 69 SmC 79 SmA 151 I	4.62	4.0	3.7	7
6c-F	C ₇ F ₁₅	Cr 60 (Col 54) SmC 66 SmA 150 I	4.62	4.0	3.7	7
6d-F	CH ₂ C ₈ F ₁₇	Cr 98 Col _{rec} 99 SmA 175 I	4.88	4.3		7.5
6e-F	C ₉ F ₁₉	Cr 85 (Col _{rec} 74) S _X 88 SmA 173 I	4.88	4.34		7.5
6f-F	C ₁₁ F ₂₃	Cr 109 Col _{rec} 112 SmA 185 I	5.08	4.5		7.96

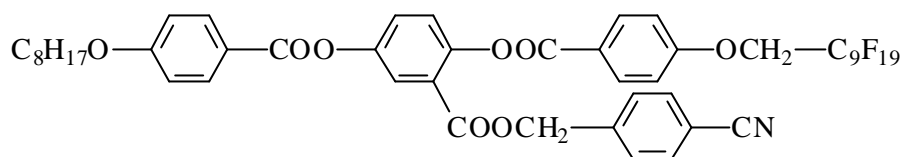
7-F: Perfluoralkylierte Benzoesäurephenylesterⁱ



	R₁	R₂	Polymorphie	L/nm	d^A/nm
7a-F	CH ₃	CH ₂ C ₈ F ₁₇	Cr 80 SmA 184 I	2.68	3.52
7b-F	CH ₃	C ₁₁ F ₂₃	Cr 117 SmA 185 I	3.09	3.89
7c-F	C ₈ H ₁₇	C ₇ F ₁₅	Cr 63 SmC 96 SmA 138 I	3.26	3.51
7d-F	C ₈ H ₁₇	CH ₂ C ₈ F ₁₇	Cr 88 SmA 168 I	3.32	3.89
7e-F	C ₈ H ₁₇	C ₁₁ F ₂₃	Cr 119 SmA 169 I	3.87	4.0
7f-F	CF ₃	CH ₂ C ₈ F ₁₇	Cr 78 SmA 132 I	2.69	3.0
7g-F	C ₇ F ₁₅	C ₁₁ F ₂₃	Cr 123 SmA 130 I	3.58	3.64
7h-F	CN	CH ₂ C ₈ F ₁₇	Cr 128 (SmC 90) SmA 191 I	2.62	4.8

ⁱ Die hier aufgeführten Verbindungen wurden untersucht aber im Rahmen der Arbeit nicht näher erläutert.

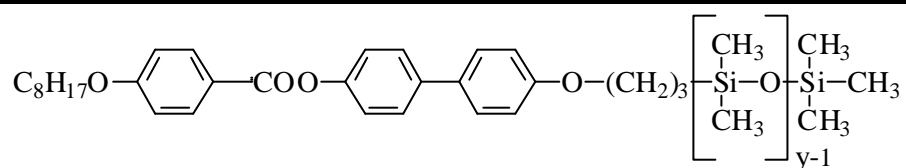
8-F: 5-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)-2-[4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoyloxy]-benzoesäure-4-cyan-benzylesterⁱ



	Polymorphie	L/nm	d ^A /nm
8a-F	Cr 104 SmA 235 I	4.17	3.74

Niedermolekulare oligosiloxanhaltigeⁱⁱ flüssig-kristalline Verbindungen

1-Si: 4-n-Octyloxy-benzoesäure-[4'-n-(oligosiloxanyl-propylenoxy)biphenyl-4-yl]ester

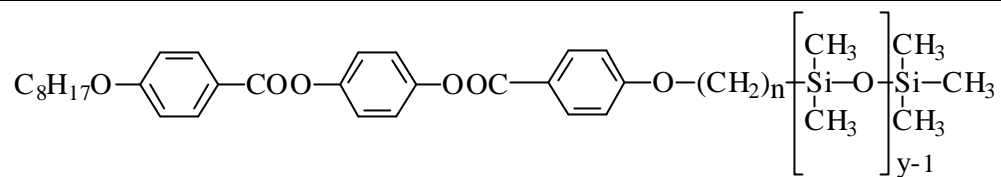


	y	Polymorphie	L/nm	d ^A /nm	d ^C /nm	d ^B /nm
1a-Si	2	Cr 77 (SmB 68) SmC 136 SmA 140 N 142 I	3.6	4.0	3.7	43
1b-Si	3	Cr 55 (SmB 53) SmC 118 SmA 135 I	3.8	4.4	4.2	45

ⁱ Diese Verbindung wird im Text nicht näher beschrieben.

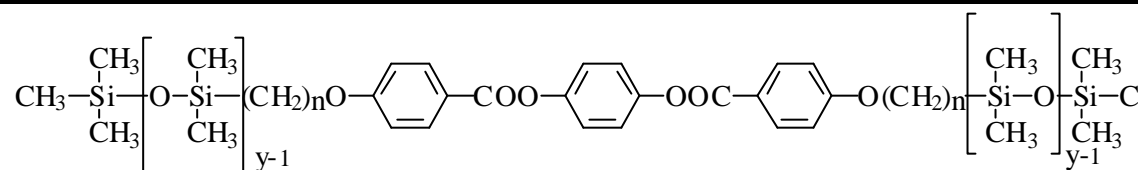
ⁱⁱ Mit der Bezeichnung Oligosiloxanyl- soll eine unterschiedliche Zahl von Dimethylsilyloxy-Einheiten, die in den Formeln mit y angegeben ist, verstanden werden.

2-Si: 4-n-Octyloxy-benzoesäure-4-[4-n-(ω-oligosiloxanyl-alkylenoxy)-benzoyloxy]phenylester



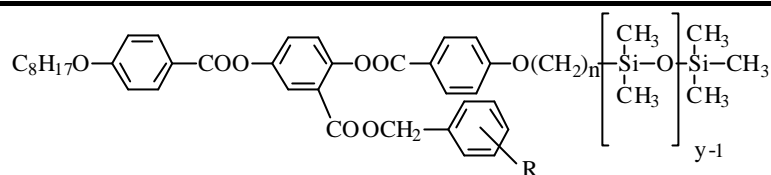
	y	n		L/nm	d^c/nm	a/deg
2a-Si	2	3	Cr 124 (SmC 123) N 131 I	3.80	2.7	44.8
2b-Si	2	6	Cr 107 SmC 145 I	4.20	3.07-3.03	43.8
2c-Si	3	3	Cr 105 SmC 120 I	4.03	3.03-3.06	41.2
2d-Si	3	6	Cr 91 SmC 144 I	4.42	3.33-3.4	41.1
2e-Si	3	11	Cr 94 SmC 159 I	5.10	3.6-3.85	45.0

3-Si: 1,4-Phenylen-bis[4-n-(ω-oligosiloxanyl-alkylenoxy)benzoate]



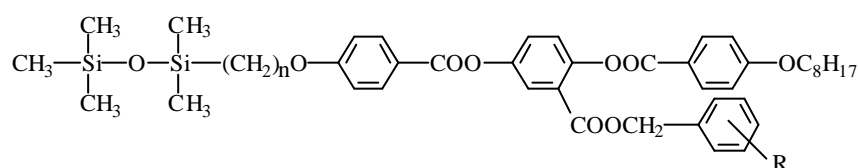
	n	y		L/nm	d^c/nm
3a-Si	3	3	Cr 83 I	4.2	-
3b-Si	6	2	Cr 98 SmC 136 I	4.58	2.98
3c-Si	11	2	Cr 75 SmC 142 I	5.8	3.7

4-Si: 5-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)-2-[4-n-(ω-pentamethyldisiloxanyl-alkylenoxy)benzoyloxy]benzoesäure-cyanbenzylester



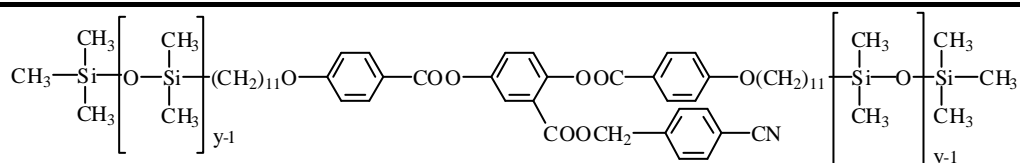
	n	y	R	Polymorphie	L/nm	d^A/nm
4a-Si	3	2	p-CN	Cr 95 SmA 142 I	3.84	3.4
4b-Si	11	2	p-CN	Cr 73 SmA 165 I	4.81	4.4
4c-Si	6	2	p-CN	Cr 80 SmA 155 I	4.05	3.82
4d-Si	11	2	o-CN	Cr 77 SmA 92 I	4.8	4.41

5-Si: 5-[4-n-(11-Pentamethyldisiloxanyl-undecylenoxy)benzoyloxy]-2-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure-cyanbenzylester



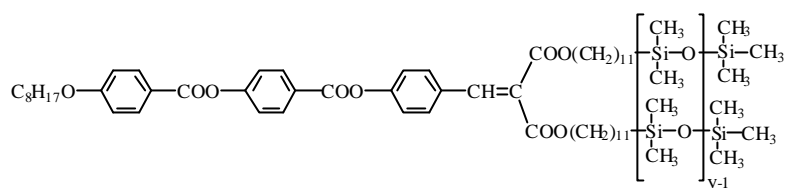
	n	R	Polymorphie	L/nm	d^A/nm
5a-Si	11	p-CN	Cr 70 SmA 166 I	4.80	4.4
5b-Si	11	o-CN	Cr 83 SmA 87 I	4.80	4.3

6-Si: 2,5-Bis[4-n-(11-oligosiloxanyl-undecylenoxy)benzoyloxy]benzoesäure-4-cyanbenzylester



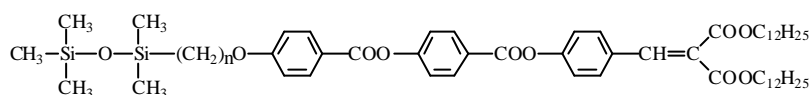
	y	Polymorphie	L/nm	d^C/nm
6a-Si	2	Cr 62 SmC 155 I	5.6	4.7
6b-Si	3	Cr 116 SmC 152 I	5.9	4.8

7-Si: 4- {4- [(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]}benzyliden-malonsäure-bis(6-oligosiloxanyl-hexylenester)



	y	Polymorphie	L/nm	d^C/nm
7a-Si	2	Cr 32 SmC 45 N 56 I	5.12	4.9
7b-Si	3	Cr 22 SmC 32 N 44 I	5.38	5.2

8-Si: 4- {4- [4-n-(ω-Pentamethyldisiloxanyl-alkylenoxy)benzoyloxy]}benzoyloxy}benzyliden-malonsäure-di-n-dodecylester



	n	Polymorphie	L/nm	d^C/nm
8a-Si	6	Cr 40 SmC 51 I	4.9	3.6
8b-Si	11	Cr 47 SmC 57 I	5.7	4.2

Symbole und Abkürzungen

α	Neigungswinkel
Δ	Differenz
θ	Bragg-Winkel
ξ	Kohärenzlänge
χ	Winkel zwischen Äquator und Meridian (Streubilder der orientierten Proben)
σ	Debye-Waller Faktor
$\sigma_{Ar}, \sigma_{Alk}, \sigma_{Si}$ usw.	Platzbedarf der unterschiedlichen Segmente in den Mesophasen
φ	Neigungswinkel bzw. Torsionswinkel
a, b, c	Zellparameter
ber.	berechnet
Col_{rec}, Col_{obl}	zweidimensionale kolumnare Phasen
Cr	kristallin
d	d-Wert (Schichtdicke)
DSC	Differential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetrie
E_{CR}	flüssig-kristalline Phase des Typs E
exp.	experimentell
FWHM	Halbwertsbreite
I	isotrope Phase
L	Moleküllänge
N	nematische Phase
q	Wellenvektor
Sm	smektische Phase
SmA, SmB, SmC	smektische Phasen des Typs A, B, C
$SmA_1, SmA_d, Sm\tilde{A}$	smektische A-Phasen unterschiedlicher Struktur
SmX	nicht näher identifizierte oder beschriebene Mesophase

Abschließend möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Pelzl für die Überlassung des Themas und das stetige Interesse am Fortgang der Arbeit danken.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Diele für seine vielen wertvollen Anregungen, die produktive Zusammenarbeit und die jederzeit gewährte Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Weissflog und seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Dr. Risse und Frau Dr. Dietzmann danke ich für die Synthese der untersuchten Substanzen und die konstruktive Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Guittard danke ich für die Synthese untersuchter Substanzen.

Mein Dank gilt weiterhin

Herrn Prof. Dr. Grande für die Durchführung und Auswertung der NMR-Messungen,

Herrn Dr. Hübner für die Durchführung der IR-Messungen und die Unterstützung bei der Auswertung der IR-Messungen,

Herrn Dr. Hauser für die durchgeführten AFM-Untersuchungen.

Auch sei allen Mitarbeitern des Institut für physikalische Chemie für die gezeigte Unterstützung und Kollegialität gedankt, insbesondere Ina, Jens und Petra.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Familie, deren Unterstützung ich mir sowohl während der Zeit des Studiums als auch während der Entstehungsphase dieser Arbeit jederzeit sicher sein konnte.

Lebenslauf

Name: Lose
Vorname: Dirk
Geburtsdatum: 28.09.1970
Geburtsort: Karl - Marx - Stadt (jetzt: Chemnitz)
Familienstand: ledig

Schulbesuch:

9/1977-6/1987 Polytechnische Oberschule, Karl - Marx - Stadt
9/1987-6/1989 Erweiterte Oberschule, Karl - Marx - Stadt
1989 Abitur

11/1989-9/1990 Grundwehrdienst

Studium:

10/1990-7/1995 Chemie Martin - Luther - Universität
Halle - Wittenberg
1995 Diplom
ab 9/1995 wissenschaftlicher Mitarbeiter Institut für physikalische
Chemie der Martin - Luther - Universität
Halle - Wittenberg

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Die Promotionsarbeit wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Halle, den 8. Dez. 99