

# Flüssigkristalle im Grenzgebiet zwischen bananenförmigen und dimeren Mesogenen

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 Diplomchemiker Karsten Pelz  
geboren am 18. Juni 1970 in Eisleben

Gutachter

1. Prof. Dr. W. Weissflog
2. Prof. Dr. R. Zentel

Halle (Saale), 27. Januar 2005

**urn:nbn:de:gbv:3-000008647**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000008647>]

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Forschungsgegenstand Flüssigkristall</b>	<b>1</b>
1.1	Thermotrope Flüssigkristalle . . . . .	2
1.1.1	Kalamitische Flüssigkristalle . . . . .	2
1.1.2	Dimere kalamitischer Mesogene . . . . .	4
1.1.3	Bent-core-Mesogene . . . . .	5
1.2	Zielstellung . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Physikalische Methoden zur Untersuchung flüssigkristalliner Systeme</b>	<b>11</b>
2.1	Polarisationsmikroskopie . . . . .	11
2.2	Kalorimetrische Messungen . . . . .	11
2.3	Röntgenbeugungsuntersuchungen . . . . .	12
2.3.1	Theoretische Grundlagen . . . . .	12
2.3.2	Verwendete Röntgenbeugungsmethoden . . . . .	15
2.4	Elektrooptische Untersuchungen . . . . .	17
2.4.1	Grundlagen . . . . .	17
2.4.2	Versuchsaufbau . . . . .	18
2.5	Dielektrische Spektroskopie . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Synthese und mesomorphe Eigenschaften der untersuchten Substanzen</b>	<b>19</b>
3.1	Substituierte Bisbenzoate verschiedener $\alpha, \omega$ -Alkandiole . . . . .	19
3.1.1	Synthese . . . . .	20
3.1.2	Dimere zweikerniger Mesogene . . . . .	21
3.1.3	Dimere dreikerniger Mesogene . . . . .	23
3.1.4	Zusammenfassende Betrachtungen . . . . .	37
3.2	Substituierte Bisbenzoate von 4-( $\omega$ -Hydroxy-alkyl)phenolen . . . . .	39
3.2.1	Synthese . . . . .	39
3.2.2	Flüssigkristalline Eigenschaften . . . . .	40
3.3	Unsymmetrisch veresterte 4-Hydroxy-benzylalkohole . . . . .	71
3.3.1	Synthese . . . . .	71

---

3.3.2	Flüssigkristalline Eigenschaften . . . . .	72
3.4	Derivate des 4-Amino-benzylalkohols . . . . .	74
3.4.1	Synthese . . . . .	74
3.4.2	Flüssigkristalline Eigenschaften . . . . .	74
3.5	Substituierte Bisbenzoate der Kojisäure . . . . .	75
3.5.1	Synthese . . . . .	76
3.5.2	Flüssigkristalline Eigenschaften . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Kolumnare Mesophasen von bent-core-Mesogenen</b>	<b>78</b>
4.1	Das $p2mg$ -Modell . . . . .	78
4.2	Unzulänglichkeiten des $p2mg$ -Modells und Ansätze für neue Modelle . . .	80
4.3	Neue Modelle kolumnarer Phasen basierend auf Schichtgruppen . . . . .	81
4.3.1	Allgemeine Anmerkungen . . . . .	81
4.3.2	Kolumnare Phasen aus Schichtfragmenten orthogonal angeordnete bent-core-Moleküle . . . . .	83
4.3.3	Kolumnare Phasen aus Schichtfragmenten geneigt angeordneter bent-core-Moleküle . . . . .	86
4.3.4	Kolumnare Phasen aus korrelierten undulierten smektischen Schichten . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Modellrechnungen</b>	<b>93</b>
5.1	Flexibilität von Zentraleinheiten – eine quantenchemische Betrachtung. .	93
5.1.1	Allgemeine Anmerkungen . . . . .	93
5.1.2	Modellrechnungen . . . . .	95
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>99</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>104</b>
7.1	Allgemeine Bemerkungen . . . . .	104
7.2	Chemikalien . . . . .	104
7.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften . . . . .	105
7.3.1	Veresterung nach Steglich mit DCC . . . . .	105
7.3.2	Veresterung von 4-Hydroxy-benzylalkohol mit CMC . . . . .	105
7.3.3	Darstellung von 4-Nitro-benzylestern nach Einhorn . . . . .	105
7.3.4	Katalytische Reduktion von Nitrogruppen . . . . .	106
7.3.5	Darstellung Schiffischer Basen . . . . .	106
7.4	Vorstufen . . . . .	106

7.4.1	1,7-Heptandiol-bis(4-nitro-benzoat) . . . . .	106
7.4.2	1,7-Heptandiol-bis(4-amino-benzoat) . . . . .	106
7.4.3	4-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzylalkohol . . . . .	107
7.4.4	4-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzylalkohol . . . . .	107
7.5	$\alpha, \omega$ -Alkandiol-bis(4-subst.-benzoate) . . . . .	108
7.5.1	1,3-d <sub>6</sub> -Propandiol-bis[4-(4-n-propyloxy-benzylidenamino)benzoat] . . . . .	108
7.5.2	1,5-Pentandiol-bis{4-[4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)- benzylidenamino]benzoat} . . . . .	109
7.5.3	1,5-(1H,1H,5H,5H-Perfluorpentandiol)-bis{4-[4-(4-n-octyloxy- benzoyloxy)benzylidenamino]benzoat} . . . . .	109
7.5.4	1,5-(3-Oxapentandiol)-bis{4-[4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)- benzylidenamino]benzoat} . . . . .	110
7.5.5	1,7-Heptandiol-bis{4-[4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)- benzylidenamino]benzoat} . . . . .	110
7.5.6	1,4-Butandiol-bis{4-[4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)- benzylidenamino]benzoat} . . . . .	111
7.5.7	1,5-Pentandiol-bis{4-[4-(4-n-octyl-cyclohexylcarbonyloxy)- benzylidenamino]benzoat} . . . . .	112
7.5.8	1,5-Pentandiol-bis{4-[4-(4-n-nonyloxy-phenyloxycarbonyl)- benzylidenamino]benzoat} . . . . .	112
7.6	Bisbenzoate von 4-( $\omega$ -Hydroxy-alkyl)phenolen . . . . .	113
7.6.1	4-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl- 4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)benzoat . . . . .	113
7.6.2	4-{2-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]ethyl}phenyl- 4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)benzoat . . . . .	114
7.6.3	4-{3-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]propyl}phenyl- 4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)benzoat . . . . .	114
7.6.4	4-[4-(4-n-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl- 4-(4-n-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat . . . . .	115
7.6.5	4-{2-[4-(4-n-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]ethyl}- phenyl-4-(4-n-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat . . . . .	116
7.6.6	4-{3-[4-(4-n-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]propyl}- phenyl-4-(4-n-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat . . . . .	117
7.6.7	4-[4-(4-n-Octyloxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]phenyl- 4-(4-n-octyloxy-benzylidenamino)benzoat . . . . .	117

7.6.8	4-[4-(4-n-Octyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyloxymethyl]phenyl- 4-(4-n-octyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoat . . . . .	118
7.6.9	4-[4-(4-n-Octyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl- 4-(4-n-octyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzoat . . . . .	119
7.6.10	4-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)cinnamoyloxymethyl]phenyl- 4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)cinnamat . . . . .	120
7.6.11	4-[4-(3-Fluor-4-n-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy- methyl]phenyl-4-(3-fluor-4-n-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat	120
7.6.12	3-Methoxy-4-[4-(4-n-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl- oxymethyl]phenyl-4-(4-n-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat . .	121
7.6.13	4-[4-(4-n-Octyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyloxymethyl]phenyl- 4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)benzoat . . . . .	122
7.6.14	4-[4-(4-n-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl- 4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)benzoat . . . . .	123
7.6.15	4-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzyl- 4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)benzoat . . . . .	123
7.6.16	6-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]- 4-oxo-4 <i>H</i> -pyran-3-yl-[4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)benzoat] . . . . .	124

**Literaturverzeichnis****126**

# Symbole und Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
6-31G(d)	Basissatz für quantenchemische Berechnungen
$\delta_{ij}$	KRONECKER-Symbol
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\theta$	BRAGG-Winkel
$\vartheta$	Neigungswinkel zur Schichtnormalen
$\lambda$	Wellenlänge
$\tau$	Relaxationszeit
$\phi$	Torsionswinkel
$\chi$	Azimutwinkel der zweidimensionalen Streuung
$\mathbf{a}$	Basisvektor des realen Gitters
$\mathbf{a}^*$	Basisvektor des reziproken Gitters
$a, b, \gamma$	Gitterparameter des realen Gitters, Länge der Basisvektoren
$a^*, b^*$	Gitterparameter des reziproken Gitters
AFE	antiferroelektrischer Zustand
AM1	semiempirische Methode
Ar	Aryl-
$B_1 \cdots B_7$	Mesophasen der <i>bent-core</i> -Mesogene
B3LYP	Methode der Dichtefunktionaltheorie
CMC	N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid- methyl-p-toluensulfonat
Col	kolumnare Phase
Cr	kristalliner Aggregatzustand
$d$	Schichtdicke
d	Dublett
dd	Dublett eines Dubletts
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DMAP	4-(N,N-Dimethylamino)pyridin

---

DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
$E$	elektrische Feldstärke
EtOH	Ethanol
$f$	Frequenz
FE	ferroelektrischer Zustand
$\mathcal{G}$	reziproker Gittervektor
HF	HARTREE-FOCK-Methode
$h, k, l$	MILLERSche Indices
$(hkl)$	Netzebene
$[hkl]$	Richtung, Normale der Netzebene ( $hkl$ )
HOAc	Essigsäure
I	flüssiger Aggregatzustand
IPA	Isopropylalkohol
ITO	Indium-Zinn-Oxid
$J$	Kopplungskonstante
$\mathbf{\hat{k}}$	Schichtnormale, Wellenvektor
$l$	Moleküllänge
m	Multipllett
MeOH	Methanol
n	Direktor parallel zur Längsachse des Moleküls
N	nematische Phase
$\mathbf{p}$	Direktor in Richtung der Biegung des Moleküls
$P_S$	Spontanpolarisation
$\mathbf{q}$	Streuvektor
s	Singulett
SmA, SmB, SmC ...	smektische Phasen vom Typ A, B, C ...
SmX	nicht klassifizierte smektische Phase
SmAP, SmCP	polare smektische Phasen vom Typ A bzw. C
t	Triplet
tt	Triplet eines Triplets
(-)-TAPA	(-)-2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidenaminoxy)propionsäure
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
○	Inversionszentrum, Symbol $\bar{1}$
●	zweizähliger Drehpunkt, Symbol 2



zweizählige Schraubenachse, Symbol  $2_1$



Spiegellinie, Symbol  $m$



Gleitspiegellinie, Symbol  $g$



Gleitspiegelebene, Symbol  $a$



„diagonale“ Gleitspiegelebene, Symbol  $n$

---

# 1 Forschungsgegenstand Flüssigkristall

Die Selbstorganisation als treibendes, evolutionäres und jedem materiellen Ding immanentes Prinzip ist der Prozeß, welcher aus dem Zusammenwirken simpler, kleiner Systeme komplexere Strukturen größerer Systeme mit qualitativ neuen Merkmalen quasi aus sich selbst heraus hervorbringt. Sie ist als Vorgang allgegenwärtig und widerspiegelt in der Gesamtheit ihrer Einzelprozesse die evolutionäre Entwicklung unserer Welt.

Einen nahezu infinitesimal kleinen Ausschnitt aus dem breiten Repertoire selbstorganisierender Systeme bildet eine Aggregationsform der Materie, die sich zwischen den alten, sozusagen etablierten Aggregatzuständen flüssig und kristallin einfügt: der flüssigkristalline Zustand. Ihm ist – wie dem flüssigen Zustand – eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluidität zu eigen; andererseits ist er – analog zum kristallinen Festkörper – anisotrop in seinen physikalischen Eigenschaften. Durch die Einnahme einer solchen Position gleichsam als Mischform zweier Aggregatzustände ergab sich die Bezeichnung „Mesophase“ für flüssigkristalline Phasen bzw. „Mesogen“ für den die flüssigkristalline Phasen aufweisenden Stoff (griech. *mésos* = Mitte). Der Oberbegriff der Mesophase subsumiert wiederum Phasen, verschieden im Grad der Ausbildung von Orientierungs- resp. Positionsordnung in ein, zwei oder auch drei Dimensionen bzw. verschieden in der grundsätzlichen Art ihrer Bildung, d. h. als lyo- oder thermotrope Mesophase, erstere eines Lösungsmittels bedingend als Mehrkomponentensystem sowohl temperatur- als auch konzentrationsabhängig, letztere nur temperaturabhängig. Die ebenfalls bestehende Druckabhängigkeit der Mesophasenbildung sei an dieser Stelle nur anmerkend verzeichnet – in diesem Sinne ist von der Barotropie der Mesophase zu sprechen. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind ausschließlich thermotrope Flüssigkristalle.

Voraussetzung zur Bildung einer Mesophase ist die Anisometrie der die Phase konstituierenden Moleküle oder Aggregate. Die klassische Form ist das Stäbchen, das kalamitische Molekül (griech. *kálamos* = Schilf, Rohr). Das Scheibchen als Grundform wurde schon früh als Mesophasenbildner diskutiert (VORLÄNDER 1923 [1]), doch erst CHANDRASEKHAR *et al.* [2] gelang 1977 der Nachweis kristallin-flüssiger Phasen, gebildet von diskotischen Molekülen. Heutigen Tages ist eine weite Formenmannigfaltigkeit an Mesophasenbildnern bekannt. Als Beispiele seien pyramidische („*cone-shaped*“, „*bowl-shaped*“), sanidische oder polycatenarische („*biforked*“, „*phasmidic*“) Mesogene, Schwalbenschwanz-Verbindungen und gebogene („*bow-shaped*“, „*bent-core*“) Mesogene genannt. An dieser Stelle sei zur Definition und Verwendung der Fachtermini auf die IUPAC-Empfehlungen 2001 für Grundbegriffe der niedermolekularen und polymeren Flüssigkristalle [3] verwiesen, nach welchen sich diese Arbeit richtet.

## 1.1 Thermotrope Flüssigkristalle

Aus den wenigen thermotropen Mesophasen, die zu VORLÄNDERS Zeiten bekannt waren, ist eine beinahe unübersichtliche Vielfalt an Phasen und Phasenvariationen geworden. Daher soll im folgenden Abschnitt ein kurzer Überblick über kalamitische Flüssigkristalle, deren Dimere sowie *bent-core*-Mesogene und deren Mesophasen geboten werden.

### 1.1.1 Kalamitische Flüssigkristalle

Das Stäbchen als formanisotroper Grundbaustein ist nach VORLÄNDERS klassischer Konzeption [1] die Grundvoraussetzung zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase. Kalamitische Flüssigkristalle bilden die mit Abstand bestuntersuchten Mesophasen: Der erste beschriebene Flüssigkristall war stäbchenförmig (siehe dazu REINITZERS [4] und darauf folgend LEHMANN'S [5] Untersuchungen am Cholesterylbenzoat), das Gros aller beschriebenen Flüssigkristalle ist stäbchenförmig, sie wurden als erste in technischen Applikationen benutzt – verwiesen sei an dieser Stelle auf die Displaytechnik [6] und die Thermographie [7]. Für kalamitische Mesogene ist eine Vielzahl flüssigkristalliner Phasen beschrieben. Folgend wird auf einige von ihnen genauer eingegangen.

#### 1.1.1.1 Nematische Phasen

Die nematische Phase (griech. *nema* = Faden, Gespinst) zeichnet sich durch eine im Mittel parallele Orientierung der Moleküllängsachsen bei gleichzeitig statistischer Verteilung der Molekülschwerpunkte aus. Eine sich ergebende Vorzugsorientierung der Moleküllängsachsen definiert den Direktor  $\mathbf{n}$ , der jedoch im allgemeinen nicht über größere Bereiche von konstanter Richtung ist. Mit steigender Temperatur nimmt eine Vorzugsorientierung wie auch der Ordnungsgrad  $S$  ab.

Da die uniaxiale, nematische Phase eine eindimensionale Orientierungsfernordnung aufweist, genügt zur Beschreibung ihrer Ordnung ein skalarer Parameter, der als ein Maß der Parallelausrichtung der Moleküle aufgefaßt werden kann:

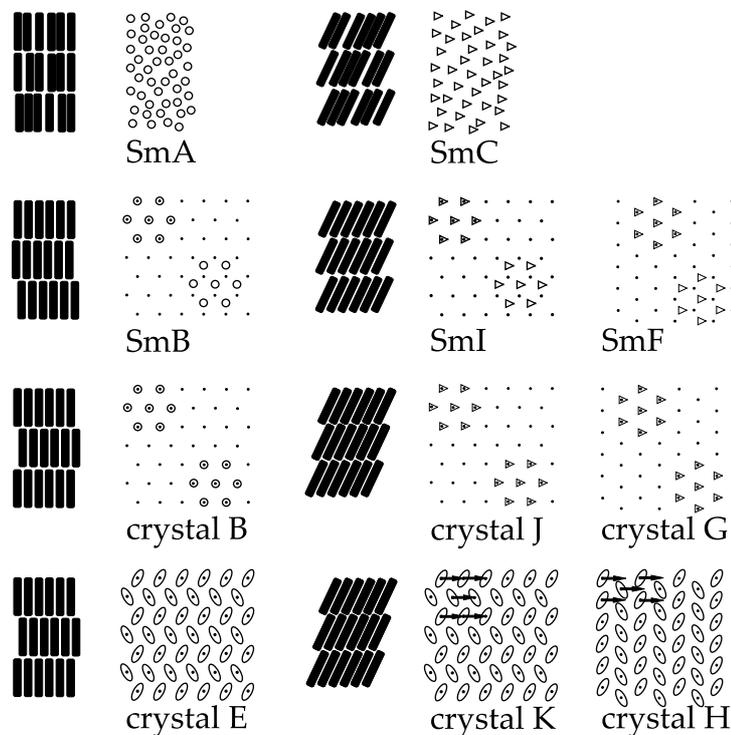
$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle.$$

$\vartheta$  bezeichnet den Winkel zwischen der Moleküllängsachse und dem lokalen Direktor. Der Ordnungsgrad ist stark temperaturabhängig und geht bei Annäherung an den Klärpunkt rasch gegen 0.  $S = 1$  entspräche einer idealen, vollständigen Parallelität aller Längsachsen, während  $S = 0$  für die isotrope Verteilung der Moleküllängsachsen, also eine isotrope Phase, steht.

### 1.1.1.2 Smektische Phasen

Smektische Phasen (griech. *smegma* = Seife, Leim) weisen neben der Orientierungsfernordnung noch eine Anordnung der Moleküle in Schichten, eine Positionskorrelation in einer oder zwei Dimensionen, auf. Die Neigungsrichtung in den Phasen mit geneigten Molekülen wird durch Dreiecke und Pfeile symbolisiert. Abbildung 1.1 zeigt schematisch den Aufbau der wichtigsten smektischen Phasen. Der Bezeichnung der Phasen (SmA, SmB, SmC ...) liegt kein strukturelles Ordnungsprinzip zugrunde. Stattdessen erfolgte die Benennung in der Reihenfolge der Entdeckung der Phasen.

Weist die Phase keine Ordnung der Molekülschwerpunkte innerhalb der Schicht auf (eindimensionale Positionsordnung), so liegt bei im Mittel parallelem Verlauf des Direktors zur Schichtnormale eine SmA-Phase vor, während in der SmC-Phase Direktor und Schichtnormale einen Winkel  $\vartheta$  einschließen. Dieser Neigungswinkel ist temperaturabhängig und nimmt in der Regel mit steigender Temperatur ab. Die Schichtdicke  $d$  entspricht für gewöhnlich in der SmA-Phase der Moleküllänge  $l$ . In der SmC-Phase ist  $d$  bedingt durch die Neigung der Moleküle gegen die Schichtnormale gemäß  $d = l \cos \vartheta$  kleiner als  $l$ . Die nächst höhergeordneten Phasen SmB, SmI und SmF sind Phasen mit einer hexagonalen Elementarzelle, deren Bildung sich aus dem Zusammenwirken einer hexagonalen Positionsnahordnung innerhalb einer Schicht und einer Fernordnung der Elementarzelle („*bond orientational order*“) ergibt. Diese beiden Eigenschaften, Positionsnahordnung und Fernordnung der Elementarzelle, sind die Charakteristika



**Abbildung 1.1:** Schemata der smektischen Phasenstrukturen nach GRAY und GOODBY [8].

einer hexatischen Phase. Die Schichten sind untereinander nur schwach bzw. nicht gekoppelt. Während sich die SmB-Phase durch ein orthogonales Arrangement der mesogenen Einheiten auszeichnet, sind diese in SmF-Phasen zu einer Fläche, in SmI-Phasen zu einer Spitze des Hexagons hin geneigt. In den sogenannten kristallinen Phasen korrelieren Moleküle, Zellen und Schichten weitreichend über drei Dimensionen. Da sie nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, wird auf sie nicht weiter eingegangen.

### 1.1.2 Dimere calamitischer Mesogene

Von Dimeren („Zwillingen“) wird gesprochen, wenn zwei mesogene Einheiten mittels eines Spacers<sup>1</sup> verbunden sind. Die Verknüpfung der mesogenen Einheiten kann auf unterschiedliche Art erfolgen. Daraus resultieren terminal-terminal, lateral-lateral („*H-shaped*“) oder gemischt lateral-terminal („*T-shaped*“) verknüpfte Zwillinge. Die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Dimere sind aus identischen, stäbchenförmigen mesogenen Einheiten aufgebaut. Zwillinge mit mesogenen Einheiten jenseits der Stäbchenform, z. B. mit scheibchenförmigen [9] oder *bent-core*-Molekülen [10], sind ebenfalls bekannt. IMRIE *et al.* [11] liefern einen umfassenden Überblick.

Dimere zeigen ungewöhnliche Eigenschaften in ihrem flüssigkristallinen Verhalten. Es sind einerseits die miteinander verbundenen mesogenen Einheiten, welche die Eigenschaften des Dimers bestimmen. Andererseits hat der Spacer, seine Eigenschaften (Mikrophasensegregations-tendenzen durch Siloxan- oder perfluorierte Einheiten, Länge, Flexibilität etc.) und insbesondere die Gerad- oder Ungeradzahligkeit des Spacers einen großen Einfluß auf Umwandlungstemperaturen, Phasenfolgen und -strukturen. Der sogenannte „*even-odd*“-Effekt bewirkt eine Alternation verschiedener physikalischer Parameter zwischen den benachbarten Homologen (bezüglich des Spacers), andererseits treten ungewöhnliche oder alternierende Phasensequenzen auf [12]. Ursache dieses Verhaltens ist die Abhängigkeit der Molekülform vom Spacer (siehe Abbildung 1.2), da die „monomeren“ calamitische Einheiten zu einem neuen Molekül neuer Form



**Abbildung 1.2:** Einfluß des Spacer auf die Molekülform: Ein geradzahliger Spacer (*even*, linke Skizze) läßt bevorzugt eine lineare Anordnung, ein ungeradzahliger Spacer (*odd*, rechte Skizze) eine gewinkelte Anordnung der verbundenen Monomere als günstig erscheinen.

verknüpft werden. Während die Linearität des Gesamtmoleküls im Vergleich zum „monomeren“ Molekül bei geradzahligen Spacern erhalten bleibt, geht sie für ungeradzahlige verloren.

<sup>1</sup>Als „Spacer“ sei fortfolgend eine mehr oder weniger flexible Einheit, z.B. eine Alkylen- oder Siloxan-kette, zur Verknüpfung (bei gleichzeitiger räumlicher Trennung) zweier Fragmente bezeichnet.

Dieser Effekt ist stark abhängig von der Gesamtlänge des Spacers. So nimmt die Alternation mit zunehmender Spacerlänge ab, was sich zwanglos durch die immense Zunahme an Freiheitsgraden und folglich der Zunahme möglicher, auch linearer Konfigurationen bei ungeradzahligen Spacern erklären läßt.

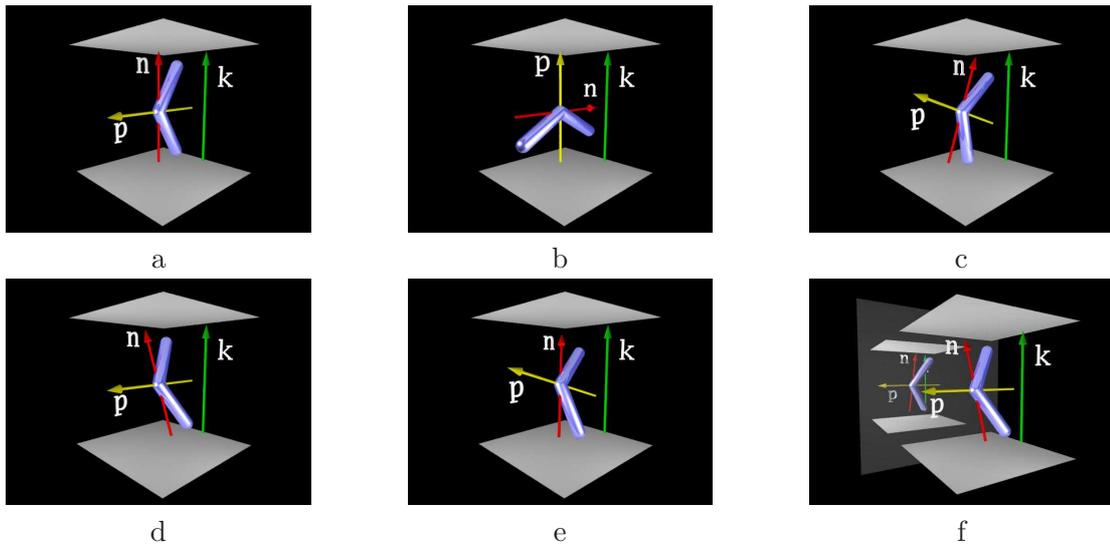
### 1.1.3 Bent-core-Mesogene

Vor 71 Jahren stellten VORLÄNDER und APEL [13] bereits eine flüssigkristalline Substanz gebogenen Molekülbaus vor, deren Mesophase, wie PELZL *et al.* [14] zeigten, eine  $B_6$ -Phase<sup>2</sup>, mithin also eine der „Bananen“-Phasen, ist. Diesem Einstieg in die eigentlich breite Mesophasenvielfalt „bananenförmiger“ Moleküle folgte eine über sechzigjährige Pause, die erst durch NIORI *et al.* [15] mit der Entdeckung der besonderen thermotrop-flüssigkristallinen Eigenschaften der *bent-core*-Mesogene<sup>3</sup> beendet wurde. Das jahrelang unbeachtete Gebiet wurde nun intensiv bearbeitet – die NIORISCHE Publikation ist z. B. bis Oktober 2004 330 mal zitiert worden; jedoch ist nicht nur die Anzahl der seither getätigten Publikationen bemerkenswert, sondern auch die thematische Breite des publizierten Materials: Eine Folge des Reichtums an mesomorphen Erscheinungsformen in dieser Gruppe von Flüssigkristallen.

Die Gestalt gebogener Moleküle bedingt ihre bevorzugte Anordnung in Schichten. Bezüglich einer Schicht, die durch die Schichtnormale  $\mathbf{k}$  repräsentiert wird, läßt sich die Orientierung des Moleküls über zwei Direktoren beschreiben:  $\mathbf{n}$  parallel zur Längsachse und  $\mathbf{p}$  in Richtung der Biegung des Moleküls. Im Fall symmetrischer Moleküle mit einer zweizähligen Drehachse ist  $\mathbf{p}$  parallel zum Dipolmoment und entspricht der polaren Achse des Moleküls. Durch diese drei Vektoren sind mögliche Einfügungen eines gebogenen Moleküls in eine Schicht beschreibbar. Die Abbildung 1.3 zeigt die von BRAND *et al.* [18] beschriebenen Anordnungen. Bemerkenswert ist das Auftreten chiraler Strukturen (d und e), die ausschließlich aus achiralen Einheiten aufgebaut sind. Drei der Anordnungen (a, d und e) finden sich in Modellen realer Phasen wieder. Die höchste Symmetrie, Punktgruppe  $C_{2v}$ , hat die  $C_P$ -Phase (Abbildung 1.3a). Sie ist dadurch charakterisiert, daß  $\mathbf{n}$  parallel zur Schichtnormale  $\mathbf{k}$  liegt und  $\mathbf{p}$  senkrecht zu dieser steht. Sie besitzt die Merkmale einer polaren SmA-Phase (SmAP) [19]. Aus der Packung der Moleküle analog zu einer Stapelung orthogonal auf  $\mathbf{k}$  folgt eine Spontanpolarisation innerhalb der Schicht, welche

<sup>2</sup>Der Workshop „*Banana-Shaped Liquid Crystals: Chirality by Achiral Molecules*“ 1997 in Berlin schlug bis zur endgültigen Klärung der Strukturen der für „Bananen“-Mesogene typischen Mesophasen die Bezeichnungen  $B_1 \dots B_7$  vor. In der vorliegenden Arbeit wird insofern von dieser Namensgebung abgewichen, als bereits in ihrem Aufbau bekannte Mesophasen mit systematischen, eben diesen Aufbau beschreibenden Namen belegt werden. Zu gegebener Stelle wird auf die B-Nomenklatur und die fortfolgend verwendete Bezeichnung verwiesen werden.

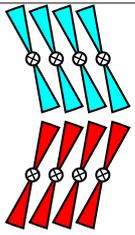
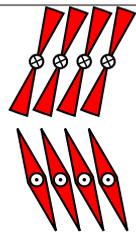
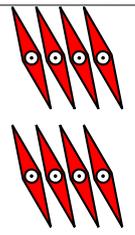
<sup>3</sup>An dieser Stelle muß angemerkt werden, daß MATSUZAKI *et al.* [16] bereits 1993 über 1,2-Phenyl-bis[4-(4-*n*-alkoxy-phenyliminomethyl)benzoate] und folgend 1994 AKUTAGAWA *et al.* [17] über die entsprechenden 1,3-Phenyl-Derivate – also die spätere NIORI'sche PIMB-Serie – berichteten. Letzterer Report beinhaltete jedoch keine weitergehende Charakterisierung der auftretenden smektischen Phasen. Somit blieb der außergewöhnliche Charakter dieser Phasen unerkannt.



**Abbildung 1.3:** Anordnungen gebogener Moleküle in Schichten nach BRAND *et al.* [18] mit Angabe der Phasenbezeichnung, der Punktgruppe und der Chiralität; a:  $C_P$ ,  $C_{2v}$ , achiral; b:  $C_{P'}$ ,  $C_{2v}$ , achiral; c:  $C_{B1}$ ,  $C_{1h}$ , achiral; d:  $C_{B2}$ ,  $C_2$ , chiral; e:  $C_G$ ,  $C_1$ , chiral; f: chirale Anordnung eines gebogenen Moleküls in einer Schicht der  $C_{B2}$ -Phase und spiegelbildliches Pendant entgegengesetzter Händigkeit.

durch die antiparallele Ausrichtung benachbarter Schichten makroskopisch nicht in Erscheinung tritt. Die SmAP-Phase schaltet antiferroelektrisch. Eine interessante Spielart der SmAP-Phase ist die aus unsymmetrisch substituierten *bent-core*-Molekülen (einseitiger terminaler Cyan- oder Nitrosubstituent) aufgebaute, polare, biaxiale, antiferroelektrische SmA-Phase ( $SmA_dP_A$ ), die von REDDY *et al.* [20] bzw. MURTHY *et al.* [21] beschrieben wurde. Von niedrigerer Symmetrie, Punktgruppe  $C_2$ , ist die  $C_{B2}$ -Phase, eine polare SmC-Phase (SmCP), in der B-Nomenklatur die  $B_2$ -Phase [22, 23]. Charakteristisch für sie sind die zur Schichtnormalen geneigten Moleküle:  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{k}$  schließen einen Neigungswinkel  $\vartheta$  ein, während  $\mathbf{p}$  orthogonal auf  $\mathbf{k}$  steht. Letzteres bedingt eine Spontanpolarisation innerhalb der Schicht. Ein herausragendes Merkmal dieser Phase ist das Auftreten von Chiralität trotz des Aufbaus ausschließlich aus achiralen Molekülen. Diese Eigenschaft kann nur eine Folge der Mesophasenstruktur sein: Durch die Neigung der Moleküle in der  $C_{B2}$ -Phase erfolgt ein Bruch der Symmetrie der achiralen, orthogonalen Anordnung in der  $C_P$ -Phase: Sie geht der Spiegelebene und somit der durch das Spatprodukt  $q = \langle \mathbf{p}, \mathbf{n} \times \mathbf{k} \rangle$  für  $q = 0$  beschriebenen Koplanarität verlustig. Ein Vorzeichenwechsel von  $q$  zeigt den Wechsel der Händigkeit der möglich gewordenen zwei chiralen Anordnungen (Abbildung 1.3f) an.

Abbildung 1.4 zeigt die vier möglichen Konfigurationen einer SmCP-Phase, begründet durch einen syn- oder antiklinen bzw. einen ferro- oder antiferroelektrischen Aufbau benachbarter Schichten. Dabei sind in der Regel die antiferroelektrischen Zustände die energieärmeren. Die SmCP-Phase ist schaltbar und weist in der Mehrzahl der Fälle antiferroelektrisches Schaltver-

	antiferroelektrisch	ferroelektrisch
racemisch		
	SmC <sub>S</sub> P <sub>A</sub>	SmC <sub>A</sub> P <sub>F</sub>
chiral		
	SmC <sub>A</sub> P <sub>A</sub>	SmC <sub>S</sub> P <sub>F</sub>

**Abbildung 1.4:** Die vier Konfigurationen der SmCP-Phase; der Grundzustand ist in der Regel antiferroelektrisch (zweiter Index A) und wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes  $E > E_{\text{th}}$  in einen ferroelektrischen Zustand (zweiter Index F) geschaltet. Der erste Index A resp. S bezieht sich auf die anti- oder synklone Anordnung der Moleküle in benachbarten Schichten.

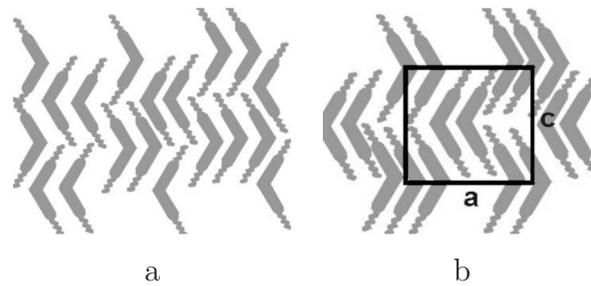
halten auf. Jedoch sind auch ferroelektrisch schaltende SmCP-Phasen bekannt [10, 24]. Die Existenz ferrielektrischer Phasen ist prinzipiell möglich, aber bislang nicht nachgewiesen.

Eine interkalierte Form der SmCP-Phase ist die B<sub>6</sub>-Phase.<sup>4</sup> Sie tritt bevorzugt bei kurzkettigen Homologen auf und ist im Gegensatz zur SmCP-Phase nicht schaltbar [25]. Abbildung 1.5a zeigt ein mögliches Modell dieser Phase, deren antiferroelektrischer Charakter durch dielektrische Messungen bestätigt wird [27].

Bilden die kurzkettigen Homologen SmC<sub>c</sub>-Phasen aus, so folgt auf diese mit zunehmender Kettenlänge häufig eine kolumnare, zweidimensionale Phase, die B<sub>1</sub>-Phase.<sup>5</sup> Abbildung 1.5b zeigt einen Strukturvorschlag für diese Phase, wie er lange Zeit als allgemeingültig angesehen wurde: In einer zweidimensionalen, rechtwinkligen Elementarzelle liegen die Moleküle mit ihrer Biegung plan zur  $a$ - $b$ -Ebene, den Symmetriebedingungen der Ebenengruppe  $p2mg$  gehorchend [25, 28, 29]. Die antiparallele Ausrichtung der Schichtfragmente bedingt das Fehlen einer makroskopischen Polarisation, was durch dielektrische Messungen bestätigt wird [27, 30]. Gleichzeitig werden durch diesen Aufbau die im Vergleich zu kalamitischen Molekülen gehobenen sterischen Anforderungen an die Mesophasenstruktur erfüllt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden für dieses Modell Alternativen angeboten. Dazu sei jedoch auf das vierte Kapitel verwiesen.

<sup>4</sup>Fortfolgend als SmC<sub>c</sub>-Phase bezeichnet.

<sup>5</sup>Im weiteren jedoch Col<sub>rect</sub> resp. Col<sub>ob</sub> (Indices: rect – rechtwinklig, ob – schiefwinklig) benannt und gegebenenfalls durch die Angabe einer Schicht- oder Ebenengruppe, deren Symmetrie die jeweilige Phase auszeichnet ( $p11n$ ,  $pmmn$ ,  $c2mm$ ), als Superscript (z. B. Col<sub>rect</sub> <sup>$p11n$</sup> ) konkretisiert.



**Abbildung 1.5:** Strukturvorschläge für die  $B_6$ - (a) und die  $B_1$ -Phase (b) (Abbildungen entnommen aus [26]).

Die  $B_7$ -Phase erscheint polarisationsmikroskopisch mit ungewöhnlichen und visuell beeindruckenden Texturen und Defekten: Spiralen und telefonkabelartige Formen dominieren das Aussehen am Übergang  $I \rightarrow B_7$ . Die Anzahl rechts- und linkshändiger Domänen ist ungefähr gleich. Hinzu kommen zirkulare Domänen mit äquidistanten Streifen und schachbrettartige Muster. Solcherlei Defekte deuten auf eine helikale Überstruktur der Phase hin [31]. Dielektrische Messungen finden am Übergang  $I \rightarrow B_7$  einen starken Anstieg der mittleren dielektrischen Permittivität, was auf eine positive Dipolkorrelation hindeutet [32]. Der Aufbau der  $B_7$ -Phase kann im großen und ganzen weiterhin als wenig verstanden und unaufgeklärt bezeichnet werden. Im Pulverdiagramm ist eine Vielzahl inkommensurabler Reflexe zu finden, die eine einfache Schichtstruktur ausschließen. Die diffuse Streuung belegt deutlich den flüssigkristallinen Charakter dieser Phase und zeigt an, daß innerhalb der wie auch immer gearteten und angeordneten Schichten keine Positionsfernordnung vorliegt. Diese Aussagen gelten insbesondere für die „ursprüngliche“  $B_7$ -Phase, über die erstmals von PELZL *et al.* [33] berichtet wurde. In [34] wird für diese Phase eine oblique, zweidimensionale Indizierung vorgeschlagen. Die von COLEMAN *et al.* in [35] beschriebene, polarisationsmodulierte, undulierte lamellare Phasenstruktur für gewisse mit  $B_7$  bezeichnete Phasen ist zumindest für die „ursprüngliche“  $B_7$ -Phase nicht anwendbar, siehe dazu ebenfalls [34]. Von BRAND *et al.* [36] wird eine kolumnare Phase trikliner Symmetrie diskutiert.

Wie die SmCP-Phase aus Schichten von gegen die Schichtnormale geneigten Molekülen aufgebaut und elektrooptisch schaltend ist die  $B_5$ -Phase. Jedoch weist diese Phase eine Dichtemodulation innerhalb der Schichten auf, die zu einer zweidimensionalen, rechtwinkligen Zelle führt [25, 37, 38]. Die kristallinen bzw. kristallähnlichen „Bananen“-Phasen  $B_3$  [25] und  $B_4$  [39] seien hier der Vollständigkeit halber genannt. Sie sind von eher exotischer Natur und spielen in dieser Arbeit keine Rolle.

## 1.2 Zielstellung

Zentraler Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Flüssigkristalle im Übergangsbereich zwischen „klassischen“ Dimeren und *bent-core*-Mesogenen.

Im ersten Teil der Arbeit werden dazu, basierend auf den Vorarbeiten von WEISSFLOG *et al.* [40], der dort eine inverse Phasensequenz SmA—SmC mit der SmC-Phase als Hochtemperaturphase beschreibt, „klassische“ Zwillinge mit  $\alpha, \omega$ -Alkandiol-Spacern synthetisiert. Die Struktur der Dimere wird dabei vielfältig variiert. Von besonderem Interesse ist das Auftreten der inversen Phasenfolge in Abhängigkeit vom Verhältnis der Länge des Spacers zu den terminalen Ketten sowie vom Einfluß der chemischen Struktur des Spacers und der verbundenen mesogenen Einheiten.

Der zweite Teil der Arbeit stellt eine Verknüpfung zwischen den Klassen der Zwillinge- und *bent-core*-Mesogene her. Ausgehend von Dimeren mit Methylenoxycarbonyl-Spacer werden vermittels sukzessiver Verlängerung durch den Einbau weiterer Methylengruppen über Ethylen- oder Propylenoxycarbonyl-Spacer verbundene Moleküle synthetisiert und deren Mesophasen charakterisiert. Während ersterer Spacer eine rigide Verknüpfungsgruppe darstellt, welche die Einordnung solcher Zwillinge auch nach Definition (siehe [3]: „... *linked trough a semi-rigid group* ...“) unter *bent-core*-Mesogene zuläßt, erhöht sich mit zunehmender Länge des Spacers auch dessen Flexibilität, indessen die Molekülform zwischen gebogener und linearer Konfiguration wechselt, je nachdem, ob ein gerad- oder ungeradzahliges Spacer vorliegt. Die auftretenden Mesophasen werden in Abhängigkeit von der Molekülform diskutiert. Grundsätzlich bieten sich eine Reihe systematischer Variationen der chemischen Struktur an:

- Änderung der Länge  $n$  der terminalen Ketten,
- Änderung der Länge  $m$  des Spacers,
- Änderung von Typ und Richtung der Verknüpfungsgruppen,
- Ersatz aromatischer Ringe durch Cyclohexanringe,
- Laterale Substitution an den aromatischen Ringen,

sowie zusätzlich für obige „klassische“ Zwillinge

- Änderung der chemischen Struktur des Spacers (Einbau von  $\text{CF}_2$ - oder  $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ -Einheiten) und
- Verminderung der Zahl an Phenylringen von drei auf zwei pro mesogener Einheit.

Die Strukturaufklärung der Mesophasen wird durch ein breites Repertoire an physikalischen Meßmethoden gesichert:

- kalorimetrische Untersuchung der Phasenumwandlungen,

- polarisationsmikroskopische Untersuchungen,
- röntgenographische Untersuchungen an unorientierten und orientierten Proben,
- elektrooptische Untersuchungen und
- dielektrische Messungen.

Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Nutzung röntgenographischer Methoden gelegt, um die Strukturaufklärung der beobachteten Mesophasen voranzutreiben.

## 2 Physikalische Methoden zur Untersuchung flüssigkristalliner Systeme

Zur Charakterisierung von Mesophasen und Mesophasenübergängen gehört ein fester Satz physikalischer Meßmethoden, beginnend mit der Polarisationsmikroskopie über röntgenographische Methoden hin zu elektrooptischen Untersuchungen und dielektrischer Spektroskopie, deren physikalischer Hintergrund und technische Umsetzung in diesem Kapitel erläutert wird.

### 2.1 Polarisationsmikroskopie

Die Doppelbrechung ist ein hervorstechendes Merkmal vieler Mesophasen und ein Ausdruck der Anisotropie ihrer physikalischen Eigenschaften. Flüssigkristalline Volumenphasen zeichnen sich dadurch aus, daß sie selten gleichförmig aufgebaut sind: Eine inhomogene Direktorverteilung ist die Regel. Die Proben sind durchzogen von Defekten verschiedener Art, die, präpariert in dünner Schicht, polarisationsmikroskopisch als charakteristische Texturen sichtbar werden. Diese Texturen, ihre Bildung und auftretende Besonderheiten während Phasenübergängen sind in gewissen Grenzen spezifisch für einen bestimmten flüssigkristallinen Phasentypus und erlauben oft schon auf der Ebene polarisationsmikroskopischer Untersuchungen eine vorläufige, durch andere Methoden zu bestätigende Phasenzuordnung. Da sich häufig die Texturen bei Phasenumwandlungen ändern, wird es möglich, so Phasenumwandlungstemperaturen zu bestimmen. Zur Untersuchung werden wenige  $\mu\text{g}$  der Substanz zwischen zwei Deckgläschen gebracht und unter Verwendung eines Heiz-tisches mikroskopiert. Als Heiztisch stand das Modell THM 600/S der Fa. *Linkam* zur Verfügung, das eine Temperaturkonstanz von 0.1 K gewährleistet. Als Mikroskop wurde ein *Leitz* Orthoplan mit adaptierter Spiegelreflex-Kamera *Nikon* F601 benutzt.

### 2.2 Kalorimetrische Messungen

Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien wurden durch die *differential scanning calorimetry* (DSC) bestimmt. Dieses kalorimetrische Verfahren beruht auf der Vermessung des Wärmefflusses zu einer Probenkapsel  $\frac{dQ_{\text{Probe}}}{dt}$  im Vergleich zu dem zur Referenzkapsel  $\frac{dQ_{\text{Ref}}}{dt}$  während einer zeitlinearen Erwärmung oder Abkühlung. Treten im betrachteten Temperaturintervall in der Substanz Phasenübergänge mit Wärmetönung auf, so macht sich diese enthalpische Änderung als Abweichung vom normalen linearen Temperaturverlauf, gemessen an der Refe-

renzkapsel, bemerkbar, wodurch die Steuerung des Kalorimeters veranlaßt wird, den Wärmefluß zur Probenkapsel anzupassen. Somit ergibt sich aus der Lage des Signals die Phasenumwandlungstemperatur und aus  $\int (\frac{dQ_{\text{Probe}} - dQ_{\text{Ref}}}{dt}) dt$  die zugehörige Phasenumwandlungsenthalpie.

Phasenumwandlungen zweiter Ordnung sind mit keiner Enthalpieänderung verbunden, sondern äußern sich durch eine sprunghafte Änderung der Wärmekapazität  $c_p$ . Solche Umwandlungen sind im DSC-Diagramm u. U. schwer zu erkennen, da sie im Verlauf der Kurve häufig nur als „Knick“ auftreten. Weiterhin stellt die Wahl einer optimalen Heiz- resp. Abkühlrate ein Problem bezüglich der Auflösung dicht aufeinanderfolgender Phasenumwandlungen bzw. der Detektion und Quantifizierung von Phasenumwandlungen mit kleinen Umwandlungsenthalpien dar. Heizraten von  $5-10 \text{ K min}^{-1}$  haben sich bewährt. Als Kalorimeter fanden die Modelle DSC Pyris 1 und DSC 7, beide Fa. *Perkin-Elmer*, Verwendung.

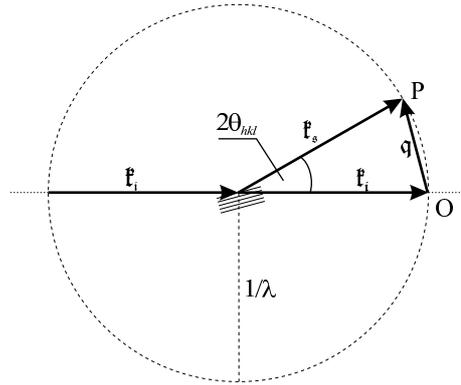
## 2.3 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Röntgenbeugungsmethoden gestatten einen tiefen und unmittelbaren Einblick in den Aufbau einer flüssigkristallinen Phase, da die detektierte Streustrahlung eine direkte Abbildung der Anordnung der die Mesophase aufbauenden Moleküle resp. Aggregate ist. Zum besseren Verständnis sei an dieser Stelle auf einige Grundlagen der Röntgenbeugung näher eingegangen. Eine umfassendere Betrachtung sowohl theoretischer als auch technischer Aspekte der Röntgenbeugungsuntersuchungen liefern z. B. WÖLFEL [41], KRISCHNER [42] bzw. KLEBER [43].

### 2.3.1 Theoretische Grundlagen

Röntgenlicht wechselwirkt mit Materie in verschiedenen Prozessen, resultierend in charakteristischer Röntgenstrahlung, inkohärenter und kohärenter Streustrahlung. Erstere wird insbesondere durch den photoelektrischen Effekt verursacht, bei dem die energiereichen Photonen der Röntgenstrahlung Elektronen aus der bestrahlten Substanz schlagen und bei der Wiederbesetzung der entstandenen Löcher durch Elektronen höherer Energieniveaus Photonen emittiert werden. Die inkohärente Streustrahlung ist die Summe aller aus inelastischen Stoßprozessen (Photon-Elektron-, Photon-Phonon-Streuung) herrührenden Strahlung. Diese Beiträge sind ohne Interesse für die im Rahmen dieser Arbeit getätigten Röntgenbeugungsexperimente, deren Grundlage ausschließlich die kohärente Streustrahlung bildet. Sie ist das Ergebnis eines elastischen Streuprozesses zwischen dem Streuvolumen und der auftreffenden Wellenfront innerhalb des Kohärenzvolumens.

Abbildung 2.1 stellt die vektorielle Beschreibung der Streuung mit Hilfe der EWALDSchen Konstruktion dar. Um die streuende Netzebenenschar als Zentrum wird eine Kugel mit dem Radius  $1/\lambda$  (die sogenannte EWALD-Kugel) konstruiert. Dann ist der Austrittspunkt des Primärstrahles (entlang  $\mathbf{k}_i$ ) durch die Kugel der Ursprung O des reziproken Gitters. Der an der



**Abbildung 2.1:** Röntgenbeugung und EWALDsche Konstruktion.  $\mathfrak{k}_i$ : Vektor des einfallenden Röntgenstrahls;  $\mathfrak{k}_s$ : Vektor des an der Netzebenenschar gestreuten Röntgenstrahls;  $\mathfrak{q}$ : Streuvektor; O: Ursprung des reziproken Gitters.

Netzebenenschar gestreute Röntgenstrahl (entlang  $\mathfrak{k}_s$  mit dem Winkel  $2\theta$  zu  $\mathfrak{k}_i$ ) durchstößt in P – der zum Streuvektor  $\mathfrak{q}_{hkl}$  gehörige Punkt des reziproken Gitters – diese Kugel. Es gilt:

$$\mathfrak{q}_{hkl} = \mathfrak{k}_s - \mathfrak{k}_i \quad (2.1)$$

und

$$|\mathfrak{q}_{hkl}| = \frac{4\pi \sin \theta_{hkl}}{\lambda}. \quad (2.2)$$

Da  $\mathfrak{q}_{hkl} = 1/d_{hkl}$  ist, resultiert somit

$$q_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}, \quad (2.3)$$

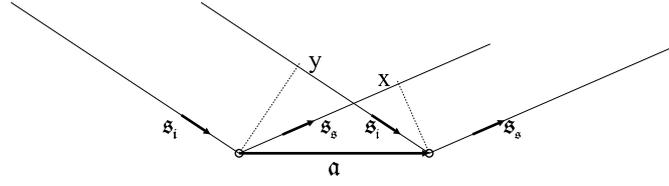
was jedoch nur eine andere Formulierung des BRAGG'schen Gesetzes,

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (2.4)$$

ist. Die EWALD-Konstruktion ist ein Mittel, Röntgenstreubilder auf eine vorstellbare Art und Weise zu interpretieren: Die BRAGG-Bedingung ist immer dann erfüllt, wenn ein Streuvektor  $\mathfrak{q}$  genau auf die Fläche der EWALD-Kugel zeigt, d. h. sein Endpunkt sich auf deren Oberfläche befindet. Dann und nur dann erfolgt entlang  $\mathfrak{k}_s$  eine konstruktive Interferenz.

Einer rein geometrischen Interpretation dieser Interferenz bedient man sich mit den LAUE-Gleichungen. Nach diesen Gleichungen treten Intensitätsmaxima am Beobachtungsort auf, wenn die Gangunterschiede der an einzelnen Gitterpunkten gestreuten Strahlen ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge sind. Der Gangunterschied  $z$  zwischen an zwei benachbarten Gitterpunkten gestreuten Strahlen kann durch die Differenz der Strecken  $x$  und  $y$  beschrieben werden (siehe auch Abbildung 2.2):

$$z = x - y = \mathbf{a} \cdot \mathbf{s}_s - \mathbf{a} \cdot \mathbf{s}_i = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{s}_s - \mathbf{s}_i). \quad (2.5)$$



**Abbildung 2.2:** Streuung an zwei Gitterpunkten;  $\mathbf{a}$ : Translationsvektor zweier Gitterpunkte;  $\mathbf{s}_i$ : einfallender Einheitsvektor;  $\mathbf{s}_s$ : ausfallender Einheitsvektor;  $x, y$ : Projektionen des Translationsvektors auf die Einheitsvektoren.

Daraus folgt für das Auftreten einer konstruktiven Interferenz ( $z = n\lambda$  mit  $n \in \mathbb{Z}$ ) für alle drei Raumrichtungen

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{s}_s - \mathbf{s}_i) = h\lambda; \quad \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{s}_s - \mathbf{s}_i) = k\lambda; \quad \mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{s}_s - \mathbf{s}_i) = l\lambda, \quad (2.6)$$

wobei  $h, k$  und  $l$  ganze Zahlen und  $\mathbf{a}_1 \cdots \mathbf{a}_3$  die Translationsvektoren des Gitters in den drei Raumrichtungen sind.

Durch die Abwesenheit translatorischer Symmetrie in der dritten Raumrichtung bei den Mesophasen der vorliegenden Arbeit reichen zur Beschreibung der Beugungsmaxima die ersten beiden LAUE-Gleichungen aus. In einer zweidimensionalen Einheitszelle des Gitters einer solchen Mesophase entsprechen die obigen Translationsvektoren den Basisvektoren dieser Zelle. Werden die Einheitsvektoren  $\mathbf{s}_i$  und  $\mathbf{s}_s$  mittels Multiplikation mit  $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$  durch die Wellenvektoren  $\mathbf{k}_i$  und  $\mathbf{k}_s$  substituiert, so erhält man

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i) = 2\pi h; \quad \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i) = 2\pi k. \quad (2.7)$$

Die Differenz  $\mathbf{s}_s - \mathbf{s}_i$  ist der bereits oben eingeführte Streuvektor  $\mathbf{q}$ , der, da in Gleichung 2.7 das Skalarprodukt Anwendung findet, folglich nur mit seiner Komponente  $\mathbf{q}_i$  parallel zu  $\mathbf{a}_i$  pro Teilgleichung eingeht. Diese Komponenten des Streuvektors sind jedoch ganzzahlige Vielfache der Basisvektoren  $\mathbf{a}_i^*$  des reziproken Gitters. Also sind die LAUE-Gleichungen immer dann erfüllt, wenn der Streuvektor  $\mathbf{q}$  einem reziproken Gittervektor  $\mathfrak{G}$  entspricht:

$$\mathbf{q} = \mathfrak{G}, \quad (2.8)$$

$$\mathfrak{G} = h \cdot \mathbf{a}_1^* + k \cdot \mathbf{a}_2^*. \quad (2.9)$$

Die Zusammenfassung der Gleichungen 2.7 und 2.8 führt zum Gleichungssystem

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi \cdot \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{für } i=j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases}, \quad i, j \in \mathbb{Z}, \quad (2.10)$$

woraus folgt, daß  $\mathbf{a}_i^* \perp \mathbf{a}_j$  für alle  $i \neq j$  ist. Durch die Lösung des Gleichungssystems 2.10 für den zweidimensionalen Fall ergibt sich der Basisvektor  $\mathbf{a}_1^*$  des reziproken Gitters zu

$$\mathbf{a}_1^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2^2 - \mathbf{a}_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)}{\mathbf{a}_1^2 \cdot \mathbf{a}_2^2 - (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)^2} = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_1| \sin^2 \gamma} \left( \frac{\mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1|} - \frac{\mathbf{a}_2}{|\mathbf{a}_2|} \cos \gamma \right) \quad \text{mit } \gamma = \mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2. \quad (2.11)$$

Analog wird  $\mathbf{a}_2^*$  durch Vertauschen der Indices erhalten. Daraus folgt in Verbindung mit den Gleichungen 2.8 und 2.9 für den Betrag des Streuvektors  $\mathbf{q}$ :

$$|\mathbf{q}| = \frac{2\pi}{\sin \gamma} \sqrt{\left( \frac{h}{|\mathbf{a}_1|} \right)^2 + \left( \frac{k}{|\mathbf{a}_2|} \right)^2 - \frac{2hk \cos \gamma}{|\mathbf{a}_1||\mathbf{a}_2|}}, \quad (2.12)$$

welcher durch die Gleichung 2.2 ersetzt werden kann und umgestellt die Gleichung für eine schiefwinklige, zweidimensionale Einheitszelle,

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \gamma} \left\{ \left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{b} \right)^2 - \frac{2hk \cos \gamma}{ab} \right\}, \quad (2.13)$$

ergibt, wobei hier wie in den folgenden Kapiteln  $a = |\mathbf{a}_1|$  und  $b = |\mathbf{a}_2|$  gelten soll. Die Gleichung 2.13 vereinfacht sich für rechtwinklige Zellen ( $\gamma = 90^\circ$ ) zu

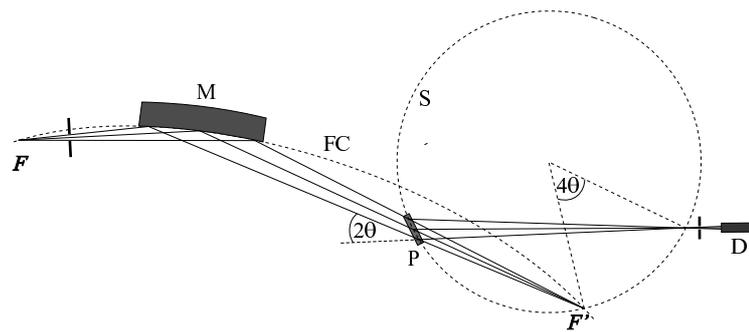
$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{b} \right)^2 \right\}. \quad (2.14)$$

## 2.3.2 Verwendete Röntgenbeugungsmethoden

### 2.3.2.1 Untersuchungen an unorientierten Proben

Aufnahmen mit Pulverproben wurden durchgängig an gefüllten Markröhrchen, d. s. dünnwandige Glaskapillaren von 0.7-1.0 mm Durchmesser, der Fa. *Hilgenberg* durchgeführt. Die Substanz wird im flüssigen Zustand in das Röhrchen eingesaugt, abgekühlt und die Enden der Kapillare verschmolzen. Als Probenhalter und Öfen dienten Selbstbauten des Instituts, die Untersuchungen im Temperaturintervall von Raumtemperatur bis ungefähr 200 °C mit einer Temperaturkonstanz von bis zu 0.1 K erlaubten.

Sowohl die Guinierkamera als auch das Guiniergoniometer stammen von der Fa. *Huber Diffraktionstechnik GmbH*. Die Detektion erfolgt bei der Kamera über Filmmaterial. Das Goniometer verwendet ein Zählrohr mit einer Positionierungsgenauigkeit von 0.001°. Der Kleinwinkelbereich wird von 14° herab bis zu 0.6° erfaßt. Als Röntgenquelle dient eine Röntgenröhre mit Cu-Anode. Zur Messung steht monochromatische Röntgenstrahlung der Cu-K $\alpha_1$ -Linie ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ), gefiltert über einen fokussierenden Germanium-Einkristall-Monochromator, zur Verfügung. Die Geräteanordnung entspricht einem SEEMANN-BOHLIN-Diffraktometer [44, 45] (Abbildung 2.3). Dabei liegt die Fokallinie F' des Primärstrahls und die Probe P auf dem selben Kreis



**Abbildung 2.3:** SEEMANN-BOHLIN-Diffraktometer; F: Linienfokus der Röntgenröhre; F': Fokallinie; M: Monochromatorkristall; FC: Fokussierkreis des Monochromators; S: SEEMANN-BOHLIN-Fokussierkreis; P: Probe; D: Detektor.

(SEEMANN-BOHLIN-Fokussierkreis S), so daß der an der Probe gestreute Strahl wiederum auf S fokussiert und dort detektiert werden kann. Diese Anordnung hat gegenüber dem gewöhnlichen DEBYE-SCHERRER-Verfahren einige Vorteile. So wird eine hohe Auflösung durch die Fokussierung erreicht. Die Streuung monochromatischer Strahlung führt zu einem guten Signal-Rausch-Verhältnis. Weiterhin entspricht die Streuung über  $4\theta$  einer Spreizung des Streubildes.

Für Kleinwinkelmessungen wurde eine Eigenbau-Kleinwinkelkammer verwendet, welche die gestreute Röntgenstrahlung über einen positionsempfindlichen Detektor (OED 50M, Fa. *M. Braun GmbH*, 1024 Kanäle, 54  $\mu\text{m}$  Kanalweite, 374 mm Probe-Detektor-Abstand) registriert.

### 2.3.2.2 Untersuchungen an orientierten Proben

In der Regel wurden orientierte Proben durch langsames Abkühlen des auf einem gereinigten Glasstreifen liegenden Tropfens der Substanz aus der isotropen Flüssigphase hinein in die Mesophase hergestellt. Vereinzelt bildeten sich brauchbare Monodomänen durch Tempern der Probe um die Klärtemperatur. Als Probenhalter und Ofen diente ein Aluminiumzylinder in einer Teflonkonstruktion, erwärmt mit einer Heizfolie. Die Konstruktion ist tauglich für die Temperierung der Proben bis zu 200 °C. Der mit Nickel gefilterte und mittels eines Kollimators (0.3 mm  $\varnothing$ ) in seiner Divergenz begrenzte Röntgenstrahl durchquert die Substanzprobe ungefähr parallel zum Probenträger, wobei letzterer den unteren Teil des Streubildes abschattet. Die Streustrahlung wurde durch einen 2D-Detektor HI-STAR der Fa. *Siemens AG* registriert.

Die Mesophasen wuchsen von der Grenzfläche Gas-Flüssigkeit in die Flüssigphase hinein. Das ist insofern ungewöhnlich, als es der bisherigen (generalisierten) Annahme widerspricht, daß das Wachstum der flüssigkristallinen Phase von der Grenzfläche Festkörper-Flüssigkeit ausginge. Deutlich gezeigt werden konnte dies durch orientierte Proben smektischer Phasen, deren Schichtreflexe senkrecht zur Oberfläche des Probetropfens zu vermessen waren.

## 2.4 Elektrooptische Untersuchungen

Die mit Abstand bislang größte Bedeutung für technologisch relevanten Einsatz flüssigkristalliner Materialien besteht in der Anwendung elektrooptisch schaltbarer Mesophasen. Daher stehen elektrooptische Untersuchungen im Zentrum allgemeinen Interesses – eine Schaltbarkeit der Phase natürlich vorausgesetzt.

### 2.4.1 Grundlagen

Entdeckt wurde der ferroelektrische Effekt 1920 von VALASEK [46, 47] am Seignette-Salz, Kalium-Natrium-Tartrat, das eine Spontanpolarisation aufwies, welche sich im elektrischen Feld umkehren ließ. Größere Bedeutung erlangte dieser Effekt aber erst durch Materialien mit Perowskit-Struktur (Perowskit = Bariumtitanat,  $\text{BaTiO}_3$ ).

Die verbreitetste flüssigkristalline ferroelektrische Phase ist die  $\text{SmC}^*$ -Phase. Bedingt durch die Chiralität der Moleküle resp. durch eine chirale Dotierung wird die Symmetrie der  $\text{SmC}$ -Phase gebrochen. Durch die Abwesenheit einer Spiegelebene als Symmetrieelement resultiert eine spontane Polarisation (eine Folge des NEUMANN-Prinzips: physikalische Eigenschaften eines Mediums sind invariant unter den Symmetrieelementen der Punktgruppe des Mediums), deren Vektor senkrecht zur Neigungsebene steht. Dieser Effekt wurde an chiralen Mesogenen erstmals 1974 von MEYER *et al.* [48] beobachtet. Eine Übersicht geben OSIPOV *et al.* [49]. Im Gegensatz zur  $\text{SmC}^*$ -Phase, die aus chiralen Molekülen aufgebaut oder chiral dotiert ist, besteht die  $\text{SmCP}$ -Phase aus achiralen Bausteinen. Die Ursachen der Chiralität dieser Phase wurden bereits im ersten Kapitel näher beleuchtet. Das elektrooptische Schaltverhalten unterscheidet antiferro- und ferroelektrisch schaltende Mesophasen [50, 51].

Zur Messung wird die Substanz als Dielektrikum in einen Plattenkondensator (ITO-Zelle) gefüllt, eine Wechselspannung angelegt und die Stromantwort ausgewertet, die u. a. eine Folge der Umorganisationsprozesse der Moleküle in den Mesophasen durch das angelegte elektrische Feld ist. Der durch die Zelle fließende Strom setzt sich aus einem ohmschen Anteil und einem Anteil elektrischer Polarisation zusammen. Es gilt für die Stromdichte  $j(t)$ :

$$j(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t}. \quad (2.15)$$

Für den hier betrachteten Fall der Mesophase eines Flüssigkristalls wird  $D(t)$  in zwei feldabhängige Komponenten zerlegt: In die interessierende Komponente der Schaltpolarisation  $P_S(t)$  und eine summarisch alle anderen Beträge umfassende Komponente  $\varepsilon_0 \varepsilon E(t)$ , die als Materialkonstante die relative Permittivität  $\varepsilon$  exklusive des Schaltbeitrages enthält:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon(t) E(t) + P_S(t). \quad (2.16)$$

Bei gegebener Fläche  $A$  ergibt sich der Strom  $i(t)$  aus der Stromdichte  $j(t)$  zusammen mit der Gleichung 2.16 zu

$$i(t) = A \left[ \sigma E(t) + \left[ \varepsilon_0 \varepsilon(t) + \varepsilon_0 \frac{d\varepsilon(t)}{dE} E(t) + \frac{dP_S(t)}{dE} \right] \frac{dE(t)}{dt} \right], \quad (2.17)$$

wobei für die zumeist benutzte Dreiecksspannung in ihren stetigen Abschnitten halbperiodischer Länge  $\frac{dE(t)}{dt} = \pm 4fE_{\max}$  gilt ( $f$ : Frequenz,  $E_{\max}$ : Amplitude). Der Strom ist somit während der Halbperiode zunehmenden Feldes zu

$$i(t) = \sigma AE(t) + 4fE_{\max}A \left( \varepsilon_0 \varepsilon(t) + \frac{d\varepsilon(t)}{dE} E(t) \right) + 4fE_{\max}A \frac{dP_S(t)}{dE} \quad (2.18)$$

gegeben. Er besteht aus dem ohmschen Anteil (erster Term) infolge ionischer Verunreinigungen der Substanz, dem Anteil „sonstiger“ („Hintergrund“)-Permittivität (zweiter Term) und dem Anteil der spontanen Polarisierung (dritter Term). Für SmCP-Phasen sind Werte für  $P_S$  von  $100 \dots 1000 \text{ nC cm}^{-2}$  typisch. Treten zwei Strompeaks pro Halbperiode auf, so liegt antiferroelektrisches Schalten vor ( $FE_1 \rightarrow AFE \rightarrow FE_2$ ), während beim ferroelektrischen Schalten lediglich ein Strompeak erscheint ( $FE_1 \rightarrow FE_2$ ).

## 2.4.2 Versuchsaufbau

Zur Durchführung der Messungen wurden kommerzielle ITO-Zellen (Fa. *E. H. C. Co. Ltd.*) verwendet. Das experimentelle Setup bestand aus einem Polarisationsmikroskop DMRXP der Fa. *Leica*, einem Heiztisch mit Steuergerät FP900 der Fa. *Mettler-Toledo*, einem Funktionsgenerator 3910 der Fa. *Keithley*, einem kombinierten Funktionsgenerator und Verstärker HP6827, einem Oszilloskop HP54601A der Fa. *Hewlett-Packard* und einem dekadischen Widerstand Modell 800 der Fa. *Time Electrics*.

## 2.5 Dielektrische Spektroskopie

Dielektrische Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. KRESSE (Institut für Physikalische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) durchgeführt. Diese Methode gestattet einen Einblick in die molekularen und kollektiven dynamischen Prozesse von Molekülen, die permanente Dipolmomente besitzen, in flüssigkristallinen Phasen über einen Messbereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{10}$  Hz. Sie dient zur Bestimmung von statischen und dynamischen Dielektrizitätskonstanten sowie Relaxationszeiten und Aktivierungsenergien betrachteter Prozesse. Die Untersuchungen wurden in einem beheizbaren Doppelplattenkondensator ( $A = 2 \text{ cm}^2$ ,  $d = 200 \text{ }\mu\text{m}$ ) durchgeführt. Verwendete Meßgeräte waren ein Impedanzanalysator SI 1260 (Fa. *Schlumberger Technologies*) mit einem Präzisions-Strom-Spannungs-Wandler (Chelsea Dielectric Interface, CDI) und ein Impedanzanalysator HP 4192A (Fa. *Hewlett-Packard*).

## 3 Synthese und mesomorphe Eigenschaften der untersuchten Substanzen

Die übergroße Mehrzahl der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Substanzen sind Zwillinge mit  $\alpha,\omega$ -Alkandiol-Spacer und substituierte Bisbenzoate des 4-Hydroxy-benzylalkohols. Die Synthesen dieser Materialien sind unkompliziert und mit guten Ausbeuten bestreitbar. Die Darstellung des Gros der beschriebenen Verbindungen erfolgte durch eine Reaktion einer Zentraleinheit z. B.  $\alpha,\omega$ -Alkandiol, 4-Hydroxy-benzylalkohol) mit einem zweikernigen<sup>1</sup> Molekül. Sowohl auf die Synthese der Zweikernverbindungen als auch auf deren mesomorphe Eigenschaften ist bereits in einer Vielzahl von Publikationen umfassend eingegangen worden (z. B. 4-(4-*n*-Alkyl- und 4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren siehe RICHTER [52] bzw. SHEN [53], 4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäuren siehe WEISSFLOG *et al.* [54], lateral substituierte 4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäuren siehe WEISSFLOG *et al.* [55], 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoesäure siehe DAVE *et al.* [56], 4-(4-*n*-Alkyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzoesäure siehe DEUTSCHER [57] etc.), so daß in dieser Arbeit auf eine Beschreibung der Synthese und Eigenschaften dieser Vorstufen verzichtet wird.

### 3.1 Substituierte Bisbenzoate verschiedener $\alpha,\omega$ -Alkandiole

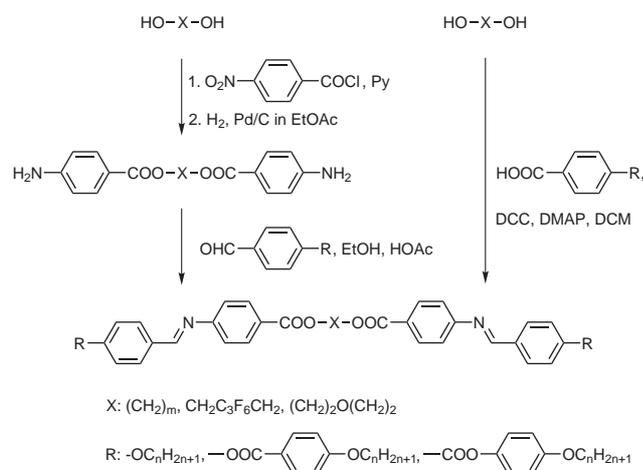
Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese und den flüssigkristallinen Eigenschaften verschiedener substituierter Bisbenzoate von  $\alpha,\omega$ -Alkandiolen. Durch Variation des Spacers und/oder der mesogenen kalamitischen Grundeinheiten wird der Zusammenhang zwischen auftretenden Phasen resp. inversen Phasensequenzen und des Aufbaus der Verbindungen – insbesondere auch in Hinblick auf die Gerad-/Ungeradzahligkeit der Spacer und der Längenverhältnisse der Spacer zu den terminalen Alkylketten – untersucht.

---

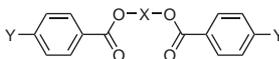
<sup>1</sup>Folgend werden als „zweikernig“ jene Verbindungen resp. Fragmente bezeichnet, die aus zwei zumeist aromatischen Kernen, verbunden durch eine Verknüpfungsgruppe, mit einer terminalen Alkyl- oder Alkyloxy-Flügelgruppe und einer funktionellen Gruppe (COOH: „Zweikernsäure“, CHO: „Zweikernaldehyd“) bzw. einer Verknüpfungsgruppe zum nächsten Fragment, bestehen. Der Begriff „dreikernig“ ist analog herleitbar.

### 3.1.1 Synthese

Abbildung 3.1 zeigt ein allgemeines Syntheschema der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten symmetrischen Dimere. Zur Synthese wurde das entsprechende  $\alpha,\omega$ -Alkandiol nach EINHORN in Pyridin mit 4-Nitro-benzoylchlorid verestert. Die erhaltenen  $\alpha,\omega$ -Alkandiol-bis(4-nitro-benzoate) (Vorstufen **A4-A8**, **A10**, **A12**, **A5F** und **A5O**, Schmelzpunkte siehe Tabelle 3.1) sind aus Ethanol/Essigester gut kristallisierende, gelbliche Verbindungen. Sie wurden unter Normaldruck mit Wasserstoff und Verwendung palladierter Holzkohle als Katalysator zu den entsprechenden  $\alpha,\omega$ -Alkandiol-bis(4-amino-benzoaten) (Vorstufen **B4-B8**, **B10**, **B12**, **B5F** und **B5O**, Schmelzpunkte siehe Tabelle 3.1) reduziert, welche als weiße Pulver oder seltener als farblose Kristalle anfallen. Diese werden mit den entsprechenden Ein- oder Zweikernaldehyden beidseitig in essigsauerm Ethanol zu SCHIFFSchen Basen umgesetzt. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus DMF/Ethanol bis zur Konstanz der Umwandlungstemperaturen fallen die Substanzen als farblose bis gelbliche Pulver, seltener plättchenförmig kristallisiert, an. Dieses Verfahren hat sich insbesondere für die Darstellung von Zwillingen mit dreikernigen mesogenen Einheiten als brauchbar erwiesen. Bei der Synthese der 1,3-Propandiol-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzylidenamino)benzoate] **1** hat sich dieser Weg jedoch bei einigen, insbesondere niederen Homologen als nicht gangbar herausgestellt, da die Produkte schlecht aufzureinigen waren. In diesen Fällen wurde die Substanz aus der entsprechenden 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoesäure und dem  $\alpha,\omega$ -Alkandiol durch Veresterung nach STEGLICH [58] mit DCC/DMAP in Dichlormethan hergestellt. Diese Zweikernzwillinge sind in Ethanol bereits bei Zimmertemperatur merklich löslich, so daß ohne DMF als Zusatz oder aus Methanol/Toluol umkristallisiert wurde. Die analoge Veresterung einer Dreikernsäure mit Alkandiolen erwies sich als ungünstig, da einerseits die Ausbeuten niedrig waren und andererseits sich das gewünschte Produkt schlecht reinigen ließ.



**Abbildung 3.1:** Syntheschema symmetrischer Dimere der Reihen 1-9.

*$\alpha,\omega$ -Alkandiol-bis(4-nitro-benzoate) und -bis(4-amino-benzoate)*

X	Y = NO <sub>2</sub>		Y = NH <sub>2</sub>	
	Nr.	Fp. [°C]	Nr.	Fp. [°C]
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	—	—	<b>B3</b>	— <sup>a</sup>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	<b>A4</b>	176.5	<b>B4</b>	204.0
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	<b>A5</b>	106.5	<b>B5</b>	143.0
(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	<b>A6</b>	122.0	<b>B6</b>	169.5
(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	<b>A7</b>	103.5	<b>B7</b>	140.0
(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	<b>A8</b>	117.5	<b>B8</b>	167.5
(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	<b>A10</b>	114.0	<b>B10</b>	163.5
(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub>	<b>A12</b>	97.0	<b>B12</b>	139.0
(CD <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	<b>A3D</b>	118.0	<b>B3D</b>	128.0
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<b>A5O</b>	100.0	<b>B5O</b>	154.5
CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	<b>A5F</b>	98.5	<b>B5F</b>	139.5

**Tabelle 3.1:** Schmelzpunkte der  $\alpha,\omega$ -Alkandiol-bis(4-nitro-benzoate) und -bis(4-amino-benzoate); <sup>a</sup> kommerzielles Produkt (*Aldrich*).

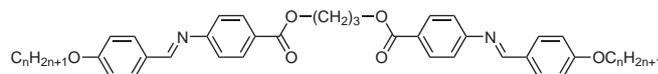
### 3.1.2 Dimere zweikerniger Mesogene

#### 3.1.2.1 1,3-Propandiol-bis[4-(4-n-alkyloxy-benzylidenamino)benzoate] (1)

Wie der Tabelle 3.2 zu entnehmen ist, zeigen lediglich zwei Substanzen (**1c** und **1d**) der homologen Reihe **1** eine enantiotrope Mesophase, während alle anderen Verbindungen nur monotrope Mesophasen aufweisen (**1b**, **1e-1k**) oder nicht flüssigkristallin (**1a**) sind. Die SmC-Phasen der Verbindungen **1b-1h** erscheinen beim Abkühlen der isotropen Schmelzen in Form zirkularer Keime, die zu einer glatten, SmA-artigen Fächertextur verwachsen (Abbildung 3.2a). Das Auftreten einer Schlierentextur (Abbildung 3.2b), welche deutlich auf eine geneigte Anordnung der Moleküle in den Schichten verweist, schließt jedoch eine Zuordnung als SmA-Phase aus. Die Schlierentextur zeigt nicht nur die für SmC-Phasen typischen viergliedrigen ( $s = \pm 1$ ), sondern



**Abbildung 3.2:** Texturen der Substanz **1c**, SmC-Phase, 130 °C; a: Fächertextur; b: Schlierentextur.

**1,3-Propandiol-bis[4-(4-*n*-alkyloxy-benzylidenamino)benzoate] (1)**

Nr.	n	Cr		SmC		SmA		I
<b>1a</b>	1	•	165.5	—		—		•
<b>1b</b>	2	•	154	(•	144.5)	—		•
<b>1c</b>	3	•	127	•	141	—		•
<b>1c-d<sup>a</sup></b>	3	•	127	•	141	—		•
<b>1d</b>	4	•	142	•	143	—		•
<b>1e</b>	5	•	137.5	(•	129)	—		•
<b>1f</b>	6	•	135	(•	121.5)	—		•
<b>1g</b>	7	•	122	(•	108)	—		•
<b>1h</b>	8	•	119	(•	104)	—		•
<b>1i</b>	9	•	121	—		(•	97.5)	•
<b>1j</b>	10	•	120.5	—		(•	97.5)	•
<b>1k</b>	12	•	123	—		(•	100.5)	•

**Tabelle 3.2:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] der homologen Reihe **1**; <sup>a</sup> mit deuteriertem Spacer.

auch zwei- ( $s = \pm\frac{1}{2}$ ) und sechsgliedrige ( $s = \pm\frac{3}{2}$ ) Singularitäten. Solche Singularitäten sind charakteristisch für interkalierte SmC-Phasen dimerer Mesogene [59, 60, 61] oder SmC<sub>A</sub>-Phasen [51]. Sie finden ihre Ursache in der alternierenden Neigung der mesogenen Einheiten benachbarter Schichten. Die SmA-Phasen der höheren Homologen **1i-k** erscheinen mit homöotropen oder Fächertexturen. In der kristallinen Phase der Substanz **1i** tritt eine intensive Blaufärbung auf, wie sie typisch für eine B<sub>4</sub>-Phase ist. Ihr polarisationsmikroskopisches Bild (Abbildung 3.3) zeigt außerdem Domänen verschiedener Händigkeit, welche auf eine helikale Überstruktur hinweisen. Diese kristalline Phase ist also als chiral anzusehen.

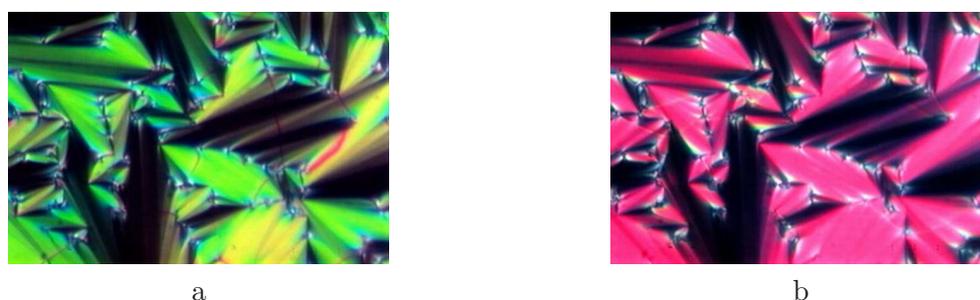
Aufgrund des monotropen Charakters der meisten flüssigkristallinen Phasen dieser homologen Reihe verbunden mit der deutlichen Tendenz zur schnellen Kristallisation wurde lediglich die SmC-Phase der Substanz **1c** röntgenographisch vermessen. Die Pulveraufnahme zeigt einen



**Abbildung 3.3:** Textur der kristallinen Phase der Substanz **1i**, Domänen verschiedener Händigkeit; a: Analysator um +10° verdreht; b: Analysator um -10° verdreht.

BRAGG-Reflex bei  $d = 17.3 \text{ \AA}$  und dessen zweite Ordnung sowie eine diffuse Streuung bei  $\theta = 10^\circ$ , typisch für eine einfache smektische Phase ohne Ordnung innerhalb der Schicht. Die aus dem Reflex erster Ordnung zu entnehmende Schichtdicke entspricht ungefähr der Hälfte der Länge eines Moleküls von **1c** bei gebogener Konfiguration ( $l = 36.0 \text{ \AA}$ ). Folglich liegt eine interkalierte SmC-Phase vor. Da die mesogenen Einheiten benachbarter Schichten antiklin angeordnet sind, müssen Spacer und terminale Alkylketten zugleich in einer Unterschicht („sublayer“) vorliegen.

An den SmC-Phasen der Verbindungen **1c** und **1h** wurden elektrooptische Messungen durchgeführt. Wird an die ursprünglich grün aus der isotropen Schmelze erscheinende Fächertextur ein elektrisches Feld angelegt, so erfolgt ein Farbwechsel nach rot, einen Anstieg der Doppelbrechung anzeigend (siehe Abbildung 3.4). Dabei ist der geschaltete Zustand unabhängig von der



**Abbildung 3.4:** Elektrooptische Untersuchung der SmC-Phase der Substanz **1c**, 128 °C, 5 µm ITO-Zelle; a: ohne elektrisches Feld, b:  $E = 2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

Polarität des angelegten Feldes. Das gleiche Ergebnis wird beim Anlegen eines Wechselfeldes mit einer Frequenz bis zu 10 kHz erzielt. Andererseits konnte keine Stromantwort beim Anlegen einer Dreiecksspannung gemessen werden. Die Schwellspannung beträgt 4 V für die Substanz **1c** und 7 V für Substanz **1h**. Die Ergebnisse schließen ein ferro- oder antiferroelektrisches Schalten aus und weisen auf eine dielektrische Umorientierung hin.

### 3.1.3 Dimere dreikerniger Mesogene

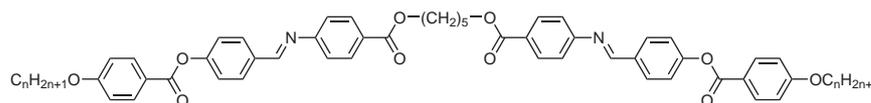
Wie die Untersuchungen von WEISSFLOG *et al.* [40] zeigten, weist die dort charakterisierte homologe Reihe eine bis dato unbekannte inverse Phasensequenz SmA—SmC mit der SmA-Phase als Tieftemperaturphase auf. Das ließ es lohnend erscheinen, das Auftreten einer solchen Dimorphie bei analogen Mesogenen in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Spacers und der terminalen Alkylreste näher zu untersuchen. Auch wurde durch chemische Variation des Spacers Einfluß auf das Mesophasenverhalten genommen. Weiterhin wurden die Auswirkungen des Wechsels der Richtung von Verknüpfungsgruppen sowie des Austausches von Phenyl- durch Cyclohexyl-Fragmente untersucht.

### 3.1.3.1 Bis{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzoate} verschiedener 1,5-Alkandiole (2-4)

Die homologen Reihen **2-4** sind nach den in [40] vorgestellten Substanzen die einzigen, welche die inverse Phasensequenz SmA—SmC aufweisen. Als 1,5-Alkandiole fanden 1,5-Pentandiol, 1,5-(1H,1H,5H,5H-Perfluorpentandiol) sowie Diethylenglycol Verwendung. Durch die letzteren beiden sollen Tendenzen sichtbar gemacht werden, die eine Versteifung des Spacers durch CF<sub>2</sub>-Einheiten bzw. eine erhöhte Flexibilität durch die Etherbrücke mit sich bringt.

Wie den Tabellen 3.3, 3.4 und 3.5 zu entnehmen ist, zeigen die kurzkettigen Homologen **2a-e** und **3a**, abgesehen von schmalen nematischen Bereichen, SmC-Phasen, während die langkettigen Homologen **2i-j**, **3c-d** und **4b-d** nur SmA-Phasen aufweisen. Kristalline E-Phasen, wie sie in [40] für die entsprechende homologe Reihe von 1,3-Propandiol-Abkömmlingen beschrieben werden, lassen sich nicht eindeutig belegen. Die polarisationsmikroskopischen Befunde deuten

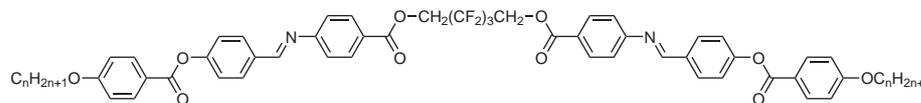
#### *1,5-Pentandiol-bis{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzoate} (2)*



Nr.	n	Cr	SmA	SmC	N	I
<b>2a</b>	2	• 206 [81.4]	—	• 254.5 [9.4]	• 316 <sup>a</sup>	•
<b>2b</b>	4	• 194 [45.3]	—	• 263 [10.8]	• 274.5 [0.5]	•
<b>2c</b>	5	• 192 [47.9]	—	• 256 [12.4]	• 261 <sup>c</sup>	•
<b>2d</b>	6	• 165.5 [69.2]	—	• 252 [13.1]	• 257 <sup>c</sup>	•
<b>2e</b>	7	• 155 [52.2]	—	• 245.5 [12.2]	—	•
<b>2f</b>	8	• 159 [70.7]	(• 153 <sup>b</sup> [2.4]	• 241 [11.8]	• 245 <sup>c</sup>	•
<b>2g</b>	9	• 153 [63.7]	• 181 [0.8]	• 236.5 [12.1]	—	•
<b>2h</b>	10	• 152 [72.9]	• 203 [0.1]	• 233 [13.7]	—	•
<b>2i</b>	11	• 152 [66.9]	• 231 [14.2]	—	—	•
<b>2j</b>	12	• 153.5 [54.1]	• 232.5 [13.9]	—	—	•

**Tabelle 3.3:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [kJmol<sup>-1</sup>] der homologen Reihe **2**; <sup>a</sup> unter Zersetzung; <sup>b</sup> Wert aus der zweiten Aufheizkurve; <sup>c</sup> Umwandlungsenthalpien aus den DSC-Messungen nicht entnehmbar.

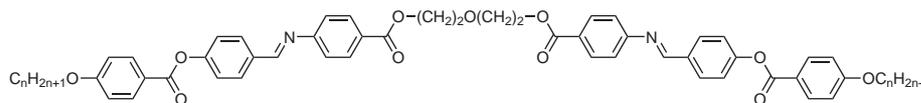
**1,5-(1H,1H,5H,5H-Perfluoropentandiol)-bis{4-[4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)-benzylidenamino]benzoate} (3)**



Nr.	n	Cr	SmA	SmC	I
<b>3a</b>	8	• 142 [53.6]	—	• 241 [12.9]	•
<b>3b</b>	9	• 137.5 [47.8]	• 198 [1.7]	• 232.5 [12.5]	•
<b>3c</b>	10	• 131 [47.5]	• 226.5 [14.2]	—	•
<b>3d</b>	11	• 128.5 [48.7]	• 225.5 [16.3]	—	•

**Tabelle 3.4:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [kJmol<sup>-1</sup>] der homologen Reihe **3**.

**1,5-(3-Oxapentandiol)-bis{4-[4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)-benzylidenamino]benzoate} (4)**



Nr.	n	Cr	SmA <sub>re</sub>	SmC	SmA	N	I
<b>4a</b>	6	• 181.5 [86.8]	• 198.5 [0.1]	• 233.5 [<0.1]	• 250 [6.0]	• 262 [0.9]	•
<b>4b</b>	7	• 167 [76.3]	—	—	• 247 [7.4]	• 254 [1.0]	•
<b>4c</b>	8	• 170.5 [79.8]	—	—	• 246.5 [8.2]	• 253 [1.5]	•
<b>4d</b>	9	• 168 [65.8]	—	—	• 242.5 [8.7]	• 244 [1.1]	•

**Tabelle 3.5:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [kJmol<sup>-1</sup>] der homologen Reihe **4**.

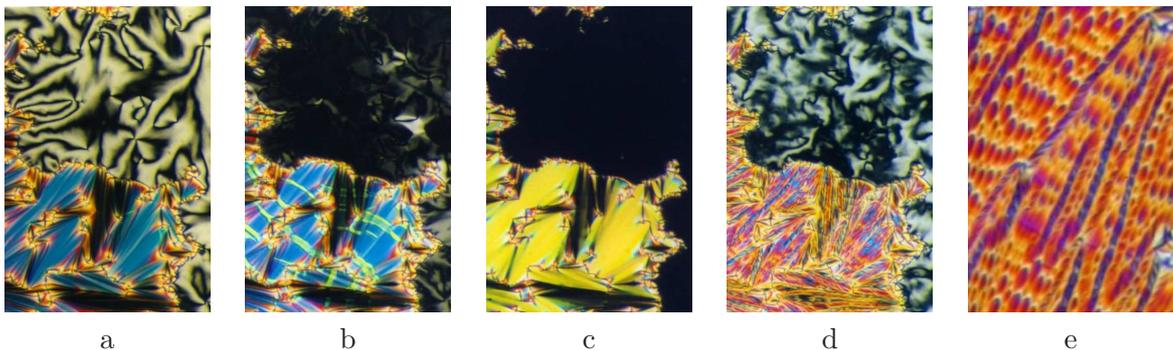
teilweise auf die kurzzeitige Ausbildung solcher Phasen hin; röntgenographisch ist jedoch nur Kristallisation nachweisbar.

Die SmA- und SmC-Phasen sind klar durch ihre charakteristischen Texturen auszumachen. Die SmA-Phasen längerkettiger Homologe (**2i-j**, **3c-d** und **4b-d**) erscheinen mit Fächertexturen. Ihre polarisationsmikroskopischen Bilder werden häufig durch große homöotrope Bereiche dominiert. Die SmC-Phasen bilden Fächertexturen aus, die denen der SmA-Phasen ähnlich sehen. Statt homöotroper Bereiche sind nun Schlierentexturen, die auch durch Scheren der

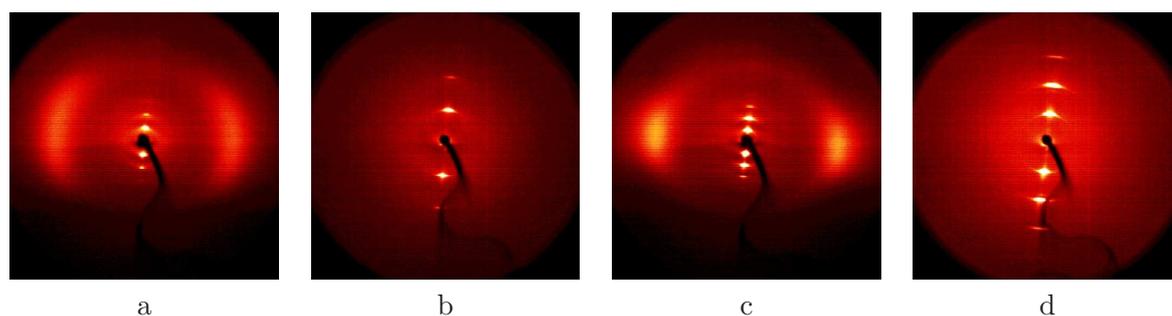
Substanzprobe erhältlich sind, als deutlicher Hinweis auf Phasen mit gegen die Schichtnormale geneigten mesogenen Einheiten zu beobachten. Wie bei der SmC-Phase der homologen Reihe **1** finden sich nicht nur viergliedrige, sondern auch zwei- und sechsgliedrige Singularitäten. Daraus kann auf eine antikline Anordnung mesogener Einheiten benachbarter Schichten geschlossen werden.

Für die Verbindungen **2f-2h** und **3b** ist das Auftreten einer Phasenumwandlung  $\text{SmA} \rightarrow \text{SmC}$  mit SmA als Tieftemperaturphase zu verzeichnen. Die Substanz **4a** zeigt darüberhinaus die Polymorphie  $\text{SmA}_{\text{re}} - \text{SmC} - \text{SmA} - \text{N}$ , so daß von der Tieftemperatur-SmA-Phase als reentranter SmA-Phase gesprochen werden kann. Polarisationsmikroskopisch ist die inverse Phasenfolge leicht auszumachen, wie die Abbildungen 3.5a-d anhand von Aufnahmen der Substanz **3b** illustrieren: Aus der SmC-Phase in den Übergangsbereich zur SmA-Phase kommend, wird die Fächertextur von Streifen durchzogen, währenddessen die Schlierentextur homöotrop wird. Dieser Übergang ist verbunden mit einer Zunahme der Doppelbrechung der Fächertextur. Beim Wiederaufheizen in die SmC-Phase werden die homöotropen Bereiche erneut doppelbrechend. Die vormals glatte Fächertextur wird dabei mit ansteigender Temperatur von einer zunehmenden Anzahl kleiner, elliptischer Domänen durchzogen.

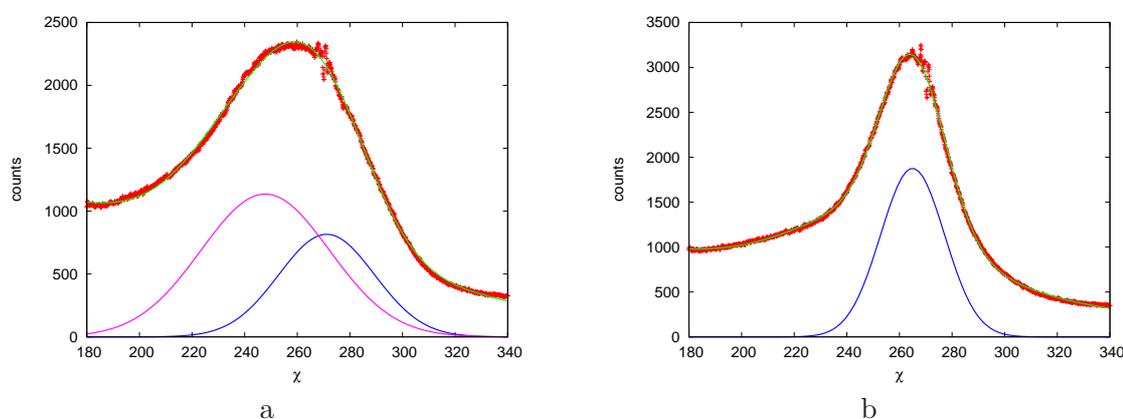
Die hohen Klär- und Umwandlungstemperaturen erschwerten die röntgenographischen Untersuchungen beträchtlich. Die Proben mußten außerhalb der Meßstrecke gefertigt und orientiert werden und waren dann ohne Verlust der Orientierung und Vermeidung der Kristallisation auf den Probeofen zu überführen. Die Messungen bestätigen die polarisationsmikroskopischen Befunde. Abbildungen 3.6a und b zeigen die Weit- und Kleinwinkelaufnahme der SmC-Phase einer orientierten Probe der Substanz **3b**. Im Kleinwinkelbereich sind der Schichtreflex bei  $\theta = 1.45^\circ$  ( $d = 30.5 \text{ \AA}$ ), seine zweite und dritte Ordnung auszumachen. Aus der azimuthalen Verteilung der diffusen Streuung läßt sich eine Neigung der Moleküle von  $\vartheta = 12^\circ$  entnehmen (siehe auch Abbildung 3.7a). In der SmA-Phase ist die Intensität der Kleinwinkelreflexe erhöht, so daß sich



**Abbildung 3.5:** Texturen der Substanz **3b**; a: Fächer- und Schlierentextur (Singularitäten mit  $s = \pm 1$  und  $\pm \frac{1}{2}$ ) der SmC-Phase, 200 °C; b: Textur am Übergang  $\text{SmC} \rightarrow \text{SmA}$ , 198 °C; c: Fächer- und homöotrope Textur der SmA-Phase, 190 °C; d: Textur der SmC-Phase nach Wiederaufheizung, 201 °C; e: desgleichen, elliptische Domänen, 220 °C.



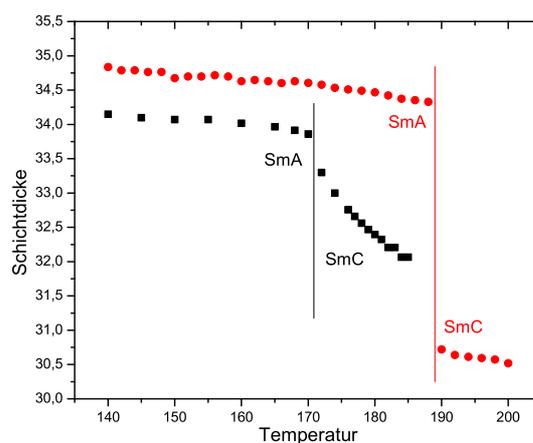
**Abbildung 3.6:** Weit- (a) und Kleinwinkelstreuung (b) der SmC-Phase, 210 °C, bzw. Weit- (c) und Kleinwinkelstreuung (d) der SmA-Phase, 160 °C, Substanz **3b**.



**Abbildung 3.7:**  $\theta$ -Scans der diffusen Weitwinkelstreuung einer orientierten Probe der Substanz **3b**; a: SmC-Phase, 210 °C, Maxima der angepassten Gauß-Funktionen bei 269° und 245°; b: SmA-Phase, 160 °C.

auch die vierte Ordnung des Schichtreflexes zeigt (Abbildungen 3.6c und d). Der Schichtreflex erster Ordnung liegt bei  $\theta = 1.28^\circ$  ( $d = 34.5 \text{ \AA}$ ). Die diffuse Streuung befindet sich auf dem Äquator der Aufnahme, was auf eine im Mittel orthogonale Anordnung der mesogenen Einheiten bezüglich der Schicht schließen läßt (siehe Abbildung 3.7b). Die Schichtdicke entspricht der halben Moleküllänge. Somit liegen interkalierte smektische Phasen vor. Aus dem polarisationsmikroskopischen Befund folgt ergänzend, daß die SmC-Phase eine antikline Anordnung der mesogenen Einheiten in benachbarten Schichten aufweist.

Die Änderung der Schichtdicke als ein Merkmal des Übergangs von der SmC- zur SmA-Phase vollzieht sich bei der Verbindung **3b** mit durch  $\text{CF}_2$ -Einheiten versteiftem Spacer sprunghaft, während bei **2g** mit Alkyl-Spacer eine allmähliche Abnahme zu verzeichnen ist, so daß an der Unstetigkeitsstelle des Übergangs SmC  $\rightarrow$  SmA lediglich ein Knickpunkt auftritt, wie er typisch für Phasenumwandlungen zweiter Ordnung ist (siehe Abbildung 3.8). Das bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, daß die Substanz **3b** eine SmC  $\rightarrow$  SmA-Umwandlung erster Ordnung zeigt: Die gewählten Temperaturschritte (2 K) sind zu groß, um tatsächlich belegen zu können, daß hier eine punktuelle, sprunghafte Änderung der Schichtdicke vorliegt. Die Phasenumwandlungsenthalpi-



**Abbildung 3.8:** Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur am Übergang  $\text{SmC} \rightarrow \text{SmA}$  bei den Substanzen **2g** (schwarz) und **3b** (rot); Temperaturen in [°C] und Schichtdicken in [Å].

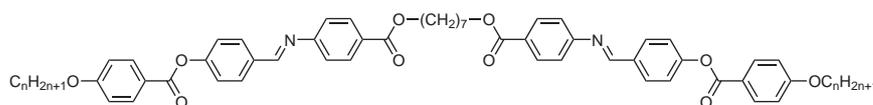
en  $\text{SmC} \rightarrow \text{SmA}$  liegen für **2g** bei  $0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für **3b** geringfügig erhöht bei  $1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser nur marginale Unterschied ist ein Indiz dafür, daß auch der  $\text{SmC} \rightarrow \text{SmA}$ -Übergang von **3b** eher zweiter Ordnung ist.

### 3.1.3.2 Bis{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzoate} des 1,7-Heptandiols (**5**)

Die homologe Reihe **5** zeichnet sich durch einen im Vergleich zur Reihe **2** um zwei Methyleneinheiten verlängerten Spacer aus. Er ist somit ungeradzahlig, was eine gebogene Molekülform günstig erscheinen läßt. Es sollte auch für Homologe dieser Reihe eine inverse Phasenfolge  $\text{SmC} \rightarrow \text{SmA}$  zu erwarten sein, die, abgeschätzt aus dem Verhalten der Reihen mit drei und fünf Methylengruppen im Spacer, in der Polymorphie des Homologen mit terminalen *n*-Decyloxy-Ketten erscheinen könnte. Dieser Vermutung zuwider weisen alle Glieder bis hin zum *n*-Dodecyloxy-Derivat lediglich die Dimorphie  $\text{SmC} \rightarrow \text{N}$  auf (siehe Tabelle 3.6). Auch die terminal langkettigste Substanz, **5g**, weist noch eine nematische Phase auf. Die Klärtemperaturen nehmen mit wachsender Länge der terminalen Alkylketten etwas stärker als bei den Dimeren mit fünfgliedrigem Spacer ab. Das polarisationsmikroskopische Erscheinungsbild der Substanzen weist keine Besonderheiten auf. Auf weiterführende Untersuchungen wurde verzichtet.

### 3.1.3.3 Bis{4-[4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzoate} der $\alpha, \omega$ -Alkandiole (**6**)

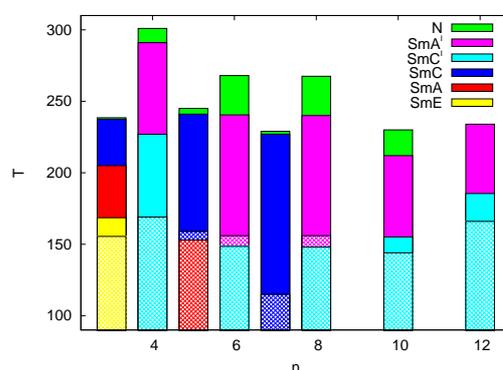
Im Gegensatz zu den homologen Reihen **2-5** wurde nicht die Länge der terminalen Ketten bei konstantem Spacer variiert, sondern die Spacerlänge unter Beibehaltung von Octyloxy-Resten in den terminalen Positionen (vgl. Tabelle 3.7). Der *even-odd*-Effekt bedingt nicht nur große

**1,7-Heptandiol-bis{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzoate} (5)**

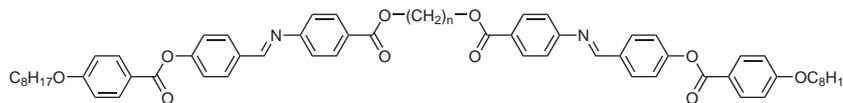
Nr.	n	Cr	SmC	N	I			
5a	5	•	182.5 [48.7]	•	241 [9.6]	•	250.5 [0.8]	•
5b	6	•	173 [37.9]	•	240 [9.8]	•	245.5 [0.8]	•
5c	7	•	130.5 [40.7]	•	231 [9.0]	•	234 [0.5]	•
5d	8	•	115 [63.3]	•	227 [9.4]	•	229 [0.7]	•
5e	9	•	132.5 [39.3]	•	223.5 [13.1] <sup>b</sup>	•	225 <sup>a</sup> [ ] <sup>b</sup>	•
5f	10	•	118.5 [76.0]	•	218.5 [12.3] <sup>b</sup>	•	220 <sup>a</sup> [ ] <sup>b</sup>	•
5g	12	•	119.5 [85.5]	•	204.5 [9.8]	•	206.5 [0.7]	•

**Tabelle 3.6:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [kJ mol<sup>-1</sup>] der homologen Reihe **5**; <sup>a</sup> polarisationsmikroskopischer Klärpunkt; <sup>b</sup> die Phasenumwandlungsenthalpie SmC—N enthält den enthalpischen Beitrag des Übergangs N—I.

Sprünge in den Phasenumwandlungstemperaturen, sondern es alternieren sowohl die Polymorphien als auch die Strukturen der smektischen Phasen. Abbildung 3.9 verdeutlicht den immensen Einfluß des Spacers auf das Mesophasenverhalten der Reihe. Während die Homologen mit einer geraden Anzahl von Methylengruppen im Spacer „normale“ Polymorphien SmC—



**Abbildung 3.9:** Polymorphien der  $\alpha,\omega$ -Alkandiol-bis{4-[4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzoate}; monotrope resp. unterkühlte Mesophasen sind schraffiert dargestellt; Temperaturen in [°C], n: Anzahl der Methylengruppen im Spacer.

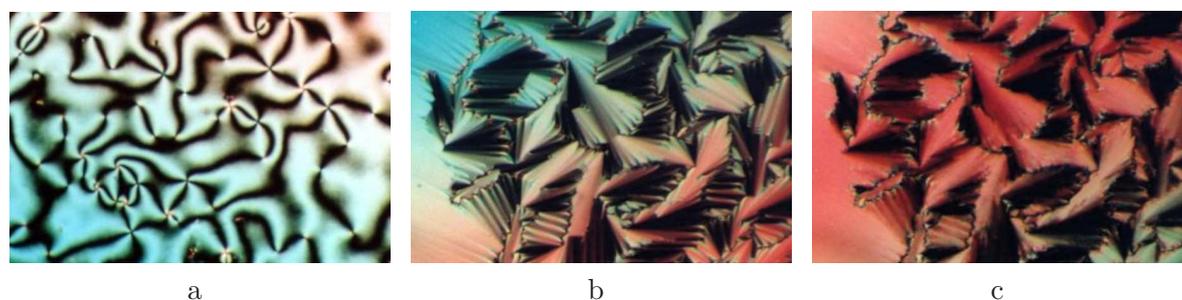
$\alpha, \omega$ -Alkandiol-bis{4-[4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzoate} (6)

Nr.	n	Polymorphie
<b>L1</b> <sup>a</sup>	3	Cr 155.5 [11.2] SmE 168.5 [42.2] SmA 205 [2.7] SmC 237.5 [12.9] N 238.5 I
<b>6a</b>	4	Cr 169 [58.6] SmC' 227 [0.1] SmA' 291 [8.4] N 301 <sup>b</sup> I
<b>2f</b>	5	Cr 159 [70.7] (SmA 153 [2.4]) SmC 241 [11.8] N 245 I
<b>6b</b>	6	Cr 156 [57.5] (SmC' 148.5 [<0.1]) SmA' 240.5 [0.8] N 268 [6.7] I
<b>5d</b>	7	Cr 115 [63.3] SmC 227 [9.4] N 229 [0.7] I
<b>6c</b>	8	Cr 156 [59.3] (SmC' 148 [<0.1]) SmA' 240 [0.8] N 267.5 [8.1] I
<b>6d</b>	10	Cr 144 [39.8] SmC' 155 [<0.1] SmA' 212 [0.7] N 230 [8.7] I
<b>6e</b>	12	Cr 166 [61.0] SmC' 185.5 [0.1] SmA' 234.5 [14.4] I

**Tabelle 3.7:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [kJ mol<sup>-1</sup>] der Verbindungen **6a-e**; grau unterlegt: bereits zuvor beschriebene Substanzen. <sup>a</sup> aus [40]; <sup>b</sup> Zersetzung; zur Apostrophierung verschiedener SmA- und SmC-Phasen siehe Text!

SmA(—N) zeigen, weisen die Homologen mit drei und fünf Methylengruppen die Trimorphie SmA—SmC—N mit deutlich niedrigeren Klärtemperaturen auf. Das Homologe mit sieben Methylengruppen zeigt keine SmA-Phasen, sondern besitzt nur die Dimorphie SmC—N. Da sich die smektischen Phasen der Zwillinge mit geradzahigen Spacern röntgenographisch deutlich von denen mit ungeradzahigen Spacern unterscheiden, wird fortfolgend durch die Apostrophierung ersterer zwischen diesen unterschieden. Auf die Eigenschaften der ungeradzahigen Homologen ist bereits in den Abschnitten 3.1.3.1 und 3.1.3.2 intensiv eingegangen worden, worauf an dieser Stelle verwiesen sei.

Abbildung 3.10 zeigt die für geradzahlige Homologe typischen Texturen. Aus der isotropen Phase kommend, bildet sich eine Schlierentextur der nematischen Phase aus. Die SmA'-Phase erscheint mit einer glatten Fächertextur. Durch Scheren der Probe wird diese homöotrop. Die



**Abbildung 3.10:** Texturen der Substanz **6b**; a: nematische Phase, 250 °C; b: Fächertextur der SmA'-Phase, 238 °C; c: durchbrochene Fächertextur der SmC'-Phase, 140 °C.

SmC'-Phase zeigt sich in einer gebrochenen Fächertextur. Eine Schlierentextur war weder durch Scheren noch anderweitig zu erzielen.

Durch die hohen Umwandlungstemperaturen der Mesophasen der Substanzen mit geradzahli- gen Spacern war es überwiegend nicht möglich, diese anhand orientierter Proben röntgeno- graphisch zu charakterisieren – lediglich ein Vertreter (Substanz **6d**) ermöglichte eine solche Untersuchung. Tabelle 3.8 listet BRAGG-Winkel und Schichtdicken der Mesophasen der Sub-

Nr.	SmA'		SmC'	
	$\theta$	$d$	$\theta$	$d$
<b>6a</b>	— <sup>a</sup>	—	1.22 <sup>b</sup>	36.2
<b>6b</b>	1.17 <sup>b</sup>	37.6	— <sup>c</sup>	—
<b>6d</b>	1.09 <sup>b</sup>	40.4	1.07 <sup>d</sup>	41.1
<b>6e</b>	1.08 <sup>b</sup>	40.9	1.15 <sup>e</sup>	38.4

**Tabelle 3.8:** BRAGG-Winkel und zugehörige Schichtdicken der smektischen Phasen der Ver- bindungen **6a-6e**, Angaben der Winkel in [°] und der Längen in [Å]; <sup>a</sup> Temperatur außerhalb des Meßbereichs; <sup>b</sup> 190 °C; <sup>c</sup> Kristallisation; <sup>d</sup> 145 °C; <sup>e</sup> 165 °C.

stanzen **6a-6e** auf.

Abbildung 3.11 zeigt die Weitwinkelstreuung der in *bookshelf*-Anordnung orientierten smek- tischen Phasen der Substanz **6d**. Auffällig ist das alleinige Auftreten eines Schichtreflexes erster Ordnung ohne höhere Ordnungen sowohl in der SmA'- als auch in der SmC'-Phase. Das kann ebenso an den Pulveraufnahmen der anderen Dimere mit geradzahligem Spacer beobachtet werden. Dies ist ein deutliches Indiz für die synkline Anordnung der mesogenen Einheiten in benachbarten Schichten der SmC'-Phase wie auch für eine lineare Konfiguration dieser Dime- re generell: Die Moleküle lassen sich zwischen benachbarten Schichten leicht verschieben. Das führt zu einem sinoidalen Elektronendichteprofil parallel zur Schichtnormalen und folglich zu Schichtreflexen lediglich erster Ordnung. Die Schichtdicke entspricht der halben Moleküllänge; die smektischen Phasen sind also interkaliert. Eine ungewöhnliche Eigenschaft besitzt der Pha-



**Abbildung 3.11:** Weitwinkelstreuungen der smektischen Phasen der Substanz **6d** (a: SmA'- Phase, 190 °C; SmC'-Phase, 145 °C).

senübergang  $\text{SmA}' \rightarrow \text{SmC}'$  der Verbindung **6d**, bei dem die Schichtdicke zur  $\text{SmC}'$ -Phase hin um  $0.7 \text{ \AA}$  zunimmt.

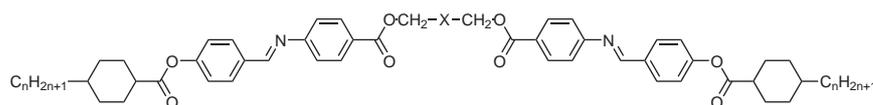
### 3.1.3.4 Weitere Bisbenzoate verschiedener 1,5-Alkandiole

Im folgenden Abschnitt wird untersucht, wie durch Variation der Verknüpfungsgruppen bzw. Austausch der äußeren Phenyl- durch Cyclohexylringe Polymorphien und Strukturen der Phasen verändert werden. Die auftretenden Phasensequenzen und -strukturen sind auch hier zum Teil ungewöhnlich.

#### 1,5-Pentandiol-bis{4-[4-(4-*n*-alkyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzylidenamino]-benzoate} (**7**):

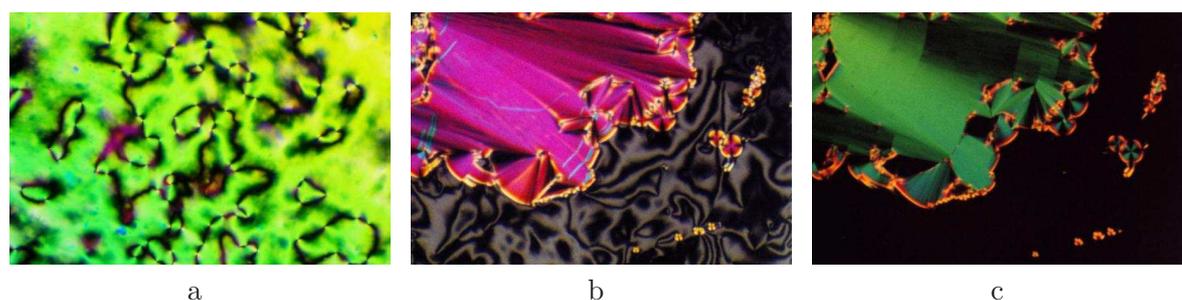
Wie der Tabelle 3.9 zu entnehmen ist, ändert sich durch den Austausch der äußeren Phenyl- durch Cyclohexylringe die Polymorphie im Vergleich zu den Reihen **2-4** deutlich: Neben den Dimorphismen  $\text{SmC}-\text{N}$  (**7a-b**, **8**) und  $\text{SmB}-\text{SmA}$  (**7d**) ist eine ungewöhnliche Phasensequenz  $\text{SmB}-\text{SmC}$  (**7c**) beobachtbar, während die inverse Phasenfolge  $\text{SmA}-\text{SmC}$  nicht auftritt. Die schmalen Bereiche der nematischen Phasen erscheinen bei den Substanzen **7a-c** und **8** als Schlierentextur (siehe Abbildung 3.12a), aus der sich beim weiteren Abkühlen eine glatte Fächertextur der  $\text{SmC}$ -Phase herausbildet. Diese sieht einer  $\text{SmA}$ -Fächertextur ähnlich, jedoch zeigen sich auch  $\text{SmC}$ -typische Schlierentexturen. Neben viergliedrigen sind auch hier zwei- und sechsgliedrige Singularitäten nachweisbar. Die mesogenen Einheiten benachbarter Schichten sind also antiklin angeordnet.

#### 1,5-Pentandiol- und 1,5-(1*H*,1*H*,5*H*,5*H*-Perfluorpentandiol)bis{4-[4-(4-*n*-alkyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzylidenamino]benzoate} (**7** und **8**)



Nr.	n	X	Cr	SmB	SmA	SmC	N	I			
<b>7a</b>	4	$\text{C}_3\text{H}_6$	•	167.5 [46.2]	—	—	•	249.5 [9.4]	•	260 [0.6]	•
<b>7b</b>	6	$\text{C}_3\text{H}_6$	•	131 [47.7]	—	—	•	245 [9.0]	•	249.5 [0.5]	•
<b>7c</b>	8	$\text{C}_3\text{H}_6$	•	139 [41.1]	(•) 132 [4.2]	—	•	230 [6.8]	•	233 [0.8]	•
<b>7d</b>	12	$\text{C}_3\text{H}_6$	•	99.5 [41.6]	•	136 [8.2]	•	206 [12.2]	—	—	•
<b>8</b>	4	$\text{C}_3\text{F}_6$	•	198.5 [51.0]	—	—	•	245 [10.8]	•	248 [0.6]	•

**Tabelle 3.9:** Phasenumwandlungstemperaturen [ $^{\circ}\text{C}$ ] und -enthalpien [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] der Verbindungen **7a-d** und **8**.

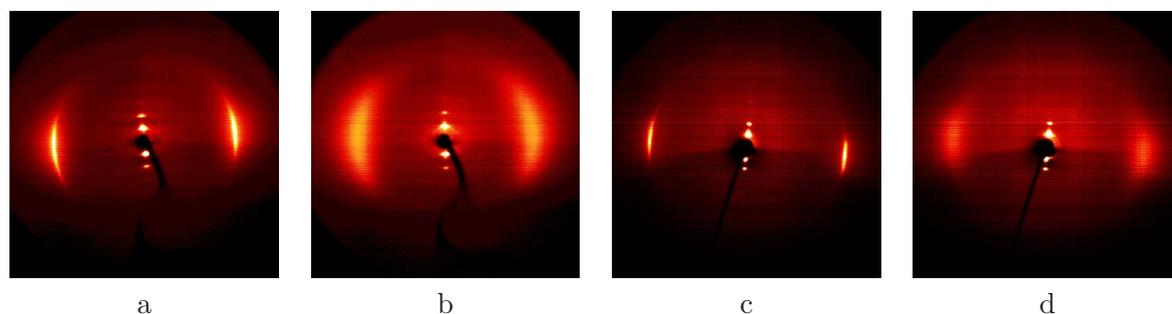


**Abbildung 3.12:** Texturen der Substanz **7c**; a: nematische Phase, 232 °C; b: SmC-Phase, 142 °C; c: SmB-Phase, 125 °C.

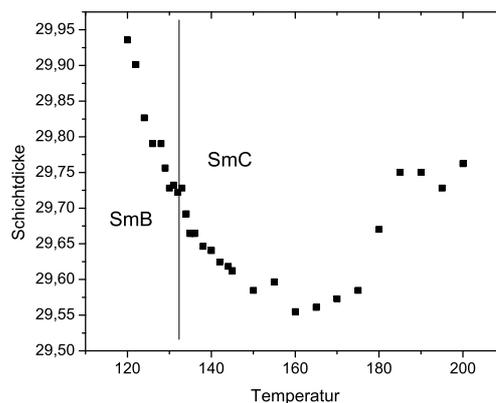
Die Verbindung **7c** zeigt eine ungewöhnliche SmC—SmB-Umwandlung (siehe Abbildungen 3.12b und c). Am Umwandlungspunkt sind in der Schlierentextur Strömungen erkennbar, während die Stärke ihrer Doppelbrechung abnimmt, bis sie schließlich homöotrop ist. Die SmC-Fächer ändern ihre Doppelbrechung und werden fein durchbrochen. Letzteres ist in Abbildung 3.12c allerdings kaum zu erkennen.

Diese Phasenfolge konnte durch röntgenographische Untersuchungen (Abbildungen 3.13a und b) bestätigt werden. Wie schon in den SmC-Phasen der homologen Reihen **2-4** weisen die mesogenen Einheiten einen nur geringen Neigungswinkel auf. Er beträgt hier  $\vartheta = 12^\circ$ . Die Schichtdicke, die der halben Moleküllänge entspricht, variiert zwischen 210 °C und 120 °C, also inklusive der Phasenumwandlung SmC—SmB, lediglich um  $\approx 0.4 \text{ \AA}$  (vgl. Abbildung 3.14). Der Phasenübergang SmC—SmB macht sich dabei durch keinerlei Diskontinuität bemerkbar, vielmehr verringert sich die Schichtdicke bis zu einem Minimum in der SmC-Phase bei 160 °C kontinuierlich.

Das langkettige Homologe **7d** zeigt eine Dimorphie SmB—SmA. Die sich aus der isotropen Schmelze herausbildende SmA-Phase zeigt eine überwiegend homöotrope Textur und weist nur kleine, faserig auslaufende Bereiche einer doppelbrechenden Textur auf. Der im DSC-Diagramm deutlich mit Wärmetönung auftretende SmA—SmB-Übergang ist polarisationsmikroskopisch

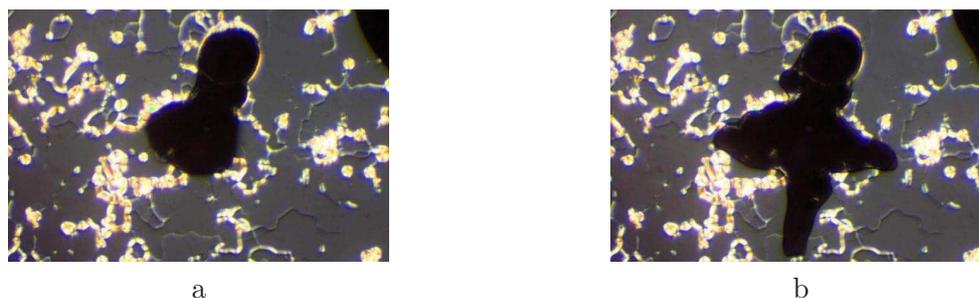


**Abbildung 3.13:** Weitwinkelstreuungen der smektischen Phasen der Substanz **7c** (a: SmB-Phase, 123 °C; SmC-Phase, 179 °C) und **7d** (c: SmB-Phase, 130 °C; d: SmA-Phase, 160 °C).



**Abbildung 3.14:** Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur am Übergang SmB  $\rightarrow$  SmC, Substanz **7c**; Temperaturen in [°C] und Schichtdicken in [Å].

nicht zu erkennen. Da er jedoch mit einer deutlichen Volumenkontraktion einhergeht, konnte er an in der Phase eingeschlossenen Luftblasen detektiert werden (siehe Abbildung 3.15). Rönt-

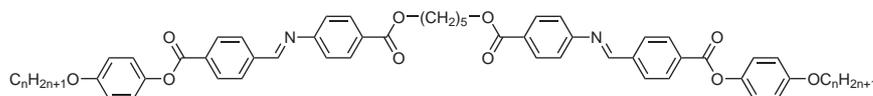


**Abbildung 3.15:** Textur der Substanz **7d**, Dilatation einer eingeschlossenen Luftblase infolge Volumenkontraktion am Phasenübergang SmA  $\rightarrow$  SmB; a: SmA-Phase, 138 °C; b: SmB-Phase, 135 °C.

genographisch ist dieser Übergang an der Änderung der diffusen Streuung auszumachen (siehe Abbildungen 3.13c und d). Die SmA-Phase erscheint mit Schichtreflexen erster ( $\theta = 1.17^\circ$ ,  $d = 37.7 \text{ \AA}$ ) und zweiter Ordnung und der auf dem Äquator liegenden diffusen Streuung bei  $10^\circ$ . Die Schichtdicke entspricht der halben Moleküllänge, so daß eine interkalierte Phase vorliegt. Das gilt auch für die auf die SmA- folgende SmB-Phase. Die Schichtdicke ändert sich beim Übergang in die SmB-Phase nur unbedeutend, so dass der Schichtreflex erster Ordnung nahezu bei gleichem BRAGG-Winkel zu finden ist ( $\theta = 1.18^\circ$ ,  $d = 37.4 \text{ \AA}$ ).

**1,5-Pentandiol-bis{4-[4-(4-n-alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzylidenamino]-benzoate} (9):** Wird die Richtung der Estergruppen zwischen den beiden äußeren Phenylringen im Vergleich zur homologen Reihe **2** umgekehrt, so tritt die inverse Phasenfolge SmA—SmC nicht auf (vgl. Tabelle 3.10). Neben den nematischen und smektischen Phasen sind nun auch zweidimensionale, kolumnare Phasen zu beobachten. Es treten die Polymorphismen

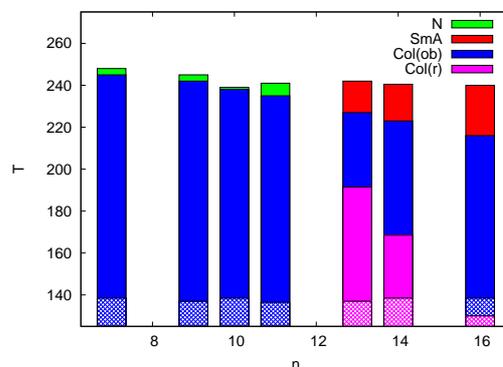
**1,5-Pentandiol-bis{4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyloxy-carbonyl)-benzyliden-amino]benzoate} (9)**



Nr.	n	Cr	Col <sub>rect</sub> <sup>p112</sup>	Col <sub>ob</sub> <sup>p112</sup>	SmA	N	I				
<b>9a</b>	7	•	138.5 [60.0]	—	•	245 [11.7]	—	•	248 [0.8]	•	
<b>9b</b>	9	•	137 [73.2]	—	•	242 [16.4]	—	•	245 <sup>a</sup> [ ] <sup>b</sup>	•	
<b>9c</b>	10	•	138.5 [74.7]	—	•	238 [11.5]	—	•	239 [4.0]	•	
<b>9d</b>	11	•	136.5 [86.7]	—	•	235 [10.9]	—	•	241 [4.8]	•	
<b>9e</b>	13	•	137 [95.1]	•	191.5 [0.1]	•	227 [9.0]	•	242 [6.5]	—	•
<b>9f</b>	14	•	138.5 [97.8]	•	168.5 [0.4]	•	223 [8.4]	•	240.5 [8.8]	—	•
<b>9g</b>	16	•	138.5 [110.0]	(•	130 [0.8]	•	216 [7.5]	•	240 [10.0]	—	•

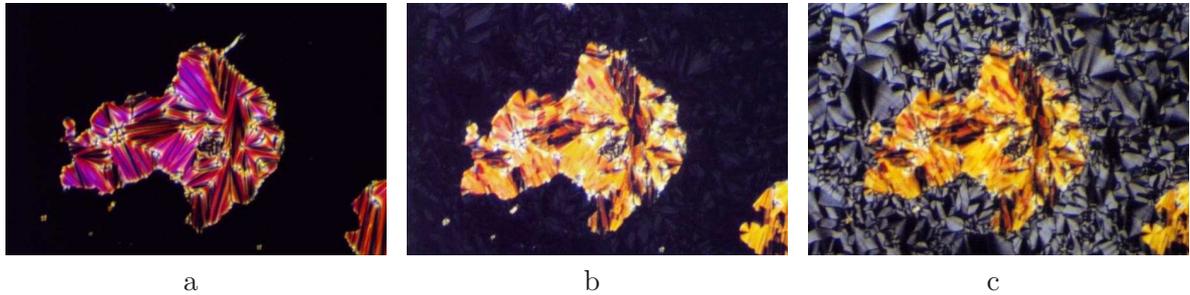
**Tabelle 3.10:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [kJ mol<sup>-1</sup>] der Verbindungen **9a-g**. <sup>a</sup> polarisationsmikroskopischer Klärpunkt; <sup>b</sup> die Phasenumwandlungsenthalpie Col—N enthält den enthalpischen Beitrag des Übergangs N—I.

Col<sub>ob</sub><sup>p112</sup>—N und Col<sub>rect</sub><sup>p112</sup>—Col<sub>ob</sub><sup>p112</sup>—SmA auf. Eine auffällige Eigenschaft ist die geringe Änderung der Schmelz- und Klärtemperaturen über alle Glieder der homologen Reihe hinweg: Die Klärpunkte differieren maximal um 9 K, die Schmelzpunkte um 2 K (siehe auch Abbildung 3.16).



**Abbildung 3.16:** Schema der Polymorphien der homologen Reihe **9**; monotrope resp. unterkühlte Mesophasen sind schraffiert dargestellt; Temperaturen in [°C], n: Länge der terminalen Alkylketten.

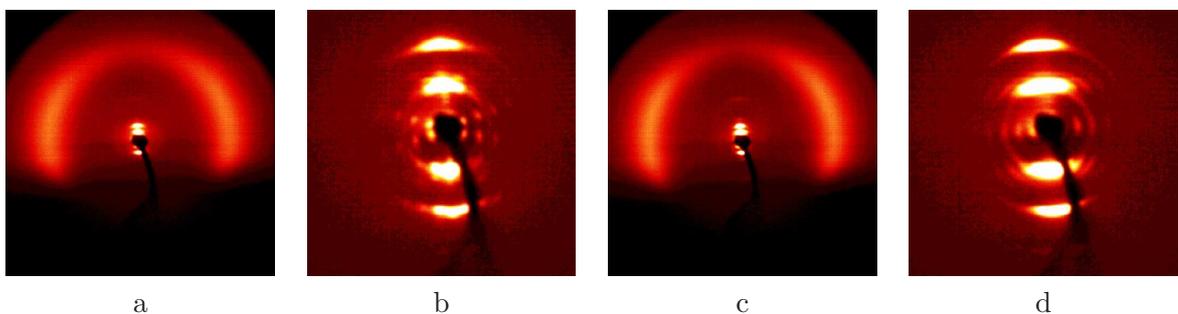
Werden die isotropen Schmelzen der Verbindungen abgekühlt, so erscheinen die nematischen resp. smektischen Phasen mit ihren typischen Texturen. Die Abbildungen 3.17a-c zeigen das



**Abbildung 3.17:** Texturen der Substanz **9e**; a: SmA-Phase 230 °C; b:  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p112}$ -Phase, 220 °C; c:  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112}$ -Phase, 170 °C.

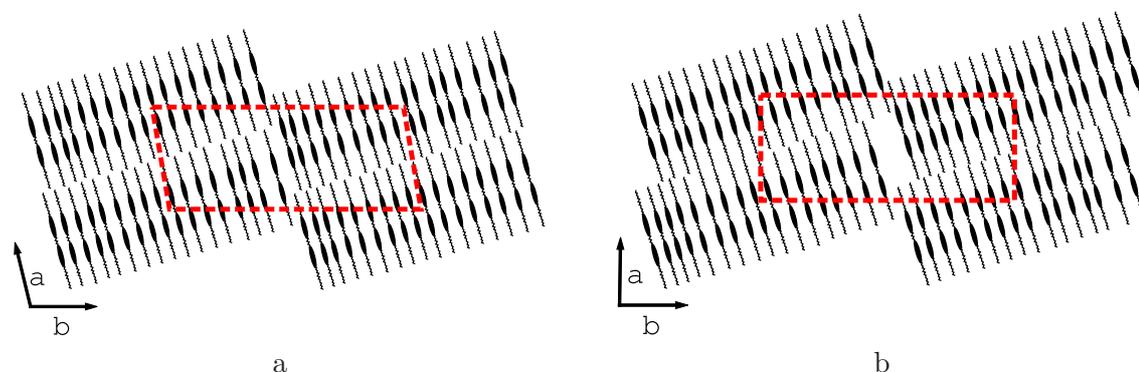
polarisationsmikroskopische Erscheinungsbild der Mesophasen der Substanz **9e**. Der Übergang  $\text{SmA} \rightarrow \text{Col}_{\text{ob}}^{p112}$  macht sich durch eine Änderung der Doppelbrechung bemerkbar. Die Fächerstruktur der SmA-Phase wird gebrochen. Die homöotrope Bereiche werden, wie Abbildung 3.17b hoffentlich zu erkennen gibt, sehr schwach doppelbrechend. Die Doppelbrechung dieser Textur nimmt mit abnehmender Temperatur langsam zu, um am Übergang  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p112} \rightarrow \text{Col}_{\text{rect}}^{p112}$  eine sprunghafte Erhöhung zu erfahren. Die Defektstrukturen der vormals homöotropen Textur werden in der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112}$ -Phase von konzentrischen Ringen durchzogen.

Die röntgenographische Charakterisierung ist wiederum erschwert durch die hohen Klär- und Umwandlungstemperaturen der Substanzen. Trotzdem gelang es, eine orientierte Probe der kolumnaren Phasen der Substanz **9e** herzustellen. Die Streuung der kolumnaren Hochtemperaturphase (Abbildungen 3.18a und b) erscheint als Abbildung einer primitiven, schiefwinkligen Zelle mit den Reflexen  $\theta_{01} = 0.31^\circ$ ,  $\theta_{10} = 0.75^\circ$  und  $\theta_{12} = 1.05^\circ$ . Die Maxima der diffusen Streuungen schließen einen Winkel von  $148^\circ$  ein. Daraus resultiert eine schiefwinklige Zelle mit den Gitterparametern  $a = 59.4 \text{ \AA}$ ,  $b = 143.9 \text{ \AA}$  und  $\gamma = 99.6^\circ$ . Aus der diffusen Streuung folgt eine mittlere Neigung der Moleküle von  $106^\circ$  gegen die  $b$ -Achse bzw. von  $6^\circ$  gegen die  $a$ -Achse. Das für diese



**Abbildung 3.18:** Weit- (a) und Kleinwinkelstreuung (b) der  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p112}$ -Phase, 210 °C bzw. Weit- (c) und Kleinwinkelstreuung (d) der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112}$ -Phase, Substanz **9e**, 160°C.

Phase entworfene Modell sieht den Aufbau aus Schichtfragmenten vor, deren Moleküle parallel zur Schichtnormale angeordnet sind (siehe Abbildung 3.19a), und genügt den Anforderungen



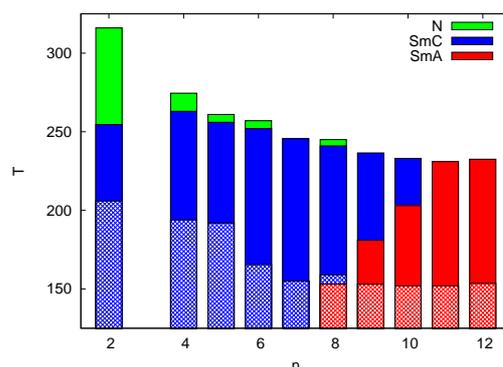
**Abbildung 3.19:** Modelle für die  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p112}$  - (a) und die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112}$ -Phase (b) der Substanz **9e**.

der Schichtgruppe  $p112$ .<sup>2</sup> Die Schichtnormale dieser Fragmente ist folglich ebenfalls um  $6^\circ$  gegen die  $a$ -Achse geneigt. Die Moleküle stehen mit der Biegungsrichtung senkrecht zur  $a$ - $b$ -Ebene. Jedoch kann über die Richtung der Polarisation der sich ergebenden Säulen in dieser Phase nichts ausgesagt werden – die Schichtgruppe  $p112$  schließt diesbezügliche Aussagen aus. Eine antiferroelektrische Anordnung ist jedoch wahrscheinlich. Die Umwandlung in die rechtwinklige Phase, deren Röntgenstreuung in den Abbildungen 3.18c und d zu sehen ist, vollzieht sich unter geringfügigen Veränderungen der BRAGG-Winkel ( $\theta_{01} = 0.31^\circ$ ,  $\theta_{10} = 0.76^\circ$ ,  $[h0] \perp [0k]$ ). Die diffusen Streuungen bleiben faktisch an ihren Positionen. Der eingeschlossene Winkel beträgt nun  $146^\circ$ . Damit ergibt sich die Größe der rechtwinkligen Elementarzelle zu  $a = 59.0 \text{ \AA}$  und  $b = 140.7 \text{ \AA}$ . Zur  $a$ -Achse sind die Moleküle um  $17^\circ$  geneigt, während ihre Neigung zur  $b$ -Achse praktisch unverändert ist. Damit ergibt sich der in Abbildung 3.19b dargestellte und auch hier den Bedingungen der Schichtgruppe  $p112$  genügende Aufbau dieser Mesophase.

### 3.1.4 Zusammenfassende Betrachtungen

Das Auftreten der inversen Phasenfolge  $\text{SmA}$ — $\text{SmC}$  ist sehr spezifisch für Dimere mit 4-[4-(4- $n$ -Alkyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzoaten als mesogene Einheiten und ungeradzahligen, relativ kurzen Spacern aus drei oder fünf Methyleinheiten und deren Analoga. Die Abbildung 3.20 zeigt den typischen Verlauf der Polymorphien in Abhängigkeit von der terminalen Kettenlänge für Zwillinge der homologen Reihe **2**. Sind diese Ketten kurz oder von ungefähr gleicher Länge wie der Spacer, liegen ausschließlich  $\text{SmC}$ -Phasen vor. Es folgt das interessante, schmale Übergangsgebiet der Verbindungen mit einer inversen Phasensequenz  $\text{SmC}$ — $\text{SmA}$ , während Substanzen mit langen terminalen Ketten nur  $\text{SmA}$ -Phasen aufweisen.

<sup>2</sup>Die in dieser Arbeit verwendeten Gruppensymbole sind die HERMANN-MAUGUIN- oder auch Internationalen Symbole. Auf das Format dieser Symbole wird im vierten Kapitel näher eingegangen. Eine ausführliche Erläuterung findet sich z. B. in [62].



**Abbildung 3.20:** Schema der Polymorphien der homologen Reihe **2**; monotrope resp. unterkühlte Mesophasen sind schraffiert dargestellt; Temperaturen in [°C],  $n$ : Länge der terminalen Alkylketten.

Die Strukturen dieser Mesophase sind durch ein einfaches Modell erklärbar, wie es bereits durch WEISSFLOG *et al.* [40] für die analoge homologe Reihe mit 1,3-Propandiol-Spacer postuliert wurde: sind die terminalen Ketten und der Spacer von vergleichbarer Länge, so treten sie zusammen in *sublayers* auf, ohne eine die gebogene Konformation der Moleküle ändernde sterische Wechselwirkung aufzubauen. Die Interkalation führt bei den SmC-Phasen zu einer antiklinen Anordnung der geneigten mesogenen Einheiten benachbarter Schichten mit den bereits benannten Folgen für das polarisationsmikroskopische Erscheinungsbild. Eine Verlängerung der terminalen Ketten verstärkt die sterische Wechselwirkung, was letztlich zu einer Streckung des Spacers führt, um zu einer günstigeren Packung zu gelangen. Die Moleküle liegen dann im Mittel in einer linearen Konformation parallel zur Schichtnormale vor, bilden also eine interkalierte SmA-Phase aus.

Eine Erhöhung der Flexibilität des Spacers durch Einführung eines Ethersauerstoffs (homologe Reihe **4**) und der damit verbundenen bevorzugten Ausbildung von *gauche*-Konformeren läßt die inverse Phasenfolge bereits beim terminal kürzerkettigen Hexyloxy-Homologen **4a** auftreten, was mit der einfacheren Bildung linearer Konformationen des Spacers und zunehmender Unverträglichkeit zwischen den terminalen Ketten und dem Spacer begründet werden kann. Eine Versteifung des Spacers durch perfluorierte Anteile (homologe Reihe **3**) führt nicht zur Unterbindung der Streckung, sondern zu einer Eingrenzung des SmC—SmA-Gebietes auf das Nonyloxy-Homologe **3b**. Verbindungen mit siebengliedriger Alkylkette (homologe Reihe **5**) weisen nur eine Dimorphie SmC—N auf. Die smektischen Phasen geradzahlig verbrückter Dimerer der homologen Reihe **6** sind hingegen aus linearen Molekülen aufgebaut. Für die auftretenden interkalierten SmC-Phasen folgt daraus eine synklone Schichtenfolge. Ihre Di- und Trimorphien sind konventionell (SmC—SmA(—N)) und ohne Besonderheiten.

Das Ändern der Art und Richtung der Verknüpfungsgruppen bzw. das Ersetzen von Phenyl- durch Cyclohexylringe hat das Auftreten anderer Mesophasen und Polymorphien zur Folge. Besondere Erwähnung sollen hier die Phasensequenz SmB—SmC der Substanz **7c**, die in Analogie

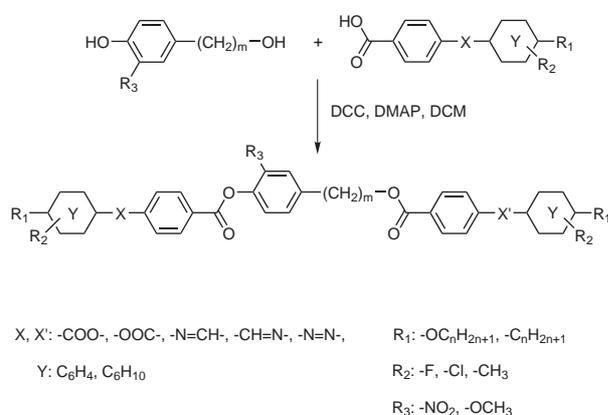
zur inversen Phasenfolge SmA—SmC gesehen werden kann, und die Phasensequenz  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p112}$ — $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112}$  der Verbindungen **9e-g** finden.

## 3.2 Substituierte Bisbenzoate von 4-( $\omega$ -Hydroxy-alkyl)phenolen

Dimere mit ungeradzahigen Spacern und *bent-core*-Moleküle besitzen ein gemeinsames Merkmal: ihre gebogene Molekülgestalt. Das „klassische“ „Bananen“-Molekül bekommt seine Biegung durch die 1,3-Disubstitution seines zentralen Phenylenparts verliehen. Wie in der Einleitung beschrieben, bilden diese Mesogene bedingt durch ihren besonderen Aufbau charakteristische Phasen aus, welche sie von gewöhnlichen calamitischen Flüssigkristallen unterscheiden. Zwillinge ungeradzahiger Spacer wiederum zeigen – wie ausführlich im vorangehenden Kapitel beschrieben – das „normale“ Spektrum (wenn auch mit einigen Besonderheiten) konventioneller nematischer und smektischer Phasen. Welches Phasenverhalten ist jedoch im Grenzgebiet zwischen *bent-core*-Mesogenen und dimeren Flüssigkristallen zu erwarten? Was passiert, wenn der Spacer soweit verkürzt wird, daß von der flexiblen Alkylkette nur noch eine mehr oder weniger rigide Methylengruppe verbleibt? Anhand von substituierten Bisbenzoaten der 4-( $\omega$ -Hydroxy-alkyl)phenole, hauptsächlich jedoch des 4-Hydroxy-benzylalkohols, soll in den folgenden Abschnitten versucht werden, das vielfältige und auch überraschende Mesophasenverhalten dieser Derivate zu beschreiben.

### 3.2.1 Synthese

Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte über eine Veresterung des 4-( $\omega$ -Hydroxy-alkyl)phenols mit einer Zweikernsäure nach STEGLICH [58] durch DCC/DMAP in Dichlormethan (Syntheschema siehe Abbildung 3.21). Die erhaltenen Ester wurden mehrfach aus



**Abbildung 3.21:** Synthese der Verbindungen **10-23**.

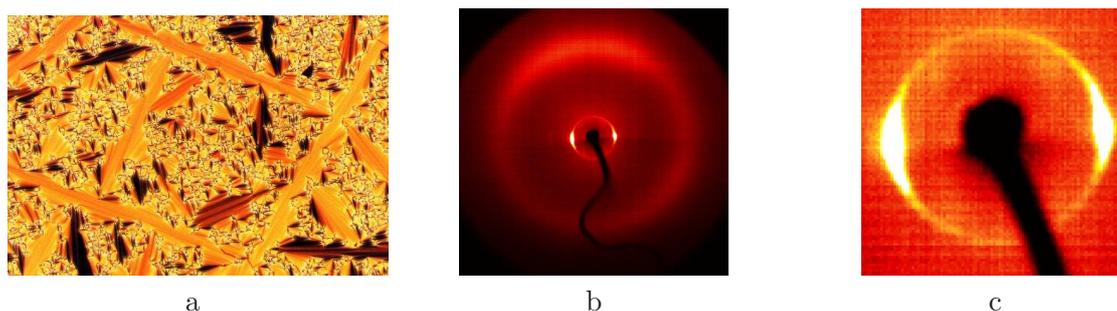
Ethanol/Toluol umkristallisiert. Substanzen mit längeren Flügelketten wiesen häufig eine moderate bis gute Löslichkeit in heißem *n*-Heptan auf, was für die Aufreinigung für elektrooptische und dielektrische Messungen günstig war.

## 3.2.2 Flüssigkristalline Eigenschaften

### 3.2.2.1 4- $\{\omega$ -[4-(4-Subst.-benzoyloxy)benzoyloxy]alkyl}phenyl-4-(4-subst.-benzoyloxy)benzoate

#### 4-[4-(4-Subst.-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-subst.-benzoyloxy)-benzoate (**10**):

Die Substanzen der Reihe **10** weisen ein breites Repertoire an Mesophasen, beginnend bei SmC<sub>c</sub>- über recht- und schiefwinkliger kolumnare bis hin zu SmCP<sub>A</sub>-Phasen, auf. Sie sind bis auf eine Ausnahme (**10a**) monotrop. Ihre Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien finden sich in Tabelle 3.11, BRAGG-Winkel und Zellparameter vermessener Substanzen sind in Tabelle 3.12 gelistet. Die kurzkettigen Homologen (*n* < 7) bilden, aus der isotropen Schmelze kommend, eine Fächertextur aus (siehe Abbildung 3.22a), welche an die



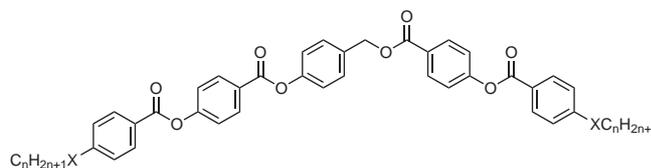
**Abbildung 3.22:** Substanz **10c**, SmC<sub>c</sub>-Phase, 145 °C; a: Fächertextur; b: Weitwinkelstreuung; c: desgleichen, Ausschnittsvergrößerung des Kleinwinkelbereichs.

einer SmA-Phase erinnert. Durch Scheren der Probe konnte keine homöotrope Textur erhalten werden. Vielmehr trat gelegentlich eine Schlierentextur auf, welche sich binnen kurzer Zeit in eine unspezifische Textur umwandelte.

Die SmC<sub>c</sub>-Phase der Substanz **10c** konnte durch orientierte Proben röntgenographisch genauer charakterisiert werden (siehe Abbildungen 3.22b, c und 3.23<sup>3</sup>). Im Kleinwinkelbereich zeigen sich Schichtreflexe erster ( $\theta = 2.29^\circ$ ,  $d = 19.3 \text{ \AA}$ ) und schwach zweiter Ordnung. Die Schichtdicke entspricht der Hälfte der Moleküllänge. Somit handelt es sich um eine interkalierte Phase. Die diffuse Streuung ist aufgespalten. Der daraus entnehmbare Neigungswinkel beträgt

<sup>3</sup>Die in dieser Abbildung angeführten Begriffe „ $\chi$ -“ und „ $\theta$ -Scan“ werden mit aller Regelmäßigkeit verwechselt; daher sei dieser Stelle festgestellt: Ein  $\theta$ -Scan integriert einen Kreisringsektor des zweidimensionalen Streubildes über  $\theta$  und liefert die azimutale Verteilung der Streuintensität  $I = f(\chi)$ . Ein  $\chi$ -Scan hingegen integriert den Kreisringsektor über  $\chi$  und ergibt die radiale Verteilung der Streuintensität  $I = f(\theta)$ , mit anderen Worten ein „klassisches“ Pulverdiagramm.

*Bis[4-(4-n-alkyloxy- und 4-n-alkyl-benzoyloxy)benzoate] des 4-Hydroxybenzylalkohols (10 und 11)*



Nr.	n	X	Cr	SmCP <sub>A</sub>	Col <sub>ob</sub> <sup>p11a</sup>	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	SmC <sub>c</sub>	I
<b>10a</b>	4	O	•	155	—	—	• 160	•
<b>10b</b>	5	O	•	174.5 [48.4]	—	—	(• 149) [14.1]	•
<b>10c</b>	6	O	•	151 [25.1]	—	—	(• 149) [21.2]	•
<b>10d</b>	7	O	•	151 [56.5]	—	(• 142.5) [17.7]	—	•
<b>10e</b>	8	O	•	145 [55.9]	—	(• 139) [19.4]	—	•
<b>10f</b>	9	O	•	140 [62.9]	—	(• 132.5) [20.6]	—	•
<b>10g</b>	10	O	•	140.5 [70.2]	—	(• 130) [20.4]	—	•
<b>10h</b>	12	O	•	123 [66.8]	—	(• 122.5) [21.1]	—	•
<b>10i</b>	14	O	•	121.5 [70.4]	(• 119.5	• 120.5) [20.5] <sup>a</sup>	—	•
<b>10j</b>	16	O	•	119 [70.9]	(• 117	• 118) [21.5] <sup>a</sup>	—	•
<b>11</b>	8	—	•	135 [49.6]	—	(• 115.5) [15.5]	—	•

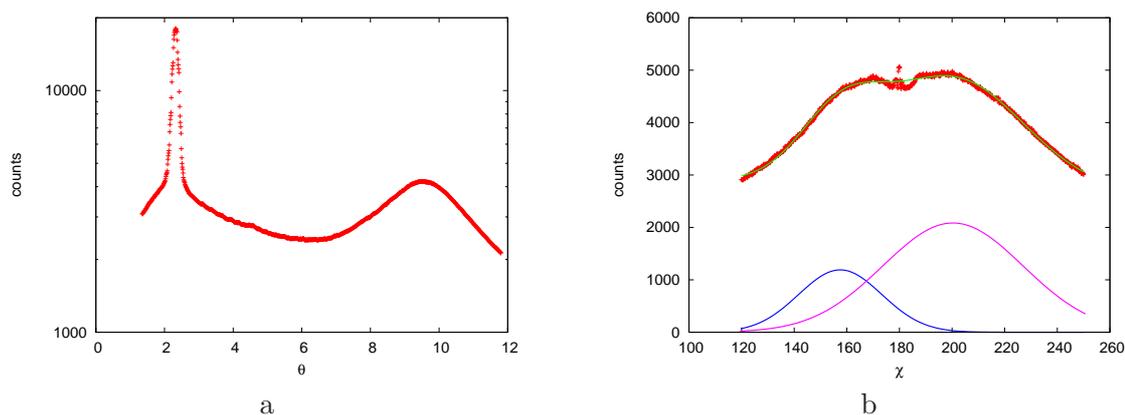
**Tabelle 3.11:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [kJ mol<sup>-1</sup>] der homologen Reihe **10** und Substanz **11**; <sup>a</sup> beinhaltet auch die Umwandlungsenthalpie Col<sub>ob</sub><sup>p11a</sup>—SmCP<sub>A</sub>.

$\vartheta = 21^\circ$ . Somit ist die Phase als SmC<sub>c</sub>-Phase anzusehen. Interessant sind die schwachen, diffusen Streuungen bei einem BRAGG-Winkel kleiner als der Schichtreflex erster Ordnung, die in Abbildung 3.22c als vier geringfügig hellere Flecken innerhalb des Kreises der Streuung des Schichtreflexes erster Ordnung auszumachen sind. Sie erinnern durch ihre Position an die 11-Reflexe einer Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup>-Phase. Ihr Auftreten deutet auf die Bildung von Aggregaten hin, die sich im Nahordnungsbereich wie in einer zweidimensionalen Phase anzuordnen beginnen.

Die kolumnaren Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup>-Phasen der Verbindungen mittlerer terminaler Kettenlängen, **10d-h**, bringen aus rhombischen Keimen dendritisch wachsende Mosaiktexturen hervor (Abbildung 3.24a). Wird dabei langsam abgekühlt (< 0.3 K/min), so bilden sich große Domänen einheit-

Nr.	Phase	$\theta_{20}$	$\theta_{10}$	$\theta_{01}$	$\theta_{11}$	$\theta_1$	$a$	$b$	$\gamma$	$d$	$\vartheta$
10c	SmC <sub>c</sub>	—	—	—	—	2.29	—	—	—	19.3	18
10d	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	2.24	—	—	1.89	—	39.5	28.9	—	—	—
10e	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	2.13	—	—	1.74	—	41.4	32.0	—	—	—
10f	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	2.10	—	—	1.64	—	42.1	35.1	—	—	—
10g	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	2.01	—	—	1.52	—	43.9	38.8	—	—	—
10h	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	1.92	—	—	1.34	—	46.1	46.9	—	—	—
10i	Col <sub>ob</sub> <sup>p11a</sup>	—	1.07	1.26	1.80	—	41.8	35.6	100.7	—	32 <sup>a</sup>
10j	Col <sub>ob</sub> <sup>p11a</sup>	—	1.00	1.10	1.66	—	45.3	41.1	103.7	—	22 <sup>a</sup>
10j	SmCP <sub>A</sub>	—	—	—	—	0.98	—	—	—	45.1	30
11	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	2.22	—	—	1.59	—	39.8	38.8	—	—	—

**Tabelle 3.12:** BRAGG-Winkel aus Röntgenuntersuchungen, daraus ermittelte Zellgrößen, Schichtdicken und Neigungswinkel der Mesophasen der homologen Reihe **10** und der Verbindung **11**; Angaben der Winkel in [°] und der Längen in [Å]; <sup>a</sup> Neigung zur  $a$ -Achse.



**Abbildung 3.23:**  $\theta$ - und  $\chi$ -Scan der Röntgenstreuung einer orientierten Probe der Verbindung **10c**, 147 °C; a:  $\chi$ -Scan, Schichtreflexe erster und zweiter Ordnung ( $\theta = 2.29^\circ, 4.33^\circ$ ), diffuse Weitwinkelstreuung ( $\theta = 9.50^\circ$ ); b:  $\theta$ -Scan, diffuse Weitwinkelstreuung, Maxima der angepassten Gaußfunktionen bei 158° und 200°.



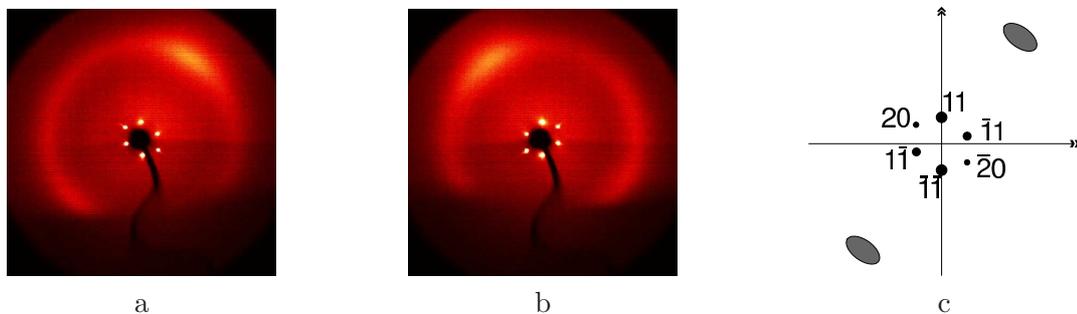
**Abbildung 3.24:** Texturen der Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup>-Phase, Substanz **10e**, 132 °C; a: Mosaiktextur; b: fächerartige Textur nach Scheren der Mosaiktextur.

licher Doppelbrechung heraus; bei größeren Abkühlraten sind die Domänen wesentlich kleiner und von zirkularen Defekten durchsetzt. Beim Scheren von Proben dieser Phase entsteht eine fächerartige Textur (Abbildung 3.24b). Die monotropen  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phasen neigen in dünnen Schichten oder in Kapillaren bereits nach kurzer Zeit zur Kristallisation, während sich Tropfen auf Glasplättchen auch nach Stunden noch im flüssigkristallinen Zustand befinden.

Die Abbildungen 3.25a und b zeigen die Weitwinkelstreuung zweier Monodomänen der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phase der Substanz **10e**. Beide Streubilder sind äquivalent und können durch eine Drehung des Präparats um die Fiberachse (identisch mit dem Meridian der Aufnahme bzw. der [11]-Richtung) ineinander überführt werden. Wird die in Abbildung 3.25c angeführte Indizierung angewendet, ergibt sich eine rechtwinklige Zelle, deren Parameter der Tabelle 3.12 zu entnehmen sind. Die diffusen Streuungen stehen senkrecht auf der  $[h0]$ -Richtung, folglich sind die Moleküle orthogonal in den Schichtfragmenten angeordnet. Das führt zum in Abbildung 3.26a dargestellten Modell für diese Mesophase. Eine ausführliche Diskussion zu dieser Phase und dem zugehörigen Modell erfolgt im nächsten Kapitel, auf welches an dieser Stelle verwiesen sei.

Die Textur der kolumnaren Phasen der Substanzen **10i** und **10j**, wie sie die Abbildung 3.27a zeigt, weist eine komplexere Struktur als die der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phasen dieser Reihe auf. Beim langsamen Abkühlen erscheinen zirkulare Keime, die zu einer mosaikartigen Textur verwachsen. Charakteristisch ist das Auftreten einer farblosen, nur schwach doppelbrechenden Textur, deren Habitus entfernt an Lebermoos erinnert.

Die Phasenbreite von 1 K für die kolumnare Phase der Substanz **10j** reicht nicht, eine geschlossene kolumnare Textur ohne isotrope Bereiche auszubilden. Die Domänen mit kolumnaren Texturen beenden am Umwandlungspunkt zur  $\text{SmCP}_A$ -Phase ihr Wachstum und bilden an ihren Grenzen zur isotropen Phase fraktal wachsende Texturen der neuen Phase aus. Gleichzeitig werden in einem Übergangsbereich von  $\approx 0.2$  K die verbliebenen isotropen Bereiche zu einer homöotropen Textur mit homochiralen Domänen. Am Ende dieser Umwandlung zeigt sich ein polarisationsmikroskopisches Bild, wie es Abbildung 3.28a wiedergibt. Die Mosaiktextur erfährt beim Übergang in die  $\text{SmCP}_A$ -Phase auch nach mehrstündigen Warten kaum Änderung. Le-



**Abbildung 3.25:** Weitwinkelstreuung von Monodomänen der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phase (a und b), Substanz **10e**,  $136^\circ\text{C}$ , und schematische Darstellung mit Indizierung (c).

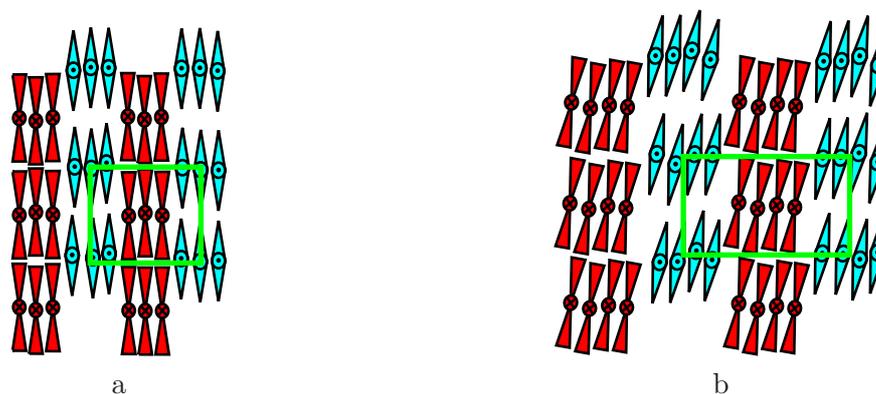


Abbildung 3.26: Modell für die  $Col_{rect}^{pmmn}$ -Phase (a) und  $Col_{rect}^{p11n}$ -Phase (b).

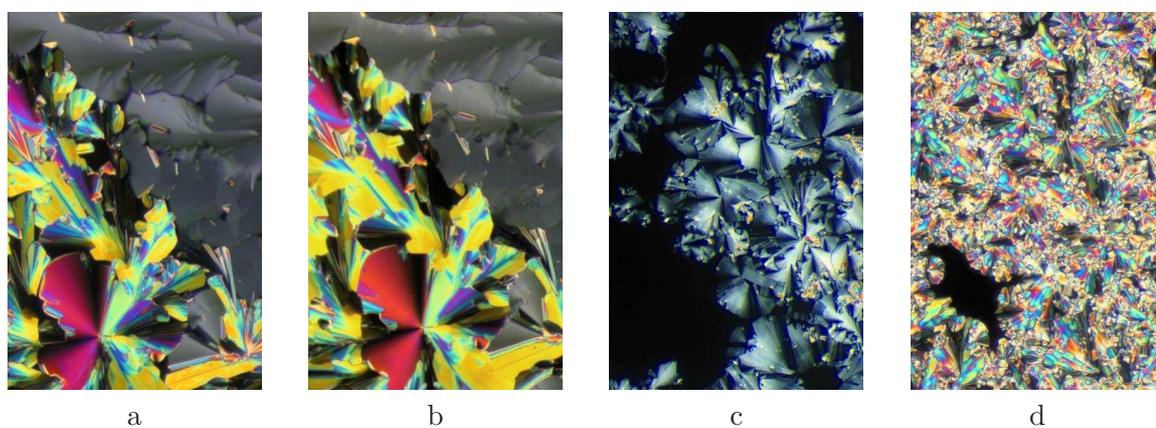


Abbildung 3.27: Texturen der Substanz 10i, a:  $Col_{ob}^{p11a}$ -Phase, 120 °C; b:  $SmCP_A$ -Phase, 116 °C; c: schwach doppelbrechende Textur der  $Col_{ob}^{p11a}$ -Phase beim Wiederaufheizen aus der homöotropen Textur der  $SmCP_A$ -Phase kommend, 119,7 °C; d: desgleichen, Zunahme der Doppelbrechung kurz vor der Klärtemperatur, 120,3 °C.

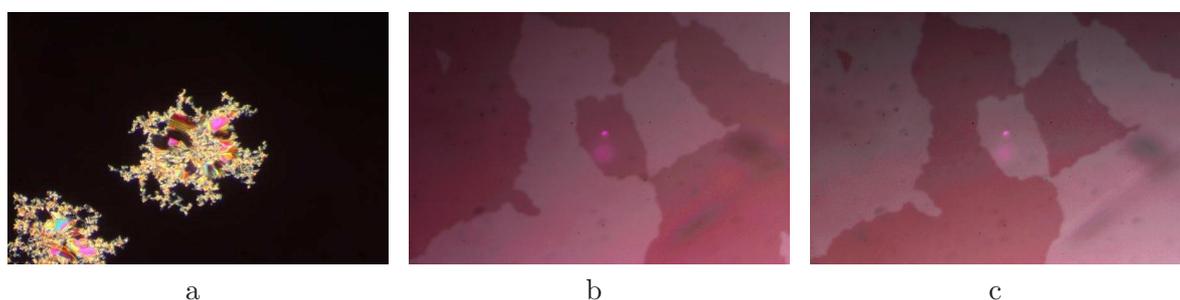
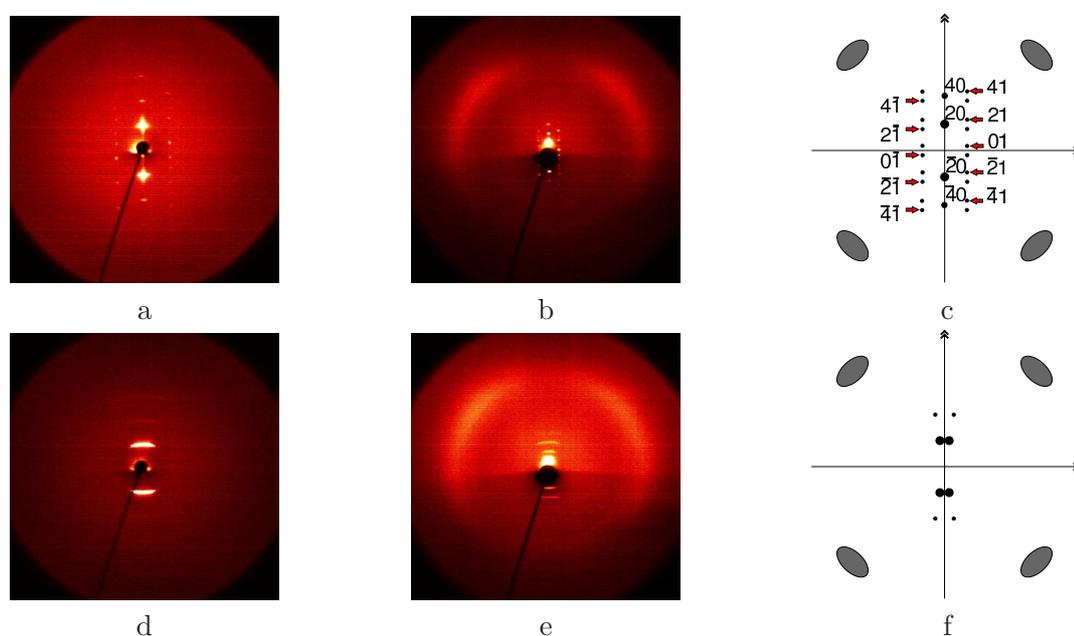


Abbildung 3.28: Texturen der Substanz 10j; a: vormalig kolumnare Textur mit Bewachsung durch fraktale Bildungen der  $SmCP_A$ -Phase, eingebettet in homöotroper Textur,  $SmCP_A$ -Phase, 110 °C; b: homöotrope Textur mit chiralen Domänen nach schneller Abkühlung (50 K/min) der isotropen Schmelze, 114 °C, Analysator +4° verdreht; c: desgleichen, Analysator -4° verdreht.

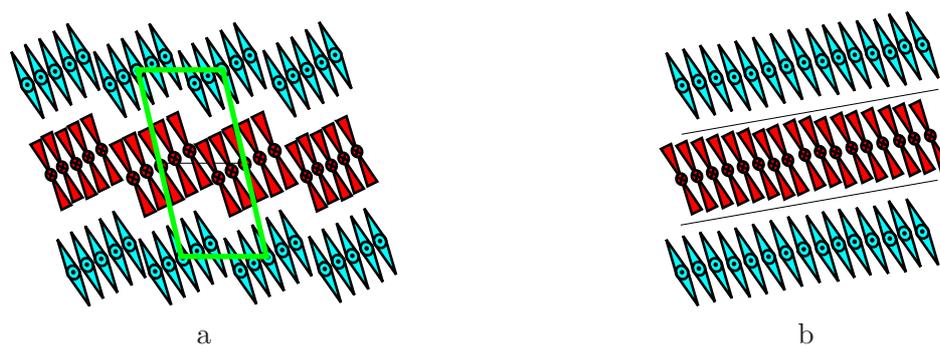
diglich die schwach doppelbrechende Textur bekommt konzentrische Ringe, wie in Abbildung 3.27b mehr zu erahnen denn zu sehen ist.

Durch schnelle Abkühlung der Schmelzen (**10i**:> 90 K/min; **10j**:> 30 K/min) wird die Herausbildung kolumnarer Domänen vollständig unterbunden und es zeigt sich unmittelbar die homöotrope Textur der  $\text{SmCP}_A$ -Phasen mit homochiralen Domänen (Abbildungen 3.28b und c). Die Domänengrenzen sind bei gekreuzten Polarisatoren nicht auszumachen, wie auch generell der Effekt dieser homochiralen Domänen kaum bemerkbar ist. Beim Wiederaufheizen aus der smektischen in die kolumnare Phase bildet sich eine zunächst farblose, schwach doppelbrechende Textur heraus, die erst kurz vor dem Klärpunkt stark doppelbrechend wird (siehe Abbildungen 3.27c und d).

Trotz des nur schmalen Existenzbereiches der schiefwinkligen kolumnaren Phase konnten gut orientierte Proben für ihre röntgenographische Charakterisierung hergestellt werden. Die Abbildungen 3.29a und b zeigen die Röntgenstreuung einer solchen Probe. Diese Aufnahme stellt die Überlagerung zweier infolge Fibersymmetrie äquivalenter, streuender Monodomänen dar, wobei eine dominierend ist. In der schematischen Darstellung 3.29c ist die verwendete Indizierung zu sehen, die zu einer schiefwinkligen Zelle führt, deren Daten in Tabelle 3.12 zu finden sind. Das sich ergebende Modell (siehe Abbildung 3.30a) ähnelt dem der sog. „*ribbon*“- resp.  $\text{Sm}\tilde{\text{C}}$ -Phase, wie sie für terminal polare Substanzen beschrieben ist [63]. Wie in dieser besteht die  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ -Phase aus Schichtfragmenten geneigter Moleküle. Das Modell ist jedoch



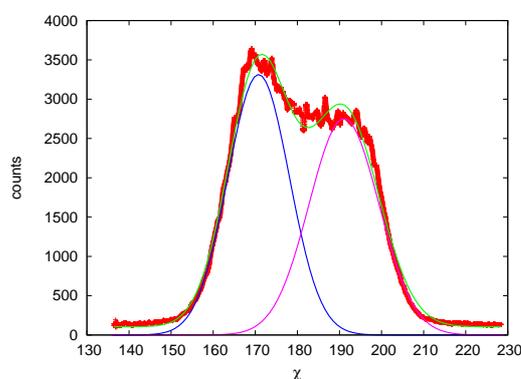
**Abbildung 3.29:** Klein- (a), Weitwinkelstreuung (b), schematische Darstellung der Streuung mit Indizierung der  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ -Phase (c) sowie Klein- (d), Weitwinkelstreuung (e), schematische Darstellung der Streuung der  $\text{SmCP}_A$ -Phase (f), Substanz **10j**, 117.5°C (a, b) und 116 °C (d, e).



**Abbildung 3.30:** Modelle für die  $Col_{ob}^{p11a}$ - (a) und die bei Abkühlung daraus hervorgehende  $SmCP_A$ -Phase (b); grün: Elementarmasche der Schichtgruppe  $p112/a$  resp.  $p11a$ .

Ergebnis weitergehender Betrachtungen, die Gegenstand des folgenden Kapitels sind – daher sei an dieser Stelle dorthin verwiesen.

In den Abbildungen 3.29d und e sind die Klein- und Weitwinkelstreuung der auf die  $Col_{ob}^{p11a}$ -Phase folgenden  $SmCP_A$ -Tieftemperaturphase zu sehen. Beim Übergang in diese Phase ändert sich die Position der äußeren diffusen Streumaxima kaum. Somit kann davon ausgegangen werden, daß die Neigung der Moleküle bezüglich des Meridians der Aufnahme sowohl in der zweidimensionalen als auch in der Schichtstruktur nahezu unverändert ist. Der Schichtreflex besteht, wie Abbildung 3.29f schematisch darstellt und in Abbildung 3.31 deutlich belegt wird, aus zwei Maxima, die um einen Azimutwinkel von  $\chi = 20^\circ$  voneinander getrennt sind. Diese Streuung resultiert aus zwei äquivalenten, aber mit ihren Schichtnormalen zu  $10^\circ$  bzw.  $-10^\circ$  gegen den Meridian der Aufnahme geneigten Schichtenstrukturen der  $SmCP_A$ -Phase, die aus den oben bereits erwähnten verschiedenen Monodomänen der  $Col_{ob}^{p11a}$ -Phase hervorgehen. Durch das Hinzukommen dieses „zusätzlichen“ Winkels vergrößert sich die Neigung der Moleküle zur Schichtnormalen auf  $\vartheta = 30^\circ$ , einhergehend mit einer marginalen Verringerung der Schicht-

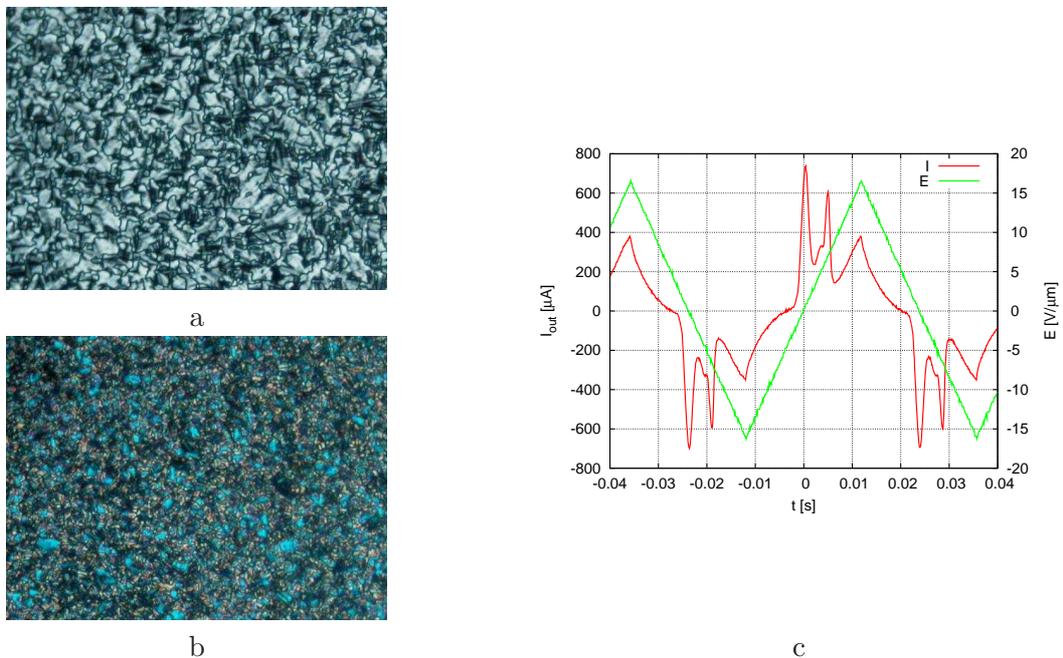


**Abbildung 3.31:**  $\theta$ -Scan des Kleinwinkelreflexes einer orientierten Probe der  $SmCP_A$ -Phase der Substanz **10j**. Maxima der angepaßten Gaußfunktionen bei  $171^\circ$  und  $191^\circ$ .

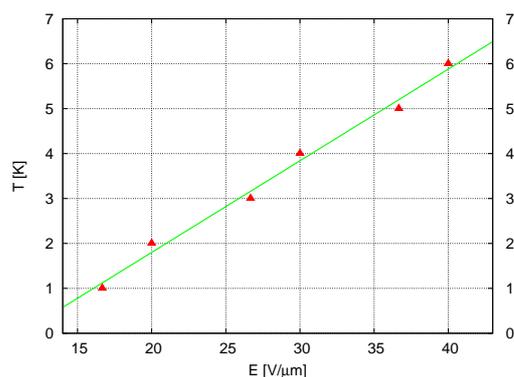
dicke. Abbildung 3.30b zeigt das Modell dieser Phase. Der Übergang aus der kolumnaren in die  $\text{SmCP}_A$ -Phase lässt sich durch Aneinanderabgleiten der Moleküle in den Schichtfragmenten hin zu einer Schichtstruktur erklären. Somit erfolgt eine scheinbare Drehung der Schichtfragmente unter Verlagerung des Schichtreflexes um  $10^\circ$  weg vom Meridian der Aufnahme trotz unveränderter Lage der diffusen Streuungen.

Die  $\text{SmCP}_A$ -Phasen der Substanzen **10i** und **j** sind elektrooptisch schaltbar. Ihre Grundzustände sind antiferroelektrisch. Die ursprüngliche homöotrope Textur der  $\text{SmCP}_A$ -Phase wird beim Schalten irreversibel verändert und es bildet sich im feldfreien Zustand die in der Abbildung 3.32a zu sehende Textur heraus. Die Texturen der geschalteten Zustände (Abbildung 3.32b) gleichen sich für beide Polaritäten. Die Abbildung 3.32c zeigt die Stromantwort des antiferroelektrischen Schaltprozesses der  $\text{SmCP}_A$ -Phase der Verbindung **10i**. Für die Substanz **10i** ergibt sich eine Spontanpolarisation von  $P_S = 1150 \text{ nC cm}^{-2}$  und für **10j** von  $P_S = 710 \text{ nC cm}^{-2}$ .

Wird an die isotrope Schmelze der Substanz **10j** kurz oberhalb des Klärpunktes ein elektrisches Feld angelegt, so bildet sich eine unspezifische, körnige Textur einer  $\text{SmCP}$ -Phase heraus. Eine solche Stabilisierung wurde bereits von BOURNY *et al.* [64] WEISSFLOG *et al.* [65] und SCHRÖDER *et al.* [66] für Mesophasen von *bent-core*-Mesogenen beobachtet. Die kolumnare Mesophase tritt dabei nicht in Erscheinung. Es ergibt sich eine Klärpunktserhöhungen um bis zu 6 K bei einer Feldstärke von  $40 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ . Abbildung 3.33 zeigt die lineare Abhängigkeit der



**Abbildung 3.32:** Texturen und Stromantwort der Substanz **10i**,  $\text{SmCP}_A$ -Phase,  $101 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $6 \text{ } \mu\text{m}$  ITO-Zelle; a: ohne elektrisches Feld; b:  $E = \pm 16 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ; c: Stromantwort ( $f = 21 \text{ Hz}$ ,  $E_{pp} = 32.4 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ).



**Abbildung 3.33:** Klärpunktserhöhung der Substanz **10j** durch Anlegen eines elektrischen Feldes.

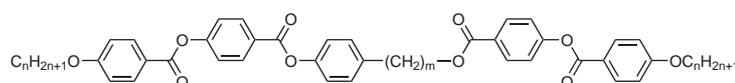
Klärpunktserhöhung von der elektrischen Feldstärke. Eine Erklärung dieses Effektes findet sich in der Annahme, daß bereits in der isotropen Phase kurz oberhalb der Klärtemperatur ferroelektrische Cluster herausgebildet werden, die durch die ordnende Kraft des elektrischen Feldes ihre vormalig isotrope Verteilung in der Flüssigphase verlieren und eine anisotrope Mesophase ausbilden. Desweiteren ist zu beachten, daß die gemessene Klärpunktserhöhung unterhalb der tatsächlichen liegt, da durch das angelegte Gleichfeld die Probe einer zusätzlichen thermischen Belastung ausgesetzt ist, die jedoch bedingt durch den apparativen Aufbau nicht erfaßbar ist.

Die Verbindungen der Reihen **12** und **13** resultieren aus einer Verlängerung der gebogenen Methylene- zur linearen Ethylene- bzw. zur wiederum gebogenen Propylenoxycarbonyl-Verknüpfungsgruppe. Die Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien dieser Substanzen sind in der Tabelle 3.13 aufgeführt.

**4-{2-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]ethyl}phenyl-4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate (12):** Die homologe Reihe **12** zeigt nicht nur die für den linearen Molekülbau erwarteten klassischen nematischen und smektischen Phasen. So hat die Substanz **12a** eine interessante Polymorphie mit ungewöhnlichen Eigenschaften der Mesophasen. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze zeigt sich eine für nematische Phasen typische Schlirentextur (Abbildung 3.34a), die den Phasenwechsel nach dem deutlich sichtbaren Übergang (Abbildung 3.34b) in die SmC-Phase nur durch eine geringe Änderung der Doppelbrechung anzeigt (Abbildung 3.34c). Eine andere Textur dieser Phase wurde nicht beobachtet. Bei weiterer Abkühlung erscheint die kolumnare Phase mit fächerähnlichen Domänen verschiedener Doppelbrechung, die in der Abbildung 3.34d als gelb-orange oder grüne Bereiche auszumachen sind.

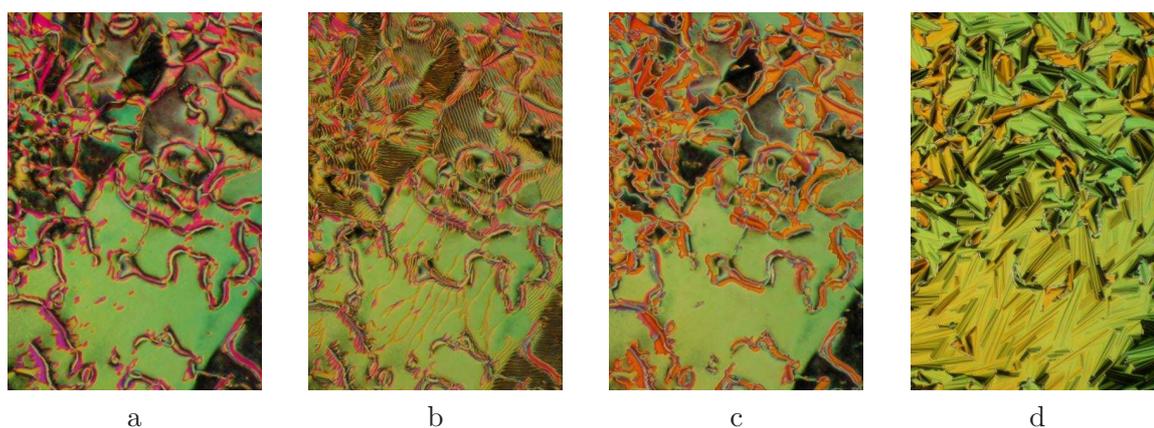
Röntgenographisch bieten die Mesophasen der Verbindung **12a** einige Besonderheiten. Abbildung 3.35a zeigt das Streubild der nematischen Phase. Deutlich auszumachen sind neben der diffusen Weitwinkelstreuung vier diffuse Maxima im Kleinwinkelbereich, wie sie von cybotaktischen Gruppen bekannt sind. Die Lage der Maxima im Vergleich zur äußeren diffusen

*Bis[4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate] des 4-(2-Hydroxy-ethyl)- und 4-(3-Hydroxy-propyl)phenols (12 und 13)*

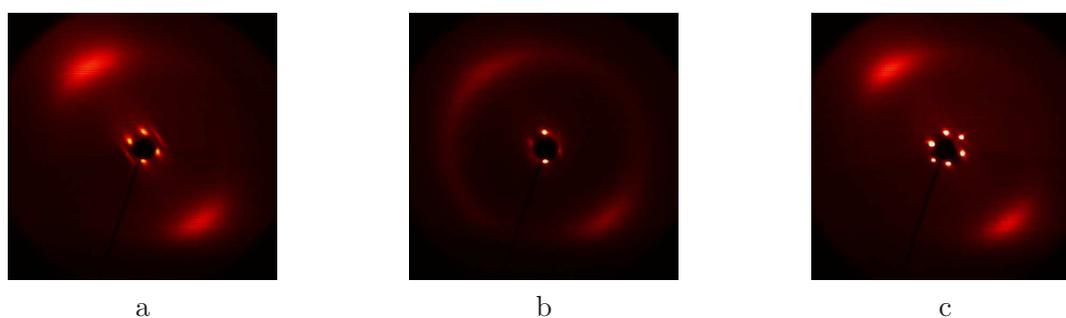


Nr.	m	n	Polymorphie
<b>10e</b>	1	8	Cr 145 [55.9] ( $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmm}$ 139 [19.4]) I
<b>10h</b>	1	12	Cr 123 [66.8] ( $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmm}$ 122.5 [21.1]) I
<b>10j</b>	1	16	Cr 119 [70.9] ( $\text{SmCP}_A$ 117 $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ 118 [20.5]) I
<b>12a</b>	2	8	Cr 142 [37.0] $\text{Col}_{\text{rect}}^{c2mm}$ 160 [0.5] SmC 169 [0.8] N 266 [7.4] I
<b>12b</b>	2	12	Cr 117 SmC 233 N 248 I
<b>12c</b>	2	16	Cr 110 SmC 238 I
<b>13a</b>	3	8	Cr 106.5 [47.1] $\text{SmC}_c$ 142 [16.1] I
<b>13b</b>	3	12	Cr 118.5 [24.3] $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmm}$ 125 [17.8] I
<b>13c</b>	3	16	Cr 110 [39.4] $\text{SmCP}_A$ 121.5 [21.7] I

**Tabelle 3.13:** Phasenumwandlungstemperaturen [ $^{\circ}\text{C}$ ] und -enthalpien [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] der Verbindungen **12a-c** und **13a-c**; grau unterlegt: zu Vergleichszwecken nochmals aufgeführte Substanzen.



**Abbildung 3.34:** Texturen der Substanz **12a**; a: nematische Phase,  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b: Übergang  $\text{N} \rightarrow \text{SmC}$ ,  $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; SmC-Phase,  $164\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Col}_{\text{rect}}^{c2mm}$ -Phase,  $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



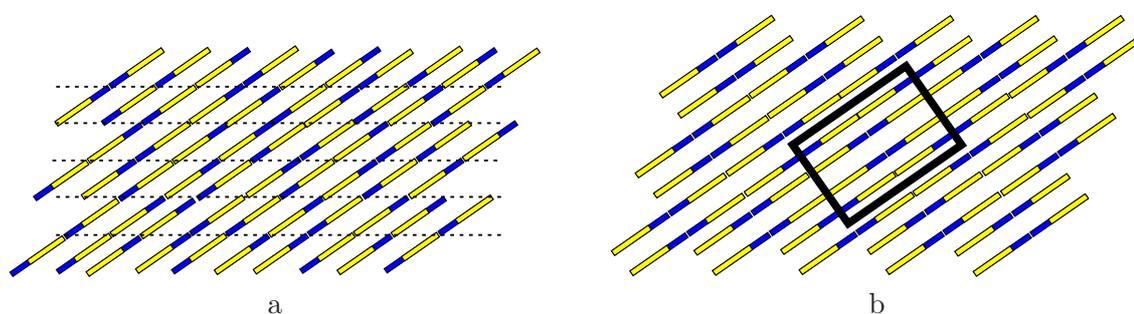
**Abbildung 3.35:** Weitwinkelstreuung der Mesophasen der Substanz **12a**; a: nematische Phase,  $172\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b: SmC-Phase,  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; c:  $\text{Col}_{\text{rect}}^{c2mm}$ -Phase,  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Streuung zeigt an, daß die Moleküle in den Schichtfragmenten um  $\vartheta = 60^\circ$  gegen die Schichtnormale geneigt sind. Zwei dieser diffusen Maxima liegen auf dem Meridian der Aufnahme, stehen also senkrecht zum Probenträger. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß bereits in der nematischen Phase eine Orientierung der Schichtfragmente dergestalt erfolgt, daß ein Teil der Schichten parallel zur Probenträgeroberfläche liegt. Zusätzlich zu den Reflexen der cybotaktischen Gruppen sind senkrecht zur diffusen Weitwinkelstreuung im Kleinwinkelbereich schwache *streaks* in einem BRAGG-Winkelbereich zu finden, der einer Länge etwas kleiner als der halben Moleküllänge entspricht. Diese *streaks* deuten auf die Existenz von losen Ketten oder Auffädungen von Molekülen entlang ihrer Längsachse (siehe auch DENIZ *et al.* [67] und PARANJPE *et al.* [68]).

Beim Übergang in die SmC-Phase (Abbildung 3.35b) ändert die diffuse Streuung ihre Lage nicht. Die Schichtreflexe befinden sich auf dem Meridian der Aufnahme. Folglich hat sich die Orientierung der mesogenen Einheiten bezüglich des Meridians nicht geändert. Der Schichtreflex erster Ordnung bei  $\theta = 1.43^\circ$  entspricht einer Schichtdicke von  $d = 30.9 \text{ \AA}$ . Die Moleküle sind in den Schichten stark geneigt ( $\vartheta = 54^\circ$ ). Die daraus resultierende Moleküllänge von  $l = d/\cos \vartheta = 52.6 \text{ \AA}$  steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Modellwert von  $l = 52.3 \text{ \AA}$  (AM1).

Beim Übergang in die kolumnare Phase (Abbildung 3.35c) ändert sich die Lage der diffusen Streuung wiederum nicht. Zu den vormaligen Schichtreflexen kommen weitere Reflexe jenseits des Meridians hinzu. Werden diese mit 11 ( $\theta_{11} = 1.54^\circ$ ,  $d = 28.7 \text{ \AA}$ ) und 20 ( $\theta_{20} = 1.80^\circ$ ,  $d = 24.6 \text{ \AA}$ ) indiziert, so gelangt man zu einer zentrierten Zelle der Ebenengruppe  $c2mm$  mit den Zellparametern  $a = 49.1 \text{ \AA}$  und  $b = 35.4 \text{ \AA}$ . Die Richtung zu den diffusen Streuungen steht senkrecht auf [20].

Abbildung 3.36 zeigt die Modelle für die SmC- und die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{c2mm}$ -Phase. In der SmC-Phase weisen benachbarte Moleküle keine Vorzugsrichtung auf. In der Tieftemperaturphase ordnen sich diese, so daß Cluster orientierter Moleküle entstehen. Diese bilden dann eine zweidimensionale

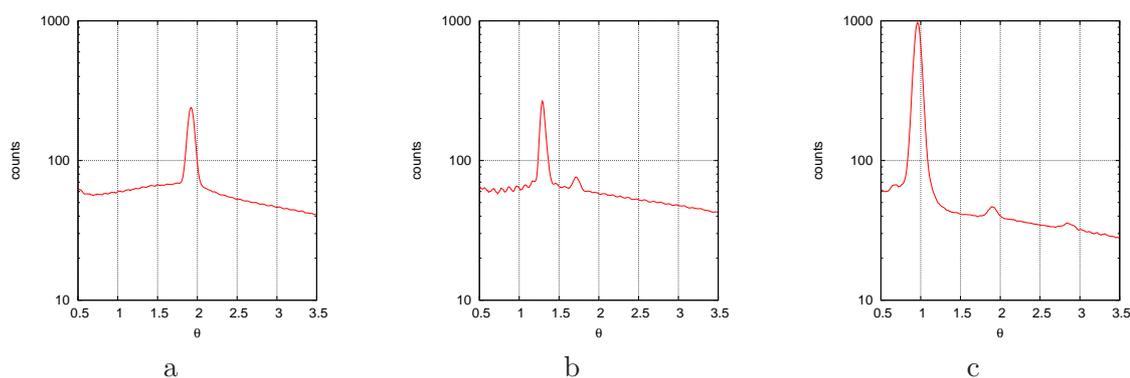


**Abbildung 3.36:** Modelle für die SmC- (a) und die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{c2mm}$ -Phase (b) der Substanz **12a**; gelb: lange Schenkel und blau: kurze Schenkel der Moleküle; die gestrichelten Linien in (a) zeigen die Schichten der SmC-Phase an, das schwarze Rechteck in (b) zeigt eine Zelle der kolumnaren Phase.

Überstruktur dergestalt, daß die [11]-Richtung des Gitters mit der Richtung der Schichtnormalen der SmC-Phase identisch ist. Die Moleküle dieser kolumnaren Phase verlaufen parallel zur  $a$ -Achse. Dabei ist die Ähnlichkeit der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{c2mm}$ -Phase zur sogenannten *antiphase* resp.  $\text{Sm}\tilde{\text{A}}$ -Phase unübersehbar [69], für die jedoch eine einseitig stark polare Gruppe (Cyan- oder Nitrogruppe) in terminaler Position der diese Phase bildenden Flüssigkristalle typisch ist, deren ausgeprägte Dipolmomente durch die antiparallele Paarung der Molekülpakete kompensiert werden. Als Beispiele, bei denen sterische Gründe die wesentliche Rolle für die Ausbildung einer spezieller Packung spielen, sei auf zwei Arbeiten von DIELE *et al.* verwiesen [70, 71]. Einen interessanten Überblick über den Einfluß sterischer wie polarer Faktoren auf Phasenstrukturen liefert OSTROVSKII [72]. Im Fall der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{c2mm}$ -Phase der Substanz **12a** sind jedoch weder starke Dipole zu verzeichnen, noch erscheinen auf den ersten Blick sterische Ansprüche für ihr Auftreten verantwortlich. Treibende Kraft könnte die Summe beider Beiträge, sterischer wie elektrostatischer, sein. Einerseits besitzen beide Schenkel bedingt durch ihren unterschiedlichen chemischen Aufbau verschiedene lokale Dipolmomente. Andererseits sind die sterischen Ansprüche dreikerniger mesogener Einheiten verschieden von denen zweikerniger, so daß die resultierende sterische Wechselwirkung eine Separation der verschiedener Molekülteile unterstützt.

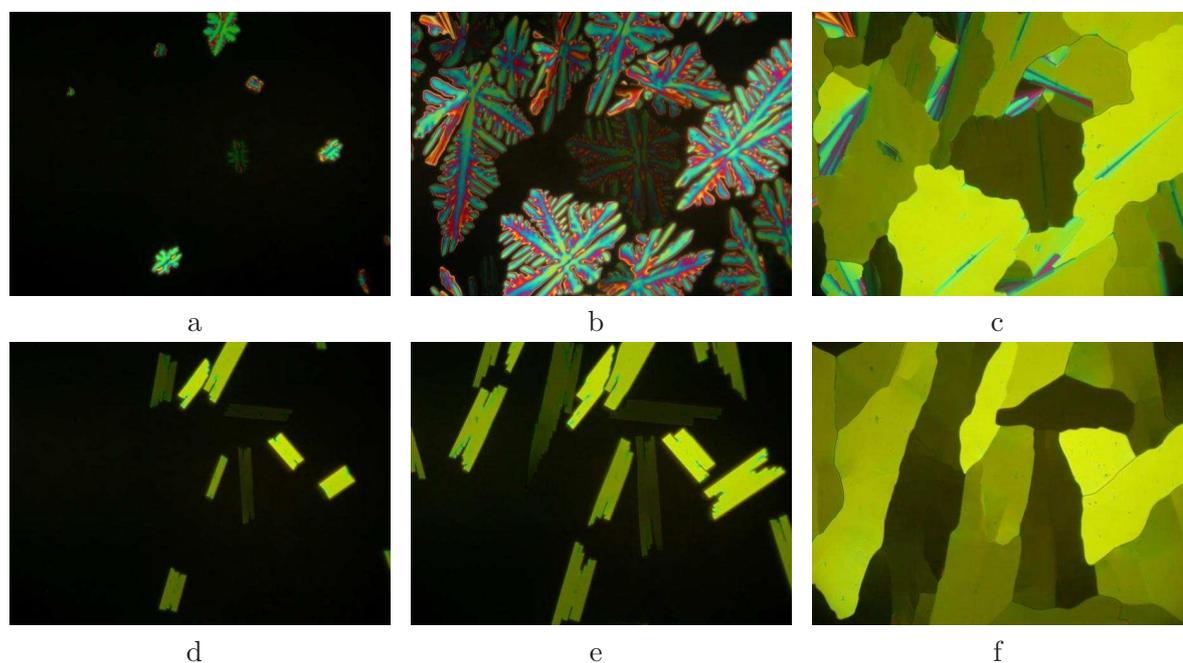
**4-{3-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]propyl}phenyl-4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate (13):** Eine Verlängerung des Spacers um eine weitere Methylengruppe führt wieder zu gebogenen Molekülen. In der großen Mehrzahl aller Fälle weisen Substanzen mit einem Spacer solcher oder größerer Länge nur konventionelle nematische oder smektische Phasen auf. Um so erstaunlicher war es, unter den Mesophasen der Verbindungen der homologen Reihe **13** *ausschließlich* solche vorzufinden, wie sie von *bent-core*-Mesogenen gebildet werden. In der Literatur ist ein solches Verhalten nur selten beschrieben, so z. B. von POCHACHA *et al.* [73] für einen Vertreter aus einer homologen Reihe von 1,3-Propandiol-verbückten Dimeren. Die Mesophase dieser Verbindung wird dort als  $B_1$ -Phase bezeichnet. Für einen weiteren Zwilling (TAKANISHI *et al.* [74], ein Dimer mit 1,5-Pentandiol-Spacer) wird eine frustrierte, smektische Phase beschrieben, die in ihrer Struktur der  $B_1$ -Phase ähnelt.

Der kurzkettige Vertreter, **13a**, zeigt das typische Erscheinungsbild einer  $\text{SmC}_c$ -Phase: Aus der isotropen Schmelze kommend, baut sich eine Fächertextur auf, die stark an eine  $\text{SmA}$ -Phase erinnert. Röntgenographisch findet sich der Schichtreflex erster Ordnung ( $\theta = 1.92^\circ$ ,  $d = 23.0 \text{ \AA}$ , Abbildung 3.37a). Die Schichtdicke entspricht ungefähr der halben Moleküllänge unter Einbeziehung des Neigungswinkels. Dieser Winkel konnte jedoch aufgrund der schlechten Orientierung der Probe den Röntgenaufnahmen nicht entnommen werden. Da wiederum auch der Biegungswinkel des Moleküls nicht bekannt ist, kann auch über diesen Weg die Neigung nicht bestimmt werden.



**Abbildung 3.37:** Pulveraufnahmen der Mesophasen der Substanzen **13a-c**; a: **13a**,  $\text{SmC}_c$ -Phase; b: **13b**,  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmm}$ -Phase; c: **13c**,  $\text{SmCP}_A$ -Phase.

Das Dodecyloxy-Homologe **13b** weist eine kolumnare Phase auf. Die Abbildungen 3.38a-c zeigen das polarisationsmikroskopische Erscheinungsbild dieser Phase: Aus der isotropen Schmelze kommend, wachsen rhomboide Keime dendritisch zu einer Mosaiktextur zusammen. Die Phase ist elektrooptisch nicht schaltbar (bis hin zu  $E_{pp,\text{max}} = 70 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ). Die Doppelbrechung der Textur bleibt beim Anlegen eines elektrischen Feldes völlig unverändert. Jedoch ändert sich das Erscheinen und das Wachstum der Mesophase, wenn sie sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes herausbildet. Wie die Abbildungen 3.38d-f zeigen, formen sich aus der Schmelze



**Abbildung 3.38:** Texturen der Substanz **13b**,  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmm}$ -Phase; a-c: dendritisches Wachstum zur Mosaiktextur ohne angelegtes Feld; d-f: Wachstum rechteckiger Keime bei angelegtem elektrischen Feld ( $6 \mu\text{m}$  ITO-Zelle,  $E = 15 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ).

rechteckige Keime, die ohne das bei  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$ -Phasen obligatorische dendritische Wachstum zu einer Mosaiktextur verschmelzen. Andere Defekte fehlen dieser Textur vollständig.

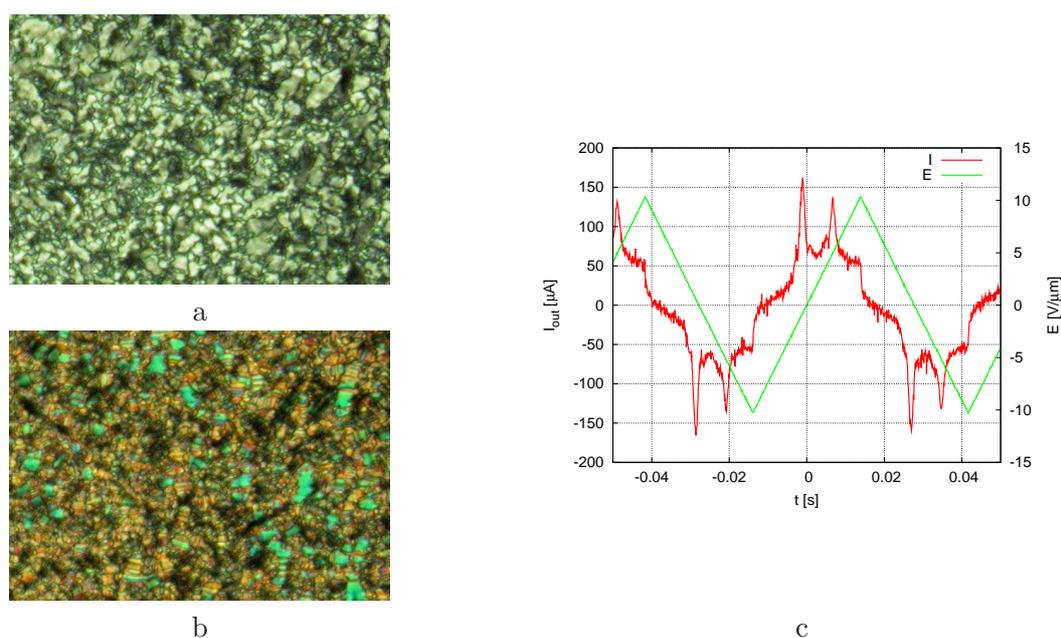
Die Röntgenstreuung der kolumnaren Phase der Substanz **13b** (siehe Abbildung 3.37b) zeigt im Kleinwinkelbereich Reflexe bei  $\theta_{11} = 1.29^\circ$  ( $d = 34.2 \text{ \AA}$ ) und  $\theta_{20} = 1.72^\circ$  ( $d = 25.7 \text{ \AA}$ ), die einer rechtwinkligen Zelle mit  $a = 51.5 \text{ \AA}$  und  $b = 45.8 \text{ \AA}$  entsprechen. Die diffusen Streuungen stehen senkrecht auf der  $[h0]$ -Richtung. Somit liegt eine  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$ -Phase vor.

Die Hexadecyloxy-Verbindung **13c** bildet, aus der Schmelze kommend, eine homöotrope Textur mit homochiralen Domänen, die bei leichter Verdrehung des Analysators aus der gekreuzten Stellung heraus sichtbar werden (Abbildung 3.39). Andere Texturen waren nicht beobachtbar. Es waren weder orientierte noch vorzugsorientierte Proben für Röntgenbeugungsuntersuchungen dieser Phase erhältlich. Die sehr kleinen Domänen sind bezüglich ihrer Schichtnormalen vollständig isotrop in der Volumenphase verteilt. Daher ist es – wie schon für Substanz **13a** erläutert – nicht möglich, den Neigungswinkel der Moleküle zu bestimmen. Das Streubild der Mesophase zeigt den Schichtreflex erster Ordnung bei  $\theta = 0.96^\circ$  ( $d = 46.0 \text{ \AA}$ ) sowie die zweite und dritte Ordnung (siehe Abbildung 3.37c). Die diffuse Streuung bei  $\theta = 10^\circ$  bildet einen geschlossenen Ring ohne verwertbare Intensitätsschwankungen.

Die  $\text{SmCP}_A$ -Phase der Substanz **13c** ist elektrooptisch schaltbar. Die ursprüngliche homöotrope Textur der  $\text{SmCP}_A$ -Phase wird beim Schalten irreversibel zerstört und es bildet sich im feldfreien Zustand die in der Abbildung 3.40a zu sehende Textur heraus. Die Texturen im geschalteten Zustand (Abbildung 3.40b) gleichen sich für beide Polaritäten. Die Abbildung 3.40c zeigt die Stromantwort der smektischen Phase und belegt das antiferroelektrische Schaltverhalten. Die Phase weist eine spontane Polarisation von  $P_S = 260 \text{ nC cm}^{-2}$  auf. Aufgrund des elektrooptischen Schaltverhaltens und des Aufbaus aus einfachen Schichten, in die das Molekül bei Annahme einer Biegung von  $\alpha = 120^\circ$  wegen der geringen Schichtdicke nur geneigt eingebaut werden kann, ist die Phasenzuordnung  $\text{SmCP}_A$  angezeigt.



**Abbildung 3.39:** Homöotrope Textur mit homochiralen Domänen der  $\text{SmCP}_A$ -Phase, Substanz **13c**,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ; a: Analysator um  $+4^\circ$  verdreht; b: Analysator um  $-4^\circ$  verdreht.



**Abbildung 3.40:** Texturen und Stromantwort der Substanz **13c**, SmCP<sub>A</sub>-Phase, 114 °C, 6 μm ITO-Zelle; a: ohne elektrisches Feld; b:  $E = \pm 10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ; c: Stromantwort ( $f = 18 \text{ Hz}$ ,  $E_{pp} = 21 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ).

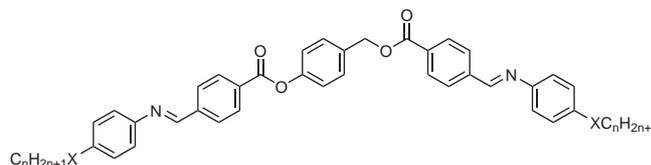
### 3.2.2.2 4- $\{\omega$ -[4-(4-Subst.-phenyliminomethyl)benzoyloxy]alkyl}phenyl-4-(4-subst.-phenyliminomethyl)benzoate

**4-[4-(4-Subst.-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-subst.-phenyliminomethyl)benzoate (14 und 15):** Im Gegensatz zur Reihe **10** mit Carboxyl-Verknüpfungsgruppen zu den äußeren Phenylringen besitzen alle Homologen der Reihe **14** enantiotrope Mesophasen mit wesentlich höheren Schmelz- und Klärpunkten (vgl. Tabelle 3.14). Augenfällig ist desweiteren das Fehlen sowohl von SmC<sub>c</sub>-Phasen für kurzkettinge als auch von SmCP-Phasen für langkettige Verbindungen: einzig auftretende Mesophase ist die kolumnare Col<sub>rect</sub><sup>p11n</sup>-Phase.

Die Texturen (siehe Abbildung 3.41) der kolumnaren Phasen der homologen Reihen **14** und **15** sind im Gegensatz zu den für kolumnare Phasen gebogener Mesogene häufig beschriebenen Mosaiktexturen aus zirkularen Keimen wachsende, teilweise an Lebermoos erinnernde und oft mit anderen, lanzett- oder bananenblattförmigen Defekten, die spiralg aufgerollt sein können, durchsetzte Texturen. Im Falle der Substanz **15b** tritt eine Textur mit verschiedenartigen Spiralen, zirkularen Domänen mit äquidistanten Streifen- und Schachbrettstrukturen auf, wie sie z. B. für B<sub>7</sub>- oder undulierte SmCP-Phasen beschrieben ist.

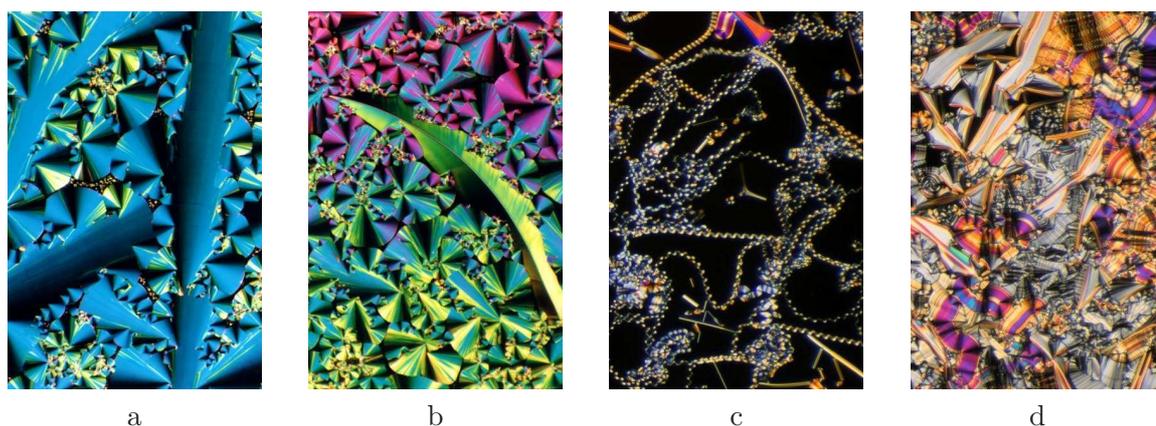
Die Herstellung orientierter Proben für die Röntgenstreuexperimente am 2D-Detektor ist zeitintensiv, da die Domänen meist sehr klein sind und das Streuvolumen entsprechend viele zueinander ungeordnete Domänen enthält. Trotzdem gelang es, einige außergewöhnlich gut orientierte Proben zu vermessen. Die Abbildungen 3.42a und b zeigen Streubilder der Col<sub>rect</sub><sup>p11n</sup> -

*Bis[4-(4-n-alkyloxy- und 4-n-alkyl-phenyliminomethyl)benzoate] des 4-Hydroxybenzylalkohols (14 und 15)*

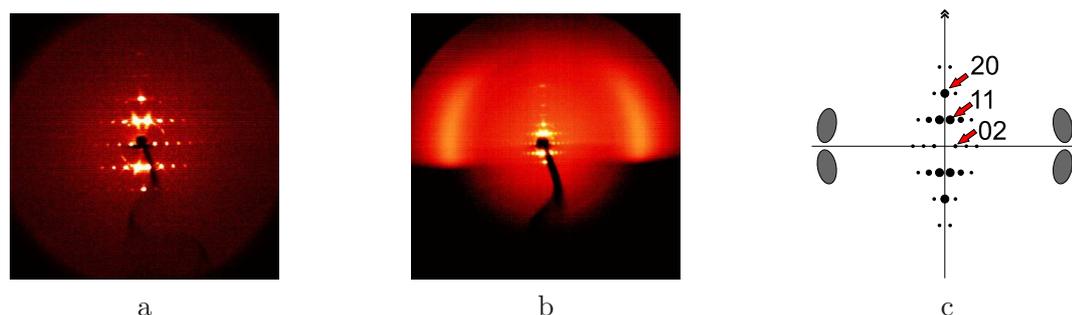


Nr.	n	X	Cr		Col <sub>rect</sub> <sup>p11n</sup>	I	
14a	4	O	•	191.5 [32.2]	•	202.5 [17.2]	•
14b	6	O	•	164 [29.6]	•	198 [22.0]	•
14c	7	O	•	159.5 [28.8]	•	196 [23.0]	•
14d	8	O	•	159.5 [29.5]	•	194.5 [23.6]	•
14e	9	O	•	156 [29.6]	•	191.5 [24.1]	•
14f	10	O	•	155.5 [30.6]	•	189.5 [24.8]	•
15a	12	—	•	138 [29.2]	•	170.5 [22.4]	•
15b	14	—	•	136.5 [34.0]	•	167.5 [23.7]	•

**Tabelle 3.14:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [kJ mol<sup>-1</sup>] der homologen Reihe **14** und der Substanzen **15a** und **b**.



**Abbildung 3.41:** Texturen von Col<sub>rect</sub><sup>p11n</sup>-Phasen; a: Substanz **14d**, verwachsene zirkulare Defekte, 170 °C; b: Substanz **14d**, bananenblatt-artiger Defekt, 170°C; c: Substanz **15b**, diverse Spiralen, 159 °C; d: Substanz **15b**, finale Textur, 157 °C.



**Abbildung 3.42:** Kleinwinkel- (a) und Weitwinkelstreuung (b) der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase der Substanz **14e** (a und b), 160°C, und schematische Darstellung mit Indizierung (c).

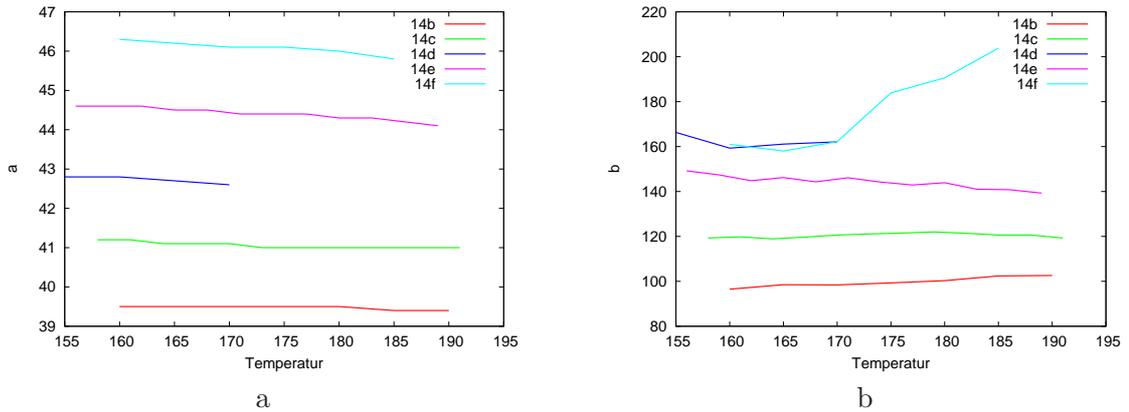
Phase der Substanz **14e**. Scharfe  $h0$ -Reflexe sind bis zur sechsten Ordnung,  $0k$ -Reflexe sogar bis zur zwölften Ordnung sichtbar. Die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase ist dennoch, was die diffuse Weitwinkelstreuung hinreichend belegt, flüssigkristalliner Natur. Die Indizierung der Reflexe erfolgt nach dem in Abbildung 3.42c gegebenen Ansatz. Die resultierende rechtwinklige Zelle besteht aus Schichtfragmenten geneigter Moleküle, deren Neigungswinkel  $\vartheta$  gleich dem Winkel zwischen der diffusen Streuung und der  $0k$ -Richtung ist. Das führt zum in Abbildung 3.26b wiedergegebenen Modell für diese Mesophase. Eine ausführliche Diskussion zu dieser Phase und diesem Modell folgt im nächsten Kapitel.

Gemessene BRAGG-Winkel aus Pulveraufnahmen und daraus berechnete Zellgrößen der homologen Reihe **14** finden sich in Tabelle 3.15, eine Darstellung der Abhängigkeit der Zellparameter von der Temperatur gibt Abbildung 3.43 wieder. Während der  $a$ -Parameter über weite Temperaturbereiche hinweg relativ konstant bleibt und nur geringfügig mit steigender Temperatur abnimmt, reagiert die Breite der Schichtfragmente weitaus empfindlicher – wenn auch ohne erkennbare Regelmäßigkeit bezüglich der terminalen Kettenlänge – auf Temperaturänderungen. Insbesondere die Substanz **14f** weist eine starke Temperaturabhängigkeit auf.

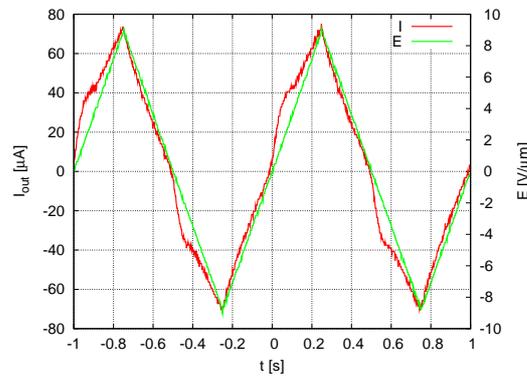
Die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen scheinen generell schaltbar zu sein. Abbildung 3.44 zeigt eine typische

Nr.	$\theta_{20}$	$\theta_{02}$	$\theta_{11}$	$a$	$b$	$\vartheta$
<b>14b</b>	2.23	—	1.20	39.5	98.4	? <sup>a</sup>
<b>14c</b>	2.15	—	1.14	41.1	120.6	30
<b>14d</b>	2.07	—	1.07	42.6	162.1	28
<b>14e</b>	1.99	—	1.04	44.4	146.1	5
<b>14f</b>	1.91	—	0.99	46.1	162.2	? <sup>a</sup>
<b>15b</b>	—	0.48	1.73	53.0	182.6	17.5

**Tabelle 3.15:** BRAGG-Winkel aus Röntgenuntersuchungen und daraus ermittelte Zellgrößen resp. Neigungswinkel der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen der homologen Reihe **14** und der Verbindung **15b** bei 170 °C. Angaben der Winkel in [°] und der Längen in [Å]; <sup>a</sup> keine orientierte Probe.



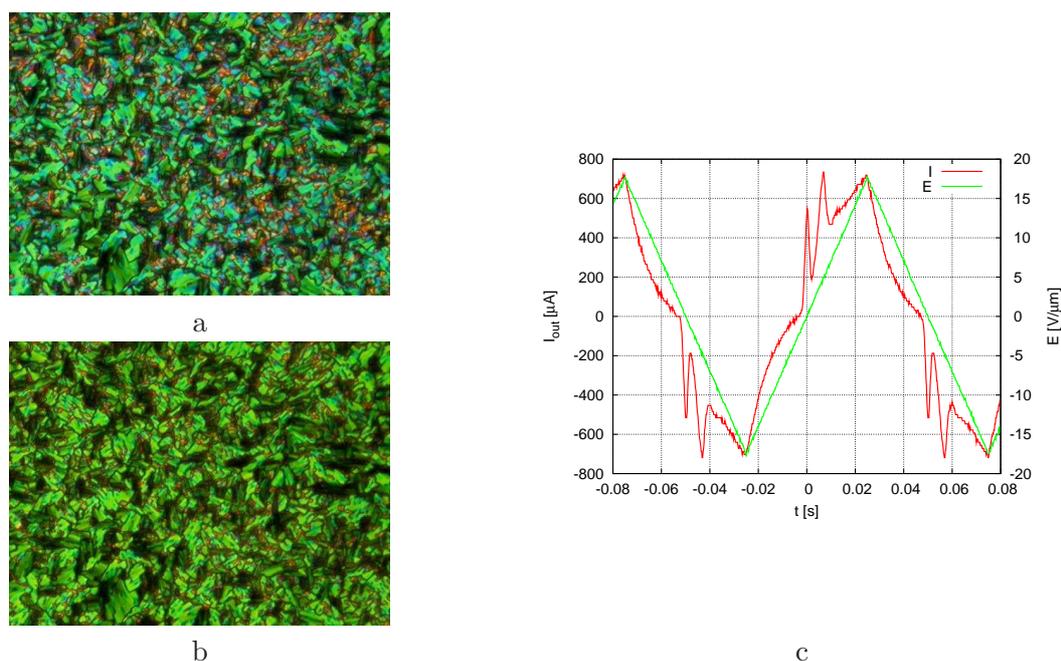
**Abbildung 3.43:** Temperaturabhängigkeit der Zellparameter  $a$  (a) und  $b$  (b) von der Temperatur,  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen der homologen Reihe 14; Angaben der Temperaturen in [°C] und der Zellparameter in [Å].



**Abbildung 3.44:** Stromantwort der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase der Substanz 14d, 160 °C, 6 µm ITO-Zelle,  $f = 1$  Hz,  $E_{pp} = 18$  V µm<sup>-1</sup>.

Stromantwort am Beispiel der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase der Substanz 14d. Die Relaxationszeiten zur Rückkehr in den antiferroelektrischen Grundzustand betragen mehrere Sekunden bis hin zu Minuten – die resultierende Spontanpolarisation ist dem gemessenen Strom entsprechend nur sehr fehlerbehaftet entnehmbar. Sie beträgt für die Verbindung 14d  $P_S = 850$  nC cm<sup>-2</sup>. Die Texturen dieser Mesophasen weisen im feldfreien und im geschalteten Zustand kaum sichtbare Unterschiede auf.

Die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase von 15b weist eine deutlichere elektrooptische Schaltbarkeit antiferroelektrischer Natur auf (siehe Abbildung 3.45c). Die Texturen für geschaltete Zustände unterschiedlicher Polarität des angelegten Feldes sind identisch und unterscheiden sich vom ungeschalteten Zustand durch eine etwas größere Doppelbrechung (siehe Abbildungen 3.45a und b). Die Auslöschungsrichtungen gleichen sich in den Texturen geschalteter und ungeschalteter Domänen. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß sich die Lage der optischen Achse nicht ändert. Ein solches Verhalten ist mit der kollektiven Rotation der Moleküle um ihre Längsachse als



**Abbildung 3.45:** Texturen und Stromantwort der Substanz **15b**,  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase, 6  $\mu\text{m}$  ITO-Zelle, 145 °C; a: ohne elektrisches Feld; b:  $E = \pm 17.5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ; c: Stromantwort ( $f = 10 \text{ Hz}$ ,  $E_{pp} = 35 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ).

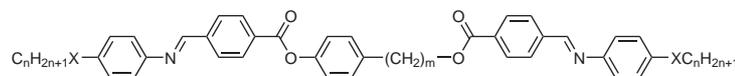
Schaltvorgang erklärbar. Das System wird also aus dem synklinen racemischen Grundzustand in einen synklinen chiralen Zustand geschaltet, aus welchem es wieder in den antiferroelektrischen Grundzustand relaxiert. Es wird folglich nur jede zweite Kolumne geschaltet. Aus der Stromantwort ist eine spontane Polarisation von  $P_S = 940 \text{ nC cm}^{-2}$  entnehmbar.

Die Verlängerung der dreigliedrigen, gebogenen Methylenoxycarbonyl-Verknüpfungsgruppe zum viergliedrigen, linearen Ethylen- oder fünfgliedrigen, gebogenen Propylenoxycarbonyl-Spacer führt zu den Substanzen **16a-b** bzw. **17a-b**. Ihre Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien sind in der Tabelle 3.16 gelistet.

**4-{2-[4-(4-Subst.-phenyliminomethyl)benzoyloxy]ethyl}phenyl-4-(4-subst.-phenyliminomethyl)benzoate (16):** Die Reihe **16** zeigt – wie erwartet für linear konfigurierte Zwillinge – konventionelle nematische und smektische Phasen. So bildet sich beim Abkühlen der isotropen Schmelze der Substanz **16a** zunächst die Schlierentextur der nematischen Phase, aus der sich bei weiterer Abkühlung die in Abbildung 3.46a zu sehende Schlierentextur der SmC-Phase formt. Die beim Unterkühlen auftretende SmX-Phase erscheint mit einer Mosaiktextur, unterliegt jedoch schnell der Kristallisation. Daher war die röntgenographische Erfassung dieser Phase schwierig.

Die nematische Phase war wegen ihrer hohen Umwandlungstemperatur nicht weitergehend charakterisierbar. Bedingt durch diese ungünstige Eigenschaft war es ebensowenig möglich, ori-

**Bis[4-(4-*n*-octyloxy- und 4-*n*-tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoate] des 4-(2-Hydroxy-ethyl)- und 4-(3-Hydroxy-propyl)phenols (16 und 17)**



Nr.	m	n	X	Polymorphie
<b>14d</b>	1	8	O	Cr 159.5 [29.5] Col <sub>rect</sub> <sup>p11n</sup> 194.5 [23.6] I
<b>15b</b>	1	14	—	Cr 136.5 [34.0] Col <sub>rect</sub> <sup>p11n</sup> 167.5 [23.7] I
<b>16a</b>	2	8	O	Cr 160 [47.3] (SmX 151 [6.6]) SmC 297.5 [3.5] N 304.5 <sup>a</sup> [13.9] I
<b>16b</b>	2	14	—	Cr 127 SmX 135 SmC 275 I
<b>17a</b>	3	8	O	Cr 167 [46.9] Col <sub>rect</sub> <sup>p11n</sup> 180 [19.7] I
<b>17b</b>	3	14	—	Cr 123 Col <sub>rect</sub> <sup>p11n</sup> 158 I

**Tabelle 3.16:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [kJ mol<sup>-1</sup>] der Verbindungen **16a-b** und **17a-b**; <sup>a</sup> unter Zersetzung; grau unterlegt: zu Vergleichszwecken nochmals aufgeführte Substanzen.



**Abbildung 3.46:** Texturen der Substanz **16a**; a: Schlierentextur, SmC-Phase, 236 °C; b: Mosaiktextur, SmX-Phase, 150 °C.

enterte Proben zu erhalten. Die Angabe von Neigungswinkeln erfolgt somit auf der Grundlage von Moleküllängen aus Modellrechnungen und der (begründeten) Annahme, daß die Moleküle in einer gestreckten, linearen Konformation vorliegen. Die SmC-Phase zeigt im Kleinwinkelbereich bei  $\theta = 1.07^\circ$  und  $2.15^\circ$  die Schichtreflexe erster und zweiter Ordnung, einer Schichtdicke von  $d = 41.2 \text{ \AA}$  entsprechend. Bei einer Länge des Molekülmodells von  $l = 52.5 \text{ \AA}$  (AM1) ergibt sich ein Neigungswinkel von  $\vartheta = 38^\circ$ . Für die SmX-Phase finden sich keine zu den Schichtreflexen inkommensurablen Streuungen, so das auch für diese Mesophase eine einfache Schichtstruktur angenommen werden kann. Der Übergang zur SmX-Phase zeigt sich in einer Abnahme von  $\vartheta$ . Die Schichtdicke beträgt nun  $d = 49.6 \text{ \AA}$  (Schichtreflex erster Ordnung bei  $\theta = 0.89^\circ$ ); somit ergibt sich ein Neigungswinkel von  $\vartheta = 19^\circ$ .

**4-{3-[4-(4-Subst.-phenyliminomethyl)benzoyloxy]propyl}phenyl-4-(4-subst.-phenyliminomethyl)benzoate (17):** Durch Verlängerung des Spacers um eine Methylengruppe gelangt man zu den in gebogener Molekülkonfiguration vorliegenden Zwillingen

der Reihe **17**. Die Texturen ähneln sehr denen der Reihe **14**, wie auch die Bilder der Röntgenstreuungen das Vorliegen analoger Phasenstrukturen belegen. Die Tabelle 3.17 zeigt die

Nr.	$\theta_{20}$	$\theta_{11}$	$\theta_{02}$	$a$	$b$	$\vartheta$
<b>17a</b>	1.94	1.01	0.54	45.5	163.1	21
<b>17b</b>	1.67	—	0.41	52.9	213.1	27

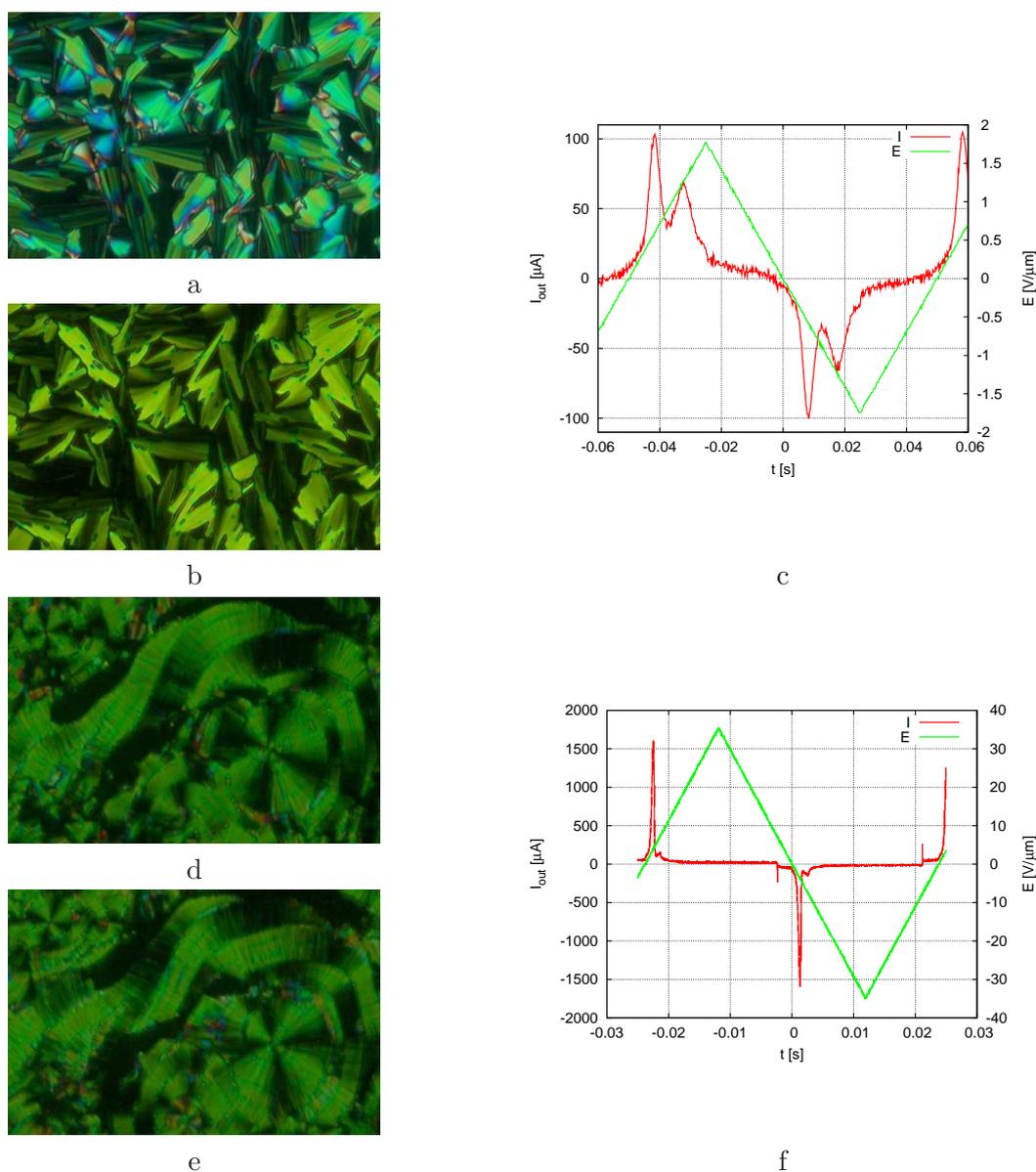
**Tabelle 3.17:** BRAGG-Winkel aus Röntgenuntersuchungen und daraus ermittelte Zellgrößen resp. Neigungswinkel der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen der Substanzen **17a** und **b**; Angaben der Winkel in [°] und der Längen in [Å].

aus 2D-Aufnahmen entnommenen BRAGG- und Neigungswinkel und die daraus zugänglichen Strukturparameter für die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen.

Die Substanz **17b** ist elektrooptisch schaltbar. Dabei weist sie ein interessantes Verhalten auf. Die folgenden Beobachtungen wurden in einer 6  $\mu\text{m}$  ITO-Zelle bei 130 °C gemacht. Bei niedrigen angelegten Frequenzen ( $f \lesssim 8$  Hz,  $U_{pp} = 420$  V) zeigt die Phase für beide geschaltete ferroelektrische Zustände gleiche Texturen, während die Textur nach Abschalten des elektrischen Feldes binnen weniger Sekunden in die des antiferroelektrischen Grundzustandes relaxiert (siehe Abbildungen 3.47a und b). Wird die Frequenz der angelegten Spannung erhöht, werden hydrodynamische Strömungen in der flüssigkristallinen Phase deutlich sichtbar; Ab  $f > 30$  Hz sind keine beständigen Defektstrukturen mehr auszumachen. Wird aus dem Bereich intensiver Hydrodynamik nun auf Frequenzen um 10-20 Hz zurückgegangen, so lassen sich in den Texturen deutlich zwei verschiedene geschaltete Zustände ausmachen (siehe Abbildungen 3.47d und e), ohne daß ein antiferroelektrischer Grundzustand zwischen ihnen faßbar ist. Fällt die Frequenz unter 8 Hz, verschwinden die ausgeprägten Extinktionskreuze der zirkularen Domänen sowie die scharfen Domänengrenzen und mit ihnen die texturalen Unterschiede der geschalteten Zustände unterschiedlicher Polarisation. Gleiches passiert, wenn die Frequenz oberhalb 8 Hz bleibt, das angelegte Feld jedoch unter  $27 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  fällt. Daher konnte keiner dieser Zustände zur genaueren Untersuchung „eingefroren“ werden. Die Texturen wurden also unter angelegter Wechselspannung ( $f = 10$  Hz,  $E_{pp} = 70 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ) photographiert. Es läßt sich keine konkrete Spannung für die Aufnahmen angeben.<sup>4</sup> Ein antiferroelektrischer Grundzustand ist nicht auszumachen. Die Stromantwort zeigt passend zu dieser Beobachtung nur einen Peak pro Halbkurve und damit den Wechsel zwischen den angeregten ferroelektrischen Schaltzuständen ( $\text{FE}_1 \rightarrow \text{FE}_2$ ; Abbildung 3.47f), während für den ersten Prozeß die typischen zwei Strompeaks des antiferroelektrischen Schaltens gefunden werden ( $\text{FE}_1 \rightarrow \text{AFE} \rightarrow \text{FE}_2$ ; Abbildung 3.47c).

Es liegen also zwei verschiedene Schaltprozesse vor: für schwache elektrische Felder resp. niedrige Schaltfrequenzen erfolgt das Schalten der Phase durch Rotation der Moleküle um ihre Längsachse. Dadurch bedingt ändert sich weder die Doppelbrechung der Textur noch die Rich-

<sup>4</sup>Bei einer angelegten Dreiecksspannung von  $f = 10$  Hz und einer Amplitude von  $U_{pp} = 432$  V entspricht die verwendete Belichtungszeit von 1/60 s einer maximalen Spannungsdifferenz von 166 V.



**Abbildung 3.47:** Texturen und Stromantworten der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase der Substanz **17b**, 130 °C, 6  $\mu\text{m}$  ITO-Zelle, Schaltprozeß I (a-c), Schaltprozeß II (d-f); a: ohne elektrisches Feld; b:  $E = \pm 16.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ; c: Stromantwort ( $f = 10 \text{ Hz}$ ,  $E_{pp} = 3.3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ); d und e: Aufnahmen während des Schaltens ( $f = 10 \text{ Hz}$ ,  $E_{pp} = 70 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ) mit  $1/60 \text{ s}$  Belichtungszeit von höheren Frequenzen kommend; f: Stromantwort ( $f = 21 \text{ Hz}$ ,  $E_{pp} = 70 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ).

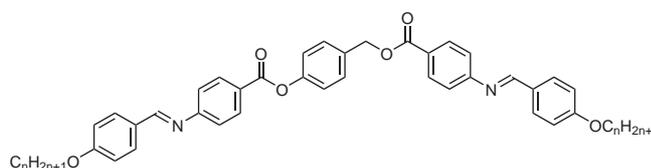
tung der Neigung der Moleküle: beide geschaltete Zustände haben polarisationsmikroskopisch das gleiche Erscheinungsbild. Bei starken elektrischen Feldern *und* höheren Schaltfrequenzen wird die Polarität der Kolumnen durch Rotation der Moleküle auf dem Neigungskonus geschaltet, deutlichen Ausdruck in der Änderung der Extinktionskreuze findend. Ist ersterer Prozeß noch einbezüglich der Relaxation in den antiferroelektrischen Grundzustand, erfolgt also das

Schalten in mehreren Stufen, wobei pro Stufe nur jede zweite Kolumne ihre Polarisation ändert, wird dieser beim zweiten Prozeß nicht beobachtet: alle Kolumnen wechseln gleichzeitig ihre Polarisation. Aus den Stromantworten ist eine Spontanpolarisation von  $P_S = 440 \text{ nC cm}^{-2}$  (erster Schaltprozeß) bzw.  $P_S = 480 \text{ nC cm}^{-2}$  (zweiter Schaltprozeß) zu entnehmen.

### 3.2.2.3 Weitere Bis(4-subst.-benzoate) des 4-Hydroxy-benzylalkohols

**4-[4-(4-n-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-n-alkyloxy-benzylidenamino)benzoate (18):** Die Tabelle 3.18 zeigt die Phasenumwandlungstempe-

*4-[4-(4-n-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-n-alkyloxy-benzylidenamino)benzoate (18)*



Nr.	n	Cr	$\text{CoI}_{\text{rect}}^{pmmn}$	$\text{SmC}_c$	I	
18a	6	•	149 [28.2]	—	•	162 [13.8]
18b	8	•	155 [54.5]	(• 141.5) [12.9]	—	•
18c	10	•	144 [60.4]	(• 128.5) [11.0]	—	•

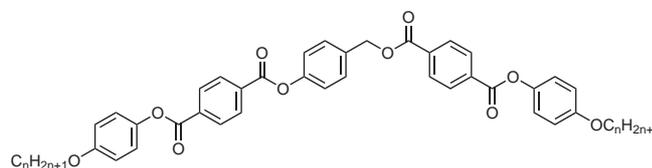
**Tabelle 3.18:** Phasenumwandlungstemperaturen [ $^{\circ}\text{C}$ ] und -enthalpien [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] der Verbindungen **18a-c**; die Mesophasenzuordnung erfolgte polarisationsmikroskopisch.

raturen und -enthalpien der homologen Reihe **18**. Sie entsprechen in ihrer chemischen Struktur dem Aufbau der homologen Reihe **14**, jedoch ist die Richtung der Aldimin-Verknüpfungsgruppe zu den äußeren Phenylringen hier entgegengesetzt. Die von diesen Substanzen ausgebildeten Texturen gleichen denen der homologen Reihe **10**, wie auch die Klär- und Schmelzpunkte der Verbindungen **18a-c** in nahezu gleicher Höhe liegen. Die monotropen Mesophasen neigen stark zur Kristallisation, so daß auch Tropfen auf Glasplättchen, zuvor bewährte Probenanordnung für metastabile, flüssigkristalline Phasen über mehrere Stunden hinweg, binnen weniger Minuten auskristallisieren. Die röntgenographische Untersuchung dieser Phasen war wegen dieser starken Kristallisationstendenz unmöglich. Die Phasenzuordnung wurde aufgrund polarisationsmikroskopischer Befunde getätigt.

**4-[4-(4-n-Alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-n-alkyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoate (19):** Die homologe Reihe **19** resultiert aus der Struktur der Reihe **10** durch Umkehr der Richtung der Carboxyl-Verknüpfungsgruppen zu den äußeren

Phenylringen. Die Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien sind in der Tabelle 3.19

**4-[4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyloxy-carbonyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-alkyloxy-phenyloxy-carbonyl)benzoate (19)**



Nr.	n	Cr	$\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$		I
<b>19a</b>	7	•	174 [66.4]	(• 173) [21.6]	•
<b>19b</b>	8	•	175 [78.7]	(• 174) [27.8]	•
<b>19c</b>	10	•	169.5 [73.7]	(• 169) [21.3]	•

**Tabelle 3.19:** Phasenumwandlungstemperaturen [ $^{\circ}\text{C}$ ] und -enthalpien [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] der Verbindungen **19a-c**.

aufgeführt. Ihr polarisationsmikroskopisches Erscheinungsbild gleicht dem der Reihe **14** wie auch die röntgenographische Charakterisierung die gleiche Mesophase ergibt. Tabelle 3.20 listet die gefundenen BRAGG-Winkel und die sich daraus ergebenden Zellgrößen auf. Die diffusen Streuungen sind in den Weitwinkelaufnahmen orientierter Proben nur sehr schwach ausgeprägt, so daß der Neigungswinkel nur für die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase der Substanz **19a** entnommen werden konnte.

Beim Vergleich der homologen Reihen **10** und **18** bzw. **14** und **19** bezüglich der auftretenden Phasen und der äußeren Verknüpfungsgruppen fällt auf, daß offensichtlich die Richtung letzterer und damit das lokale Dipolmoment und die mögliche Konjugation der jeweiligen funktionellen Gruppe mit jeweils anderen Phenylringen zur Ausbildung einer spezifischen Mesophase entscheidend beiträgt: sitzt die Carbonylfunktion am inneren Ring, so werden  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen mit breiten Schichtfragmenten ausgebildet. Ist die Carbonylfunktion jedoch mit dem äußeren Phenylring verbunden, so treten  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmm}$ -Phasen mit nur schmalen Schichtfragmenten auf.

Nr.	$\theta_{20}$	$\theta_{11}$	<i>a</i>	<i>b</i>	$\vartheta$
<b>19a</b>	2.18	1.12	40.4	185.2	27
<b>19b</b>	2.10	1.08	42.1	181.6	? <sup>a</sup>

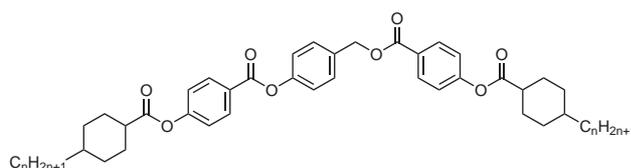
**Tabelle 3.20:** BRAGG-Winkel aus Röntgenuntersuchungen und daraus ermittelte Zellgrößen resp. Neigungswinkel der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen der Substanzen **19a** und **b**. Angaben der Winkel in [ $^{\circ}$ ] und der Längen in [ $\text{\AA}$ ]; <sup>a</sup> nicht entnehmbar.

**4-[4-(4-n-Alkyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-n-alkyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzoate (20):** Werden die äußeren Phenylringe der Reihe **10** gegen Cyclohexyl-Ringe ausgetauscht, so gelangt man zur Reihe **20**, deren Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien in Tabelle 3.21 gelistet sind. Die Texturen der kolumnaren Phasen dieser Reihe weichen von den einfachen Mosaiktexturen der Reihe **10** deutlich ab (siehe Abbildung 3.48). So sind einerseits zahlreiche zirkulare Defekte eingebettet, andererseits tritt eine bereits für die  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ -Phase der Substanzen **10i** und **j** beschriebene, schwach doppelbrechende Textur in Erscheinung. Desweiteren bildet sich die Mosaiktextur nicht dendritisch wachsend heraus; einzelne Domänen der Mosaiktextur sind nicht von einheitlicher Doppelbrechung, sondern strukturiert.

In ihrer Röntgenstreuung ähneln sich die kolumnaren Phasen der Verbindungen **20a** und **b** und die der Substanzen **10d-h**. Zusätzlich zu den 20- und 11-Reflexen finden sich jedoch regelmäßig der 31- und der 02-Reflex. Auch sind die Schichtfragmente breiter, d. h. die Abschnitte auf der *b*-Achse größer. Ausgeprägte Monodomänen wie von der Reihe **10** waren nicht erhältlich. Die in Abbildung 3.49a dargestellte Weitwinkelstreuung einer orientierten Probe der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phase der Substanz **20b** weist lediglich eine Vorzugsorientierung, erkennbar an der Dominanz einer der beiden diffusen Streuungen, auf. Die zugehörige Kleinwinkelstreuung (Abbildung 3.49b) täuscht das Vorliegen einer hexagonalen Zelle vor. Die azimutale Verteilung der diffusen Streuung widerspricht jedoch diesem Ansatz. Die Tabelle 3.22 listet die gefundenen BRAGG-Winkel und die daraus berechneten Zellparameter.

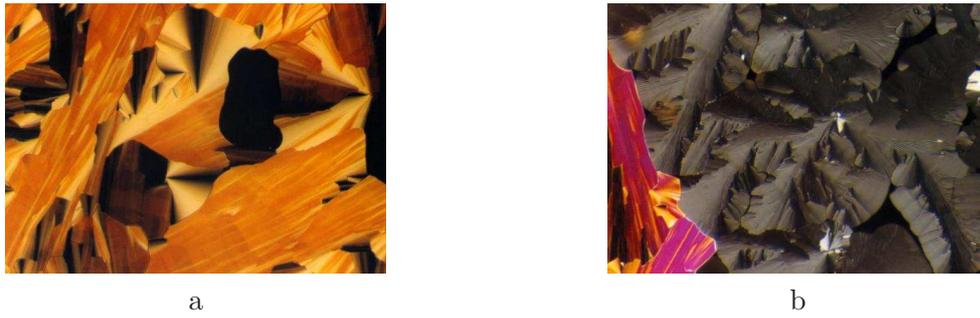
Die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phase der Substanz **20b** ist die einzige derartige Phase dieser Arbeit, für die elektrooptische Schaltbarkeit nachgewiesen werden konnte. Beim Schalten sind die polarisati-

**4-[4-(4-n-Alkyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-n-alkyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzoate (20)**



Nr.	n	Cr	SmCP <sub>A</sub>	$\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$	I	
<b>20a</b>	6	•	137 [43.7]	—	(• 127.5) [12.9]	•
<b>20b</b>	8	•	130.5 [40.4]	—	(• 126.5) [15.2]	•
<b>20c</b>	12	•	121.5 [79.6]	(• 111) [21.4]	—	•

**Tabelle 3.21:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] der Verbindungen **20a-c**.



**Abbildung 3.48:** Texturen der Substanz **20b**,  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$ -Phase, 120 °C; a: Mosaiktextur mit zirkularen Defekten; b: schwach doppelbrechende Textur.



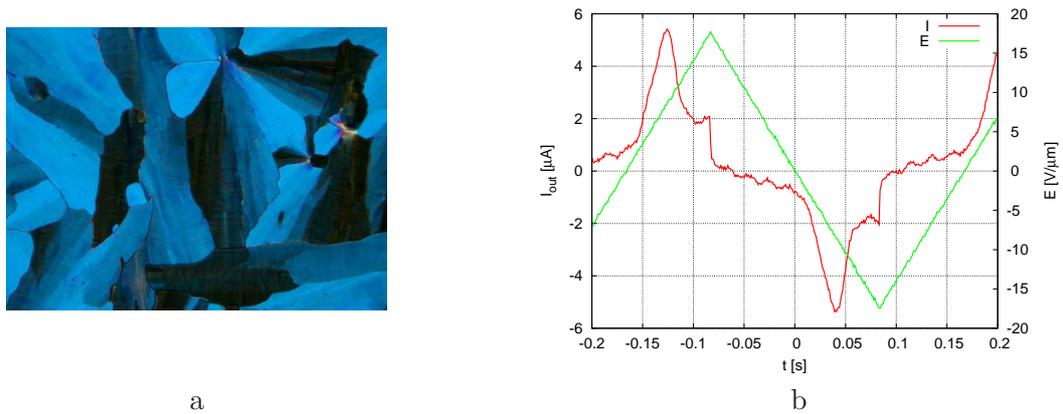
**Abbildung 3.49:** Weit- (a, 125 °C) und Kleinwinkelstreuung (b, 122 °C) der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$ -Phase, Substanz **20b**.

onsmikroskopischen Texturen des Grundzustandes und der geschalteten Zustände nicht voneinander zu unterscheiden (siehe Abbildung 3.50a). Der Stromantwort ist eine Spontanpolarisation von  $P_S = 60 \text{ nC cm}^{-2}$  zu entnehmen. Die Mesophase schaltet antiferroelektrisch, jedoch gelang es nicht, eine Aufspaltung des Strompeaks in die zwei Teilprozesse antiferroelektrischen Schaltens ( $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$  und  $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ ) zu erreichen.

Die Mesophase der Substanz **20c** erscheint mit einer unspezifischen, „körnigen“ (*grainy*) Textur. Ihre Röntgenstreuung weist einen Schichtreflex erster und, sehr schwach, den zweiter Ordnung auf. Orientierte Proben waren nicht erhältlich, lediglich solche mit einer Vorzugsorientierung, aus deren Untersuchung auch der tabellierte Neigungswinkel entnehmbar war. Sie ist antiferroelektrisch schaltbar, somit liegt eine  $\text{SmCP}_A$ -Phase vor. Die unberührte, un-

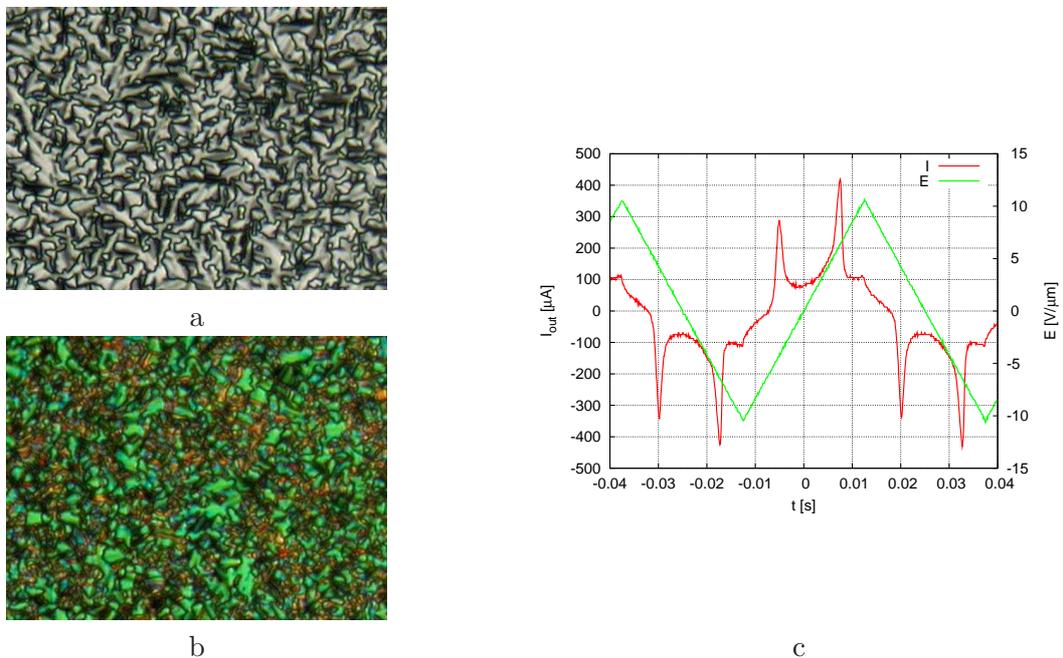
Nr.	Phase	$\theta_{20}$	$\theta_{11}$	$\theta$	$a$	$b$	$d$	$\vartheta$
<b>20a</b>	$\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$	2.35	1.48	—	37.5	48.9	—	—
<b>20b</b>	$\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$	2.19	1.22	—	40.4	80.1	—	—
<b>20c</b>	$\text{SmCP}_A$	—	—	2.22	—	—	39.7	35

**Tabelle 3.22:** BRAGG-Winkel aus Röntgenuntersuchungen, daraus ermittelte Zellgrößen und Schichtdicken der Mesophasen Substanzen **20a-c**. Angaben der Winkel in [°] und der Längen in [Å].



**Abbildung 3.50:** Textur (a) und Stromantwort (b) der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$ -Phase der Substanz **20b**,  $117\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $6\text{ }\mu\text{m}$  ITO-Zelle,  $f = 3\text{ Hz}$ ,  $E_{pp} = 36\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$ .

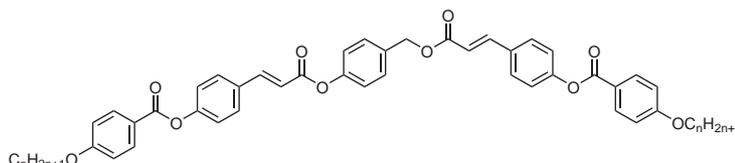
spezifische Textur wandelt beim Schalten in die in Abbildung 3.51b für geschaltete Zustände resp. in Abbildung 3.51a für den antiferroelektrischen Grundzustand zu sehende Textur um. Die Stromantwort zeigt die für antiferroelektrisch schaltende Phasen typischen zwei Strompeaks pro Halbperiode (siehe Abbildung 3.51c). Die  $\text{SmCP}_A$ -Phase der Substanz **20c** weist eine Spontanpolarisation von  $P_S = 730\text{ nC cm}^{-2}$  auf.



**Abbildung 3.51:** Texturen und Stromantwort der Substanz **20c**,  $\text{SmCP}_A$ -Phase,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10\text{ }\mu\text{m}$  ITO-Zelle; a: ohne elektrisches Feld; b:  $E_{pp} = 20\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$ ; c: Stromantwort ( $f = 20\text{ Hz}$ ,  $E_{pp} = 21\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$ ).

**4-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)cinnamoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)cinnamate (21):** Die Veresterung des 4-Hydroxy-benzylalkohols mit 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)zimtsäuren führt zur homologen Reihe **21**, deren Phasenverhalten Tabelle 3.23 wiedergibt. Infolge der Verlängerung des starren, aromatischen Teils

*4-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)cinnamoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)cinnamate (21)*



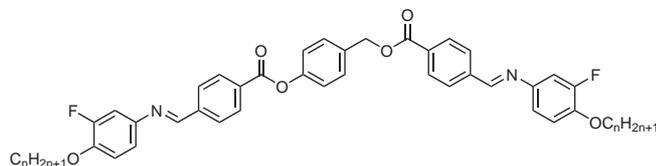
Nr.	n	Cr	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	SmC <sub>c</sub>	I
<b>21a</b>	7	•	140.5 [45.4]	—	•
<b>21b</b>	8	•	128.5 [25.1]	•	164 [15.7]
<b>21c</b>	10	•	126.5 [26.9]	•	152.5 [17.8]

**Tabelle 3.23:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [kJ mol<sup>-1</sup>] der Verbindungen **21a-c**.

erscheint die SmC<sub>c</sub>-Phase nun bis zu einer terminalen Kettenlänge von  $n = 7$ . Weiterhin sind die Klärtemperaturen im Vergleich zu den analogen Substanzen der Reihe **10** signifikant erhöht, so daß die kolumnaren Phasen enantiotrop auftreten. Hingegen sind die Schmelztemperaturen deutlich erniedrigt. Sowohl das polarisationsmikroskopische Erscheinungsbild als auch die röntgenographischen Beschreibungen der Mesophasen dieser Reihe gleichen denen der homologen Reihe **10** bis ins Detail - daher kann auf eine eingehendere Darstellung der Untersuchungen dieser homologen Reihe verzichtet werden.

**4-[4-(3-Fluor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(3-fluor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate (22):** Wurde bei der homologen Reihe **3** Fluor in Form von CF<sub>2</sub>-Einheiten im Spacer von Zwillingsmolekülen wegen deren Tendenz zur Mikrophasenseparation und als versteifende Gruppe genutzt, wird hier Fluor als Substituent am Aromaten eingeführt. Das dadurch eingebrachte Dipolmoment in Verbindung mit dem kleinen VAN-DER-WAALS-Radius lassen solche Substituenten großen Einfluß auf die Ausbildung der Mesophasen flüssigkristalliner Substanzen haben. Viele der auf der Basis von 4-(3-Fluor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäuren synthetisierten, bananenförmigen Flüssigkristalle zeichnen sich durch ungewöhnliche Eigenschaften aus (siehe u.a. [38, 75, 76, 77]). Eine Umsetzung dieser Zweikernsäure mit 4-Hydroxy-benzylalkohol könnte interessanten Einfluß auf die Mesophasen im Vergleich zu den unsubstituierten Analoga der

Reihe **14** haben. Wie Tabelle 3.24 zeigt, führt der Fluorsubstituent zu einer Absenkung der *4*-[4-(3-Fluor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(3-fluor-4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate (**22**)

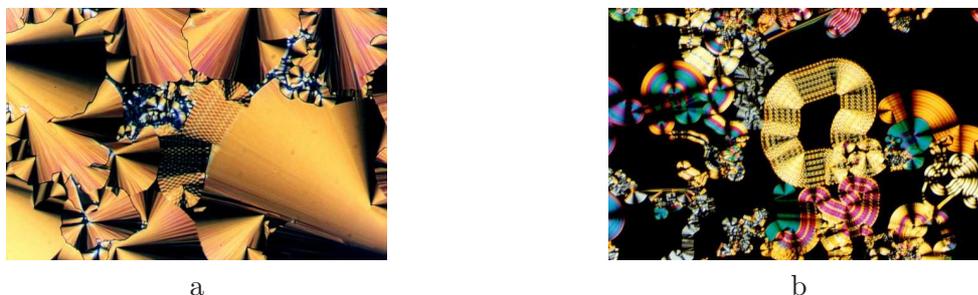


Nr.	n	Cr		$Col_{rect}^{p11n}$		I
<b>22a</b>	8	•	147.5 [42.5]	•	180.5 [19.2]	•
<b>22b</b>	9	•	150 [47.5]	•	180 [21.1]	•
<b>22c</b>	11	•	144.5 [39.8]	•	177.5 [19.5]	•

**Tabelle 3.24:** Phasenumwandlungstemperaturen [ $^{\circ}C$ ] und -enthalpien [ $kJ\ mol^{-1}$ ] der Verbindungen **22a-c**.

Klär- und Schmelzpunkte. Das polarisationsmikroskopische Erscheinungsbild erinnert stark an die homologe Reihe **14**. Lediglich einige zusätzliche, jedoch nur gelegentlich auftretende Defekte bereichern die Textur. Das sind zum einen schachbrettähnliche Defekte (Abbildung 3.52a), wie sie von den facettenreichen Texturen der  $B_7$ -Phasen her bekannt sind; zum anderen treten – wenn auch selten – Spiralen bei der Ausbildung der Textur auf. Eine chirale Dotierung der Substanz **22a** durch CT-Komplexierung mit dem chiralen Elektronenakzeptor (-)-TAPA führt zum Verschwinden der ursprünglichen kolumnaren zugunsten einer typischen  $B_7$ -Textur (Abbildung 3.52b). Weitere Untersuchungen an derart dotierten Proben wurden nicht vorgenommen.

Die für röntgenographische Untersuchungen am Flächendetektor benötigten orientierten Proben waren von diesen Substanzen praktisch nicht erhältlich. Die Proben wiesen lediglich Vor-



**Abbildung 3.52:** Texturen der Substanz **22a**,  $Col_{rect}^{p11n}$ -Phase; a: typische Textur mit zirkularen und schachbrettartigen Defektstrukturen,  $135\ ^{\circ}C$ ; b: Textur mit chiralem Dopanten ((-)-TAPA),  $B_7$ -artige Defekte,  $150\ ^{\circ}C$ .

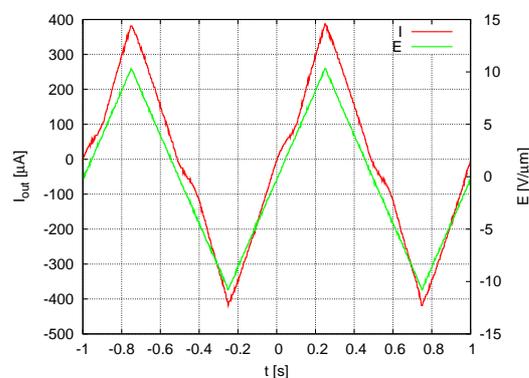
zugsorientierungen auf. Diese zeigen ein geneigtes Arrangement von Molekülen in einer rechtwinkligen Zelle. Für die Substanz **22a** wurden  $\theta_{20} = 2.10^\circ$  und  $\theta_{11} = 1.06^\circ$  gefunden, einer rechtwinkligen Zelle der Schichtgruppe  $p11n$  mit  $a = 42.0 \text{ \AA}$  und  $b = 346.8 \text{ \AA}$  entsprechend. Der Neigungswinkel beträgt  $\vartheta = 24^\circ$ . Während sich Neigungswinkel und Schichtdicke im Vergleich zur analogen unsubstituierten Substanz **14d** nur geringfügig ändern, verdoppelt sich die Breite der Schichtfragmente.

Die elektrooptische Untersuchung der Substanz **22a** weist auf die Schaltbarkeit der Mesophase dieser Verbindung hin (siehe Abbildung 3.53a). Es ist anzunehmen, daß es sich wiederum um einen antiferroelektrischen Schaltprozeß handelt. Die Relaxationszeiten für die Rückkehr in den antiferroelektrischen Grundzustand sind in Analogie zur Reihe **14** ebenfalls sehr lang (mehrere Sekunden bis zu Minuten nach polarisationsmikroskopischer Beobachtung).

### 3-Methoxy-4-[4-(4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoat (**23**):

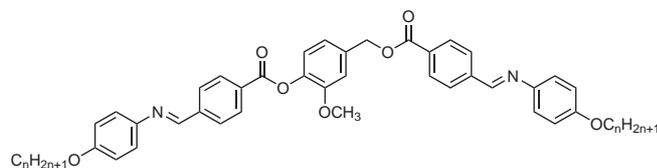
Diese Derivate des Vanillylalkohols sind in ihren mesomorphen Eigenschaften von anderen synthetisierten Estern des 4-Hydroxy-benzylalkohol deutlich abweichend. Wie in der Tabelle 3.25 zu sehen ist, fallen die Klärtemperaturen im Vergleich zu den analogen 4-Hydroxy-benzylalkohol-Derivaten der homologen Reihe **14** stark ab. Bereits das Octyloxy-Homologe **23a** weist statt der sonst auftretenden kolumnaren Phase (vgl. analoges 4-Hydroxy-benzylalkohol-Derivat **14d**) eine monotrope  $\text{SmCP}_A$ -Phase auf.

Die  $\text{SmCP}_A$ -Mesophase von Substanz **23a** erscheint monotrop, ihr Klärpunkt ist im Vergleich zur Verbindung **14d** um über 50 K erniedrigt. Polarisationsmikroskopisch erscheint sie als unspezifische (*grainy*) Textur mit kleinen, fächerartigen Domänen. Die röntgenographische Untersuchung zeigt eine einfache Schichtstruktur mit Schichtreflexen erster bis dritter Ordnung (Abbildung 3.54a). Die Schichten weisen eine Schichtdicke von  $d = 43.0 \text{ \AA}$  auf, in denen die



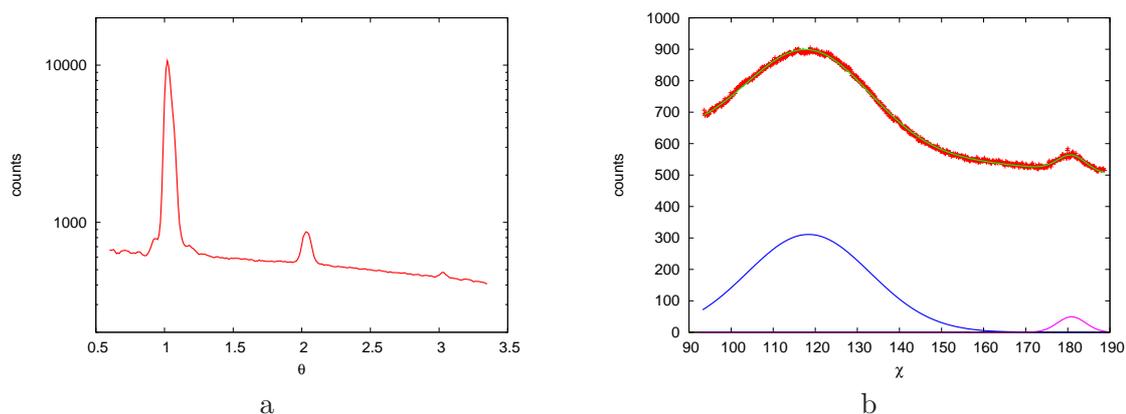
**Abbildung 3.53:** Stromantwort der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase der Substanz **22a**,  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $6 \text{ }\mu\text{m}$  ITO-Zelle,  $f = 1 \text{ Hz}$ ,  $E_{pp} = 20 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ .

*3-Methoxy-4-[4-(4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate (23)*



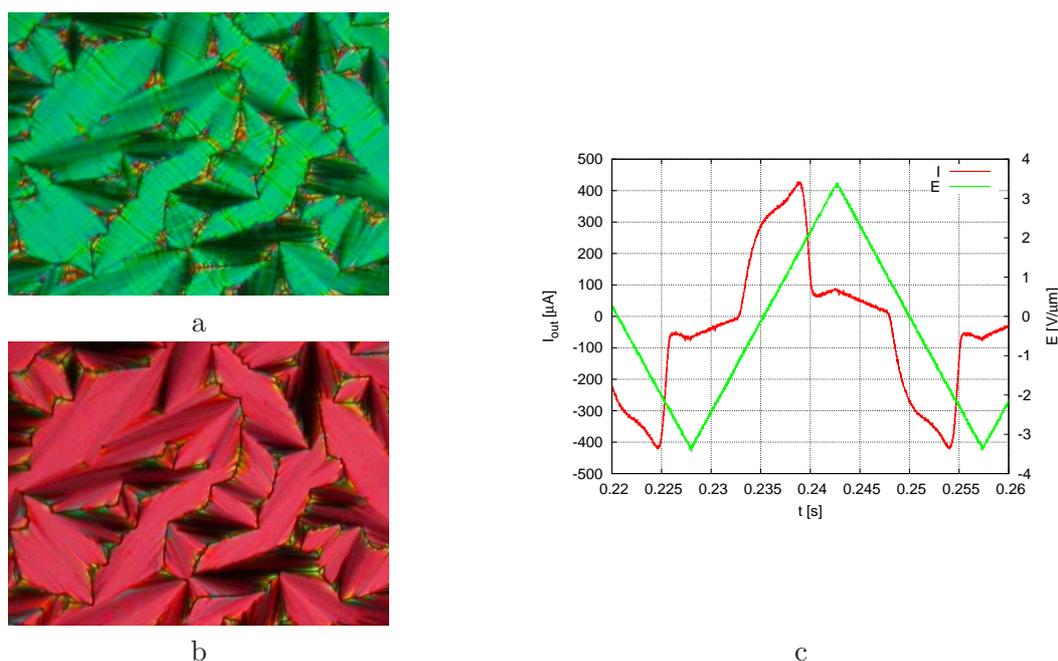
Nr.	n	Cr		SmCP <sub>A</sub>	I
<b>23a</b>	8	•	145	(• 139)	•
<b>23b</b>	9	•	139	(• 133)	•

**Tabelle 3.25:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] der Verbindungen **23a** und **b**.



**Abbildung 3.54:**  $\chi$ - und  $\theta$ -Scan der Röntgenstreuung einer orientierten Probe der Verbindung **23a**, SmCP<sub>A</sub>-Phase, 135 °C; a:  $\chi$ -Scan, Schichtreflexe erster bis dritter Ordnung ( $2\theta = 2.05^\circ$ ,  $4.07^\circ$  und  $6.05^\circ$ ); b:  $\theta$ -Scan, Maxima bei  $118^\circ$  (diffuse Weitwinkelstreuung) und  $181^\circ$  (Schichtreflex dritter Ordnung).

Moleküle um  $27^\circ$  zur Schichtnormale geneigt vorliegen (Abbildung 3.54b). Diese Mesophase ist antiferroelektrisch schaltbar (Abbildung 3.55).



**Abbildung 3.55:** Texturen und Stromantwort der Substanz **23a**, SmCP<sub>A</sub>-Phase, 128 °C, 6 μm ITO-Zelle; a: ohne elektrisches Feld; b:  $E_{pp} = 1.7 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ; c: Stromantwort,  $f = 34 \text{ Hz}$ ,  $E_{pp} = 7 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ .

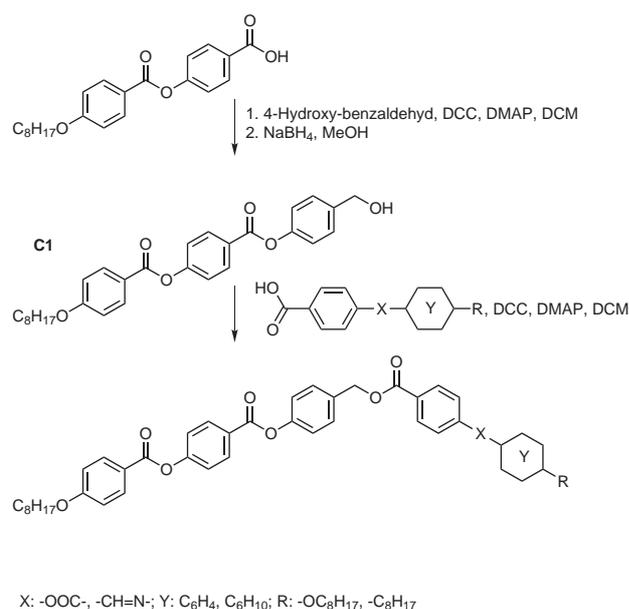
Allerdings gelang es nicht, die Stromantwort mit zwei getrennten Strompeaks für die jeweiligen Schaltprozesse (AFE → FE und FE → AFE) zu vermessen (Abbildung 3.55c). Die Spontanpolarisation dieser SmCP<sub>A</sub>-Phase beträgt  $P_S = 950 \text{ nC cm}^{-2}$ .

### 3.3 Unsymmetrisch veresterte 4-Hydroxy-benzylalkohole

Wie die Untersuchungen an den Reihen **10**, **14**, **18** und **19** zeigten, beeinflusst bei den 4-Hydroxy-benzylalkohol-Derivaten insbesondere auch die Richtung der Verknüpfungsgruppen zu den äußeren Phenylringen, welche der beiden kolumnaren Phasen, die Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup>- oder die Col<sub>rect</sub><sup>pl1n</sup>-Phase, auftritt. Im folgenden Kapitel soll untersucht werden, welche Mesophasen bei ungleichartiger Veresterung des zentralen 4-Hydroxy-benzylalkohols auftreten und welche Abhängigkeiten zur Richtung der besagten Verknüpfungsgruppen bestehen.

#### 3.3.1 Synthese

Zur Synthese dieser Mesogene ist, wie in Abbildung 3.56 dargestellt, 4-Hydroxybenzaldehyd mit 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure verestert worden. Der Ester wurde in methanolischer Lösung mit Natriumborhydrid zum 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzylalkohol reduziert. Nach Umkristallisation aus Ethanol ist dieser Benzylalkohol mit der entsprechenden Zweikernsäure in Dichlormethan mit DCC/DMAP nach

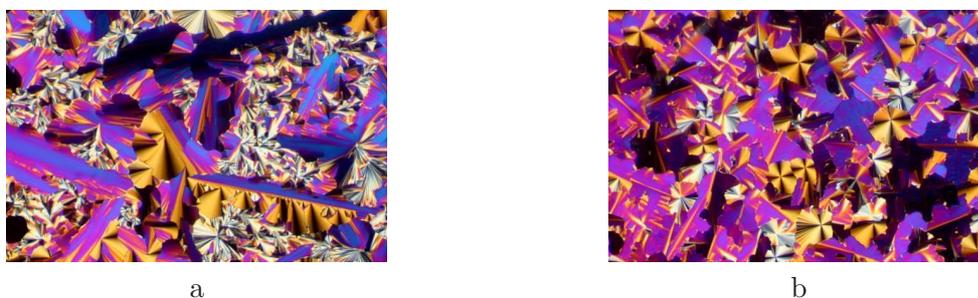


**Abbildung 3.56:** Synthese unsymmetrisch veresterter 4-Hydroxy-benzylalkohol-Derivate.

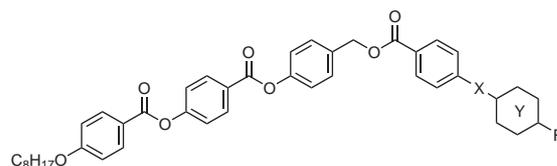
STEGLICH [58] zum finalen Flüssigkristall umgesetzt worden. Das Rohprodukt wurde bis zur Konstanz der Umwandlungstemperatur aus Ethanol/Toluol umkristallisiert.

### 3.3.2 Flüssigkristalline Eigenschaften

Die Tabelle 3.26 listet die gefundenen Umwandlungstemperaturen und -enthalpien der Substanzen **24-26** auf. Die Einführung einer CH=N-Gruppe für X (**26a** und **b**) führt zur Stabilisierung der Mesophase, alle anderen Substanzen weisen im Vergleich zur Substanz **10e** niedrigere Klärtemperaturen auf. Die Texturen der auftretenden Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup>-Phasen (siehe Abbildung 3.57a und b) ähneln sich bei allen Verbindungen sehr: Mosaiktexturen mit zirkularen Defekten bestimmen das polarisationsmikroskopische Erscheinungsbild. Während die Textur der Substanz **25**



**Abbildung 3.57:** Texturen der Verbindungen **24** (a) und **25** (b), Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup>-Phasen; a: Mosaiktextur mit „verwachsenen“ zirkularen Defekten, 123 °C; b: Mosaiktextur mit einzelstehenden zirkularen Defekten, 114 °C.

*Unsymmetrisch veresterte 4-Hydroxy-benzylalkohole (24-26)*

Nr.	X	Y	R	Cr	Col <sub>rect</sub> <sup>p11n</sup>		Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>		I
<b>10e</b>	OOC	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	•	145	—	(•	139)	•
					[55.9]			[19.4]	
<b>24</b>	COO	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	•	132.5	—	(•	131)	•
					[32.8]			[17.7]	
<b>25</b>	OOC	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	•	128	—	(•	125.5)	•
					[31.5]			[14.3]	
<b>26a</b>	CH=N	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	•	145	—	•	159.5)	•
					[35.4]			[22.1]	
<b>26b</b>	CH=N	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	•	147	•	—	162)	•

**Tabelle 3.26:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [kJ mol<sup>-1</sup>] der Verbindungen **24-26**.

neben der dendritisch wachsenden Mosaiktextur einzelne Spheruliten zeigt, erscheinen solcherlei Defekte bei den Substanzen **24** und **26a** (deren Texturen sich gleichen) ähnlich wie bei den homologen Reihen **19** und **14** aneinander aufwachsend.

Röntgenographisch ist das Gros der Mesophasen dieser unsymmetrischen Verbindungen als Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup>-Phasen charakterisierbar (siehe auch Tabelle 3.27). Auffällig ist die Zunahme der Breite der Schichtfragmente bei Umkehr der Richtung der Verknüpfungsgruppe X (Verbindung **24**) im Vergleich zur Substanz **10e** bzw. beim Ersatz dieser durch eine CH=N-Gruppe (Verbindungen **26a** und **b**). Analog nimmt eben jene Breite bei Vergleich zwischen den homologen Reihen **10** und **14** resp. **19** auch zu. Allerdings sind die Mesophasen letzterer beider Reihen aus geeigneten Molekülen aufgebaut, während bei **24** und **26a** eine orthogonale, kolumnare Phase auftritt. Lediglich bei Verbindung **26b** tritt ein kleiner Neigungswinkel von  $\vartheta \approx 4^\circ$  auf. Abbildung 3.58

Nr.	Phase	$\theta_{20}$	$\theta_{11}$	<i>a</i>	<i>b</i>	$\vartheta$
<b>10e</b>	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	2.13	1.74	41.4	32.0	—
<b>24</b>	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	2.17	1.37	40.7	52.6	—
<b>25</b>	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	2.14	1.51	41.2	41.6	—
<b>26a</b>	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	2.12	1.37	41.5	50.8	—
<b>26b</b>	Col <sub>rect</sub> <sup>p11n</sup>	2.16	1.19	40.8	89.9	4

**Tabelle 3.27:** BRAGG-Winkel aus Röntgenuntersuchungen und daraus ermittelte Zellgrößen der kolumnaren Phasen der Verbindungen **24-26**. Angaben der Winkel in [°] und der Längen in [Å].



**Abbildung 3.58:** Weitwinkelstreuungen orientierter Proben der Substanzen **26a** (a,  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmm}n}$ -Phase, 157 °C) und **26b** (b,  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{p11}n}$ -Phase, 150 °C).

zeigt am Beispiel der Röntgenstreuung orientierter Proben der Substanzen **26a** und **b** den „Übergang“ der hier in Erscheinung tretenden kolumnaren Phasen von der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmm}n}$ - hin zur  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{p11}n}$ -Phase. Typischerweise erfolgt das Wachstum der orthogonalen Mesophase entlang der [11]-Richtung. Untypisch für die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmm}n}$ -Phase ist jedoch das Auftreten höherer Ordnungen bezüglich  $k$  sowie die schon recht großen Periodizitäten entlang  $b$  – beides ist charakteristisch für  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{p11}n}$ -Phasen. Die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{p11}n}$ -Phase der Verbindung **26b** wiederum wächst – für solche Mesophasen uncharakteristisch – entlang [11] in die Volumenphase, wie es für alle in dieser Arbeit vermessenen orientierten Proben von  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmm}n}$ -Phasen nachgewiesen wurde.

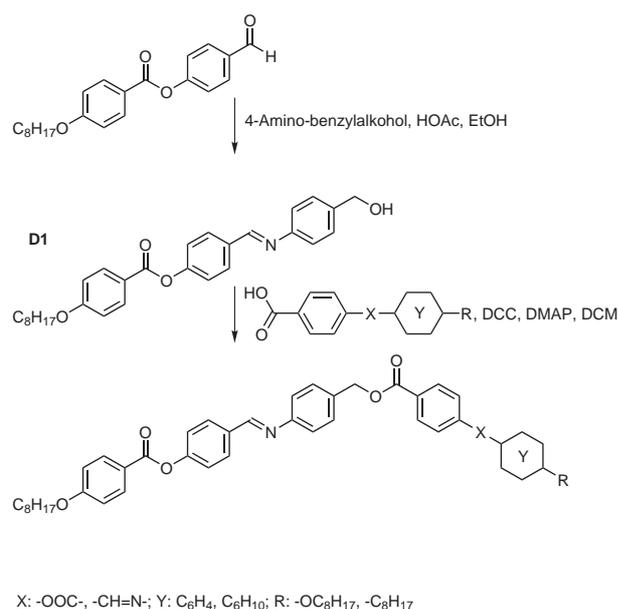
## 3.4 Derivate des 4-Amino-benzylalkohols

### 3.4.1 Synthese

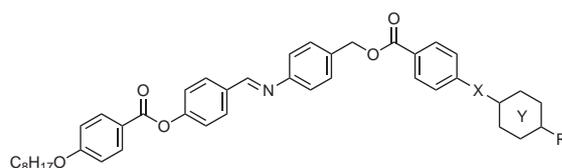
Zur Synthese (siehe Abbildung 3.59) wird 4-Amino-benzylalkohol mit 4-(4- $n$ -Octyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd in Ethanol in Gegenwart einiger Tropfen Essigsäure zum 4-[4-(4- $n$ -Octyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzylalkohol **D1** umgesetzt, der aus der Lösung in Form schwach gelblicher Kristallplättchen ausfällt und aus Ethanol umkristallisiert wird. Dieser Benzylalkohol wird mit einer Zweikernsäure in Dichlormethan mit DCC/DMAP nach STEGLICH [58] verestert. Mehrfaches Umkristallisieren dieser Ester aus Ethanol/Toluol liefert die Endverbindungen als leicht gelbliche Pulver. Die Umsetzung mit 4-(4- $n$ -Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure ergab ein unreines Produkt, für welches keine adäquate Reinigungsmethode gefunden wurde, so daß die resultierende Substanz nicht Eingang in diese Arbeit fand.

### 3.4.2 Flüssigkristalline Eigenschaften

Tabelle 3.28 zeigt die Umwandlungstemperaturen und -enthalpien der beiden synthetisierten Verbindungen. Die Phasenzuordnung wurde aufgrund der polarisationsmikroskopischen Textu-

Abbildung 3.59: Synthese der 4-Amino-benzylalcohol-Derivate **37** und **38**.

#### 4-Amino-benzylalcohol-Derivate (27 und 28)



Nr.	X	Y	R	Cr	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>	I
<b>27</b>	OOC	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	•	131.5 [47.8]	• 135.5 [18.0]
<b>28</b>	OOC	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	•	139 [61.1]	(•) 129 [13.9]

Tabelle 3.28: Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpie [kJ mol<sup>-1</sup>] der Verbindungen **27** und **28**.

ren getroffen, die in Abbildung 3.60 zu sehen sind. Röntgenographisch wurden diese Mesophasen nicht charakterisiert.

## 3.5 Substituierte Bisbenzoate der Kojisäure

Kojisäure, 5-Hydroxy-2-hydroxymethyl-4-pyron, ist ein ubiquitär verbreitetes Stoffwechselprodukt des insbesondere mykotischen Kohlenhydratstoffwechsels. Sie kann als 4-Hydroxy-benzylalcohol-Analogon aufgefaßt werden. Zusätzlich werden – bedingt durch das



**Abbildung 3.60:** Texturen der Substanzen **27** (a) und **28** (b),  $Col_{rect}^{pmmn}$ -Phasen; a: Mosaiktextur, 125 °C; b: Mosaiktextur mit zirkularen Defekten, 120 °C.

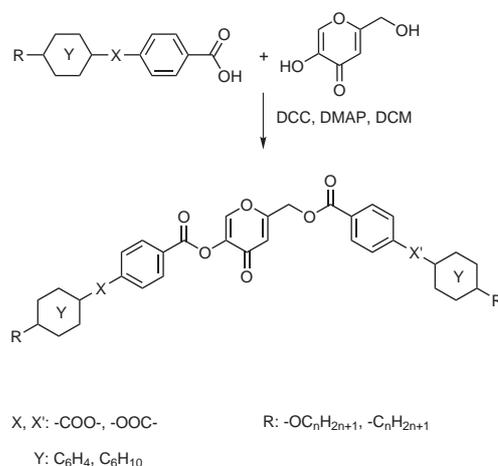
$\gamma$ -Pyronsystem – weitere lokale Dipolmomente in das Molekül eingebracht, welche die mesogenen Eigenschaften beeinflussen sollten.

### 3.5.1 Synthese

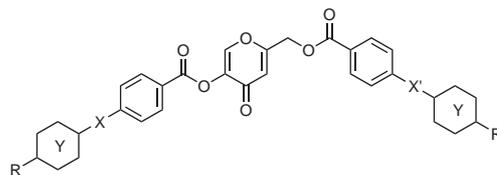
Die Umsetzung der Kojisäure (siehe Abbildung 3.61) erfolgt analog der Veresterung der 4-Hydroxy-benzylalkohole durch Umsetzung der Kojisäure als alkoholische Komponente mit zwei Äquivalenten einer Zweikernsäuren nach STEGLICH [58]. Die Rohprodukte wurden aus Ethanol/Toluol bis zur Konstanz der Umwandlungstemperaturen umkristallisiert. Die aus der Umsetzung von Kojisäure mit 4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure resultierende Verbindung war nicht zu reinigen, so daß diese Substanz keinen Eingang in die vorliegende Arbeit fand.

### 3.5.2 Flüssigkristalline Eigenschaften

Beim Vergleich der Klärpunkte der Kojisäure-Ester (siehe Tabelle 3.29) mit den entsprechenden



**Abbildung 3.61:** Synthese der Kojisäure-Derivate **29** und **30**.

*Substituierte Bisbenzoate der Kojisäure (29 und 30)*

Nr.	X	X'	Y	R	Cr	Col <sub>rect</sub> <sup>pmmn</sup>		I
<b>29</b>	COO	OOC	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	•	130	•	145.5
						[35.5]		[18.7]
<b>30</b>	COO	OOC	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	•	151.5	(•	150)
						[39.9]		[12.4]

**Tabelle 3.29:** Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und -enthalpien [kJ mol<sup>-1</sup>] der Verbindungen **29** und **30**.

4-Hydroxy-benzylalkohol-Verbindungen (**29** mit **10e**, **30** mit **20b**) ist eine deutliche Stabilisierung der kolumnaren Phasen bei den Kojisäure-Derivaten zu verzeichnen. Dies tritt insbesondere bei der Substanz **30** in Erscheinung, die eine Klärpunkterhöhung um 24 °C im Vergleich zu Verbindung **20b** aufweist. Aus diesen beiden Beispielen läßt sich jedoch keine allgemeingültige Tendenz herauslesen, daß das polarere Kojisäure-Fragment generell einen stabilisierenden Einfluß auf die Mesophasen hat.

Das polarisationsmikroskopische Erscheinungsbild von **29** gleicht dem des Homologen **10e** bis ins Detail, wie auch die Texturen der Verbindungen **30** und **20b** keine sichtbaren Unterschiede aufweisen. Die Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup>-Phase der Substanz **29** wurde röntgenographisch näher charakterisiert (vgl. dazu auch die Abbildungen 4.4 und 4.5 des folgenden Kapitels). Daraus sind die BRAGG-Reflexe  $\theta_{20} = 2.09^\circ$  und  $\theta_{11} = 1.50^\circ$  zu entnehmen. Es tritt keine Neigung der mesogenen Einheiten auf. Daraus ergeben sich die Zellparameter der rechtwinkligen Zelle der Schichtgruppe *pmmn* zu  $a = 42.3 \text{ \AA}$  und  $b = 40.7 \text{ \AA}$ .

## 4 Kolumnare Mesophasen von bent-core-Mesogenen

Das erste Modell einer kolumnaren B<sub>1</sub>-Phase stammt von WATANABE *et al.* [28]. Es basiert auf einer Anordnung von Molekülen, welche die Anforderungen der Ebenengruppe *p2mg* erfüllt. Dieses Modell – nachfolgend *p2mg*-Modell genannt – dominiert bis zum heutigen Tage die Literatur. Es besitzt jedoch einige signifikante Schwächen. Darüber hinaus scheint seine Anwendung auf nur wenige Fälle beschränkt zu sein. In den folgenden Abschnitten wird zunächst auf das *p2mg*-Modell eingegangen, insbesondere um dessen Unzulänglichkeiten bezüglich der Beschreibung geeigneter Anordnungen von Molekülen in den Zellen bzw. der in den Röntgenbeugungsuntersuchungen in Erscheinung tretenden Auslöschungsbedingungen näher darzustellen. Anschließend werden für drei verschiedene kolumnare Phasen alternative Modelle entworfen, die sowohl die Befunde der Röntgenbeugungsuntersuchungen als auch das antiferroelektrische Verhalten dieser Phasen hinreichend beschreiben. Diese neuen Modelle sind jedoch nicht nur der vorliegenden Arbeit von Nutzen, sondern können als gemeingütig für das Gros kolumnarer Phasen von *bent-core*-Mesogenen angesehen werden.

### 4.1 Das *p2mg*-Modell

Ausgangspunkt der Entwicklung des *p2mg*-Modells durch WATANABE *et al.* [28] waren Röntgenbeugungsuntersuchungen an teilorientierten Proben eines kurzkettigen Vertreters der P-*n*-O-PIMB-Serie (NIORI *et al.* [78] und SEKINE *et al.* [79, 80, 81],  $n = 6$ , siehe Abbildung 4.1). Sie beobachteten im Kleinwinkelbereich vier Reflexe bei  $d = 29.2, 19.5, 12.4$  und  $9.7$  Å und im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung bei  $4.4$  Å. Diese Weitwinkelstreuung fanden sie in zwei Maxima aufgetrennt, die einen Azimutwinkel von ca.  $70^\circ$  einschlossen. Dieser Winkel, so die Autoren, rühre ursächlich von der Krümmung der die Mesophase konstituierenden Moleküle und sei damit Indiz, daß eben jene Moleküle mit ihrer Biegung parallel zur Filmebene zum

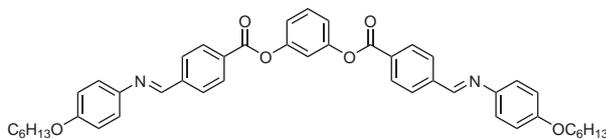
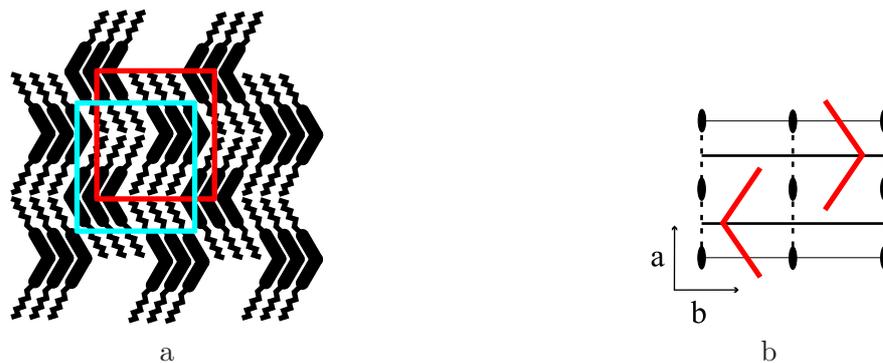


Abbildung 4.1: P-6-O-PIMB.

Liegen kommen. Die diffusen Maxima sind nach dieser Interpretation kausal den Schenkeln der Moleküle zuzuordnen. Die Kleinwinkelstreuung weist keinen Schichtreflex erster Ordnung auf, vielmehr befinden sich die innersten Reflexe nicht auf dem Meridian der Aufnahme, während der darauf folgende Reflex auf dem Meridian liegt. WATANABE *et al.* indizierten die gefundenen Reflexe mit den MILLERSchen Indices 101, 002, 103 und 004.

Die so zugeordneten BRAGG-Winkel ergeben ein rechtwinkliges zweidimensionales Gitter mit den Parametern  $a = 44 \text{ \AA}$  und  $c = 39 \text{ \AA}$ , wobei  $c$  die Schichtdicke repräsentiert.<sup>1</sup> Die Bieungsrichtung (d. h. im Falle symmetrischer Moleküle auch die polare Achse) liegt parallel zur  $a$ -Achse des Gitters. Die Drehung der inneren Kolumne um  $180^\circ$  hat im wesentlichen sterische Gründe, da andere Formationen für die Packung ungünstig wären. Diese Anordnung begründet gleichzeitig das antiferroelektrische Verhalten der Phase, da die jeweils nächsten Nachbarn einer Kolumne von entgegengesetzter Polarität sind. Es kann also makroskopisch keine Polarisierung nachgewiesen werden. Die Abbildung 4.2a zeigt dieses Modell einer kolumnaren Phase. Die rot



**Abbildung 4.2:** Modell kolumnarer Phasen von *bent-core*-Molekülen nach WATANABE *et al.*; a: Anordnung der Moleküle in der Phase (rot: Elementarzelle in ihrer herkömmlichen Darstellung; türkis: Elementarzelle der üblichen Darstellung der Ebenengruppe  $p2mg$  entsprechend); b: Symmetrieelemente der Ebenengruppe  $p2mg$ ; zwei exemplarisch eingefügte, gebogene Einheiten sind rot dargestellt.

eingezeichnete Elementarzelle entspricht der am häufigsten verwendeten Darstellung in der Literatur. Aufgrund der Symmetrieelemente und deren Anordnung, welche diesem Arrangement entnehmbar sind, lässt sich das Modell der Ebenengruppe  $p2mg$  zuordnen. Die türkis dargestellte Elementarzelle genügt somit den Anforderungen der in Abbildung 4.2b wiedergegebenen Symmetrieelemente in der üblichen Darstellung der Ebenengruppe  $p2mg$ .

<sup>1</sup>WATANABE *et al.* indizieren die Reflexe mit  $hkl$ -Indices, die in Folge fehlender translatorischer Symmetrie in  $[0k0]$ -Richtung stets  $k = 0$  beinhalten. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch eine rein zweidimensionale Indizierung mit den Schichtfolgen in  $[h0]$ -Richtung bevorzugt. WATANABES  $c$ -Achse ist nach der hier genutzten Indizierung die  $a$ -Achse, seine  $a$ -Achse die hiesige  $b$ -Achse.

## 4.2 Unzulänglichkeiten des $p2mg$ -Modells und Ansätze für neue Modelle

Die Zuordnung dieses Modells zur Ebenengruppe  $p2mg$  gestattet eine Reihe von Voraussagen. Mit dieser Ebenengruppe sind konkrete Reflektionsbedingungen für Röntgenbeugungsexperimente verbunden, die sich experimentell einfach bestätigen lassen. Demnach weist ein zweidimensionales Gitter mit  $p2mg$ -Symmetrie lediglich für die  $h0$ -Reflexe die Bedingung  $h = 2n$  auf. Dies entspricht durchaus WATANABES Befund, nur die Schichtreflexe zweiter und vierter Ordnung zu finden. Jedoch deutet bereits das Ausbleiben des 21-Reflexes an, daß noch weitere Reflektionsbedingungen vorliegen *könnten*. Tatsächlich wird dieser Reflex auch in anderen Publikationen mit Röntgenbeugungsuntersuchungen an kolumnaren Phasen von *bent-core*-Mesogenen (z. B. [26, 82, 83, 84, 85]) mit aller Regelmäßigkeit *nicht* erfaßt. Beispiele für gefundene 21-Reflexe existieren nur wenige. So indizieren NOZARY *et al.* [86] diesen Reflex und schlußfolgern daraus für ihre kolumnare Phase das Ausbleiben weiterer Reflektionsbedingungen für  $hk$ -Reflexe. Sie kommen dadurch zu dem Schluß, daß das  $p2mg$ -Modell anwendbar ist. SZYDLOWSKA *et al.* [87] finden einen 21-Reflex, der jedoch im Gegensatz zu allen anderen in dieser Publikation indizierten Reflexen eine deutliche Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Wert aufweist.

Letztlich zeigen die Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Substanzen der vorliegenden Arbeit, daß das Ausbleiben diverser Reflexe mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf eine zu niedrige Intensität dieser Reflexe zurückzuführen ist, sondern vielmehr auf die Anwesenheit weiterer Reflektionsbedingungen. Insbesondere die Beugungsbilder der kolumnaren Phasen der Substanzenreihe **14** (siehe Abschnitt 3.2.2.2, Abbildung 3.42) zeigen deutlich, daß neben der Bedingung  $h = 2n$  für die  $h0$ - auch  $k = 2n$  für die  $0k$ - und  $h + k = 2n$  für  $hk$ -Reflexe gilt. Unter den 17 Ebenengruppen genügen lediglich die beiden zentrierten Gruppen  $c1m1$  und  $c2mm$  diesen Reflektionsbedingungen. Die Abbildungen 4.3 a und b zeigen anhand zweier Beispiele mögliche Anordnungen gebogener Einheiten in Zellen dieser Ebenengruppen. Wie zu sehen ist, führt die Einbringung eines gebogenen Moleküls mit seiner polaren Achse parallel



**Abbildung 4.3:** Symmetriebedingungen der zentrierten Ebenengruppen  $c1m1$  (a) und  $c2mm$  (b) mit eingefügten gebogenen Einheiten.

zur  $a$ - $b$ -Ebene durch die Anwendung der Symmetrieelemente für die Ebenengruppe  $c1m1$  zu einer ferroelektrischen Mesophase mit einer ungünstigen Packung und für die Ebenengruppe  $c2mm$  zu einer antiferroelektrischen Anordnung mit einer ebenfalls ungünstigen Packung. Beide Varianten – wie auch beliebige andere diesen Ebenengruppen gehorchenden Anordnungen – sind im Sinne der Bildung einer Mesophase aus gebogenen Molekülen ungünstig und nicht brauchbar.

Ein entscheidender Schwachpunkt des  $p2mg$ -Modells ist die mangelhafte Erklärung kolumnarer Phasen mit geneigten Molekülen. WATANABES Erklärungsansatz, die Aufspaltung der diffusen Streuung rühre von den beiden Schenkeln des gebogenen Moleküls, ist nicht korrekt, da die Streuintensität in einem Streubereich vom Molekül insgesamt und nicht nur von einem Teil desselben verursacht wird. Daher muß die Aufspaltung der diffusen Streuung durch eine Neigung des gesamten Moleküls verursacht werden. Als Gegenbeispiel sei ferner auf die Streubilder kolumnarer Strukturen mit nicht geneigter Molekülanordnung hingewiesen (siehe z. B.  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$ -Phasen des Abschnitts 3.2.2.1). Andere Autoren (z. B. WIRTH [88]) erklären diese Aufspaltung mit einer Neigung der Moleküle gegen die Schichtnormalen der Schichtfragmente aus der  $a$ - $b$ -Ebene heraus. Diese Erklärung führt bei genauer Betrachtung zu Problemen bei der Anwendung von Ebenengruppen und ist der Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen.

## 4.3 Neue Modelle kolumnarer Phasen basierend auf Schichtgruppen

### 4.3.1 Allgemeine Anmerkungen

Die zuvor geschilderten Schwierigkeiten sind überwindbar durch die Revision der Annahme, die Moleküle lägen mit ihrer polaren Achse parallel zur  $a$ - $b$ -Ebene, wenn eben jene Achse auf dieser Ebene senkrecht stünde. Diese Drehung der Moleküle aus der Ebene heraus führt jedoch dazu, daß sich Ober- und Unterseite jener Ebene in ihren Eigenschaften unterscheiden. Dies wird durch die Ebenengruppen in Ermangelung der dazu notwendigen Symmetrieelemente (Schraubenachsen, Gleitspiegelebene in der  $a$ - $b$ -Ebene) nicht wiedergegeben.

Von den 230 Raumgruppen [62] leiten sich durch die Vernachlässigung translatorischer Symmetrie in der dritten Raumrichtung 80 Schichtgruppen<sup>2</sup> ab. Diese besitzen den kompletten Satz an Symmetrieelementen inklusive verschiedener Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen [94, 95]. Die Schichtgruppen sind zweidimensionale Gruppen, die neben der *in-plane*-Ordnung auch Eigenschaftsvektoren, die nicht koplanar zum aufgespannten Gitter sind, also Systeme beschreiben, deren Ober- und Unterseiten der Ebenen nicht gleich sind. Im vorliegenden Falle ist dies die Polarisation der Säulen, deren Vektor parallel zur Kolumnenachse verläuft und somit

<sup>2</sup>Der Begriff Schichtgruppe geht auf SHUBNIKOV *et al.* [89] (dort „*layer space group*“) zurück. Erste Arbeiten zu solchen Gruppen stammen von ALEXANDER *et al.* („zweidimensionale Raumgruppen“) [90, 91, 92] und HERMANN („Netzgruppen“) [93].

senkrecht auf der  $a$ - $b$ -Ebene steht. Eine mögliche Neigung der Moleküle erfolgt in der Ebene bezüglich der Gitterachsen. Die erforderlichen Reflektionsbedingungen werden durch eine Reihe dedizierter Schichtgruppen erfüllt.

Die für die Ebenen-, Schicht- und Raumgruppen verwendeten Symbole sind die sogenannten Internationalen Symbole oder auch HERMANN-MAUGUIN-Symbole. Sie beschreiben durch ihre Semantik die Anordnung der Symmetrieelemente in der jeweiligen Gruppe. Folgend sei nur auf die Symbole für Schicht- und Ebenengruppen eingegangen (siehe auch [94], S. 5 ff.). Ein Symbol besteht aus zwei Teilen: Der erste Teil, ein einzelner Buchstabe, beschreibt den Zelltyp ( $c$  – zentriert und  $p$  – primitiv); die nachfolgenden drei Positionen des zweiten Teils sind den Symmetrierichtungen (sog. Blickrichtungen) der verwendeten kristallographischen Basis (ein rechtshändiges System von Basisvektoren, siehe auch [62]) zugeordnet. Für die in dieser Arbeit verwendeten orthorhombischen und monoklinen Gruppen sind dies in der Reihenfolge ihrer Nennung [100], [010] und [001]; für die trikline Gruppe  $p1$  ist lediglich die Angabe einer beliebigen, weil symmetriellosen Blickrichtung notwendig. Eine Position ergibt sich aus den Symbolen der Symmetrieelemente<sup>3</sup>, die in der zugeordneten Richtung wirken. Treten keine Symmetrieelemente in einer Richtung auf, so wird dies durch eine „1“ symbolisiert. Eine endständige „1“ kann, so es nicht der Eindeutigkeit des HERMANN-MAUGUIN-Symbols widerspricht, weggelassen werden. Symmetrieebenen werden durch ihre Normalen repräsentiert; sind diese parallel zu anderen Symmetrieachsen, so werden beide Symbole der Symmetrieelemente durch einen Schrägstrich getrennt. Als Beispiel sei an dieser Stelle das HERMANN-MAUGUIN-Symbol für die Schichtgruppe Nr. 7, dritte Aufstellung,  $p112/n$ , analysiert: Es liegt eine primitive Zelle vor ( $p112/n$ ). In Richtung [100] und [010] finden sich keine Symmetrieachsen oder Normalen von Symmetrieebenen ( $p112/n$ ). In Richtung [001] befindet sich eine zweizählige Drehachse parallel zur Normalen einer Gleitspiegelebene ( $p112/n$ ). Die Gleitspiegelebene liegt also in der  $a$ - $b$ -Ebene; das Symbol  $n$  dieser Ebene gibt außerdem noch die Richtung des translatorischen Anteils der Symmetrieoperation – parallel zur Diagonalen der Zelle – an.

Die folgenden Modelle der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -,  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112/n}$ - und  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112/a}$ -Phasen bedürfen für ihre Gültigkeit einer Annahme, die Grundvoraussetzung für die Durchführung der vorgenommenen Modellierung ist. Die Gesamtheit aller *bent-core*-Mesogene dieser Arbeit, aber auch eine zunehmende Anzahl der in der Literatur mit kolumnaren Phasen vertretenen „bananenförmigen“ Mesogene, ist von niedriger oder keiner Symmetrie. Wesentliches Merkmal dieser Fälle ist insbesondere das Fehlen einer molekularen  $C_2$ -Achse. Dieses molekulare Merkmal tritt jedoch in der Kolumne zurück: Jene die Phasen aufbauenden Säulen genügen der Punktgruppe  $C_2$ , im Falle der Phasen mit Molekülen ohne Neigung zur Schichtnormalen (bzw. zur  $a$ -Achse) der Punktgruppe  $C_{2v}$ . Dazu müssen die Schichtfragmente (= Säulen) durch Moleküle aufgebaut werden, deren Längsachsen im Mittel parallel zueinander liegen, jedoch darf keine bevorzugte Anrei-

<sup>3</sup>Eine ausführliche Darstellung kristallographisch relevanter Symmetrieelemente liefert KLEBER *et al.* [43], S. 59 ff.

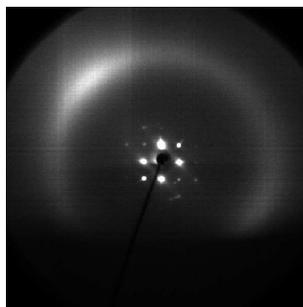
hung gleicher Schenkel der Moleküle zueinander auftreten. Dadurch mitteln sich die polaren Achsen der Einzelmoleküle. Dies hat zur Folge, daß die Säulenlängsachse parallel zur polaren Achse dieser Anordnung liegt. Das nach außen in Erscheinung tretende „mittlere“ Molekül ist symmetrisch bezüglich seiner Biegung und besitzt mithin  $C_{2v}$ -Symmetrie.

Der Ansatz, gebogene Moleküle mit ihrer polaren Achse senkrecht zur  $a$ - $b$ -Ebene zu stellen, ist aufgrund verschiedener Betrachtungen bereits von anderen Autoren getätigt worden. So findet sich etwa bei TAKANISHI *et al.* [74] das Beispiel einer frustrierten smektischen Phase eines Zwillings. Diese weist eine zweidimensionale, rechtwinklige Zelle auf, wobei die Schichtfragmente antiparallel gepackt sind. Weiterhin kamen SZYDLOWSKA *et al.* [87] im wesentlichen durch elektrooptische Untersuchungen zu analogen Annahmen für die möglichen Strukturen kolumnarer Phasen von *bent-core*-Mesogenen. Dort entsprechen die vorgestellten Modelle einer „B<sub>1Rev</sub>“- der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ - und die „B<sub>1Rev,Tilted</sub>“- der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase der vorliegenden Arbeit.

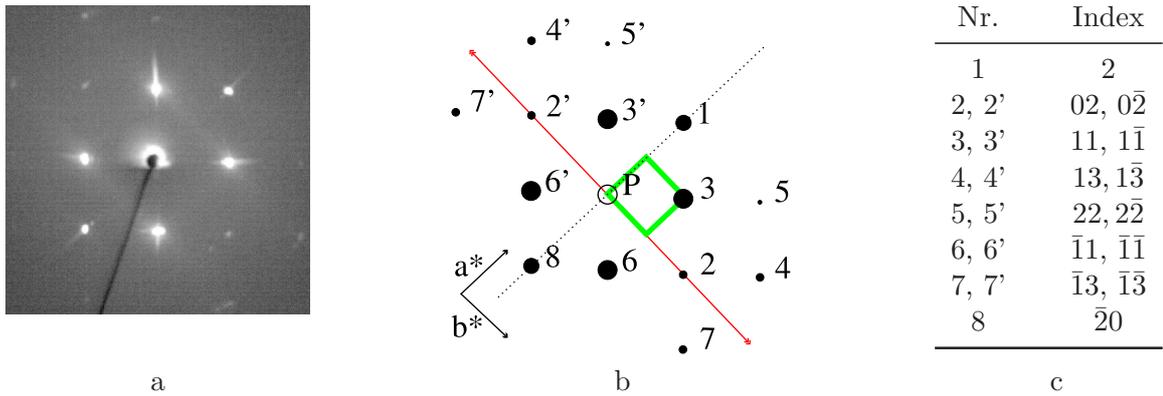
### 4.3.2 Kolumnare Phasen aus Schichtfragmenten orthogonal angeordneter bent-core-Moleküle

Die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phase ist die in dieser Arbeit am zahlreichsten vertretene kolumnare Phase. Polarisationsmikroskopisch erscheint sie überwiegend mit Mosaiktexturen, die aus großen Domänen uniformer Doppelbrechung bestehen (siehe z. B. Abschnitt 3.2.2.1, Abbildung 3.24a). Diese Texturen entstehen zumeist aus dem Verschmelzen dendritisch wachsender, rhomboider Keime. Beim Scheren solcher Proben können sich fächerähnliche Texturen ausbilden (Abbildung 3.24b).

Charakteristisch für diese Phase ist die Tendenz, große orientierte Monodomänen auszubilden. Abbildung 4.4 zeigt eine typische Weitwinkelaufnahme der Streuung einer solchen Phase. Die fast quadratische Anordnung der Reflexe ist im gewählten Beispiel nur zufällig. Abbildung 4.5a weicht vom generellen Beugungsbild dieser Gruppe kolumnarer Phasen geringfügig ab: Die  $0k$ -Reflexe sind in der Regel nicht zu beobachten, hingegen fehlt der häufig zu beobachtende  $31$ -Reflex. Dieses Beispiel demonstriert jedoch anschaulich die in den vorangehenden Abschnitten bereits genannten Reflektionsbedingungen ( $h0 : h0 = 2n$ ,  $0k : 0k = 2n$  und  $hk : h + k = 2n$ ).



**Abbildung 4.4:** Beispiel für die Weitwinkelstreuung einer Monodomäne der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phase (Substanz **29**).

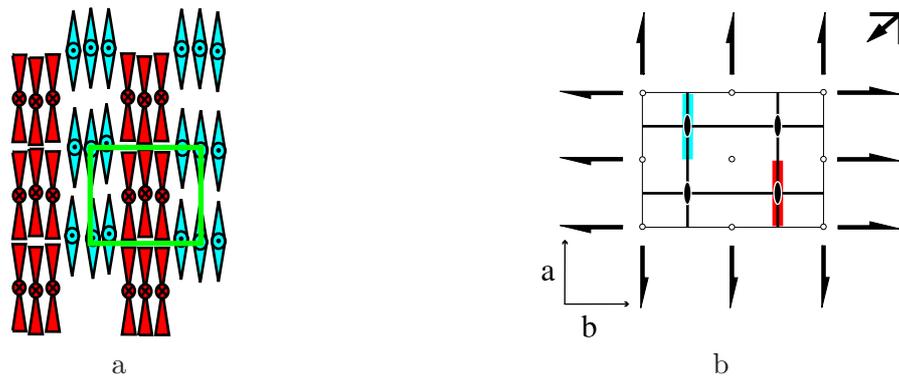


**Abbildung 4.5:** Die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmm}$ -Phase von *bent-core*-Mesogenen; a: Beispiel einer Kleinwinkelstreuung (Substanz **39**); b: Schematische Darstellung dieser Streuung (P: Primärstrahl; rot: Richtung zu den Maxima der diffusen Weitwinkelstreuung; grün: Elementarmasche); c: Indizierung.

Augenfällig ist die hohe Intensität des 11-Reflexes und seine Lage auf dem Meridian der Aufnahme. Ursache dessen ist das Wachstum der Phase von der Phasengrenzfläche flüssig-gasförmig entlang der [11]-Richtung in die Schmelze hinein, wie es für alle orientierten Proben von  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmm}$ -Phasen dieser Arbeit nachgewiesen werden konnte. Diese Richtung entspricht der Normalen der (11)-Netzebene, welche die höchste Besetzungsdichte aufweist. Die  $[h0]$ -Richtung steht senkrecht auf der Richtung zu den diffusen Streuungen. Mithin liegen die Moleküle parallel zur  $a$ -Achse. Ein Achsenabschnitt auf  $a$  entspricht einer ganzen Moleküllänge und damit der Schichtdicke der Schichtfragmente. Ein weiteres Merkmal dieser Mesophase ist die generell in gleicher Größenordnung liegende Länge der Achsenabschnitte auf  $a$  und  $b$ . In der Mehrzahl der Fälle ist  $a$  nur unwesentlich größer.

Wird ein antiferroelektrischer Aufbau der Phase und der Aufbau der Säulen gemäß der unter 4.3.1 getroffenen Annahmen postuliert, so findet sich in der orthorhombischen, rechtwinkligen Schichtgruppe Nr. 46,  $pmmn$ , die geeignete Anordnung von Symmetrieelementen für ein Modell dieser Phase. Zu beachten ist insbesondere, daß es sich *nicht* um eine zentrierte Zelle ( $pmmn$ ) handelt, da die mittlere Lage verschieden von den Ecklagen ist. Die Lage der Spiegelebenen ( $pmmn$ ) erzwingt die senkrechte Anordnung der Moleküle in den Schichtfragmenten. Der Wechsel der Polarität der senkrecht aus der  $a$ - $b$ -Ebene heraustretenden Kolumnen ist bedingt durch die zweizähligen Schraubenachsen bzw. die Gleitspiegelebene ( $pmmn$ ). Daher muß diese Phase antiferroelektrischer Natur sein. Abbildung 4.6a zeigt das Modell dieser Phase und Abbildung 4.6b die Anordnung der Symmetrieelemente der zugehörigen Schichtgruppe  $pmmn$ .

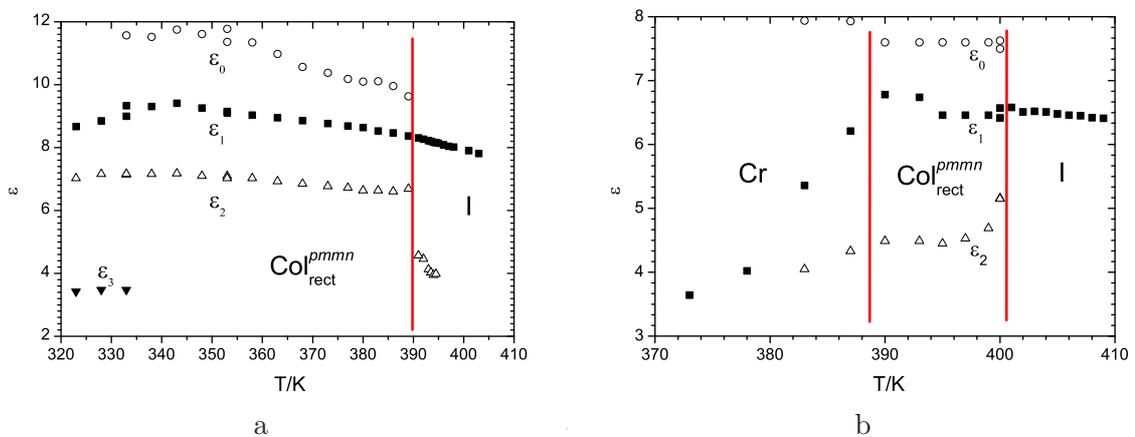
Die dielektrische Spektroskopie an  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmm}$ -Phasen kommt zu Ergebnissen verschieden von bisherigen Messungen an  $B_1$ -Phasen. SCHMALFUSS *et al.* [30] fanden für ihre  $B_1$ -Phasen stets einen signifikanten Abfall der dielektrischen Konstante  $\epsilon_1$ . Dies begründeten sie mit einer direkten Kompensation der Dipolmomente der nur kleinen ferroelektrischen Cluster durch die



**Abbildung 4.6:** Modell für die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$ -Phase; a: generelle Anordnung; b: Symmetriebedingungen der Schichtgruppe  $\text{pmmn}$ ; rot oder türkis sind exemplarisch zwei Moleküle mit entgegengesetzter Polarisationsrichtung eingezeichnet.

antiparallele Packung im Nahordnungsbereich (siehe auch Abbildung 4.2a). Es ergäbe sich daher keine positive Dipolkorrelation und folgerichtig keine langreichweitigen ferroelektrischen Arrangements wie bei den SmCP-Phasen. Abbildung 4.7 zeigt die Ergebnisse der Messungen an zwei  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$ -Phasen. Im Gegensatz zu den SCHMALFUSS'schen Befunden weisen diese Phasen einen geringen bis deutlichen Anstieg von  $\epsilon_1$  aus. Dies bedeutet jedoch, daß sich die Dipolmomente nicht bereits im Nahordnungsbereich vollständig kompensieren, sondern längerreichweitig korrelieren. Also sind in diesen Phasen Strukturelemente enthalten, die eine solche Dipolkorrelation gewährleisten: die Schichtfragmente der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$ -Phase. Da die Polarisation entlang der Säulenlängsachse verläuft, ist eine weitreichendere Dipolkorrelation als in den kleineren ferroelektrischen Baueinheiten des alten  $p2mg$ -Modells zu erwarten und nachzuweisen. Diese Messungen sind eine zusätzliche Bestätigung des neuen Modells.

Im Gegensatz zu der von SZYDLOWSKA *et al.* [87] beschriebenen analogen  $\text{B}_{1\text{Rev}}$ -Phase ist es mit einer Ausnahme (siehe Abschnitt 3.2.2.3, Substanz **20b**) nicht gelungen, Proben



**Abbildung 4.7:** Dielektrische Spektroskopie an  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$ -Phasen, dielektrische Permittivität; a: Verbindung **29**; b: Verbindung **34**.

von  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phasen der Substanzen der vorliegenden Arbeit zu schalten. Weder verändert sich die Doppelbrechung der Proben noch ist ein Polarisationsumkehrstrom meßbar, unabhängig von Frequenz und Feldstärke ( $E_{pp,\text{max}} \approx 80 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ) des angelegten Feldes. Lediglich ein interessantes Wachstumsverhalten beim Anlegen eines elektrischen Feldes am Übergang isotrop-flüssigkristallin konnte beobachtet werden (siehe Abschnitt 3.2.2.1, Abbildung 3.38). Die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phase kann als frustrierte SmAP-Phase aufgefaßt werden.

### 4.3.3 Kolumnare Phasen aus Schichtfragmenten geneigt angeordneter bent-core-Moleküle

Diese kolumnare Phase unterscheidet sich bereits im polarisationsmikroskopischen Erscheinungsbild deutlich von der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phase. Die Texturen werden dominiert von zirkularen Defekten, die teilweise zu lebermoosartigen Formen verwachsen sind, welche sich beim Abkühlen der isotropen Schmelze aus spherulitischen Keimen bilden (Abbildung 4.8a und b). Als weitere Besonderheiten treten bananenblatt- oder lanzettartige Defekte auf, die auch spiralförmig aufgerollt sein können (Abbildung 4.8b). Diese Mesophasen sind zumeist sehr viskos.

Abbildung 4.9 zeigt die Weitwinkelstreuung dieser Phase. Die Orientierung der streuenden Domänen in *bookshelf*-Anordnung ist ungewöhnlich: Die  $0k$ -Reflexe liegen auf dem Meridian der Aufnahme; in der übergroßen Mehrzahl orientierter Aufnahmen findet sich der  $0k$ -Reflex auf dem Äquator. Jedoch wird so die Aufspaltung der diffusen Streuung in zwei Maxima sichtbar, da ansonsten ein Maximum von der Abschattung der Streustrahlung infolge der apparativen Anordnung betroffen ist. Im Gegensatz zur  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phase ist das Züchten orientierter Proben für die Röntgenbeugungsuntersuchungen zeitaufwendig und schwierig. Die Domänen sind klein, und das Auffinden von Monodomänen einheitlicher Neigung der Moleküle gelang bis auf eine Ausnahme nicht.

Im Kleinwinkelbereich tritt eine Vielzahl von Reflexen auf (siehe Abbildung 4.10). Besonders auffällig ist das Vorkommen auch höherer Ordnungen. So sind  $h0$ -Reflexe bis zur sechsten,  $0k$ -Reflexe sogar bis zur zwölften Ordnung beobachtet worden. Die Wachstumsrichtung der



**Abbildung 4.8:** Typische Texturbeispiele für  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen; a: Substanz **22c**; b: Substanz **14d**.

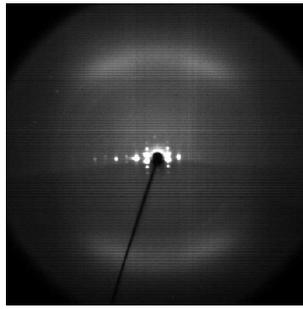


Abbildung 4.9: Beispiel für die Weitwinkelstreuung einer  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase (Substanz 17a).

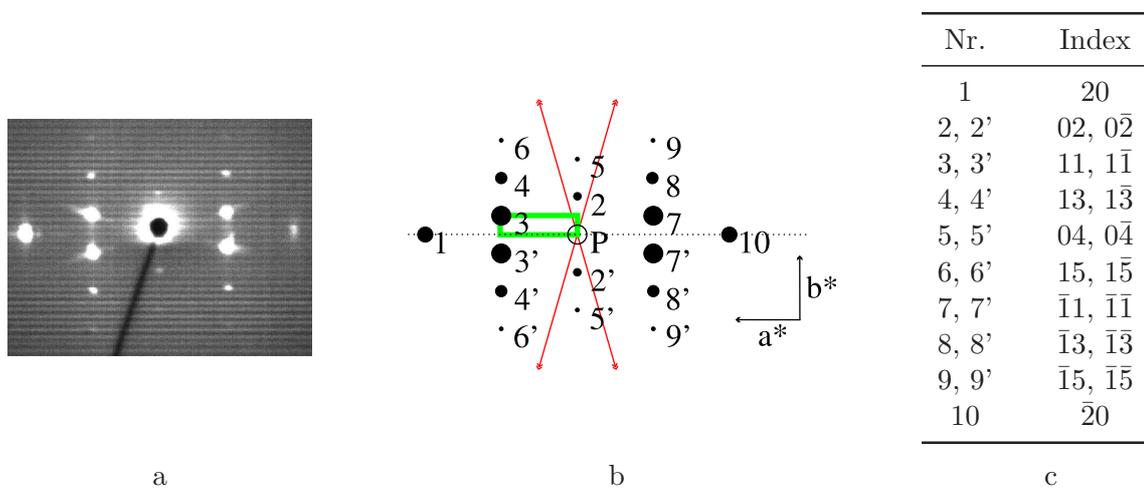
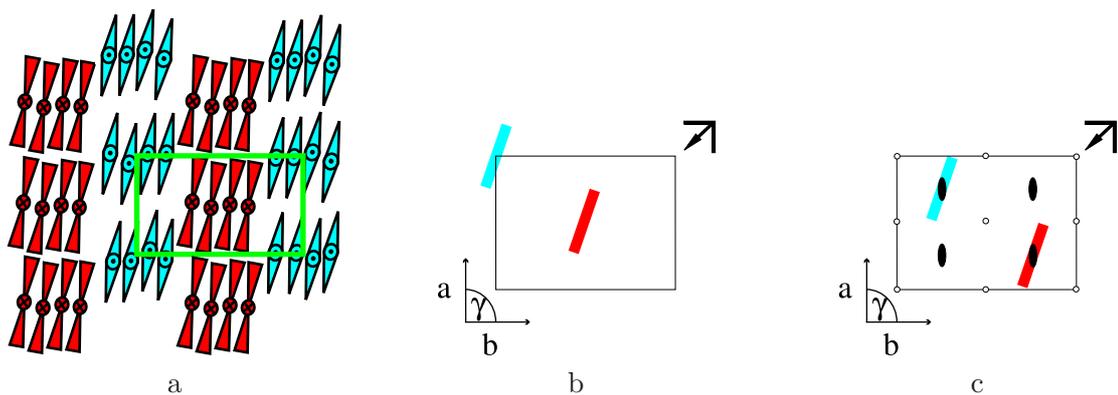


Abbildung 4.10: Die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase von *bent-core*-Mesogenen; a: Beispiel einer Kleinwinkelstreuung (Substanz 17a); b: Schematische Darstellung dieser Streuung (P: Primärstrahl; rot: Richtung zu den Maxima der diffusen Weitwinkelstreuung; grün: Elementarmasche); c: Indizierung.

Keime der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase verläuft fast immer entlang  $[h0]$ , seltener wie hier entlang  $[0k]$ , von der Phasengrenze gasförmig-flüssig in die Volumenphase hinein. Die Maxima der diffusen Streuung stehen nicht senkrecht auf  $[h0]$ . Die beobachteten Neigungswinkel sind häufig klein. Wie in der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmm}$ -Phase gehorcht das Beugungsbild den Reflektionsbedingungen  $h0 : h0 = 2n$ ,  $0k : 0k = 2n$  und  $hk : h+k = 2n$ . Findet der gleiche Modellansatz wie unter 4.3.2 (antiferroelektrische Phase, Säulenaufbau) Verwendung, so wird eine Anordnung gemäß der Schichtgruppe Nr. 7, zweite Aufstellung,  $p112/n$ , oder Schichtgruppe Nr. 5, zweite Aufstellung,  $p11n$ , den gefundenen Bedingungen gerecht. Die zweite Schichtgruppe gilt für Phasen, deren Schichtfragmente keine zweizählige Drehachse aufweisen. Ob die Kolumnen ein solches Symmetrieelement parallel zur Kolumnenachse besitzen, ist durch die vorliegenden Ergebnisse nicht zu entscheiden. Daher wurde für die betreffenden Mesophasen dieser Arbeit das allgemeingültigere Modell einer  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase gewählt, welche damit auch im folgenden von besonderem Interesse ist.

Für beide Varianten wird durch die Neigung der Moleküle zur Schichtnormalen der Kolumne die  $C_{2v}$ -Symmetrie einer orthogonalen Anordnung, wie diese in einer  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phase gegeben ist, unter Verlust der Spiegelebenen – ganz in Analogie zur SmCP-Phase – gebrochen: Die Kolumne wird chiral. Da die Moleküle aller Kolumnen synklin angeordnet sind, jede zweite Kolumne jedoch von entgegengesetzter Polarisierung ist, die sie aufbauenden Moleküle also von antiparallel ausgerichteten Direktor  $\mathbf{p}$  sind, ist der antiferroelektrische Grundzustand der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase racemisch. Abbildung 4.11 zeigt das resultierende Modell sowie die Symmetriebedingungen der zugehörigen Schichtgruppen. Der Gitterparameter  $a$  entspricht einer Moleküllänge unter Einbeziehung möglicher Neigung ( $\mathbf{n} \wedge \mathbf{k} > 0$  sowie eventuell  $\mathbf{p} \wedge \mathbf{k} \neq 90^\circ$ ). Der Gitterparameter  $b$  ist bei den untersuchten  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen dieser Arbeit generell deutlich länger als  $a$ . Das führt zu größeren Zellen im Vergleich zu den  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phasen. Die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112/n}$ -/ $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen können als frustrierte SmCP<sub>A</sub>-/SmC<sub>G</sub>-Phasen aufgefaßt werden. Eine Besonderheit dieser Phase bliebe zu bemerken: Die Schichtgruppe  $p11n$  ist eine monokline, *schiefwinklige* Schichtgruppe. Alle kolumnaren Phasen, die in dieser Arbeit mit  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$  bezeichnet werden, besitzen jedoch *rechtwinklige* Zellen mit  $a \perp b$ , sind also Sonderfälle dieser Schichtgruppe. Bislang wurde kein Fall einer kolumnaren Phase mit  $p11n$ -Symmetrie und mit einem schiefwinkligen Gitter gefunden.

Da sämtliche Verbindungen mit  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen der vorliegenden Arbeit relativ hohe Klärtemperaturen haben, entzogen sie sich einer dielektrischen Untersuchung. Es ist anzunehmen, daß sie ein ähnliches Verhalten wie die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phasen zeigen, wobei die dort nur schwach ausgeprägte positive Dipolkorrelation hier stärker in Erscheinung treten sollte, da, bedingt durch die Ausbildung breiterer Schichtfragmente, die Größe möglicher ferroelektrischer Cluster zunimmt und damit auch die Anzahl korrelierter Dipole.



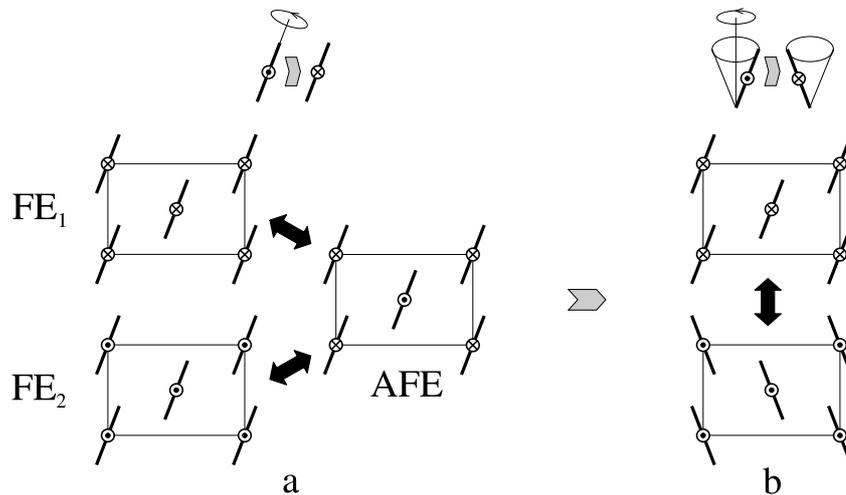
**Abbildung 4.11:** Modell für die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ - und  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112/n}$ -Phase; a: generelle Anordnung; b: Symmetriebedingungen der Schichtgruppe  $p11n$ ; c: Symmetriebedingungen der Schichtgruppe  $p112/n$ ;  $\gamma = 90^\circ$  für alle bisher beobachteten  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen; rot oder türkis sind exemplarisch zwei Moleküle mit entgegengesetzter Polarisationsrichtung eingezeichnet.

Für die  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase ist mehrfach antiferroelektrisches Schalten nachgewiesen worden. Dabei treten zwei verschiedene Schaltprozesse – Schalten durch Rotation der *bent-core*-Moleküle um ihre Längsachse oder auf den Neigungskonus – in Erscheinung (siehe dazu u.a. Abschnitt 3.2.2.2). Abbildung 4.12 zeigt schematisch beide Mechanismen. Ersterer ist generell nachweisbar für schwache elektrische Felder und niedrige Schaltfrequenzen in allen schaltbaren  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen. Die Relaxationszeiten in den antiferroelektrischen Grundzustand sind lang, bedingt durch u.a. die zumeist hohe Viskosität der Mesophasen. Der zweite Schaltmechanismus wurde nur einmal beobachtet und tritt bei höheren Schaltfrequenzen und höheren elektrischen Feldern auf (siehe Abschnitt 3.2.2.2, Substanz 17b).

#### 4.3.4 Kolumnare Phasen aus korrelierten undulierten smektischen Schichten

Kolumnare „Bananen“-Phasen einer solchen Symmetrie wurden bislang nur sehr selten beobachtet [96]. In der vorliegenden Arbeit treten sie zweimal als Hochtemperaturphase zu einer SmCP-Phase auf. Ihr polarisationsmikroskopisches Bild ist geprägt von einer sich explizit nicht dendritisch herausbildenden Mosaiktextur mit zahlreichen zirkularen Defekten. Außerdem wurde eine spezifische, nur schwach doppelbrechende Textur gefunden (siehe Abbildung 3.27a).

Abbildung 4.13 zeigt die Kleinwinkelröntgenstreuung einer solchen Phase und mögliche Indizierungen. Dabei fällt zunächst die hohe Intensität des Reflexes 3 ins Auge. Reflexe höherer Ordnung treten für  $h$  auf. Eine in Abbildung 4.14 türkis dargestellte trikline Elementarma-



**Abbildung 4.12:** Prozesse des elektrooptischen Schaltens kolumnarer Phasen von *bent-core*-Mesogenen; AFE: antiferroelektrischer Grundzustand (antiklin, racemisch); FE: ferroelektrische Zustände (synklin, chiral); a: Schaltprozeß 1 (Rotation der Moleküle um ihre Längsachse,  $\text{FE}_1$  und  $\text{FE}_2$  von entgegengesetzter Händigkeit); b: Schaltprozeß 2 (Rotation der Moleküle um dem Neigungskonus,  $\text{FE}_1$  und  $\text{FE}_2$  von gleicher Händigkeit).

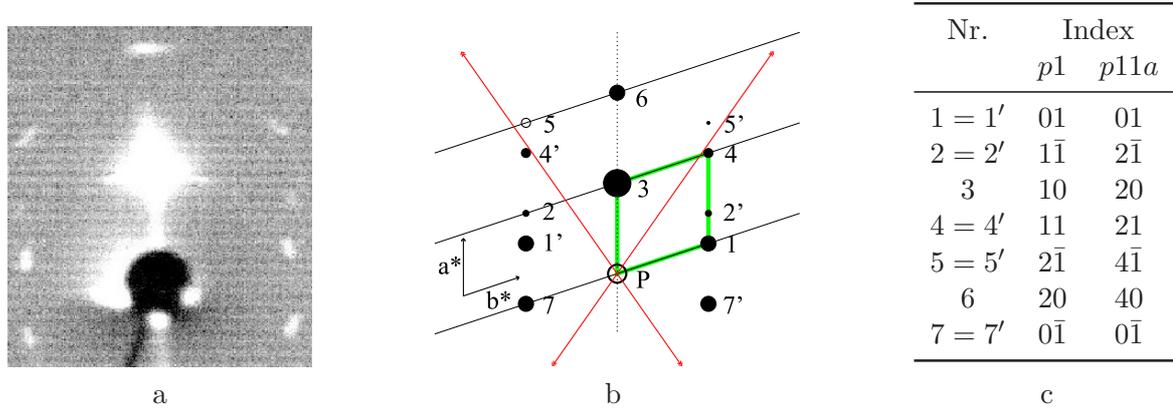


Abbildung 4.13: Die  $Col_{ob}^{p11a}$ -Phasen von *bent-core*-Mesogenen; a: Beispiel einer Kleinwinkelstreuung (Substanz 10j); b: Schematische Darstellung dieser Streuung (P: Primärstrahl; Punktlinie: Fiberachse; rot: Richtung zu den Maxima der diffusen Weitwinkelstreuung; grün: triklone Elementarmasche); c: Indizierung.

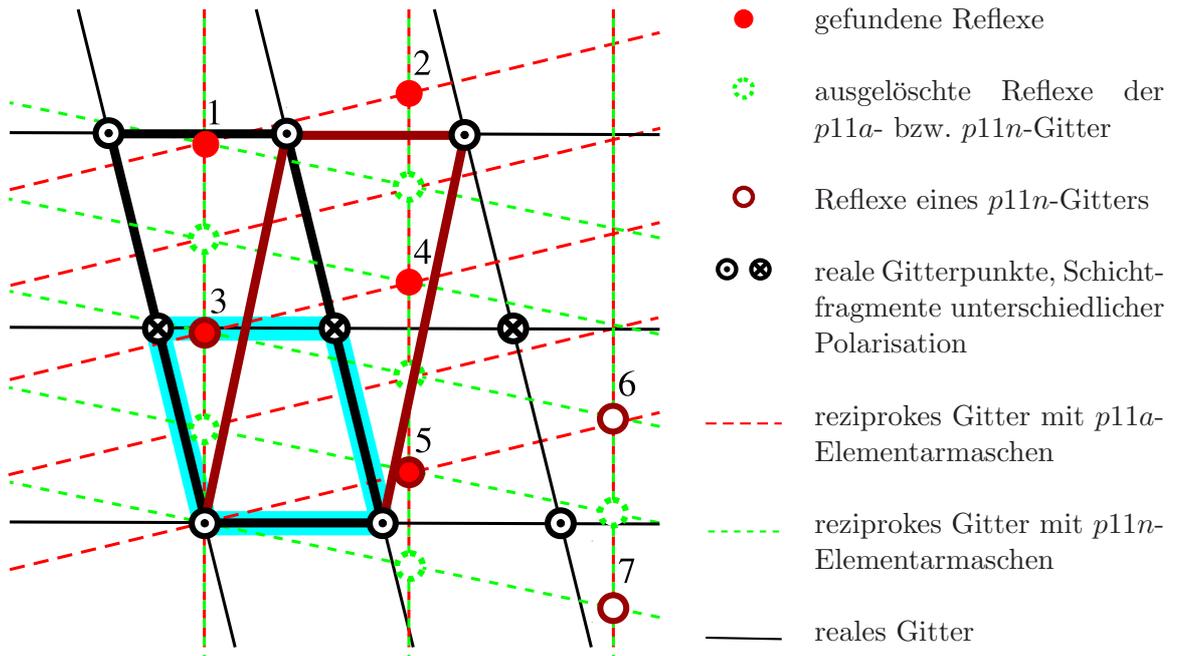
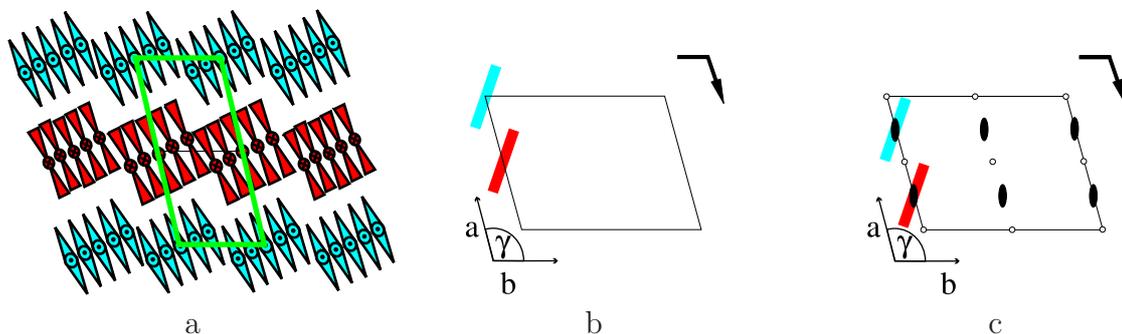


Abbildung 4.14: Triklone Zelle (türkise Elementarmasche, Schichtgruppe  $p1$ ), monokline Zelle (schwarze Elementarmasche, Schichtgruppe  $p11a$ ) sowie Konstruktion einer Zelle der Schichtgruppe  $p11n$  (braune Elementarmasche); 1: 40- ( $p11a, p11n$ ) bzw. 20-Reflex ( $p1$ ); 2: 41- ( $p11a, p11n$ ) bzw. 21-Reflex ( $p1$ ); 3: 20- ( $p11a, p11n$ ) bzw. 10-Reflex ( $p1$ ); 4: 21- ( $p11a$ ), 31- ( $p11n$ ) bzw. 11-Reflex ( $p1$ ); 5: 01- ( $p11a, p1$ ) bzw. 11-Reflex ( $p11n$ ); 6: 02- ( $p11a, p1$ ) bzw. 22-Reflex ( $p11n$ ) – nicht gefunden!; 7:  $2\bar{2}$ - ( $p11a$ ),  $1\bar{2}$ - ( $p1$ ) bzw. 02-Reflex ( $p11n$ ) – nicht gefunden!

sche mit entsprechender Indizierung ( $p1$ ) scheint zunächst angezeigt. Da die  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ -Phase in dieser Arbeit immer als Hochtemperaturphase zu einer  $\text{SmCP}_A$ -Phase auftritt, für die ein antiferroelektrischer Grundzustand nachgewiesen ist und somit benachbarte Schichten von entgegengesetzter Polarität sind, ist anzunehmen, daß eben jene antiparallele Ausrichtung bereits in der  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ -Phase vorliegt. Das wiederum bedeutet, daß die Schichtfragmente entlang der  $b$ -Achse von gleicher Polarität sind, während letztere entlang der  $a$ -Achse alterniert. Dies führt zur größeren, schwarz eingezeichneten Elementarmasche. Die Verdoppelung der Größe der Elementarmasche ist mit dem Röntgenbefund verträglich, folgt jedoch nicht zwangsläufig aus diesem, da die Polarisierung der Säulen mit der verwendeten Methode nicht erfaßt werden kann. Die Aussagen zur Polarisierung folgen ausschließlich aus dem elektrooptischen Befund. Die Symmetrie dieser größeren Elementarmasche erfüllt die Anforderungen der Schichtgruppe  $p11a$  (Schichtgruppe Nr. 5, Aufstellung 1). Die Schichtgruppe  $p11a$  ist wiederum nur eine andere Aufstellung der Schichtgruppe  $p11n$  (Schichtgruppe Nr. 5, Aufstellung 2). Wie in Abbildung 4.14 aufgeführt, läßt sich eine Elementarmasche letzterer Aufstellung (braun dargestellt) daher auch aus den gefundenen Reflexen konstruieren. Eine Symmetrie analog der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phase ist aufzeigbar, wenngleich die Eigenschaften dieser Phase durch ein Modell mit  $p11a$ -Symmetrie besser widerspiegelt werden, wie fortfolgend gezeigt wird.

Als Modell ergibt sich das in Abbildung 4.15a dargestellte Arrangement, welches als System undulierter und gleichzeitig korrelierter smektischer Schichten interpretiert werden kann. Das Röntgenbeugungsbild ist eine starke Stütze für dieses Modell: Die Elektronendichte verläuft in Richtung der  $b$ -Achse sinoidal. Die Fouriertransformierte in  $b^*$ -Richtung (d. i.  $[0k]$ ) ist entsprechend nur ein einzelnes Signal ohne höhere Ordnungen, wie es durch den 01-Reflex repräsentiert wird. Entlang  $a$  verläuft die Elektronendichte sprunghaft, so daß in  $a^*$ -Richtung (d. i.  $[h0]$ ) neben dem Reflex erster auch höhere Ordnungen anzutreffen sind. Die Reflexionsbedingungen der  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ -Phase sind abweichend zu den bisher für andere kolumnare Phasen von *bent-core*-Mesogenen gefundenen ( $hk : h = 2n, h0 : h = 2n$ , keine gesonderten Bedingungen für  $k$ ). Für

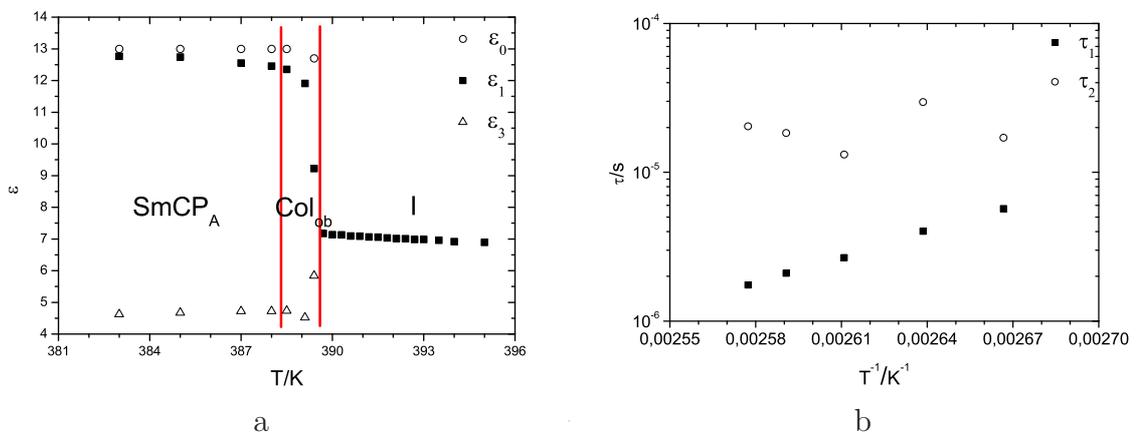


**Abbildung 4.15:** Modell für die  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ - und  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p112/a}$ -Phase; a: generelle Anordnung; b: Symmetriebedingungen der Schichtgruppe  $p11a$ ; c: Symmetriebedingungen der Schichtgruppe  $p112/a$ ; rot bzw. türkis sind exemplarisch zwei Moleküle mit entgegengesetzter Polarisationsrichtung eingezeichnet.

die Anwesenheit einer zweizählige Drehachse, die als Symmetrieelement der Kolumne auftreten kann und dann die Anwendung der höhersymmetrischen Schichtgruppe  $p112/a$  (Schichtgruppe Nr. 7, Aufstellung 1, siehe Abbildung 4.15c) zuläßt, gilt analog das bereits in dem vorangehenden Abschnitt zu dieser Achse festgestellte. Als allgemeingültigere Variante wird in dieser Arbeit die Schichtgruppe  $p11a$  verwendet und diskutiert.

Auch die dielektrische Spektroskopie stützt dieses Modell. Abbildung 4.16 zeigt die Ergebnisse der Messungen an der Substanz **10i**. Deutlich ist am Übergang  $I \rightarrow \text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$  ein starkes Anwachsen der dielektrischen Konstanten  $\varepsilon_0$  und  $\varepsilon_1$  zu erkennen. Sie liegen in der selben Größe wie in der SmCP-Tieftemperaturphase. Da insbesondere auch die Permittivität  $\varepsilon_1$ , welche aus intermolekularen Bewegungen und Reorientierungsprozessen der Moleküle entlang der Längsachse resultiert (siehe dazu SCHMALFUSS *et al.* [30, 97]), einen starken Anstieg erfährt, läßt dies auf eine ausgeprägte positive Dipolkorrelation schließen. Diese rührt aus der ferroelektrischen Packung der Kolumnen, die in dieser Phase zu einer undulierten Schicht verschmelzen. Diese strukturelle Ähnlichkeit zu undulierten SmCP-Phasen bringt offensichtlich ein analoges dielektrisches Verhalten hervor.

Die  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ -Phase ist von besonderem Interesse, da hier erstmals eine Phase nicht nur die Symmetrieanforderungen der Schichtgruppe Nr. 7 erfüllt – an dieser Stelle sei nicht zwischen den verschiedenen Aufstellungen unterschieden – sondern auch mit schiefwinkliger Zelle auftritt. Die  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ -Phase unterscheidet sich deutlich von den  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen. Ihr polarisationsmikroskopisches Erscheinungsbild ist verschieden und erinnert eher an die Texturen der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmm}$ -Phasen. Sie tritt bislang stets als Hochtemperaturphase zu SmCP<sub>A</sub>-Phasen auf, während für „normale“  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen zeigende Mesogene keinerlei Polymorphien gefunden wurden. Die Fibersymmetrie, welche die Röntgenbeugungsbilder der  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$ -Phasen auszeichnet, findet sich in denen der  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ -Phasen nicht derart ausgeprägt wieder. Die  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ -Phase kann als eine undulierte smektische Phase mit Korrelation zwischen den Schichten aufgefaßt werden.



**Abbildung 4.16:** Dielektrische Spektroskopie an  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p11a}$ -Phasen, Verbindung **10i** a: Permittivität; b: Relaxationszeiten.

## 5 Modellrechnungen

Durch die Verknüpfung zweier mesogener Einheiten vermittelt eines gebogenen Zentralteils gelangt man, handelt es sich bei letzteren um ein rigides Fragment, zu den *bent-core*-Mesogenen; wird die Verknüpfung durch einen mehr oder weniger flexiblen Spacer vollzogen, z. B. eine Alkylkette ungeradzahligter Kettenlänge, so liegen dimere Mesogene, Zwillinge, vor. Wesentliches strukturelles Unterscheidungsmerkmal beider Typen ist also die Flexibilität ihrer Zentraleinheit. Mit dieser strukturellen Unterscheidung geht in der großen Mehrzahl der Fälle ein deutlich voneinander verschiedenes Mesophasenverhalten einher: Zeigen die Dimere konventionelle nematische und smektische Phasen, findet man bei den *bent-core*-Mesogenen charakteristische „Bananenphasen“. Einige der im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Substanzen weichen jedoch von diesem Schema ab – verwiesen sei z. B. auf die Reihen **13** und **17**. Das folgende Kapitel versucht anhand quantenchemischer Berechnungen, die Flexibilität im gebogenen Bereich der Moleküle und in Verbindung damit die dort vorliegenden möglichen Konformationen für drei Zentraleinheiten zu charakterisieren, um Ansatzpunkte zur Erklärung solch abweichenden Verhaltens zu finden.

### 5.1 Flexibilität von Zentraleinheiten – eine quantenchemische Betrachtung.

#### 5.1.1 Allgemeine Anmerkungen

Die Entwicklung der Rechentechnik in den letzten Jahren hat es möglich gemacht, immer komplexere Systeme mit aufwändigeren und genaueren Methoden zu berechnen. Dies führte dazu, daß ab Beginn der 90iger Jahre auch am „*personal computer*“ ernsthafte Modellrechnungen über Kraftfeldmethoden hinaus möglich wurden. Die hier vorgestellten Rechnungen wurden an einem „modernen Heimcomputer“ durchgeführt (AMD AthlonXP 2400 mit 2.0 GHz, 1 GByte RAM, unter LINUX gentoo 1.4).

Die im wesentlichen begrenzend wirkende Ressource ist die zur Verfügung stehende Rechenzeit. Die Strukturoptimierung für eine Konformation der Modellstrukturen kostet bei Verwendung von Kraftfeldmethoden einige Sekunden, bei Anwendung semiempirischer Ansätze (AM1) wenige Minuten und auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau bis zu einen Tag.<sup>1</sup> Als Kompromiß zwischen

---

<sup>1</sup>Als ein- und weiterführende Literatur insbesondere für *ab-initio*- und Dichtefunktionalmethoden sei auf [98] und [99] verwiesen. Zur AM1-Parametrisierung siehe [100].

Aufwand und Nutzen wurde für das Gros der Rechnungen auf semiempirische Verfahren zurückgegriffen.

Als Programm zur Erstellung und Manipulation von Molekülstrukturen sowohl in inneren als auch in kartesischen Koordinaten und zur Vermessung optimierter Moleküle wurde *Molden* [101] verwendet. Dieses Programm diente auch zur Erstellung der Molekülbilder. Die semiempirischen und *ab-initio*-Berechnungen erfolgten mit den Programmen *Gamess* [102] und *Gaussian98* [103]. Die Optimierung der Ausgangsstrukturen und die Scans der Potentialhyperflächen wurden auf semiempirischen Niveau (AM1) durchgeführt. Finale Strukturen der Minima bzw. Übergangszustände sowie Energiedifferenzen z. B. zur Berechnung von Rotationsbarrieren wurden auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau [104] ermittelt. Die für die Optimierung von Übergangszuständen benötigten Hessematrices wurden analytisch auf HF/6-31G-Niveau errechnet. Die Ergebnisse wurden durch folgende Vorgehensweise errungen:

**1. Erstellen der Startstruktur:**

- Zusammensetzen der Startstruktur,
- Strukturoptimierung;

**2. Durchführung des Potentialhyperflächenscans:**

- Wahl der Torsionswinkel  $\phi_1$  und  $\phi_2$ ,
- deren Abrasterung in konstanten Schritten ( $\Delta\phi = 15^\circ$ ),
- Strukturoptimierung der resultierenden Strukturen (mit unveränderlichen Torsionswinkeln  $\phi_1$  und  $\phi_2$ );

**3. Analyse der Potentialhyperfläche:**

- Lokalisierung von Minima und Übergangszuständen;

**4. Einsatz genauerer Methoden zur Berechnung von Minimumstrukturen, Übergangszuständen, deren Energien sowie von Energiebarrieren zwischen diesen Strukturen:**

- Berechnung der Hessematrices für Übergangsstrukturen,
- Optimierung zu den finalen Strukturen.

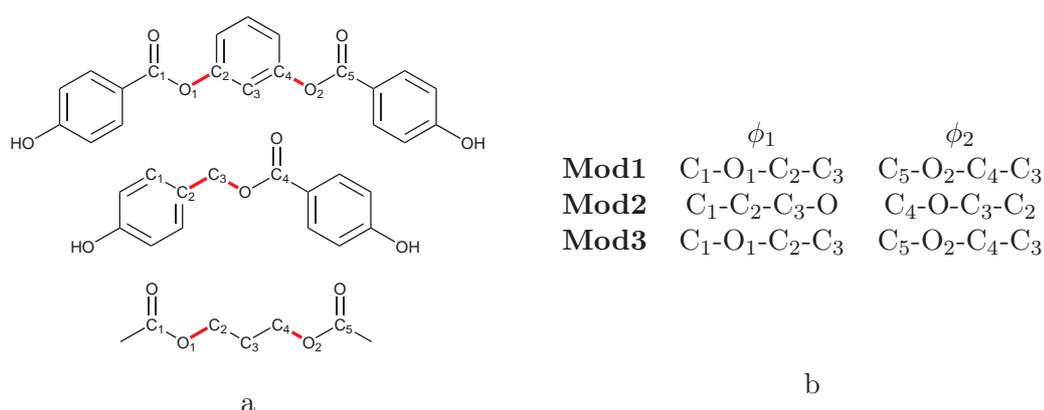
*Gaussian98* bietet für Potentialhyperflächenscans ein gesondertes Schlüsselwort, welches angewendet nur der Eingabe der abzurasternden Freiheitsgrade bei Angabe der Schrittweite bedarf. Leider stellte sich diese eigentlich die Arbeit erleichternde Option als nicht brauchbar heraus, da ab einer gewissen Laufweite des Scans die Strukturen häufig nicht mehr gegen lokale Minima konvergierten. Es ist zu vermuten, daß bei aufeinanderfolgenden Strukturoptimierungen für die

Starthessematrix der zweiten Optimierung die Hessematrix der ersten Optimierung verwendet wird. Bei größeren Differenzen in den Strukturen bzw. nicht konvergenten vorhergehenden Strukturoptimierungen führt dieses Vorgehen dann offensichtlich zu fehlerhaften, nicht konvergenten Ergebnissen, die eine Fortführung der Rechnung unmöglich machen. Um dieses Problem zu umgehen, wurden die Einzelstrukturen der Potentialhyperfläche unabhängig voneinander berechnet.

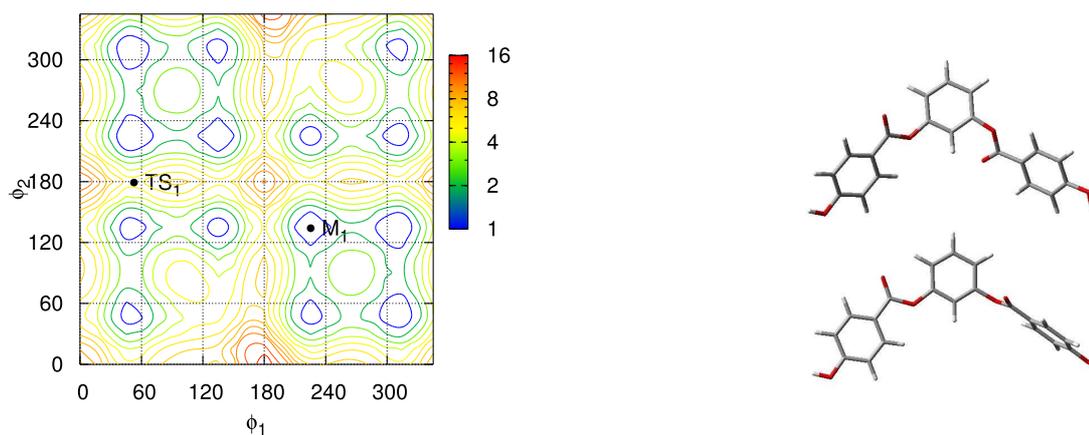
### 5.1.2 Modellrechnungen

Für die Modellrechnung wurde auf drei vereinfachte chemische Strukturen zurückgegriffen (siehe Abbildung 5.1). Das klassische Bananenmolekül wird vertreten durch Resorcinol-bis(4-hydroxy-benzoat) (**Mod1**), als methylenverbrücktes *bent-core*-Molekül wurde 4-Hydroxybenzyl-(4-hydroxy-benzoat) (**Mod2**) eingesetzt und als Modell für den Zentralteil eines „klassischen“ Dimers diente 1,3-Propandiol-bisacetat (**Mod3**). Die beiden letzteren sind, da sie Strukturausschnitte von in dieser Arbeit vorgestellten neuen Flüssigkristallen darstellen, von besonderem Interesse.

Die Potentialhyperfläche von **Mod1** (siehe Abbildung 5.2, zur Definition der Torsionswinkel  $\phi_1$  und  $\phi_2$  siehe Abbildung 5.1b), zeigt deutlich die Symmetrie des Modellsystems: die  $C_2$ -Achse, die senkrecht durch die Mitte der Potentialhyperfläche geht, findet ihren Ursprung in der molekularen  $C_2$ -Achse von **Mod1**. Es sind deutlich 14 Minima auszumachen, wobei die Energiedifferenz zwischen dem globalen Minimum  $M_1$  und dem energetisch ungünstigsten lokalen Minimum lediglich  $9 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt. Die Potentialbarrieren zwischen den Minima sind nur von geringer Höhe. Sie beträgt z. B. am Übergangszustand  $TS_1$   $17.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die gesamte Hyperfläche ist relativ flach, so daß per Rechnung von einer nur wenig gehinderten Rotation der



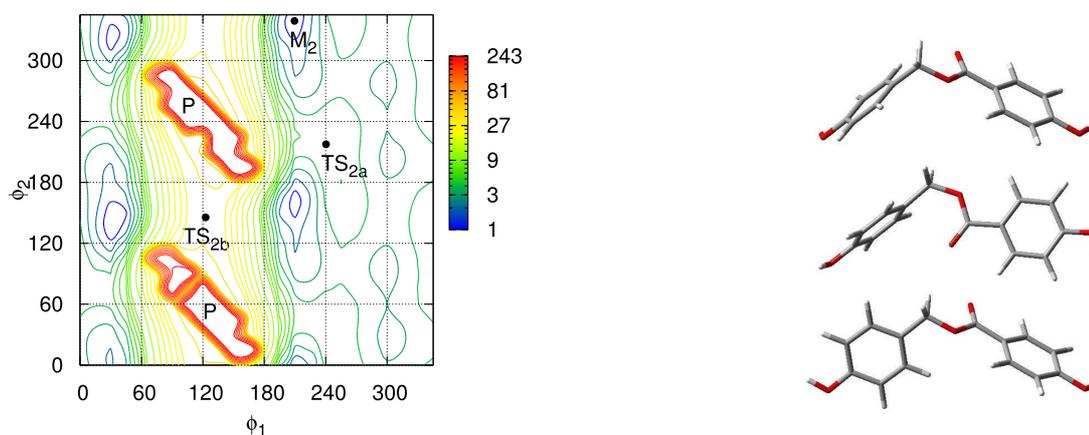
**Abbildung 5.1:** Modellstrukturen (a) **Mod1** (oben), **Mod2** (mittig), **Mod3** (unten) und verwendete Torsionswinkel (b); die Abrasterung der Torsionswinkel in den Modellrechnungen beschreibt die Rotation der Flügelgruppen um die rot markierte Bindung.



**Abbildung 5.2:** Berechnete Potentialhyperfläche der Modellverbindung **Mod1** (AM1, Energien in  $[\text{kJ mol}^{-1}]$ , Winkel in  $[\text{°}]$ ) und Minimums- resp. Übergangszustandsstrukturen (B3-LYP/6-31G(d)-Niveau); von oben nach unten:  $M_1$  und  $TS_1$ .

Schenkel um die Zentraleinheit ausgegangen werden kann. Der Biegungswinkel des Moleküls, gemessen zwischen dem Hydroxy-Sauerstoff der Schenkel und dem Kohlenstoff  $C_3$ , beträgt in  $M_1$   $107^\circ$  sowie in  $TS_1$   $109^\circ$  und unterliegt generell nur geringen Schwankungen.

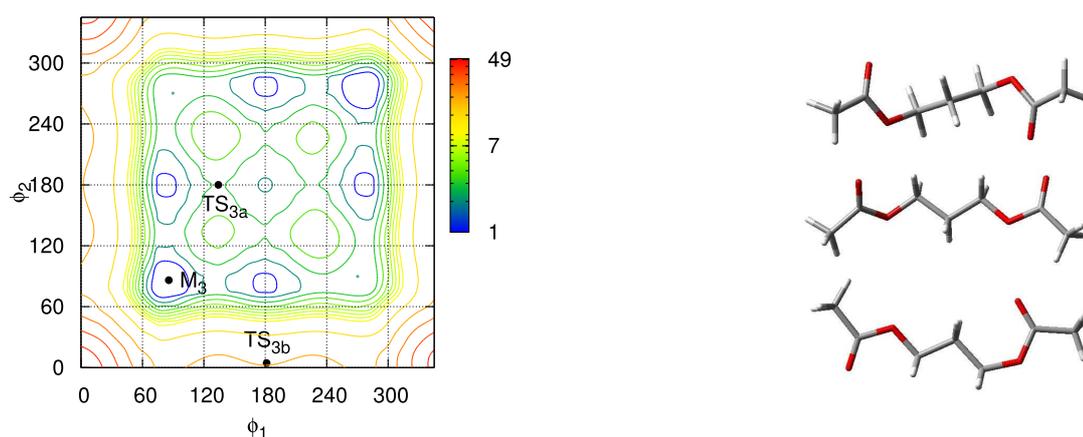
Die Potentialhyperfläche des methylenverbrückten Modells **Mod2** lieferte ein zunächst so nicht erwartetes Ergebnis. Wie bereits an der Struktur zu erkennen, bezeugt auch die Abbildung 5.3 das Fehlen von Symmetrieelementen im Modellsystem. Jedoch wird die in großen Teilen erwartete flache Hyperfläche durch hohe Barrieren und Maxima durchtrennt. Während die durch den Torsionswinkel  $\phi_2$  beschriebene Rotation der Carboxylgruppe um die Bindung zur Methylengruppe in großen Teilen der Potentialhyperfläche nur auf geringe Barrieren (z. B. den Übergangszustand  $TS_{2a}$   $9.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  über dem globalen Minimum  $M_2$ ) trifft, ist die Rotation der Phenylgruppe stark gehindert. Die energetischen Maxima (P) liegen energetisch sehr



**Abbildung 5.3:** Berechnete Potentialhyperfläche der Modellverbindung **Mod2** (AM1, Energien in  $[\text{kJ mol}^{-1}]$ , Winkel in  $[\text{°}]$ ) und Minimums- resp. Sattelpunktsstrukturen (B3LYP/6-31G(d)-Niveau); von oben nach unten:  $M_2$ ,  $TS_{2a}$  und  $TS_{2b}$ .

hoch ( $>300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und sind beim Beschreiten von Umlagerungen des Moleküls, sprich: dessen Zerstörung, begleitet. Der Übergangszustand  $\text{TS}_{2b}$  liegt  $37 \text{ kJ mol}^{-1}$  über dem globalen Minimum  $\text{M}_2$  und damit vergleichsweise hoch. Das Durchschreiten dieses Übergangszustandes bedarf jedoch gleichsam einer „Kooperation“ beider Rotationen. Somit ist die Rotation der Schenkel an der Methylengruppe weitaus gehinderter als am Resorcinol, was zum Schluß führt, daß die Methylenoxycarbonyl-Verknüpfungsgruppe als Zentraleinheit gebogener *bent-core*-Moleküle eben nicht als flexibel, sondern vielmehr als relativ rigide zu gelten hat. Das unterscheidet sie auch deutlich von längerkettigen Spacern. Von einer räumlichen Trennung der verbundenen Molekülteile kann ohnehin keine Rede sein. Eine Einordnung in die Gruppe der *bent-core*-Mesogene ist somit angezeigt. Die Biegungswinkel des Gesamtsystems, gemessen zwischen den phenolischen OH-Gruppen und dem Methylenkohlenstoff, betragen für  $\text{M}_2$   $112^\circ$ , für  $\text{TS}_{2a}$   $115^\circ$  und für  $\text{TS}_{2b}$   $125^\circ$ .

Betrachtet man die Potentialhyperfläche des Propandioldiacetates **Mod3**, Abbildung 5.4, so fällt neben den deutlich in Erscheinung tretenden Symmetrieelementen (Spiegelebenen und  $C_2$ -Achsen, Punktgruppe  $C_{2v}$ ) und der erwarteten flachen, das Bild dominierenden Potentialmulde für Torsionswinkel von ca.  $60\text{-}300^\circ$  (so liegt z. B. der Übergangszustand  $\text{TS}_{3a}$  nur  $3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  über dem globalen Minimum  $\text{M}_3$ ) die zu Torsionswinkeln von  $0^\circ$  resp.  $360^\circ$  hin zunehmende Potentialbarriere ( $\text{TS}_{3b}$  liegt  $30.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  oberhalb von  $\text{M}_3$ ) ins Auge, die insbesondere den Wechselwirkungen des doppelbindigen Carbonylsauerstoffs zuzuschreiben sind. Man darf jedoch angesichts dieser doch vergleichsweise „hohen“ Rotationsbarriere nicht aus dem Auge verlieren, daß die anderen beiden Torsionsfreiheitsgrade der Propylenkette keinen Eingang in diese Betrachtungen finden. Mit anderen Worten wird im realen System durch die Einbeziehung aller Freiheitsgrade des Alkylenspacers die Rotation der Carboxylgruppen weitaus geringer gehindert sein, was wiederum bedeutet, daß das hier im Vergleich zum Modellsystem **Mod1** etwas rigide



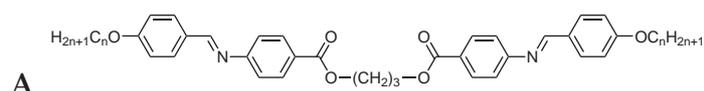
**Abbildung 5.4:** Berechnete Potentialhyperfläche der Modellverbindung **Mod3** (AM1, Energien in  $[\text{kJ mol}^{-1}]$ , Winkel in  $[\circ]$ ) und Minimums- resp. Übergangszustandsstrukturen (B3LYP/6-31G(d)-Niveau); von oben nach unten:  $\text{M}_3$ ,  $\text{TS}_{3a}$  und  $\text{TS}_{3b}$ .

erscheinende System eben doch flexibel ist. Die Biegungswinkel wurden in Analogie zum Resorcinbisbenzoat zwischen den äußeren Methylgruppen und dem zentralen Methylenkohlenstoff vermessen, um eine Vergleichbarkeit mit dem Resorcinderivat zu gewährleisten. Sie betragen für  $M_3$   $112^\circ$ , für  $TS_{3a}$   $126^\circ$  und für  $TS_{3b}$   $123^\circ$ .

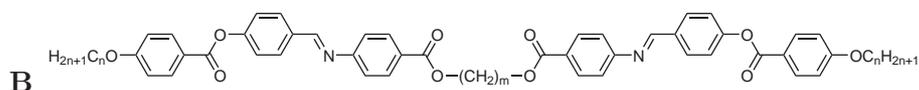
Die vorliegenden Rechnungen zeigen, daß die in dieser Arbeit zahlreich synthetisierten 4-Hydroxy-benzylalkohol-Derivate auch seitens des Merkmals der Rigidität ihres Zentralteils zu den *bent-core*-Mesogenen gerechnet werden müssen. Aus den vorliegenden Ergebnissen lassen sich keine Rückschlüsse auf das Phasenverhalten realer Substanzen, welche die Modellsysteme als Fragmente beinhalten, ziehen. Das ist so auch zu erwarten, da ein solches Unterfangen eine umfassendere Analyse eines umfangreicheren Repertoires an Modellsubstanzen erfordert und außerdem die Einbeziehung *intermolekularer* Wechselwirkungen notwendig ist, da flüssigkristalline Phasen Resultat eines Selbstorganisationsprozesses einer Vielzahl von Einzelmolekülen ist.

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfaßt die Synthese neuer Flüssigkristalle gebogener Molekülgestalt, die Charakterisierung ihres Mesophasenverhaltens sowie grundlegende Betrachtungen zu kolumnaren Mesophasen von *bent-core*-Mesogenen, die zu drei neuen Modellen für verschiedene B<sub>1</sub>-Phasen führten. Die synthetisierten Substanzen stecken ein Terrain ab, welches sich über den Bereich eher konventioneller Dimere calamitischer Mesogene bis hin zu *bent-core*-Mesogenen erstreckt. Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit substituierten Bisbenzoaten von a,w -Alkandiolen:

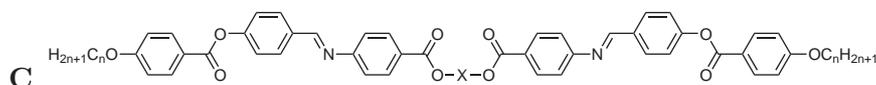


- Es wurden Dimere zweikerniger mesogener Einheiten (Reihe **1**, Formel **A**) synthetisiert, die in Abhängigkeit von der terminalen Kettenlänge interkalierte SmC- oder SmA-Phasen zeigen. Dabei weist die SmC-Phase ein interessantes dielektrisches Schalten auf.



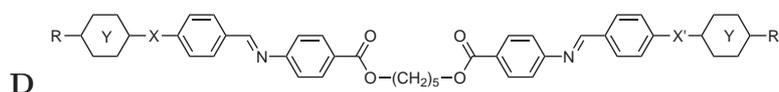
- Dimere mit mesogenen 4-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzoat-Einheiten (Reihen **2**, **5** und **6**, Formel **B**) weisen in Abhängigkeit vom Spacer einen ausgeprägten *even-odd*-Effekt auf. Dieser äußert sich nicht nur in einer starken Alternation der Schmelz- und Klärtemperaturen. Die stets interkalierten, smektischen Phasen unterscheiden sich für Substanzen mit gerad- oder ungeradzahligem Alkandiol-Spacer deutlich. Die SmC-Phasen zeigen für Verbindungen mit ungeradzahligem Alkandiol-Spacer eine antikline Anordnung der mesogenen Einheiten benachbarter Schichten, während für geradzahlige Alkandiol-Spacer eine synkline Anordnung typisch ist. Dies äußert sich insbesondere in den Defektstrukturen der Schlierentextur sowie in den röntgenographischen Befunden. Die bereits von WEISSFLOG *et al.* in [40] für solche Zwillinge mit dreigliedrigem Propandiol-Spacer (Formel **B**,  $m = 3$ ) gefundene inverse Phasenfolge SmA—SmC mit SmA als Tieftemperaturphase tritt auch in den Polymorphismen von Verbindungen mit fünfgliedrigem Spacer (Reihe **2**,  $m = 5$ ) auf. Eine weitere Verlängerung des Spacers um zwei Methylengruppen (Reihe **5**,  $m = 7$ ) führt zu Verbindungen, die lediglich eine Dimorphie SmC—N aufweisen. Die Substanzen mit

geradzahligem Spacern (Reihe **6**,  $m = 4, 6, 8, 10, 12$ ) zeigen „normale“ Phasensequenzen SmC—SmA(—N) mit deutlich höheren Klärtemperaturen.



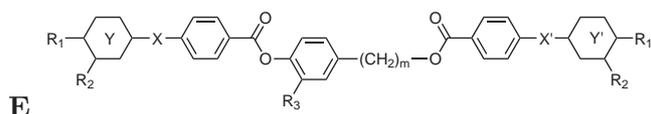
- Auch Vertreter von Zwillingen mesogener 4-[4-(4-*n*-Alkyloxybenzoyloxy)benzylidenamino]benzoat-Einheiten mit variierten fünfgliedrigen Spacern (Reihe **3**: Formel **C**,  $X = \text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2$ ; Reihe **4**: Formel **C**,  $X = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ) können eine inverse Phasenfolge SmA—SmC zeigen.

Wird hingegen der 1,5-Pentandiol-Spacer beibehalten, jedoch die mesogene Einheit geringfügig modifiziert, so führt das zu grundlegenden Veränderungen in den Phasensequenzen und -strukturen. Die inverse Phasenfolge SmA—SmC trat in keinem Falle wieder auf:



- Der Ersatz der 4-*n*-Alkyloxy-phenyl- durch 4-*n*-Alkyl-cyclohexyl-Fragmente (Reihe **7**, Formel **D**,  $R = \text{Alkyl-Reste}$ ,  $X = \text{COO}$ ,  $X' = \text{OOC}$ ,  $Y = \text{C}_6\text{H}_{10}$ ) führte zu Mesogenen mit den Dimorphismen SmC—N oder SmB—SmA. In einem Fall trat die ungewöhnliche Phasenfolge SmB—SmC auf.
- Die Umkehr der Carboxylgruppe zwischen den beiden äußeren Phenylringen (Reihe **9**, Formel **D**,  $R = \text{Alkoxy-Reste}$ ,  $X = \text{OOC}$ ,  $X' = \text{COO}$ ,  $Y = \text{C}_6\text{H}_4$ ) führt zu Polymorphismen mit kolumnaren Phasen. Es wurden die Dimorphie  $\text{Col}_{\text{ob}}^{p112} - \text{N}$  und die Trimorphie  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112} - \text{Col}_{\text{ob}}^{p112} - \text{SmA}$  beobachtet. Damit wurde eine Phasenfolge  $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112} - \text{Col}_{\text{ob}}^{p112}$  erstmalig bei kalamitischen Flüssigkristallen nachgewiesen.

Für den zweiten Teil der Arbeit wurden Verbindungen synthetisiert und charakterisiert, die sich aus der Veresterung von 4-( $\omega$ -Hydroxy-alkyl)phenolen, insbesondere jedoch des 4-Hydroxybenzylalkohols, mit unterschiedlichen Zweikernsäuren ergeben. Daraus leiteten sich zunächst zwei verschiedene Substanzklassen ab:



- Unter den verschiedenen 4- $\{\omega$ -[4-(4-Subst.-benzoyloxy)benzoyloxy]alkyl}phenyl-4-(4-subst.-benzoyloxy)benzoaten (Reihen **10–13**, Formel **E**,  $R_1 = \text{Alkyl(oxy)-Reste}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$ ,  $X = \text{COO}$ ,  $X' = \text{OOC}$ ,  $Y = Y' = \text{C}_6\text{H}_4$ ) findet man einen ausgeprägten *even-odd*-Effekt zwischen den homologen Reihen mit Methylen- (**10**,  $m = 1$ ), Ethylen- (**12**,  $m = 2$ ) und Propylen-Mittelstück (**13**,  $m = 3$ ): Verbindungen mit ungeradzahligem Mittelstück

weisen „Bananen“-Phasen auf, während bei geradzahligen konventionelle smektische und nematische Phasen mit teilweise ungewöhnlichen Eigenschaften auftreten. Die Klärtemperaturen der Mesophasen von Substanzen gleicher terminaler Kettenlänge unterscheiden sich dabei um bis zu 127 K. Für Verbindungen der Reihen **10** und **13** finden sich ausschließlich Mesophasen, wie sie typisch für *bent-core*-Mesogene sind: terminal kurz-kettige Vertreter zeigen B<sub>6</sub>- (SmC<sub>c</sub>-) Phasen, gefolgt von Verbindungen mit Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup>-Phasen, während für langkettige Substanzen die interessante Dimorphie SmCP<sub>A</sub>—Col<sub>ob</sub><sup>p11a</sup> zu verzeichnen ist. Die Substanzen der Reihe **12** zeigen konventionelle smektische und nematische Phasen, deren Aufbau für eine kalamitische Form der sie konstituierenden Moleküle spricht. Dabei zeigt die Verbindung **12a** eine Trimorphie Col<sub>rect</sub><sup>c2mm</sup>—SmC—N mit ungewöhnlichen Eigenschaften der Mesophasen.

- Unter den verschiedenen 4- $\{\omega$ -[4-(4-Subst.-phenyliminomethyl)benzoyloxy]alkyl}phenyl-4-(4-subst.-benzoyloxy)benzoaten (Reihen **14-17**, Formel **E**, R<sub>1</sub>=Alkyl(oxy)-Reste, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H, X=NCH, X'=CHN, Y=Y'=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) findet sich wiederum ein ausgeprägter *even-odd*-Effekt mit einer Alternation gleichfalls zwischen „Bananen“- und konventionellen smektischen und nematischen Phasen. Die Verbindungen der Reihen **14**, **15** (beide  $m = 1$ ) und **17** ( $m = 3$ ) weisen ausschließlich Col<sub>rect</sub><sup>p11n</sup>-Phasen auf. Sie sind als *bent-core*-Mesogene anzusehen. Für die Substanzen der Reihe **16** ( $m = 2$ ) sind konventionelle smektische und nematische Phasen typisch, in denen die Moleküle in einer eher linearen Konfiguration vorliegen.
- Beide Substanzklassen stellen bezüglich des hier als Spacer aufzufassenden Alkylen-Mittelstücks erstmals homologe Reihen dar, die eine Alternation zwischen „Bananen“-Phasen und konventionellen smektischen und nematischen Phasen aufweisen.

Von diesen beiden Substanzklassen wurden durch Variationen der chemischen Struktur (laterale Substitution, Ersatz von Phenyl- durch Cyclohexyl-Ringe, Umkehr von Verknüpfungsgruppen) neue Verbindungen abgeleitet und der Einfluß dieser Veränderungen auf das Mesophasenverhalten untersucht:

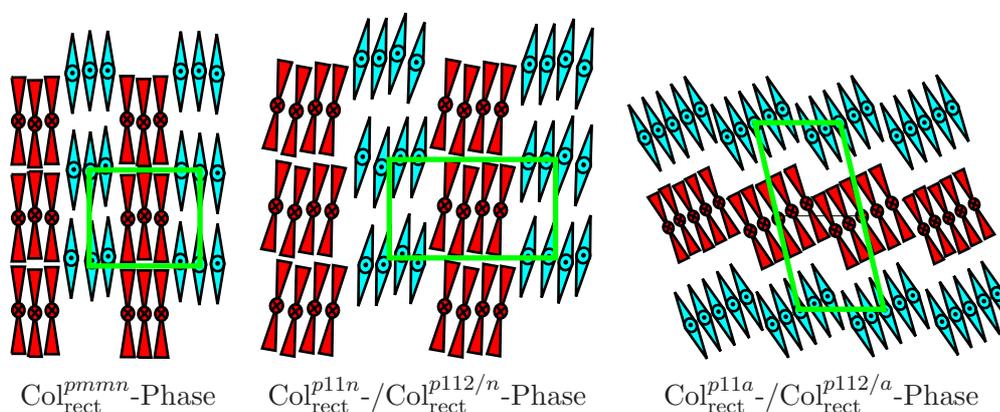
- Eine Umkehr der äußeren Verknüpfungsgruppen X der Reihen **10** bzw. **14** führt zu den Reihen **19** resp. **18**. Vergleicht man die auftretenden Phasen und die äußeren Verknüpfungsgruppen, so fällt auf, daß die Richtung der Verknüpfungsgruppe, ihr lokales Dipolmoment und die mögliche Konjugation der funktionellen Gruppe mit den angebondenen Phenylringen die Ausbildung einer spezifischen Mesophase entscheidend beeinflusst: sitzt die Carbonylfunktion am inneren Ring, so werden Col<sub>rect</sub><sup>p11n</sup>-Phasen mit breiten Schichtfragmenten ausgebildet. Ist die Carbonylfunktion jedoch mit dem äußeren Phenylring verbunden, so treten Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup>-Phasen mit schmalen Schichtfragmenten auf.

- Werden die äußeren Phenyl- durch Cyclohexylringe (**20**) ersetzt, so finden sich keine grundsätzlich anderen Mesophasen. Die Klärtemperaturen fallen um  $\approx 10\text{-}20\text{ K}$ ; SmCP-Phasen treten ab einer terminalen Kettenlänge von  $n = 12$  auf.
- Die Einführung eines Fluor-Substituenten in 3-Stellung der äußeren Phenylringe (Reihe **22**, Formel **E**, wie **14**, jedoch  $R_2 = \text{F}$ ) führt lediglich zur Absenkung der Klärtemperaturen. Befindet sich hingegen in 3-Position des Benzylalkohols eine Methoxy-Gruppe (Reihe **23**, Formel **E**, wie **14**, jedoch  $R_3 = \text{OCH}_3$ ), so zeigen bereits kurzkettige Vertreter ( $n = 8$ ) SmCP<sub>A</sub>-Phasen, was für die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Mesogene sehr ungewöhnlich ist.
- Eine unsymmetrische Veresterung des 4-Hydroxy-benzylalkohols (Substanzen **24-26**) ergibt keine grundlegenden Veränderungen des Mesophasenverhaltens.
- Ein Ersatz des 4-Hydroxy-benzylalkohols durch Kojisäure (Substanzen **29** und **30**) führt bei den synthetisierten Verbindungen zur Erhöhung der Klärtemperaturen im Vergleich zu den analogen Substanzen **10e** bzw. **20b**, während sich andere Mesophaseneigenschaften nur unwesentlich verändern.

Der letzte Teil der Arbeit beinhaltet eine Diskussion zu Modellen kolumnarer Phasen von *bent-core*-Mesogenen. Aufbauend auf einer kritischen Auseinandersetzung mit dem alten Modell der B<sub>1</sub>-Phase werden neue Modelle vorgestellt, die mit den röntgenographischen, elektrooptischen und polarisationsmikroskopischen Befunden dieser Arbeit in Einklang stehen:

- Das bislang als allgemeingültig betrachtete alte Modell WATANABES gehorcht den Symmetrieanforderungen der Ebenengruppe  $p2mg$ . Damit einher gehen gewisse Reflektionsbedingungen, die sich so nicht in den Aufnahmen orientierter Proben kolumnarer Phasen von *bent-core*-Mesogenen widerspiegeln. Vielmehr läßt sich auf die Wirksamkeit weiterer Reflektionsbedingungen schließen. Das  $p2mg$ -Modell ist nicht in der Lage, mögliche Neigungen des Moleküls zu erklären. Existierende Erklärungsansätze auf der Basis des  $p2mg$ -Modells sind unschlüssig und widersprechen der Anwendung von Ebenengruppen.
- Modelle basierend auf der Anwendung von Ebenengruppen sind generell nicht in der Lage, Röntgenbefund und elektrooptisches Schaltverhalten in Einklang zu bringen. Der Anwendung von Raumgruppen widerspricht das Fehlen translatorischer Symmetrie in der dritten Raumrichtung. Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Lösungsansatz basiert auf der Anwendung von Schichtgruppen.
- In den Modellen, abgeleitet aus den Symmetrieanforderungen verschiedener Schichtgruppen, steht der Direktor  $\mathbf{p}$  der Moleküle, d. h. die Biegungrichtung, senkrecht auf der  $a$ - $b$ -Ebene. Eine mögliche Neigung der Moleküle tritt innerhalb der  $a$ - $b$ -Ebene auf. Aufgrund der unterschiedlichen röntgenographischen Befunde wurden Modelle für drei verschiedene kolumnare Phasen von *bent-core*-Mesogenen entwickelt.

- Es wurden folgende verschiedene Klassen kolumnarer Mesophasen von *bent-core*-Mesogenen identifiziert und umfassend charakterisiert:
  - Kolumnare Phasen aufgebaut aus Schichtfragmenten orthogonal angeordneter *bent-core*-Moleküle, deren Phasenstruktur der orthorhombischen, rechtwinkligen Schichtgruppe  $p2mg$  gehorcht ( $\text{Col}_{\text{rect}}^{pmmn}$ -Phase),
  - Kolumnare Phasen aus Schichtfragmenten geneigt angeordneter *bent-core*-Moleküle, deren Phasenstruktur den monoklinen Schichtgruppen  $p112/n$  oder  $p11n$  gehorcht ( $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11n}$  -/ $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112/n}$ -Phase) sowie
  - Kolumnare Phasen aus korrelierten undulierten Schichten, deren Phasenstruktur den monoklinen Schichtgruppen  $p112/a$  oder  $p11a$  gehorcht ( $\text{Col}_{\text{rect}}^{p11a}$  -/ $\text{Col}_{\text{rect}}^{p112/a}$ -Phase).



- Diese drei neuen Modelle sind als notwendige Erweiterung des alten Modells zu sehen, wenn die experimentellen Befunde für die Phase explizit die Symmetrie der Ebenengruppe  $p2mg$  ausschließen, was jedoch der Regelfall zu sein scheint.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindungen zeigen ein vielschichtiges, interessantes und häufig unkonventionelles Mesophasenverhalten. Besonders hervorzuheben sind homologe Reihen von Dimeren, deren Phasensequenzen zwischen konventionellen smektischen und „Bananen“-Phasen alternieren, desweiteren ungewöhnliche Phasenfolgen sowie die durch viele Beispiele belegte Untergliederung der  $B_1$ -Phasen in drei verschiedene kolumnare Mesophasen der *bent-core*-Mesogene. Erstmals wurden Modelle flüssigkristalliner Phasen basierend auf der Anwendung von Schichtgruppen entwickelt.

# 7 Experimenteller Teil

## 7.1 Allgemeine Bemerkungen

Zur Trocknung und Reinigung der Lösungsmittel wurden, sofern nicht anders vermerkt, die allgemein üblichen Standardverfahren angewendet [105]. Eine säulenchromatographische Reinigung erfolgte mittels Kieselgel 60 der Fa. *Merck*, Korngröße 0.063-0.200  $\mu\text{m}$ . Dünnschichtchromatographie wurde mit kieselgel-beschichteten Aluminiumfolien Kieselgel F<sub>254</sub> der Fa. *Merck* durchgeführt. Die Laufflecken wurden durch UV-Licht (254 und 354 nm) oder Einlegen in eine Iodkammer sichtbar gemacht. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die erhaltenen Produkte nach beendeter Aufreinigung durch Destillation, Chromatographie oder Umkristallisation. Sie sind nicht optimiert. Die Ausbeuten vieler Substanzen wurden insbesondere durch die wiederholte Umkristallisation bis zur Konstanz der Umwandlungstemperaturen verringert. Die Identität und Reinheit der synthetisierten Substanzen wurde durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- bzw. <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie (Spektrometer Gemini 200, VRX 400, Unity 500, Fa. *Varian Inc.*) belegt. Verbindungen, deren Synthesen nicht näher beschrieben sind, standen zur Verfügung oder wurden kommerziell erworben.

## 7.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne eine weitere Reinigung eingesetzt:

- 4-Amino-benzylalkohol (*Aldrich*)
- 1,4-Butandiol (*Merck*)
- CMC (*Fluka*)
- DCC (*Fluka*)
- 1,10-Decandiol (*EGA-Chemie*)
- Diethylenglykol (*Fluka*)
- DMAP (*Fluka*)
- 1,12-Dodecandiol (*Aldrich*)
- 1,7-Heptandiol (*Aldrich*)
- 1,6-Hexandiol (*Aldrich*)
- 4-Hydroxy-benzaldehyd (*Merck*)
- 4-Hydroxy-benzylalkohol (*Aldrich*)
- 4-(2-Hydroxy-ethyl)phenol (*Acros*)
- 4-(3-Hydroxy-propyl)phenol (*Aldrich*)
- Kojisäure (*Aldrich*)
- 4-Nitro-benzoylchlorid (*Fluka*)

- 1,8-Octandiol (*Janssen Chimica*)
- Palladium auf Holzkohle 5 % (*Aldrich*)
- 1,5-Pentandiol (*Aldrich*)
- 1H,1H,5H,5H-Perfluorpentan-1,5-diol (*ABCR*)
- 1,3-Propandiol-bis(4-amino-benzoat) (*Aldrich*)
- Vanillylalkohol (*Acros*)

## 7.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 7.3.1 Veresterung nach Steglich mit DCC

(Synthese nach [58]) 1.05 mmol der Benzoesäure und 1.00 mmol des Phenols oder Alkohols (entsprechend 0.50 mmol eines Diols) werden in 30 ml trockenem Dichlormethan gelöst oder suspendiert. Hierzu werden 1.10 mmol DCC und katalytische Mengen DMAP gegeben und 24-72 h unter dünnschichtchromatographischer Umsatzkontrolle bei Raumtemperatur gerührt. Die suspendierte Benzoesäure löst sich langsam auf, während sich der Ansatz durch ausfallenden Dicyclohexylharnstoff allmählich eintrübt. Nach beendeten Umsatz wird vom Harnstoff abfiltriert, das Dichlormethan wird abrotiert und das Rohprodukt durch Chromatographie oder Umkristallisation gereinigt.

### 7.3.2 Veresterung von 4-Hydroxy-benzylalkohol mit CMC

(Synthese nach [106]) Zu einer Suspension bestehend aus 0.50 mmol 4-Hydroxy-benzylalkohol und 1.05 mmol der Benzoesäure in 20 ml Dichlormethan werden 1.2 mmol CMC und katalytische Mengen an DMAP gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendetem Umsatz (12-72 h, Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie) wird der Reaktionsansatz mit 50 ml Wasser geschüttelt und die wässrige Phase mit weiterem Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Dichlormethan abrotiert und das Rohprodukt durch Chromatographie oder Umkristallisation gereinigt.

### 7.3.3 Darstellung von 4-Nitro-benzylestern nach Einhorn

100 mmol des Alkohols bzw. 50 mmol des Diols werden in 100 ml Pyridin gelöst. Unter Rühren wird 105 mol 4-Nitro-benzoylchlorid über einen Zeitraum von 15 min langsam zugegeben, währenddessen sich der Reaktionsansatz deutlich erwärmt. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei 80 °C gerührt und die Lösung auf 1000 g Eis und 50 ml conc. Salzsäure gegeben. Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und aus Ethanol/Toluol umkristallisiert.

### 7.3.4 Katalytische Reduktion von Nitrogruppen

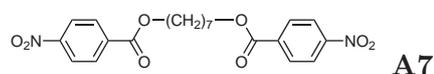
In einer Schüttelente werden 10 mmol der aromatischen Nitroverbindung in 100 ml Ethylacetat gegebenenfalls unter Erwärmung gelöst, hernach 0.5 g des Palladiumkatalysator (5 % Pd auf Holzkohle) zugesetzt und das Gefäß mit Stickstoff gespült. Das Inertgas wird durch Spülen der Schüttelente mit Wasserstoff verdrängt und der Ansatz bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme geschüttelt (3 H<sub>2</sub> pro Nitrogruppe, 0.672 l für 10 mmol R-NO<sub>2</sub>). Die Reaktionslösung wird gegebenenfalls unter Erwärmung zur Abtrennung des Katalysators mehrfach filtriert, das Ethylacetat abrotiert und das substituierte Anilin aus Ethanol/Toluol umkristallisiert.

### 7.3.5 Darstellung Schiffscher Basen

1 mmol des Amins (0.5 mmol eines Diamins) wird unter Erwärmung in 40 ml abs. Ethanol gelöst. Dazu werden 1.1 mmol des Aldehyds und 1 ml Eisessig gegeben und 1 h unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen, filtriert die ausgefallene SCHIFFSche Base ab und kristallisiert diese aus Ethanol, gegebenenfalls unter Zusatz von Toluol oder DMF, um.

## 7.4 Vorstufen

### 7.4.1 1,7-Heptandiol-bis(4-nitro-benzoat)



*Formel:* C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, M = 430.41 g/mol

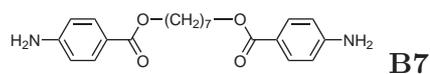
*Synthese:* nach AAV 7.3.3

*Ansatz:* 2.64 g (20 mmol) 1,7-Heptandiol  
7.42 g (40 mmol) 4-Nitro-benzoylchlorid  
50 ml Pyridin

*Ausbeute:* 7.83 g (18.2 mmol, 91 % d. Th.), blaßgelbe Kristalle, Cr 103.5 I (aus Isopropylalkohol)

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 1.46 ··· 1.83 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 4.36 (t, J = 6.6 Hz, 4H, COOCH<sub>2</sub>), 8.18 (d, J = 9.0 Hz, 4H, Ar-H), 8.27 (d, J = 9.0 Hz, 4H, Ar-H)

### 7.4.2 1,7-Heptandiol-bis(4-amino-benzoat)

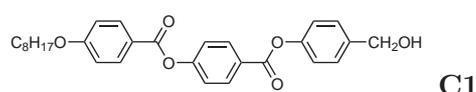


*Formel:* C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M = 370.44 g/mol

*Synthese:* nach AAV 7.3.4

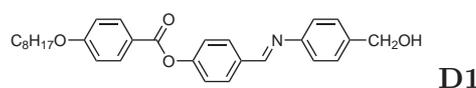
- Ansatz:* 7.83 g (20 mmol) 1,7-Heptandiol-bis(4-nitro-benzoat) **A7**  
 0.5 g Pd/C (5 % Pd auf Aktivkohle)  
 200 ml EtOAc
- Ausbeute:* 6.65 g (18.0 mmol, 98 % d. Th.), weißes Pulver, Cr 140.0 I (aus EtOH/Toluol)
- $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz: 1.42 ··· 1.76 (m, 10H,  $(\text{CH}_2)_5$ ), 4.01 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 4.24 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H,  $\text{COOCH}_2$ ), 6.62 (d,  $J = 8.6$  Hz, 4H, Ar-H), 7.83 (d,  $J = 8.6$  Hz, 4H, Ar-H)

### 7.4.3 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzylalkohol



- Formel:*  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_6$ ,  $M = 476.56$  g/mol
- Synthese:* 2.50 g (5.27 mmol) 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzaldehyd werden in einer ausreichenden Menge abs. THF gelöst und langsam zu einer Lösung von 0.20 g (5.29 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 100 ml kaltem, abs. MeOH getropft. Der Ansatz wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann vorsichtig mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der Reaktionslösung wird eingeeengt, der verbleibende Rest in 100 ml Diethylether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wird abrotiert und das zurückbleibende Rohprodukt aus EtOH/Toluol umkristallisiert.
- Ausbeute:* 2.04 g (4.28 mmol, 81 % d. Th.), weiße Kristallplättchen, Cr 137 SmA 142 N 198 I (aus EtOH)
- $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz: 0.85 ··· 0.92 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22 ··· 1.51 (m, 10H,  $(\text{CH}_2)_5$ ), 1.77 ··· 1.84 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.04 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 6.97 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, Ar-H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz: 164.29, 164.10, 163.62, 155.20, 150.10, 132.25, 131.64, 131.20, 128.62, 127.96, 126.70, 121.95, 121.65, 120.83, 114.33, 68.41, 64.74, 31.88, 29.40, 29.29, 29.18, 26.07, 22.75, 14.20

### 7.4.4 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzylalkohol

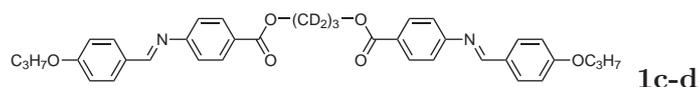


- Formel:*  $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{NO}_4$ ,  $M = 459.58$  g/mol
- Synthese:* nach AAV 7.3.5

- Ansatz:* 1.75 g (4.94 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd  
 0.60 g (4.87 mmol) 4-Amino-benzylalkohol  
 50 ml EtOH  
 1 ml HOAc
- Ausbeute:* 1.88 g (4.09 mmol, 84 % d. Th.), blaßgelbe Kristallplättchen, Cr 136 N 216 I (aus EtOH/Toluol)
- <sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.84···0.92 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.22···1.50 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.75···1.86 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.70 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 6.97 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.45 (d, 1H, CH=N)

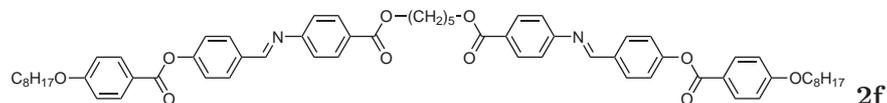
## 7.5 $\alpha, \omega$ -Alkandiol-bis(4-subst.-benzoate)

### 7.5.1 1,3-d<sub>6</sub>-Propandiol-bis[4-(4-*n*-propyloxy-benzylidenamino)benzoat]



- Formel:* C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>D<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, M = 658.85 g/mol
- Synthese:* nach AAV 7.3.5
- Ansatz:* 300 mg (0.93 mmol) 1,3-d<sub>6</sub>-Propandiol-bis(4-amino-benzoat) **B3D**  
 440 mg (2.09 mmol) 4-*n*-Propyloxy-benzaldehyd  
 40 ml EtOH  
 1 ml HOAc
- Ausbeute:* 233 mg (0.35 mmol, 38 % d. Th.)
- Polymorphie:* Cr (104 SmC) 119 I (aus EtOH/Toluol)
- <sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 1.04 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.78···1.87 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.95 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.14 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.81 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.03 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 8.32 (s, 2H, CH=N)
- <sup>2</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 77 MHz: 2.10 (COOCD<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>), 4.39 (COOCD<sub>2</sub>)
- <sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 166.19, 162.17, 160.78, 156.60, 131.88, 131.57, 130.79, 130.77, 128.58, 126.85, 120.65, 114.73, 69.77, 22.63, 10.60

### 7.5.2 1,5-Pentandiol-bis{4-[4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)-benzylidenamino]benzoat}



*Formel:*  $C_{63}H_{70}N_2O_{10}$ ,  $M = 1015.24$  g/mol

*Synthese:* nach AAV 7.3.5

*Ansatz:* 200 mg (0.58 mmol) 1,5-Pentandiol-bis(4-amino-benzoat) **B5**  
450 mg (1.27 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd  
50 ml EtOH  
1 ml HOAc

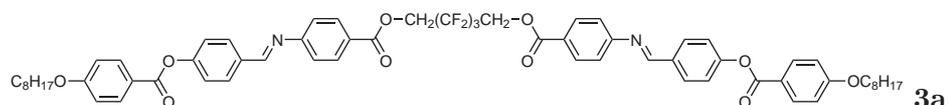
*Ausbeute:* 140 mg (0.14 mmol, 24 % d. Th.)

*Polymorphie:* Cr 159 (SmA 155) SmC 241 N 245 I (aus Ethanol/DMF)

$^1H$ -NMR:  $CDCl_3$ , 400 MHz: 0.85···0.91 (m, 6H,  $CH_3$ ), 1.23···1.51 (m, 22H,  $(CH_2)_5$ ,  $COO(CH_2)_2CH_2$ ), 1.76···1.86 (m, 8H,  $OCH_2CH_2$ ), 4.03 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 4.31 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H,  $COOCH_2$ ), 6.96 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H, Ar-H), 7.18 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H, Ar-H), 7.39 (d,  $J = 8.6$  Hz, 4H, Ar-H), 7.94 (d,  $J = 8.6$  Hz, 4H, Ar-H), 8.05 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H, Ar-H), 8.12 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H, Ar-H), 9.98 (s, 2H,  $CH=N$ )

$^{13}C$ -NMR:  $CDCl_3$ , 100 MHz: 190.77, 164.12, 163.81, 132.35, 131.50, 131.13, 122.53, 114.42, 113.78, 77.19, 68.43, 31.83, 29.35, 29.24, 29.13, 26.02, 22.69, 14.12, 155.86, 133.88, 131.02, 130.78, 130.24, 122.33, 120.82, 114.37

### 7.5.3 1,5-(1H,1H,5H,5H-Perfluorpentandiol)-bis{4-[4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzoat}



*Formel:*  $C_{63}H_{64}F_6N_2O_{10}$  ( $M = 1123.18$  g/mol)

*Synthese:* nach AAV 7.3.5

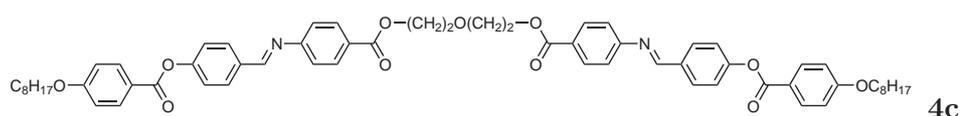
*Ansatz:* 300 mg (0.67 mmol) 1,5-(1H,1H,5H,5H-Perfluorpentandiol)-bis(4-amino-benzoat) **B5F**  
520 mg (1.47 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd  
50 ml EtOH  
1 ml HOAc

*Ausbeute:* 235 mg (0.21 mmol, 31 % d. Th.)

*Polymorphie:* Cr 142 SmC 241 I (aus EtOH/DMF)

- <sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.85···0.91 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.25···1.51 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.76···1.85 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.70···4.90 (m, 4H, CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.63 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 6.97 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.38 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.85 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.95 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 8.12 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 9.99 (s, 2H, CH=N)
- <sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 190.71, 164.08, 163.77, 155.82, 133.85, 132.34, 132.29, 132.10, 131.29, 131.12, 130.31, 122.52, 122.35, 120.83, 120.82, 114.42, 113.79, 77.34, 77.02, 76.70, 68.47, 31.90, 29.42, 29.31, 29.19, 26.09, 22.76, 14.20
- <sup>19</sup>F-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 188 MHz: -119.96···-119.74 (m, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -125.75···-125.62 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)

#### 7.5.4 1,5-(3-Oxapentandiol)-bis{4-[4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)-benzylidenamino]benzoat}



*Formel:* C<sub>62</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, M = 1017.21 g/mol

*Synthese:* nach AAV 7.3.5

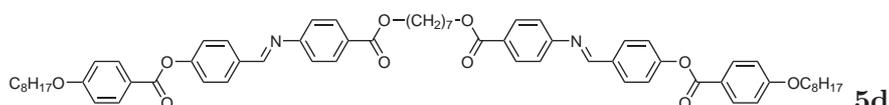
*Ansatz:* 344 mg (1.00 mmol) 1,5-(3-Oxapentandiol)-bis(4-amino-benzoat) **B5O**  
780 mg (2.20 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd  
50 ml EtOH  
1 ml HOAc

*Ausbeute:* 152 mg (0.15 mmol, 15 % d. Th.)

*Polymorphie:* Cr 170.5 SmA 246.5 N 253 I (aus EtOH/DMF)

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.84···0.91 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.23···1.50 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.72···1.84 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.97···4.10 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.31 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, COOCH<sub>2</sub>), 6.96 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.18 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.39 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 8.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 8.12 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 9.98 (s, 2H, CH=N)

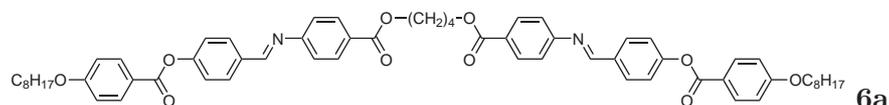
#### 7.5.5 1,7-Heptandiol-bis{4-[4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)-benzylidenamino]benzoat}



*Formel:* C<sub>65</sub>H<sub>74</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, M = 1043.29 g/mol

- Synthese:* nach AAV 7.3.5
- Ansatz:* 370 mg (1.00 mmol) 1,7-Heptandiol-bis(4-amino-benzoat) **B7**  
780 mg (2.20 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd  
50 ml EtOH  
1 ml HOAc
- Ausbeute:* 216 mg (0.21 mmol, 21 % d. Th.)
- Polymorphie:* Cr 115 SmC 227 N 229 I (aus EtOH/DMF)
- <sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.85···0.92 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.26···1.52 (m, 26H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.74···1.85 (m, 8H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.32 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, COOCH<sub>2</sub>), 6.95 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.20 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.32 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.95 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 8.07 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.12 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.41 (s, 2H, CH=N)
- <sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 166.27, 164.38, 163.63, 160.31, 155.96, 153.81, 133.27, 132.28, 130.76, 130.20, 127.68, 122.30, 121.07, 120.60, 114.33, 68.37, 64.96, 31.83, 29.35, 29.24, 29.13, 29.00, 28.80, 28.74, 26.02, 22.69, 14.14

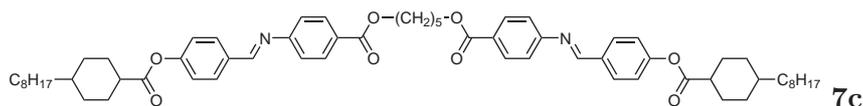
### 7.5.6 1,4-Butandiol-bis{4-[4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)-benzylidenamino]benzoat}



- Formel:* C<sub>62</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, M = 1001.21 g/mol
- Synthese:* nach AAV 7.3.5
- Ansatz:* 328 mg (1.00 mmol) 1,4-Butandiol-bis(4-amino-benzoat) **B4**  
780 mg (2.20 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd  
50 ml EtOH  
1 ml HOAc
- Ausbeute:* 188 mg (0.19 mmol, 19 % d. Th.)
- Polymorphie:* Cr 169 SmC 227 SmA 291 N 301 I (aus EtOH/DMF)
- <sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.84···0.91 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.21···1.51 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.81 (tt, *J*<sub>1</sub> = 7.4 Hz, *J*<sub>2</sub> = 6.6 Hz, 4H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.91···2.02 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, ArOCH), 4.37···4.45 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>), 6.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.18 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.34 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.97 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.08 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 8.13 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.42 (s, 2H, CH=N)

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz: 166.18, 164.39, 163.63, 160.37, 156.05, 153.82, 133.25, 132.28, 130.79, 130.21, 127.45, 122.31, 121.06, 120.63, 114.33, 68.37, 64.44, 31.82, 29.35, 29.24, 29.12, 26.01, 25.68, 22.68, 14.13

### 7.5.7 1,5-Pentandiol-bis{4-[4-(4-*n*-octyl-cyclohexylcarbonyloxy)-benzylidenamino]benzoat}



*Formel*:  $\text{C}_{63}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_8$ ,  $M = 995.33$  g/mol

*Synthese*: nach AAV 7.3.5

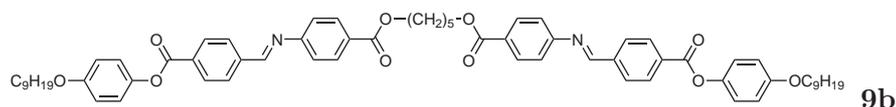
*Ansatz*: 342 mg (1.00 mmol) 1,5-Pentandiol-bis(4-amino-benzoat) **B5**  
760 mg (2.21 mmol) 4-(4-*n*-Octyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzaldehyd  
50 ml EtOH  
1 ml HOAc

*Ausbeute*: 107 mg (0.11 mmol, 11 % d. Th.)

*Polymorphie*: Cr 139 (SmB 132) SmC 230 N 233 I (aus EtOH/DMF)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz: 0.84···0.90 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.90···1.08 (m, 4H,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHCOO}$ ), 1.15···1.45 (m, 32H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ), 1.49···1.68 (m, 4H,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHCOO}$ ), 1.78···1.91 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHCOO}$ ), 2.09···2.18 (m, 4H,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHCOO}$ ), 2.43···2.53 (m, 2H,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHCOO}$ ), 4.35 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{COOCH}_2$ ), 7.15 (d,  $J = 8.6$  Hz, 4H, Ar-H), 7.16 (d,  $J = 8.6$  Hz, 4H, Ar-H), 7.88 (d,  $J = 8.6$  Hz, 4H, Ar-H), 8.03 (d,  $J = 8.6$  Hz, 4H, Ar-H), 8.37 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ )

### 7.5.8 1,5-Pentandiol-bis{4-[4-(4-*n*-nonyloxy-phenyloxycarbonyl)-benzylidenamino]benzoat}



*Formel*:  $\text{C}_{65}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_{10}$ ,  $M = 1043.29$  g/mol

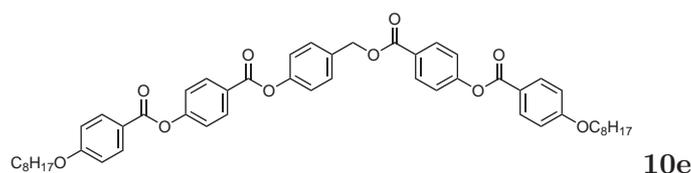
*Synthese*: nach AAV 7.3.5

*Ansatz*: 342 mg (1.00 mmol) 1,5-Pentandiol-bis(4-amino-benzoat) **B5**  
780 mg (2.20 mmol) 4-(4-*n*-Nonyloxy-phenyloxycarbonyl)benzaldehyd  
50 ml EtOH  
1 ml HOAc

- Ausbeute:* 280 mg (0.27 mmol, 27 % d. Th.)  
*Polymorphie:* Cr 137 Col<sub>ob</sub><sup>p112</sup> 242 N 245 I (aus EtOH/DMF)  
<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.84···0.91 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.20···1.52 (m, 26H, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.72···1.85 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.95 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.23···4.40 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>), 6.92 (d, *J* = 9.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.11 (d, *J* = 9.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.15···7.25 (m, 4H, Ar-H), 7.90···8.18 (m, 6H, Ar-H), 8.42···8.73 (m, 6H, Ar-H), 10.12 (s, 2H, CH=N)

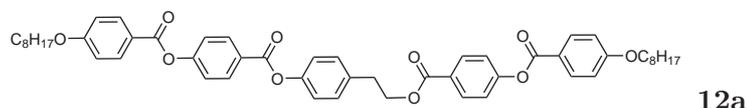
## 7.6 Bisbenzoate von 4-(ω-Hydroxy-alkyl)phenolen

### 7.6.1 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)benzoat



- Formel:* C<sub>51</sub>H<sub>56</sub>O<sub>10</sub>, M=828.98 g/mol  
*Synthese:* nach AAV 7.3.1  
*Ansatz:* 120 mg (0.96 mmol) 4-Hydroxy-benzylalkohol  
 790 mg (2.13 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure  
 440 mg (2.13 mmol) DCC  
 30 mg (0.25 mmol) DMAP  
 40 ml DCM  
*Ausbeute:* 220 mg (0.26 mmol, 28 % d. Th.)  
*Polymorphie:* Cr 145 (Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup> 139) I (aus Heptan)  
<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.86···0.90 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28···1.50 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.77···1.84 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 5.38 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OOC), 6.96 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.29 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (m, 2H, Ar-H), 8.12 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H)  
<sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 165.51, 164.21, 164.16, 164.13, 163.70, 163.63, 155.33, 154.87, 150.74, 133.62, 132.31, 132.27, 131.71, 131.20, 129.42, 127.35, 126.71, 122.01, 121.84, 121.79, 121.02, 120.92, 114.38, 114.34, 68.43, 68.41, 66.20, 31.86, 29.39, 29.28, 29.17, 26.07, 22.73, 14.17

### 7.6.2 4-{2-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]ethyl}phenyl-4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)benzoat



*Formel:* C<sub>52</sub>H<sub>58</sub>O<sub>10</sub> (M=843.01 g/mol)

*Synthese:* nach AAV 7.3.1

*Ansatz:* 140 mg (1.01 mmol) 4-(2-Hydroxy-ethyl)phenol  
 790 mg (2.13 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure  
 440 mg (2.13 mmol) DCC  
 30 mg (0.25 mmol) DMAP  
 40 ml DCM

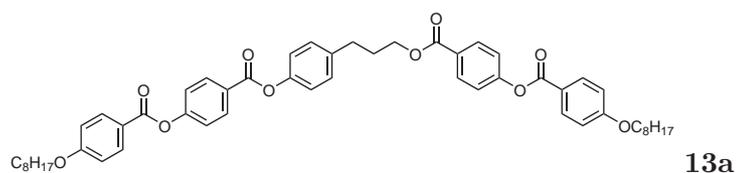
*Ausbeute:* 130 mg (0.15 mmol, 15 % d. Th.)

*Polymorphie:* Cr 142 Col<sub>rect</sub><sup>2mm</sup> 160 SmC 169 N 266 I

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.83···0.95 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.20···1.41 (m, 16H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.41···1.52 (m, 4H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.77···1.86 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.10 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OOC), 6.96 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.08 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H)

<sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 165.61, 164.32, 164.18, 164.13, 163.71, 163.65, 155.28, 154.78, 149.58, 135.47, 132.30, 132.27, 131.67, 131.06, 129.86, 127.58, 126.90, 121.96, 121.75, 121.69, 121.09, 121.00, 114.40, 141.37, 68.45, 68.44, 65.39, 34.80, 31.87, 29.39, 29.28, 29.19, 26.08, 22.72, 14.15

### 7.6.3 4-{3-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]propyl}phenyl-4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)benzoat



*Formel:* C<sub>53</sub>H<sub>60</sub>O<sub>10</sub> (M=857.04 g/mol)

*Synthese:* nach AAV 7.3.1

*Ansatz:* 150 mg (0.99 mmol) 4-(3-Hydroxy-propyl)phenol

790 mg (2.13 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure  
 440 mg (2.13 mmol) DCC  
 30 mg (0.25 mmol) DMAP  
 40 ml DCM

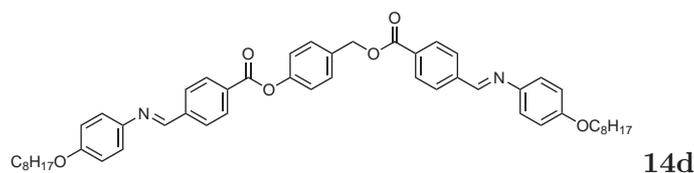
*Ausbeute:* 410 mg (0.48 mmol, 48 % d. Th.)

*Polymorphie:* Cr 106.5 SmC<sub>c</sub> 142 I (aus EtOH/Toluol)

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.84···0.92 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.22···1.52 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.76···1.86 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.12 (tt, *J*<sub>1</sub> = 6.4 Hz, *J*<sub>2</sub> = 8.0 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.81 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.37 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OOC), 6.96 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.25···7.31 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H)

<sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 165.74, 164.41, 164.24, 164.17, 163.73, 163.67, 155.25, 154.76, 149.12, 138.76, 132.32, 132.29, 131.68, 131.05, 129.33, 127.68, 126.95, 121.96, 121.75, 121.56, 121.06, 121.97, 114.38, 114.35, 77.31, 76.99, 76.67, 68.40, 68.38, 64.31, 31.85, 31.82, 30.36, 29.34, 29.23, 29.12, 26.01, 22.67, 14.11

#### 7.6.4 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]-phenyl-4-(4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat



*Formel:* C<sub>51</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M=795.02 g/mol)

*Synthese:* nach AAV 7.3.1

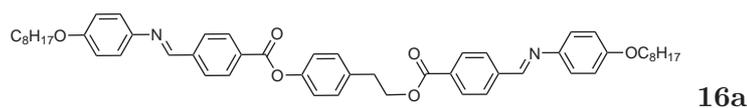
*Ansatz:* 120 mg (0.96 mmol) 4-Hydroxy-benzylalkohol  
 700 mg (1.98 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure  
 440 mg (2.13 mmol) DCC  
 30 mg (0.25 mmol) DMAP  
 40 ml DCM

*Ausbeute:* 280 mg (0.35 mmol, 37 % d. Th.)

*Polymorphie:* Cr 159.5 Col<sub>rect</sub><sup>p11n</sup> 194.5 I (aus EtOH/Toluol)

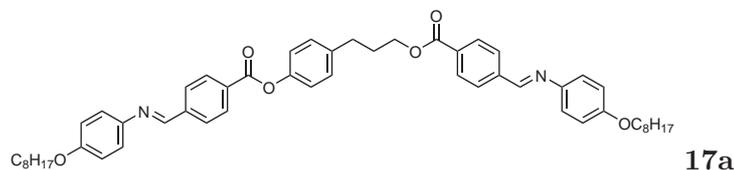
- <sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.86···0.89 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28···1.50 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.74···1.82 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.97 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 5.40 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OOC), 6.92 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.52 (s, 1H, CH=N), 8.56 (s, 1H, CH=N)
- <sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 165.75, 164.47, 158.39, 158.28, 156.33, 156.07, 143.78, 140.97, 140.43, 133.58, 130.68, 130.43, 130.22, 129.97, 129.53, 129.41, 128.41, 128.30, 122.35, 122.29, 121.90, 121.82, 121.68, 115.60, 115.00, 68.36, 31.88, 29.44, 29.38, 29.31, 26.14, 22.74, 14.18

### 7.6.5 4-{2-[4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]ethyl}-phenyl-4-(4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat



- Formel:* C<sub>52</sub>H<sub>60</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M=809.04 g/mol)
- Synthese:* nach AAV 7.3.1
- Ansatz:* 140 mg (1.01 mmol) 4-(2-Hydroxy-ethyl)phenol  
740 mg (2.09 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure  
440 mg (2.13 mmol) DCC  
30 mg (0.25 mmol) DMAP  
40 ml DCM
- Ausbeute:* 90 mg (0.11 mmol, 11 % d. Th.)
- Polymorphie:* Cr 160 (SmX 151) SmC 297.5 N 304.5 I (aus EtOH/Toluol)
- <sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.84···0.91 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.20···1.51 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.70···1.84 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.12 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 3.96 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.57 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OOC), 6.92 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.15···7.38 (m, 8H, Ar-H), 7.94 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.52 (s, 1H, CH=N), 8.56 (s, 1H, CH=N)
- <sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 135.70, 130.48, 129.97, 129.92, 128.48, 128.38, 122.41, 122.35, 121.73, 115.10, 68.62, 68.41, 65.67, 31.85, 29.40, 29.35, 29.26, 26.10, 22.69, 14.10 (zu niedrige Konzentration, daher fehlende Signale)

### 7.6.6 4-{3-[4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]propyl}-phenyl-4-(4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat



*Formel:* C<sub>53</sub>H<sub>62</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M=823.07 g/mol)

*Synthese:* nach AAV 7.3.1

*Ansatz:* 150 mg (0.99 mmol) 4-(3-Hydroxy-propyl)phenol  
 730 mg (2.06 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure  
 440 mg (2.13 mmol) DCC  
 30 mg (0.25 mmol) DMAP  
 40 ml DCM

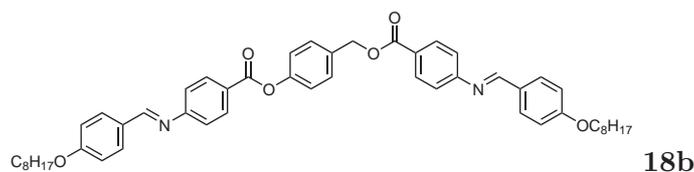
*Ausbeute:* 460 mg (0.56 mmol, 56 % d. Th.)

*Polymorphie:* Cr 167 Col<sub>rect</sub><sup>p11n</sup> 180 I (aus EtOH/Toluol)

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.85···0.92 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.22···1.52 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.73···1.83 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.10···2.19 (m, 2H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.82 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 3.92···3.99 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.39 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OOC), 6.89···6.95 (m, 4H, Ar-H), 7.16 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.22···7.30 (m, 6H, Ar-H), 7.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.52 (s, 1H, CH=N), 8.54 (s, 1H, CH=N)

<sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 165.94, 164.62, 158.41, 158.31, 156.36, 156.12, 149.13, 144.00, 143.89, 140.89, 140.33, 138.80, 132.05, 131.30, 130.41, 129.83, 129.34, 128.41, 128.29, 122.38, 122.33, 121.54, 115.06, 115.05, 77.36, 77.05, 76.73, 68.40, 64.54, 31.98, 31.92, 30.40, 29.48, 29.43, 29.35, 26.18, 22.77, 14.21

### 7.6.7 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-octyloxy-benzylidenamino)benzoat



*Formel:* C<sub>51</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, M=795.02 g/mol

*Synthese:* nach AAV 7.3.1

*Ansatz:* 120 mg (0.96 mmol) 4-Hydroxy-benzylalkohol

700 mg (1.98 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzylidenamino)benzoesäure  
 440 mg (2.13 mmol) DCC  
 30 mg (0.25 mmol) DMAP  
 40 ml DCM

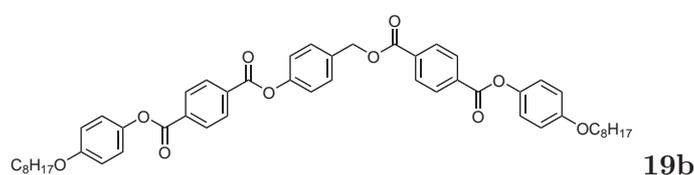
*Ausbeute:* 150 mg (0.19 mmol, 20 % d. Th.)

*Polymorphie:* Cr 155 (Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup> 141.5) I (aus EtOH/Toluol)

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.82···0.89 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.20···1.55 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.75···1.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.02···4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 5.40 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OOC), 6.60···6.70 (m, 1H, Ar-H), 6.94···7.00 (m, 4H, Ar-H), 7.10···7.26 (m, 2H, Ar-H), 7.28···7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.42···7.54 (m, 2H, Ar-H), 7.80 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.84···7.89 (m, 1H, Ar-H), 7.90···8.03 (m, 3H, Ar-H), 8.06···8.11 (m, 1H, Ar-H), 8.20 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.38···8.41 (m, 1H, Ar-H), 9.85 (s, 2H, CH=N)

<sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 164.14, 132.29, 131.87, 131.50, 131.02, 129.45, 122.02, 121.90, 120.94, 120.79, 114.72, 113.81, 68.49, 31.89, 29.42, 29.40, 29.30, 29.21, 29.17, 26.10, 26.08, 22.76, 14.21 (zu niedrige Konzentration, daher fehlende Signale)

### 7.6.8 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyloxymethyl]-phenyl-4-(4-*n*-octyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoat



*Formel:* C<sub>51</sub>H<sub>56</sub>O<sub>10</sub>, M=828.98 g/mol

*Synthese:* nach AAV 7.3.2

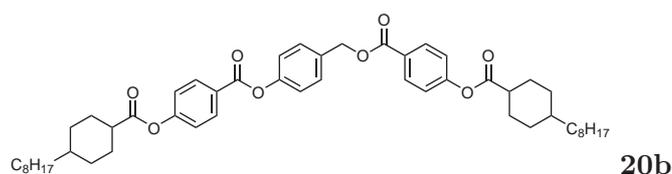
*Ansatz:* 120 mg (0.96 mmol) 4-Hydroxy-benzylalkohol  
 790 mg (2.13 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoesäure  
 440 mg (2.13 mmol) DCC  
 30 mg (0.25 mmol) DMAP  
 40 ml DCM

*Ausbeute:* 110 mg (0.13 mmol, 14 % d. Th.)

*Polymorphie:* Cr 174 (Col<sub>rect</sub><sup>p11n</sup> 174) I (aus EtOH/Toluol)

- $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz: 0.85···0.91 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23···1.50 (m, 20H,  $(\text{CH}_2)_5$ ), 1.73···1.82 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.94 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.95 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.42 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OOC}$ ), 6.91 (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H, Ar-H), 7.09···7.15 (m, 4H, Ar-H), 7.28 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (m, 4H, Ar-H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz: 165.35, 164.53, 164.43, 164.07, 157.03, 156.98, 150.71, 143.99, 143.96, 134.19, 134.15, 133.64, 133.57, 133.56, 130.19, 130.18, 130.04, 129.73, 129.67, 122.16, 122.14, 121.82, 115.17, 115.15, 68.54, 66.58, 31.92, 29.46, 29.39, 29.34, 26.16, 22.77, 14.21

### 7.6.9 4-[4-(4-*n*-Octyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzoyloxymethyl]-phenyl-4-(4-*n*-octyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzoat



*Formel*:  $\text{C}_{51}\text{H}_{68}\text{O}_8$ ,  $M=809.08$  g/mol

*Synthese*: nach AAV 7.3.1

*Ansatz*: 120 mg (0.96 mmol) 4-Hydroxy-benzylalkohol  
 730 mg (2.02 mmol) 4-(4-*n*-Octyl-cyclohexylcarbonyloxy)benzoesäure  
 440 mg (2.13 mmol) DCC  
 30 mg (0.25 mmol) DMAP  
 40 ml DCM

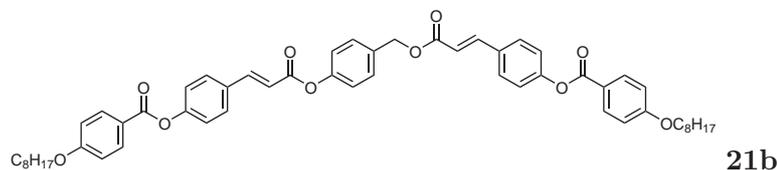
*Ausbeute*: 230 mg (0.28 mmol, 30 % d. Th.)

*Polymorphie*: Cr 130.5 Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup> 126.5) I (aus EtOH/Toluol)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz: 0.84···0.90 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.90···1.05 (m, 4H,  $(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ), 1.15···1.35 (m, 30H,  $(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ), 1.47···1.62 (m, 4H,  $(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ), 1.82···1.91 (m, 4H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CHCOO}$ ), 2.07···2.18 (m, 4H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CHCOO}$ ), 2.42···2.54 (m, 2H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CHCOO}$ ), 5.35 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OOC}$ ), 7.13 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 8.07 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz: 173.88, 173.85, 165.48, 164.17, 155.13, 154.67, 150.72, 133.62, 131.67, 131.16, 129.42, 127.32, 127.31, 126.68, 121.83, 121.78, 121.56, 77.22, 66.20, 43.80, 43.78, 37.25, 37.02, 32.35, 32.01, 30.03, 29.74, 29.43, 29.08, 26.96, 22.79, 14.22

### 7.6.10 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)cinnamoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)cinnamat



*Formel:* C<sub>55</sub>H<sub>60</sub>O<sub>10</sub>, M=881.06 g/mol

*Synthese:* nach AAV 7.3.2

*Ansatz:* 120 mg (0.96 mmol) 4-Hydroxy-benzylalkohol  
 800 mg (2.02 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)zimtsäure  
 880 mg (2.10 mmol) CMC  
 30 mg (0.25 mmol) DMAP  
 40 ml DCM

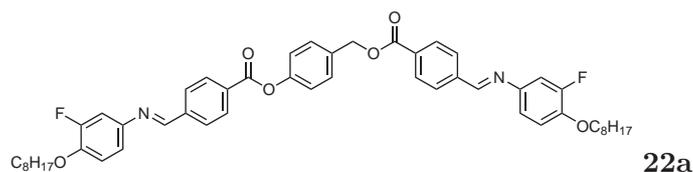
*Ausbeute:* 160 mg (0.18 mmol, 19 % d. Th.)

*Polymorphie:* Cr 128.5 Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup> 164 I (aus EtOH/Toluol)

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.85···0.92 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.25···1.40 (m, 16H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.41···1.51 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.76···1.85 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.25 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OOC), 6.45 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, CH=CH-Ar), 6.60 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, CH=CH-Ar), 6.94···6.98 (m, 4H, Ar-H), 7.17 (m, 6H, Ar-H), 7.45 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, CH=CH-Ar), 7.87 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, CH=CH-Ar), 8.09···8.15 (m, 4H, Ar-H)

<sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 166.51, 165.09, 164.47, 164.45, 163.63, 163.59, 152.88, 152.58, 150.61, 145.63, 144.19, 133.52, 132.27, 132.249, 131.82, 131.60, 129.49, 129.41, 129.20, 122.43, 122.31, 121.75, 121.10, 121.04, 117.75, 117.10, 114.32, 114.30, 68.37, 68.35, 65.77, 31.82, 29.343, 29.24, 29.11, 26.01, 22.68, 14.13

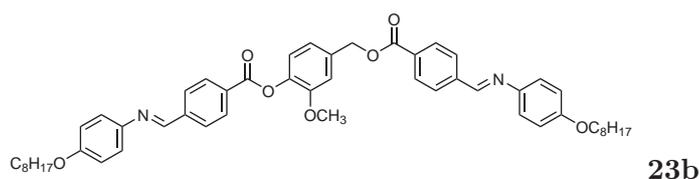
### 7.6.11 4-[4-(3-Fluor-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy-methyl]phenyl-4-(3-fluor-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)-benzoat



*Formel:* C<sub>51</sub>H<sub>56</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, M=831.00 g/mol

- Synthese:* nach AAV 7.3.1
- Ansatz:* 120 mg (0.96 mmol) 4-Hydroxy-benzylalkohol  
 740 mg (1.99 mmol) 4-(3-Fluor-4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure  
 440 mg (2.13 mmol) DCC  
 30 mg (0.25 mmol) DMAP  
 40 ml DCM
- Ausbeute:* 70 mg (0.08 mmol, 9 % d. Th.)
- Polymorphie:* Cr 147.5 Col<sub>rect</sub><sup>p11n</sup> 180.5 I (aus EtOH/Toluol)
- <sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.82···0.95 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.20···1.55 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.71···1.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.00···4.12 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 5.40 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OOC), 6.93···7.15 (m, 6H, Ar-H), 7.26 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.49 (s, 1H, CH=N), 8.52 (s, 1H, CH=N)
- <sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 165.67, 164.39, 157.48, 157.23, 154.05, 151.59, 150.74, 140.55, 140.02, 133.58, 132.04, 131.35, 130.68, 130.47, 130.22, 130.01, 129.55, 129.41, 128.58, 128.46, 121.88, 121.81, 121.70, 117.51, 117.42, 115.06, 109.08, 108.90, 69.87, 66.38, 31.87, 29.40, 29.34, 29.28, 26.01, 22.73, 14.17
- <sup>19</sup>F-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 188 MHz: -133.20···-132.95 (m, Ar-F)

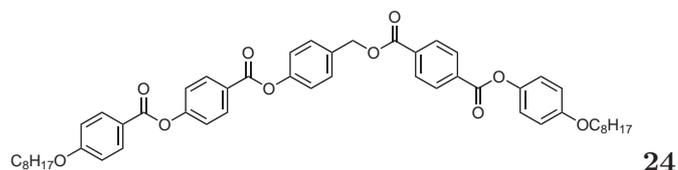
### 7.6.12 3-Methoxy-4-[4-(4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyl-oxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)-benzoat



- Formel:* C<sub>52</sub>H<sub>60</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=825.04 g/mol)
- Synthese:* nach AAV 7.3.1
- Ansatz:* 150 mg (0.97 mmol) Vanillylalkohol  
 700 mg (1.98 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure  
 440 mg (2.13 mmol) DCC  
 30 mg (0.25 mmol) DMAP  
 40 ml DCM
- Ausbeute:* 340 mg (0.41 mmol, 42 % d. Th.)
- Polymorphie:* Cr 145 (SmCP<sub>A</sub> 139) I (aus EtOH/Toluol)

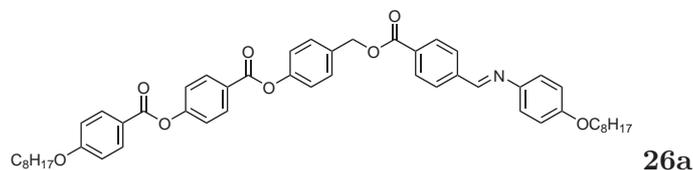
- $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz: 0.85···0.93 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28···1.51 (m, 20H,  $(\text{CH}_2)_5$ ), 1.72···1.82 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.92···4.00 (m, 7H,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 5.40 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OOC}$ ), 6.88···6.96 (m, 4H, Ar-H), 7.20···7.32 (m, 4H, Ar-H), 7.50···7.56 (m, 1H, Ar-H), 7.91···8.06 (m, 6H, Ar-H), 8.20···8.26 (m, 4H, Ar-H), 8.53 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 8.56 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ )
- $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz: 165.75, 164.47, 158.39, 158.28, 156.33, 156.07, 143.78, 140.97, 140.43, 133.58, 130.68, 130.43, 130.22, 129.97, 129.53, 129.41, 128.41, 128.30, 122.35, 122.29, 121.90, 121.82, 121.68, 115.60, 115.00, 68.36, 31.88, 29.44, 29.38, 29.31, 26.14, 22.74, 14.18

### 7.6.13 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoyloxymethyl]-phenyl-4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)benzoat



- Formel*:  $\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{O}_{10}$ ,  $M=828.98$  g/mol
- Synthese*: nach AAV 7.3.1
- Ansatz*: 230 mg (0.48 mmol) 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzylalkohol **C1**  
 190 mg (0.51 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-phenyloxycarbonyl)benzoesäure  
 110 mg (0.53 mmol) DCC  
 10 mg (0.08 mmol) DMAP  
 30 ml DCM
- Ausbeute*: 90 mg (0.11 mmol, 23 % d. Th.)
- Polymorphie*: Cr 132.5  $\text{Col}_{\text{rect}}^{\text{pmmn}}$  131) I (aus EtOH/Toluol)
- $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz: 0.83···0.93 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20···1.51 (m, 20H,  $(\text{CH}_2)_5$ ), 1.72···1.88 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.95 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.04 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.41 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OOC}$ ), 6.91 (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 8.08···8.30 (m, 8H, Ar-H)
- $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz: 165.39, 164.57, 164.26, 164.18, 163.76, 156.99, 155.40, 150.91, 144.00, 134.23, 133.60, 133.28, 132.34, 131.74, 130.28, 130.03, 129.74, 129.63, 128.70, 126.66, 122.16, 122.06, 122.03, 121.94, 120.91, 115.13, 114.40, 68.49, 68.41, 66.60, 31.84, 31.82, 31.12, 29.44, 29.38, 29.34, 29.31, 29.26, 29.24, 29.13, 26.08, 26.02, 22.68, 14.12

### 7.6.14 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]-phenyl-4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)benzoat



*Formel:* C<sub>51</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>8</sub>, M=812.00 g/mol

*Synthese:* nach AAV 7.3.1

*Ansatz:* 230 mg (0.48 mmol) 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzylalkohol **C1**

180 mg (0.51 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure

110 mg (0.53 mmol) DCC

10 mg (0.08 mmol) DMAP

30 ml DCM

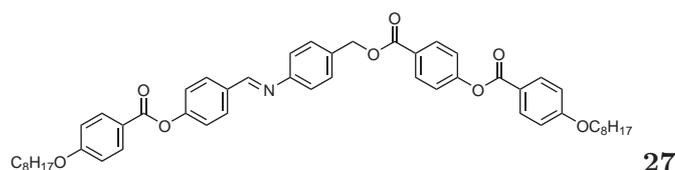
*Ausbeute:* 130 mg (0.16 mmol, 33 % d. Th.)

*Polymorphie:* Cr 145 Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup> 159.5 I (aus EtOH/Toluol)

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.83···0.94 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.20···1.51 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.70···1.87 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 3.96 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.39 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OOC), 6.92 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.22···7.28 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.52 (s, 1H, CH=N)

<sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 165.82, 164.27, 164.18, 163.76, 158.35, 156.39, 155.39, 150.83, 149.76, 143.96, 140.48, 133.56, 132.34, 131.75, 130.29, 130.01, 129.67, 129.56, 129.44, 128.71, 128.33, 126.70, 126.39, 122.34, 122.05, 122.02, 121.97, 121.90, 120.93, 115.02, 114.40, 68.41, 68.34, 66.32, 31.88, 31.84, 31.82, 31.12, 29.44, 29.40, 29.26, 29.24, 29.12, 26.09, 26.02, 22.68, 14.12

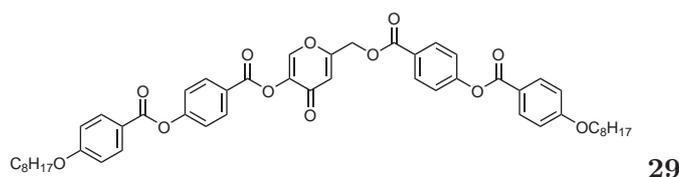
### 7.6.15 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]benzyl-4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)benzoat



*Formel:* C<sub>51</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>8</sub>, M=812.00 g/mol

- Synthese:* nach AAV 7.3.1
- Ansatz:* 220 mg (0.48 mmol) 4-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]-benzylalkohol **D1**  
 190 mg (0.51 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure  
 110 mg (0.53 mmol) DCC  
 10 mg (0.08 mmol) DMAP  
 30 ml DCM
- Ausbeute:* 80 mg (0.10 mmol, 21 % d. Th.)
- Polymorphie:* Cr 131.5 Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup> 135.5 I (aus EtOH/Toluol)
- <sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.86···0.90 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.23···1.48 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.76···1.84 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 3.99···4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 5.27 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OOC), 6.94···6.98 (m, 4H, Ar-H), 7.23···7.29 (m, 4H, Ar-H), 7.32 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.08···8.15 (m, 4H, Ar-H), 8.47 (s, 1H, CH=N)
- <sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 190.70, 165.58, 164.35, 164.19, 164.06, 163.76, 163.64, 159.46, 155.81, 133.84, 132.32, 132.28, 131.20, 131.10, 130.25, 129.20, 127.46, 124.81, 122.50, 122.25, 121.78, 121.04, 120.80, 114.40, 114.35, 68.41, 66.52, 31.87, 29.40, 29.28, 29.17, 26.07, 22.74, 14.18

### 7.6.16 6-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)benzoat]



- Formel:* C<sub>50</sub>H<sub>54</sub>O<sub>12</sub>, M=846.96 g/mol
- Synthese:* nach AAV 7.3.1
- Ansatz:* 140 mg (0.98 mmol) Kojisäure  
 750 mg (2.02 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure  
 440 mg (2.13 mmol) DCC  
 30 mg (0.25 mmol) DMAP  
 40 ml DCM
- Ausbeute:* 105 mg (0.12 mmol, 13 % d. Th.)
- Polymorphie:* Cr 130 Col<sub>rect</sub><sup>pmmn</sup> 145.5 I (aus EtOH/Toluol)

- <sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz: 0.83···0.92 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.22···1.52 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.77···1.86 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 5.20 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OOC), 6.64 (s, 1H, 5-H im  $\gamma$ -Pyron-System), 6.96 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.33 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (s, 1H, 2-H im  $\gamma$ -Pyron-System), 8.08···8.17 (m, 6H, Ar-H), 8.23 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H)
- <sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz: 165.32, 164.18, 164.10, 163.79, 163.74, 163.47, 155.83, 155.20, 143.98, 141.84, 135.28, 134.04, 132.37, 132.33, 132.16, 131.32, 126.76, 125.68, 125.58, 125.36, 122.20, 122.00, 120.95, 120.88, 114.41, 114.38, 68.40, 64.89, 31.82, 29.34, 29.23, 29.12, 26.02, 22.68, 14.11

# Literaturverzeichnis

- [1] VORLÄNDER, D.: Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinen Flüssigkeiten. In: *Z. Phys. Chem.* 105 (1923), S. 211
- [2] CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH, K. A.: Liquid crystals of disc-like molecules. In: *Pramana* 9 (1977), S. 471
- [3] BARÓN, M.: Definitions of basic terms relating to low-molecular and polymer liquid crystals (IUPAC recommendations 2001). In: *Pure Appl. Chem.* 73 (2001), S. 845
- [4] REINITZER, F.: Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. In: *Monatsh. Chem.* 9 (1888), S. 421
- [5] LEHMANN, O.: Über fließende Kristalle. In: *Z. Phys. Chem.* 4 (1889), S. 462
- [6] SAGE, I. C.: Displays. In: DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.-W.; VILL, V. (Hrsg.): *Handbook of Liquid Crystals* Bd. 1. Weinheim : Wiley-VCH, 1998, Kapitel IX, S. 731
- [7] GLEESON, H. F.: Thermography using liquid crystals. In: DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.-W.; VILL, V. (Hrsg.): *Handbook of Liquid Crystals* Bd. 1. Weinheim : Wiley-VCH, 1998, Kapitel IX, S. 823
- [8] GRAY, G. W.; GOODBY, J. W.: *Smectic Liquid Crystals - Textures and Structures*. Glasgow-London : Leonhard-Hill, 1984
- [9] PRAEFCKE, K.; KOHNE, B.; SINGER, D.; DEMUS, D.; PELZL, G.; DIELE, S.: Liquid-crystalline compounds .56. Thermotropic biaxial nematic phases with negative optical character. In: *Liq. Cryst.* 7 (1990), S. 589
- [10] DANTLGRABER, G.; DIELE, S.; TSCHERSKE, C.: The first liquid crystalline dimers consisting of two banana-shaped mesogenic units: a new way for switching between ferroelectricity and antiferroelectricity with bent-core molecules. In: *Chem. Commun.* 23 (2002), S. 2768
- [11] IMRIE, C. T.; HENDERSON, P. A.: Liquid crystal dimers and oligomers. In: *Curr. Opin. Colloid. In.* 7 (2002), S. 298

- [12] IMRIE, C. T.; LUCKHURST, G. R.: Liquid Crystal Dimers and Oligomers. In: DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.-W.; VILL, V. (Hrsg.): *Handbook of Liquid Crystals* Bd. 2B. Weinheim : Wiley-VCH, 1998, Kapitel X, S. 801
- [13] VORLÄNDER, D.; APEL, A.: Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzolabkömmlingen II. In: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 65 (1923), S. 1101
- [14] PELZL, G.; WIRTH, I.; WEISSFLOG, W.: The first „banana phase“ found in an original Vorländer substance. In: *Liq. Cryst.* 28 (2001), S. 969
- [15] NIORI, T.; SEKINE, T.; WATANABE, J.; FURUKAWA, T.; TAKEZOE, H.: Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules. In: *J. Mater. Chem.* 6 (1996), S. 1231
- [16] MATSUZAKI, H.; MATSUNAGA, Y.: New mesogenic compounds with unconventional molecular structure - 1,2-phenylene and 2,3-naphthylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates] and related compounds. In: *Liq. Cryst.* 14 (1993), S. 105
- [17] AKUTAGAWA, T.; MATSUNAGA, Y.; YASUHARA, K.: Mesomorphic behaviour of 1,3-phenylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates] and related compounds. In: *Liq. Cryst.* 17 (1994), S. 659
- [18] BRAND, H. R.; CLADIS, P. E.; PLEINER, H.: Macroscopic properties of smectic C<sub>G</sub> liquid crystals. In: *Eur. Phys. J. B* 6 (1998), S. 347
- [19] EREMIN, A.; DIELE, S.; PELZL, G.; NÁDASI, H.; WEISSFLOG, W.; SALFETNIKOVA, J.; KRESSE, H.: Experimental evidence for an achiral orthogonal biaxial smectic phase without in-plane order exhibiting antiferroelectric switching behavior. In: *Phys. Rev. E* 64 (2001), S. 51707
- [20] REDDY, R. A.; SADASHIVA, B. K.: Direct transition from a nematic to a polar biaxial smectic A phase in a homologous series of unsymmetrically substituted bent-core compounds. In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 310
- [21] MURTHY, H. N. S.; SADASHIVA, B. K.: A polar biaxial smectic A phase in new unsymmetrical compounds composed of bent core molecules. In: *Liq. Cryst.* 31 (2004), S. 567
- [22] LINK, D. R.; NATALE, G.; SHAO, R.; MACLENNAN, J. E.; CLARK, N. A.; KÖRBLOVA, E.; WALBA, D. M.: Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules. In: *Science* 278 (1997), S. 1924

- [23] JAKLI, A.; RAUCH, S.; LÖTZSCH, D.; HEPPKE, G.: Uniform textures of smectic liquid-crystal phase formed by bent-core molecules. In: *Phys. Rev. E* 57 (1998), S. 6737
- [24] DANTLGRABER, G.; BAUMEISTER, U.; DIELE, S.; KRESSE, H.; LUHMANN, B.; LANG, H.; TSCHERSKE, C.: Evidence for a new ferroelectric switching liquid crystalline phase formed by a carbosilane based dendrimer with banana-shaped mesogenic units. In: *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), S. 14852
- [25] PELZL, G.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W.: Banana-shaped compounds - A new field of liquid crystals. In: *Adv. Mater.* 11 (1999), S. 707
- [26] WEISSFLOG, W.; WIRTH, I.; DIELE, S.; PELZL, G.; SCHMALFUSS, H.; SCHOSS, T.; WÜRFLINGER, A.: The N,N'-bis[4-(4-n-alkoxybenzoyloxy)benzylidene]phenylene-1,3-diamines: mesophase behaviour and physical properties. In: *Liq. Cryst.* 28 (2001), S. 1603
- [27] KRESSE, H.; SCHMALFUSS, H.; WEISSFLOG, W.: Characterization of the B<sub>6</sub> phase by dielectric measurements. In: *Liq. Cryst.* 28 (2001), S. 799
- [28] WATANABE, J.; NIORI, T.; SEKINE, T.; TAKEZOE, H.: Frustrated structure induced on ferroelectric smectic phases in banana-shaped molecular system. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998), S. L139
- [29] SHEN, D.; DIELE, S.; PELZL, G.; WIRTH, I.; TSCHERSKE, C.: Designing banana-shaped liquid crystals without Schiff's base units: m-terphenyls, 2,6-diphenylpyridines and V-shaped tolane derivatives. In: *J. Mater. Chem.* 9 (1999), S. 661
- [30] SCHMALFUSS, H.; SHEN, D.; TSCHERSKE, C.; KRESSE, H.: Dielectric behaviour of the B<sub>1</sub> phase. In: *Liq. Cryst.* 27 (2000), S. 1235
- [31] JAKLI, A.; LISCHKA, C.; WEISSFLOG, W.; PELZL, G.; SAUPE, A.: Helical filamentary growth in liquid crystals consisting of banana-shaped molecules. In: *Liq. Cryst.* 27 (2000), S. 1405
- [32] SALFETNIKOVA, J.; NADASI, H.; WEISSFLOG, W.; HAUSER, A.; KRESSE, H.: Dielectric characterization of the B<sub>7</sub> and a B<sub>x</sub> phase. In: *Liq. Cryst.* 29 (2002), S. 115
- [33] PELZL, G.; DIELE, S.; JAKLI, A.; LISCHKA, C.; WIRTH, I.; WEISSFLOG, W.: Helical superstructures in a novel smectic mesophase formed by achiral banana-shaped molecules. In: *Liq. Cryst.* 26 (1999), S. 135
- [34] PELZL, G.; SCHRÖDER, M. W.; DUNEMANN, U.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W.; JONES, C.; COLEMAN, D.; CLARK, N. A.; STANNARIUS, R.; LIE, J.; DAS, B.; GRANDE, S.: The first bent-core mesogens exhibiting a dimorphism B<sub>7</sub>-SmCP<sub>A</sub>. In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 2492

- [35] COLEMAN, D. A.; FERNSLER, J.; CHATTHAM, N.; NAKATA, M.; TAKANISHI, Y.; KORBLOVA, E.; LINK, D. R.; SHAO, R. F.; JANG, W. G.; MACLENNAN, J. E.; MONDAINN-MONVAL, O.; BOYER, C.; WEISSFLOG, W.; PELZL, G.; CHIEN, L. C.; ZASADZINSKI, J.; WATANABE, J.; WALBA, D. M.; TAKEZOE, H.; CLARK, N. A.: Polarization-modulated smectic liquid crystal phases. In: *Science* 301 (2003), S. 1204
- [36] BRAND, H. R.; CLADIS, P. E.; PLEINER, H.: Symmetries and physical properties of polar columnar phases in materials composed of achiral molecules. In: *Europhys. Lett.* 57 (2002), S. 368
- [37] DIELE, S.; GRANDE, S.; KRUTH, H.; LISCHKA, C. H.; PELZL, G.; WEISSFLOG, W.; WIRTH, I.: Structure and properties of liquid crystalline phases formed by achiral banana-shaped molecules. In: *Ferroelectrics* 212 (1998), S. 169
- [38] NÁDASI, H.; WEISSFLOG, W.; EREMIN, A.; PELZL, G.; DIELE, S.; DAS, B.; GRANDE, S.: Ferroelectric and antiferroelectric „banana phases“ of new fluorinated five-ring bent-core mesogens. In: *J. Mater. Chem.* 12 (2002), S. 1316
- [39] THISAYUKTA, J.; TAKEZOE, H.; WATANABE, J.: Study on helical structure of the B<sub>4</sub> phase formed from achiral banana-shaped molecule. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001), S. 3277
- [40] WEISSFLOG, W.; LISCHKA, C.; DIELE, S.; WIRTH, I.; PELZL, G.: The inverse phase sequence SmA-SmC in symmetric dimeric liquid crystals. In: *Liq. Cryst.* 27 (2000), S. 43
- [41] WÖLFEL, E. R.: *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*. Wiesbaden : Vieweg, 1987
- [42] KRISCHNER, H.: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*. Wiesbaden : Vieweg, 1990
- [43] KLEBER, W.; BAUTSCH, H.-J.; BOHM, J.: *Einführung in die Kristallographie*. Berlin : Verlag Technik, 1998
- [44] SEEMANN, H.: Focussing X-ray spectroscopy. In: *Ann. Physik* 59 (1919), S. 455
- [45] BOHLIN, H.: A new arrangement of crystal powder for X-ray crystallographic investigations. In: *Ann. Physik* 61 (1920), S. 421
- [46] VALASEK, J.: Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. In: *Phys. Rev.* 15 (1920), S. 537
- [47] VALASEK, J.: Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. In: *Phys. Rev.* 17 (1921), S. 475

- [48] MEYER, R. B.; LIEBERT, L.; STRZELECKI, L.; KELLER, P.: Ferroelectric liquid crystals. In: *J. Phys. (Paris) Lett.* 36 (1975), S. L69
- [49] OSIPOV, M. A.; PIKIN, S. A.: Molecular models for the ferroelectric smectic C\* phase. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 103 (1983), S. 57
- [50] MIYASATO, K.; ABE, S.; TAKEZOE, H.; FUKUDA, A.; KUZE, E.: Direct method with triangular waves for measuring spontaneous polarization in ferroelectric liquid crystals. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1983), S. L661
- [51] TAKANISHI, Y.; TAKEZOE, H.; FUKUDA, A.; KOMURA, H.; WATANABE, J.: Simple method for confirming the antiferroelectric structure of smectic liquid crystals. In: *J. Mater. Chem.* 2 (1992), S. 71
- [52] RICHTER, S.: *Neue Strukturfragmente für Flüssigkristalle: Perhydrophenanthren und ethylenüberbrückte Hydroxykomponenten.* Halle, Martin-Luther-Universität, Dissertation, 1984
- [53] SHEN, D.: *Syntheses and mesophase characterizations of novel bent-core molecules.* Halle, Martin-Luther-Universität, Dissertation, 2000
- [54] WEISSFLOG, W.; LISCHKA, C.; DIELE, S.; PELZL, G.; WIRTH, I.; GRANDE, S.; KRESSE, H.; SCHMALFUSS, H.; HARTUNG, H.; STETTLER, A.: Banana-shaped or rod-like mesogens? Molecular structure, crystal structure and mesophase behaviour of 4,6-dichloro-1,3-phenylene bis[4-(4-n-subst.-phenyliminomethyl) benzoates]. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 333 (1999), S. 203
- [55] WEISSFLOG, W.; NÁDASI, H.; DUNEMANN, U.; PELZL, G.; DIELE, S.; EREMIN, A.; KRESSE, H.: Influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens. In: *J. Mater. Chem.* 11 (2001), S. 2748
- [56] DAVE, J. S.; PATEL, P. R.: Influence of molecular structure on liquid crystalline properties and phase transitions in these structures (I and II). In: *Mol. Cryst.* 2 (1967), S. 103
- [57] DEUTSCHER, H.-J.: *Die 1,4-Cyclohexylen-Gruppierung – ein fundamentales Strukturelement für stabile Flüssigkristalle.* Halle, Martin-Luther-Universität, Habilitation, 1980
- [58] NEISES, B.; STEGLICH, W.: 4-Dialkylaminopyridines as acylation catalysts .5. Simple method of esterification of carboxylic acids. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 17 (1978), S. 552
- [59] NIORI, T.; ADACHI, S.; WATANABE, J.: Smectic Mesophase Properties of Dimeric Compounds .1. Dimeric Compounds Based on the Mesogenic Azobenzene Unit. In: *Liq. Cryst.* 19 (1995), S. 139

- [60] ATTARD, G. S.; DATE, R. W.; IMRIE, C. T.; LUCKHURST, G. R.; ROSKILLY, S. J.; SEDDON, J. M.; TAYLOR, L.: Non-symmetrical dimeric liquid crystals. In: *Liq. Cryst.* 16 (1994), S. 529
- [61] WEISSFLOG, W.; RICHTER, S.; DIETZMANN, E.; RISSE, J.; DIELE, S.; SCHILLER, P.; PELZL, G.: The structure and unusual optical textures of smectic C<sub>2</sub> phases of new tail-to-tail twins. In: *Cryst. Res. Technol.* 32 (1997), S. 271
- [62] HAHN, T. (Hrsg.): *International Tables of Crystallography*. Bd. A: *Spacegroup Symmetry*. 5. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1995
- [63] HARDOUIN, F.; TINH, N. H.; ACHARD, M. F.; LEVELUT, A. M.: A new thermotropic smectic phase made of ribbons. In: *J. Phys. Lett.* 43 (1982), S. L327
- [64] BOURNY, V.; LORMAN, V.; PAVEL, J.; METTOUT, B.; NGUYEN, H. T.: Field-induced behavior in a liquid formed by achiral banana-shaped molecules in the vicinity of the phase transition Isotropic-B<sub>2</sub> phase. In: *Ferroelectrics* 276 (2002), S. 127
- [65] WEISSFLOG, W.; SCHRÖDER, M. W.; DIELE, S.; PELZL, G.: Field-induced formation of the polar SmCP phase above the SmCP-isotropic transition. In: *Adv. Mater.* 15 (2003), S. 630
- [66] SCHRÖDER, M. W.; PELZL, G.; DUNEMANN, U.; WEISSFLOG, W.: Chiral domains of the SmCP<sub>A</sub> phase formed by cooling the isotropic liquid or by field-induced nucleation above the clearing temperature. In: *Liq. Cryst.* 31 (2004), S. 633
- [67] DENIZ, K. U.; PEPY, G.; KELLER, P.; FARNOUX, B.; PARETTE, G.: Investigation of structure and dynamics in the fiber-type nematic phase of nBABA. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 127 (1985), S. 81
- [68] PARANJPE, A. S.; DENIZ, K. U.; PARAVATHANATHAN, P. S.; AMIRTHALINGAM, V.; MURALIDHARAN, K. V.: Structure of short range ordered nematic phases of nBABA (n=1 to 9). In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 149 (1987), S. 79
- [69] SIGAUD, G.; HARDOUIN, F.; ACHARD, M. F.; LEVELUT, A. M.: A new type of smectic A phase with long-range modulation in the layers. In: *J. Phys.* 42 (1981), S. 107
- [70] DIELE, S.; PELZL, G.; MÄDICKE, A.; DEMUS, D.; WEISSFLOG, W.: The steric influence on the formation of smectic layers in binary systems. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 191 (1990), S. 37
- [71] 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. In: *Cryst. Res. Technol.* 26 (1991), S. 809

- [72] OSTROVSKII, B. I.: Structure and phase transitions in smectic A liquid-crystals with polar and sterical asymmetry. In: *Liq. Cryst.* 14 (1993), S. 131–157
- [73] POCIECHA, D.; KARDAS, D.; GORECKA, E.; SZYDŁOWSKA, J.; MIECZKOWSKI, J.; GUILLOIN, D.: Modulated and intercalated smectic phases formed by dimeric molecules. In: *J. Mater. Chem.* 13 (2003), S. 34
- [74] TAKANISHI, Y.; IZUMI, T.; WATANABE, J.; ISHIKAWA, K.; TAKEZOE, H.; IIDA, A.: Field-induced molecular reorientation keeping a frustrated structure in an achiral bent-shaped liquid crystal. In: *J. Mater. Chem.* 9 (1999), S. 2771
- [75] EREMIN, A.; DIELE, S.; PELZL, G.; NÁDASI, H.; WEISSFLOG, W.: Experimental evidence for SmCG  $\rightarrow$  SmCP polymorphism in fluorinated bent-shaped mesogens. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), S. 021702
- [76] EREMIN, A.; NÁDASI, H.; PELZL, G.; DIELE, S.; KRESSE, H.; WEISSFLOG, W.; GRANDE, S.: Paraelectric-antiferroelectric transitions in the bent-core liquid-crystalline materials. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004), S. 1290
- [77] JAKLI, A.; NAIR, G. G.; SAWADE, H.; HEPPKE, G.: A bent-shape liquid crystal compound with antiferroelectric triclinic-monoclinic phase transition. In: *Liq. Cryst.* 30 (2003), S. 265
- [78] NIORI, T.; SEKINE, T.; WATANABE, J.; FURUKAWA, T.; TAKEZOE, H.: Distinct ferroelectric smectic liquid crystal consisting of achiral molecules with banana shape. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 301 (1997), S. 337
- [79] SEKINE, T.; TAKANISHI, Y.; NIORI, T.; WATANABE, J.; TAKEZOE, H.: Ferroelectric properties in banana-shaped achiral liquid crystalline molecular systems. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997), S. L1201
- [80] SEKINE, T.; NIORI, T.; WATANABE, J.; FURUKAWA, T.; CHOI, S. W.; TAKEZOE, H.: Spontaneous helix formation in smectic liquid crystals comprising achiral molecules. In: *J. Mater. Chem.* 7 (1997), S. 1307
- [81] SEKINE, T.; NIORI, T.; SONE, M.; WATANABE, J.; CHOI, S. W.; TAKANISHI, Y.; TAKEZOE, H.: Origin of helix in achiral banana-shaped molecular systems. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997), S. 6455
- [82] SHEN, D.; PEGENAU, A.; DIELE, S.; WIRTH, I.; TSCHERSKE, C.: Molecular design of nonchiral bent-core liquid crystals with antiferroelectric properties. In: *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), S. 1593

- [83] PRASAD, V.; RAO, D. S. S.; PRASAD, S. K.: A novel class of banana-shaped azo compounds exhibiting antiferroelectric switching behaviour. In: *Liq. Cryst.* 28 (2001), S. 643
- [84] MURTHY, H. N. S.; SADASHIVA, B. K.: Banana-shaped mesogens: effect of lateral substituents on seven-ring esters containing a biphenyl moiety. In: *Liq. Cryst.* 29 (2002), S. 1223
- [85] REDDY, R. A.; SADASHIVA, B. K.: Influence of fluorine substituent on the mesomorphic properties of five-ring ester banana-shaped molecules. In: *Liq. Cryst.* 30 (2003), S. 1031
- [86] NOZARY, H.; PIGUET, C.; RIVERA, J. P.; TISSOT, P.; MORGANTINI, P. Y.; WEBER, J.; BERNARDINELLI, G.; BUNZLI, J. C. G.; DESCHENAUX, R.; DONNIO, B.; GUILLON, D.: Aromatic bent-core liquid crystals: An opportunity for introducing terdentate binding units into mesophases. In: *Chem. Mat.* 14 (2002), S. 1075
- [87] SZYDŁOWSKA, J.; MIECZKOWSKI, J.; MATRASZEK, J.; BRUCE, D. W.; GORECKA, E.; PO-CIECHA, D.; GUILLON, D.: Bent-core liquid crystals forming two- and three-dimensional modulated structures. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), S. 031702
- [88] WIRTH, I.: *Untersuchungen an „bananenförmigen“ Mesogenen.* Halle, Martin-Luther-Universität, Dissertation, 2001
- [89] SHUBNIKOV, A. V.; KOPTSIK, A. V.: *Symmetry in Science and Art.* New York : Plenum, 1974
- [90] ALEXANDER, E.; HERRMANN, K.: Zur Theorie der flüssigen Kristalle. In: *Z. Kristallogr.* 69 (1928), S. 285
- [91] ALEXANDER, E.; HERRMANN, K.: Die 80 zweidimensionalen Raumgruppen. In: *Z. Kristallogr.* 70 (1929), S. 328
- [92] ALEXANDER, E.; HERRMANN, K.: Die 80 zweidimensionalen Raumgruppen. In: *Z. Kristallogr.* 70 (1929), S. 460
- [93] HERRMANN, C.: Zur systematischen Struckturchemie. III. Ketten und Netzgruppen. In: *Z. Kristallogr.* 69 (1928), S. 259
- [94] KOPSKÝ, V.; LITVIN, D. B. (Hrsg.): *International Tables of Crystallography.* Bd. E: *Subperiodic groups.* Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2002
- [95] GRELL, H.; KRAUSE, C.; GRELL, J.: *Tables of the 80 plane space groups in three dimensions.* 5. Berlin : Akademie der Wissenschaften, 1988

- [96] KEITH, C.; REDDY, R. A.; BAUMEISTER, U.; TSCHERSKE, C.: Banana-shaped liquid crystals with two oligosiloxane end-groups: field-induced switching of supramolecular chirality. In: *J. Am. Chem. Soc.* (2004, in press)
- [97] SCHMALFUSS, H.; SHEN, D.; TSCHERSKE, C.; KRESSE, H.: Dielectric investigations of the B<sub>2</sub> phase. In: *Liq. Cryst.* 26 (1999), S. 1767
- [98] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C.: *A Chemist's guide to density functional theory*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000
- [99] FORSEMAN, J. B.; FRISCH, A.: *Chemistry with electronic structure methods*. Pittsburgh : Gaussian Inc., 1996
- [100] DEWAR, M. J. S.; ZOEBSCH, E.G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P.: AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. In: *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985), S. 3902
- [101] SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H.: Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. In: *J. Comput.-Aided Mol. Design* 14 (2000), S. 123
- [102] SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S. J.; WINDUS, T. L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J. A.: General Atomic and Molecular Electronic Structure System. In: *J. Comput. Chem.* 14 (1993), S. 1347
- [103] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI, V. G.; MONTGOMERY, Jr. J. A.; STRATMANN, R. E.; BURANT, J. C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J. M.; DANIELS, A. D.; KUDIN, K. N.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; TOMASI, J.; BARONE, V.; COSSI, M.; CAMMI, R.; MENNUCCI, B.; POMELLI, C.; ADAMO, C.; CLIFFORD, S.; OCHTERSKI, J.; PETERSSON, G. A.; AYALA, P. Y.; CUI, Q.; MOROKUMA, K.; REGA, N.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; CIOSLOWSKI, J.; ORTIZ, J. V.; BABOUL, A. G.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; GOMPERTS, R.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W. ; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; ANDRES, J. L.; GONZALEZ, C.; HEAD-GORDON, M.; REPLOGLE, E. S.; POPLE, J. A.: *Gaussian 98*. – Gaussian Inc., Pittsburgh, 2002
- [104] BECKE, A. D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 5648
- [105] AUTORENKOLLEKTIV: *Organikum*. Leipzig : Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1988
- [106] TSCHERSKE, C.; ZASCHKE, H.: A Mild and Convenient Esterification of Sensitive Carboxylic-Acids. In: *J. Prakt. Chem.* 331 (1989), S. 365

# Danksagung

Mein erster Dank gebührt Herrn Prof. Dr. W. WEISSFLOG für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die thematische Herausforderung, die großzügige Gewährung materieller und zeitlicher Ressourcen, die stete Unterstützung wie auch für die Möglichkeit, der Arbeit über den synthetischen Bereich hinaus ein Mehr an Leben einzuhauchen.

Herrn Dr. S. DIELE gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung der umfangreichen röntgenographischen Ausrüstung für eigene Messungen, den anregenden Diskussionen im Zuge der Auswertungen und Modellierungen und für das „Öffnen der Tür in den reziproken Raum“.

Bei Herrn Prof. Dr. H. KRESSE und Mitarbeitern möchte ich mich für die dielektrischen Messungen an verschiedenen Substanzen bedanken.

Für die Hinweise und Anregungen zu elektrooptischen Untersuchungen gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. G. PELZL.

Frau Dr. L. KOVALENKO, Herrn Dr. J. RISSE, Frau Dr. H. NÁDASI und Frau U. DUNEMANN sei gedankt für das angenehme, freundliche Arbeitsklima im Labor, für die vielen Gespräche, Diskussionen und die gegenseitig gewährte Unterstützung. Herrn Dr. A. EREMIN und Frau Dr. U. BAUMEISTER danke ich für zahlreiche Denkanstöße. Frau Dr. I. WIRTH, Herrn Dr. J. KAIN und Frau D. GOTTSCHLICH danke ich für die Unterweisung in all die apparativen Besonderheiten der verschiedenen Röntgenmethoden.

Mein Zimmerkollege Herr M. W. SCHRÖDER freut sich sicherlich weniger über meinen Dank als vielmehr über meine besten Wünsche, daß seine anstehende Dissertation so über die Bühne gehen möge, wie er sich das erhofft. Mein Dank ereilt ihn trotzdem – rein pauschal; der Gesprächsstoff soll uns ja nicht ausgehen.

Frau G. NAUMANN gilt mein Dank für die Bereitstellung einer breiten Palette von Ausgangssubstanzen. Ihre Arbeit steckt in gut der Hälfte der Substanzen.

Für die Anfertigung zahlreicher NMR-Spektren bedanke ich mich bei den zuständigen Mitarbeitern des Fachbereichs Organische Chemie.

Meinen Eltern, Großeltern und meiner Frau Claudia möchte ich für die stets gewährte Unterstützung und Hilfsbereitschaft, die unendliche Geduld und Liebe bedanken, ohne die alle Arbeit schwer von der Hand ginge. Meinem Sohn Heinrich danke ich für das lebenswürdigste Lächeln, welches ich kenne, und die Zuversicht, die er mir dadurch gibt. Ihm sei diese Arbeit gewidmet.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Karsten Pelz
Geburtsdatum	18. Juni 1970
Geburtsort	Eisleben
Familienstand	verheiratet, 1 Kind

## Schulbildung

1977-1987	POS „Dr. Theodor Neubauer“, Halle-Neustadt
1987-1989	EOS „Karl Marx“, Halle-Neustadt

## Wehr- und Zivildienst

1989-1990	Wehrdienst NVA, Perleberg
1990	Zivildienst, Bezirkskrankenhaus Dörlau

## Studium

1990-1995	Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; Diplomarbeit in der AG Theoretische Chemie, Dr. Bögel, zum Thema „Quantenchemische Berechnung von NMR-Parametern organometallischer Verbindungen“
1995-1998	Mitarbeiter in der AG Theoretische Chemie, Dr. Bögel, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
1998-2003	Mitarbeiter in der AG „Synthese und Untersuchung von Flüssigkristallen“, Prof. Dr. W. Weißflog, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2004	Mitarbeiter in der AG „Supramolekulare Chemie von Flüssigkristallen“, Prof. Dr. C. Tschierske, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

# Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle (Saale),

Karsten Pelz