

Flüssigkristalldesign mit Organosiliziumeinheiten- Synthese und Charakterisierung neuartiger bent-core Mesogene

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 Frau Dipl.-Chem. Christina Keith

geb. am 25.01.1979 in Merseburg

Gutachter:

1. Prof. Dr. C. Tschierske
2. Prof. Dr. H. Lang

Halle (Saale), den 25.09.2006

urn:nbn:de:gbv:3-000010741

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000010741>]

Abstract

Abstract

In recent years bent-core liquid crystals became a major topic of liquid crystal research. The modification of these structures leads to various mesophases in which antiferroelectric or ferroelectric switching smectic phases are of special interest. Since it is known that silicon-containing substituents can strongly influence the mesophase structure by microsegregation effects much effort was put into the synthesis and investigation of these materials.

Here the influence of the increasing size of the mesogens starting from low molecular weight analogues going to dendrimers and polymer structures via oligomeric and dimeric structures will be shown. For this attempt a number of different mesogens based on bent-core structures including organosilicon units was synthesized.

The key steps of this synthetic route are the Suzuki cross coupling to generate the biphenylic core and finally the connection of the bent-core units with silicon-containing units by hydrosilylation reactions. The synthesis as well as the investigation by means of polarizing microscopy, DSC, electrooptical experiments and X-ray scattering of these mesogens are discussed. Special attention is focused on the understanding of the dark conglomerate banana phases and the transition from antiferroelectric to ferroelectric switching of these systems.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

a, b	Gitterparameter
abs.	absolut
a.u.	willkürliche Einheiten
Abb.	Abbildung
AF	antiferroelektrischer Zustand
AFM	Rasterkraftmikroskopie
Äqu.	Äquivalent
Ar	Aryl-
ber.	berechnet
CMC	N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat
Col	columnare Mesophase
Col _r	rechtwinklig columnare Mesophase
Cr	kristalliner Zustand
d	Dublett
<i>d</i>	<i>d</i> -Wert (Schichtdicke)
δ	chemische Verschiebung
d. Th.	der Theorie
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	N,N-Dimethylaminopyridin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	elektrische Feldstärke
Et	Ethyl-
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
<i>f</i>	Frequenz
FE	ferroelektrischer Zustand
glyme	Ethylenglycoldimethylether
Iso	isotroper Zustand
ITO	Indiumzinnoxid
J	Kopplungskonstante
<i>L</i>	Moleküllänge
LOC	Layer Optical Chirality
m	Multipllett
Me	Methyl-
MeOH	Methanol
N	nematische Mesophase
n.b.	nicht bestimmt
<i>P_s</i>	spontane Polarisierung
q	Quartett
R _f	Retentionsfaktor

Abkürzungsverzeichnis

RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
Sm	smektische Mesophase
SmA	smektische A-Phase
SmC	smektische C-Phase
SmC*	chirale smektische C-Phase
SmCP _A	polare smektische C-Phase mit antiferroelektrischer Korrelation zwischen den Schichten
SmCP _F	polare smektische C-Phase mit ferroelektrischer Korrelation zwischen den Schichten
SmC _R P _F	ferroelektrische smektische C-Phase mit zufälliger Verteilung der Neigungsrichtung der Mesogene
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplet
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
Tr.	Tropfen
V _{pp}	Spannung von Peak zu Peak

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Ferroelektrizität - klassische Ferroelektrika	1
1.2.	Ferroelektrizität in Flüssigkristallen	2
1.3.	Bent-core Mesogene	5
1.4.	Polare smektische Phasen der bent-core Mesogene	9
1.5.	Chiralität der Mesophasen der bent-core Mesogene	10
1.6.	Schaltmechanismen der polaren smektischen Phasen von bent-core Mesogenen	11
2.	Zielstellung	13
2.1.	Übersicht über die Zielstrukturen und deren Bezeichnung	14
3.	Synthese der flüssigkristallinen Verbindungen	18
3.1.	Synthese der bent-core-Moleküle und deren niedermolekularer Oligo(siloxan)derivate	18
3.2.	Synthese der Seitenkettenpolymere mit bent-core-Einheiten	20
3.3.	Verwendung von Carbosilaneinheiten	21
3.4.	Umlagerungsreaktion der terminalen Doppelbindung-Betrachtungen zum Mechanismus	23
3.5.	Variation der Spacereinheit der bent-core Mesogene mit endständiger Doppelbindung	24
4.	Methoden zur Untersuchung der flüssigkristallinen Substanzen	27
4.1.	Polarisationsmikroskopie	27
4.2.	Differentialkalorimetrie	27
4.3.	Röntgenografische Untersuchungen	27
4.4.	Untersuchungen des Schaltverhaltens der Mesogene im elektrischen Feld	28
4.4.1.	Untersuchungen im elektrischen Wechselfeld (Dreieckspannung)	28
4.4.2.	Probenpräparation	28
4.4.3.	Messanordnung	28
4.4.4.	Ferroelektrisches, superparaelektrisches und antiferroelektrisches Schalten	30
4.4.5.	Bestimmung der spontanen Polarisation P_s	31
4.4.6.	Elektrooptische Untersuchungen	32
5.	Flüssigkristalline Eigenschaften der bent-core Mesogene	34
5.1.	Flüssigkristalline Eigenschaften der bent-core Mesogene mit einer Heptamethyltrisiloxaneinheit	34
5.1.1.	Vergleich der silylierten Moleküle Si₃-11Bn mit den Olefinen En-9Bn	34
5.1.2.	Röntgenografische Untersuchungen der smektischen Phasen der Verbindungen Si₃-11Bn ($n = 4-16$)	36
5.1.3.	Polarisationsmikroskopische und röntgenografische Untersuchung der ondulierten und	

Inhaltsverzeichnis

	modulierten smektischen Phasen der Verbindungen Si₃-11B_n mit $n = 18-22$	37
5.1.4.	Elektrooptische Untersuchungen an den smektischen Mesophasen der Siloxanderivate Si₃-11B_n mit $n = 4-16$	40
5.1.5.	Die feldinduzierte smektische Phase der Verbindung Si₃-11B18	43
5.1.6.	Die columnaren und ondulierten smektischen Phasen der Verbindungen Si₃-11B_n ($n = 20, 22$)	45
5.1.7.	Einfluss der Spacerlänge m auf die flüssigkristallinen Eigenschaften	47
5.1.8.	Temperaturabhängige Umkehr der Chiralität in den Mesophasen von Si₃-11B14 und Si₃-9B12	51
5.1.9.	Mögliche Ursache der Chiralitätsumkehr	54
5.1.10.	Die lösungsmittelinduzierte „dark conglomerate phase“ von 12B12	55
5.1.11.	Diskussion der möglichen Grundzustände der smektischen Mesophasen von Si₃-mB_n	56
5.2.	Variation der Peripherie der bent-core Mesogene durch polare Fluorsubstituenten	60
5.2.1.	Der Einfluss der Siloxaneinheit auf die flüssigkristallinen Eigenschaften der fluorierten Mesogene	61
5.2.2.	Elektrooptische Untersuchungen der Mesophasen der fluorierten bent-core Mesogene mit Heptamethyltrisiloxaneinheiten	64
5.2.2.1.	Elektrooptische Untersuchungen der smektischen Mesophasen	64
5.2.2.2.	Das Schaltverhalten der Mesophasen von Verbindung Si₃-11FBF12	68
5.3.	Flüssigkristalline Eigenschaften der bent-core Mesogene mit Carbosilaneinheiten	71
5.4.	Bent-core Mesogene mit siliziumhaltigen Substituenten an beiden Termini	75
5.4.1.	Flüssigkristalline Eigenschaften der bent-core Mesogene mit siliziumhaltigen Substituenten an beiden Termini	76
5.4.2.	Eigenschaften der smektischen Mesophasen von Si-11B11-Si und Si₂-11B11-Si₂	77
5.4.3.	Elektrooptische Untersuchungen an der smektischen Mesophase von Si-11B11-Si	79
5.4.4.	Elektrooptische Untersuchungen an der smektischen Mesophase von Si₂-11B11-Si₂	82
5.4.5.	Eigenschaften der columnaren und smektischen Mesophasen von Si_x-11B11-Si_x ($x = 3, i3, 3p$)	82
5.4.5.1.	Mesophasen der Verbindung Si_{i3}-11B11-Si_{i3}	82
5.4.5.2.	Elektrooptische Untersuchungen an den Mesophasen der Verbindung Si_{i3}-11B11-Si_{i3}	84
5.4.5.3.	Mesophasen der Verbindungen Si₃-11B11-Si₃ und Si_{3p}-11B11-Si_{3p}	85
5.4.5.4.	Elektrooptische Untersuchungen an den Mesophasen von Si₃-11B11-Si₃ und Si_{3p}-11B11-Si_{3p}	86
5.4.5.5.	Diskussion der Eigenschaften	90
5.5.	Carbosilanverbrückte Dimesogene	91
5.5.1.	Flüssigkristalline Eigenschaften der carbosilanverbrückten Dimesogene	91
5.5.2.	Röntgenografische Untersuchungen an den Mesophasen der carbosilan-verbrückten	

Inhaltsverzeichnis

	Dimesogene	92
5.5.3.	Elektrooptische Untersuchungen an den Mesophasen der carbosilanverbrückten Dimesogene	94
5.5.4.	Diskussion der Eigenschaften der Dimesogene	98
5.6.	Carbosilandendrimere der ersten bis dritten Generation	100
5.6.1.	Flüssigkristalline Eigenschaften der Carbosilandendrimere	102
5.6.2.	Elektrooptische Untersuchung der Mesophasen der Dendrimere	104
5.7.	Flüssigkristalline Seitenkettenpolymere mit Siloxanrückgrat	108
5.7.1.	Flüssigkristalline Eigenschaften der Siloxanpolymere	109
5.7.2.	Elektrooptische Untersuchungen an den Mesophasen der Polymere	110
5.8.	Flüssigkristalline Eigenschaften der bent-core Mesogene – Diskussion der Ergebnisse	112
5.8.1.	Smektische Mesophasen	112
5.8.2.	Columnare Mesophasen	114
6.	Zusammenfassung	116
7.	Experimenteller Teil	119
7.1.	Allgemeine Betrachtungen	119
7.1.1.	Chemikalien	120
7.1.2.	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	121
7.1.2.1.	AAV 1: Suzuki-Kupplung	121
7.1.2.2.	AAV 2: Tosylierung	121
7.1.2.3.	AAV 3: Williamson-Ethersynthese	122
7.1.2.4.	AAV 4: Basische Hydrolyse der Benzoessäureester	122
7.1.2.5.	AAV 5: Halogen-Metall-Austausch zur Synthese von Benzoessäuren	122
7.1.2.6.	AAV 6: Veresterung der Benzoessäurechloride mit Hydroxybenzaldehyd	122
7.1.2.7.	AAV 7: Oxidation der Aldehyde mit CrO ₃	123
7.1.2.8.	AAV 8 : Oxidation der Aldehyde mit NaClO ₂	123
7.1.2.9.	AAV 9 : Veresterung nach der Carbodiimidmethode mit DCC	123
7.1.2.10.	AAV 10: Veresterung nach der Carbodiimidmethode mit CMC	124
7.1.2.11.	AAV 11: Hydrogenolytische Spaltung der Benzylether	124
7.1.2.12.	AAV 12: Hydrosilylierung	124
7.2.	Synthese der 3'-[4-(4-Alkoxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]}benzoyloxy}biphenyle Si₃-11B_n	124
7.2.1.	3'-[4-(4-Methoxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]}benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B1	124
7.2.2.	3'-[4-(4-Butoxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]}benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B4	125
7.2.3.	3'-[4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-	

Inhaltsverzeichnis

	1-yl)undec-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B6	126
7.2.4.	3'-[4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B8	127
7.2.5.	3'-[4-(4-Decyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B10	127
7.2.6.	3'-[4-(4-Undecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B11	128
7.2.7.	3'-[4-(4-Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy)benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B14	129
7.2.8.	3'-[4-(4-Hexadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy)benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B16	129
7.2.9.	3'-[4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy)benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B18	130
7.2.10.	3'-[4-(4-Icosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B20	131
7.2.11.	3'-[4-(4-Docosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B22	132
7.3.	Synthese der 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[m-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)alken-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyle Si₃-mB12	132
7.3.1.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{5-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)pent-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-5B12	132
7.3.2.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[6-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)hex-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-6B12	133
7.3.3.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[7-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)hept-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-7B12	134
7.3.4.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[8-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)oct-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-8B12	135
7.3.5.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[9-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)non-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-9B12	135
7.3.6.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[10-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)dec-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-9B12	136
7.4.	3'-[4-(4-Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[6-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)hex-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-6B14	137
7.5.	3'-[4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[6-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)hex-1-yloxy))benzoyloxy}biphenyl Si₃-6B18	137
7.6.	Synthese der fluorsubstituierten bent-core Mesogene	138
7.6.1.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{3-fluor-4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undecyloxy]-benzoyloxy}biphenyl Si₃-11FB12	138
7.6.2.	3'-[4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11BF12	139
7.6.3.	3'-[4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{3-fluor-4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-	

Inhaltsverzeichnis

	heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy } biphenyl Si₃-11FBF12	140
7.6.4.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{2,3-difluor-4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undecyloxy]benzoyloxy}-biphenyl Si₃-11F₂B12	140
7.6.5.	3'-[4-(2,3-Difluor- 4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undecyloxy]benzoyloxy } biphenyl Si₃-11BF₂12	141
7.6.6.	3'-[4-(2,3-Difluor- 4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{2,3-difluor-4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undecyloxy]-benzoyloxy } biphenyl Si₃-11F₂BF₂12	142
7.7.	Synthese der bent-core Mesogene mit Carbosilaneinheiten	142
7.7.1.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[4-(12,12-dimethyl-12-sila)tetradec-1-yloxy]benzoyloxy } biphenyl Si-11B12	142
7.7.2.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-(12,12,16,16,-tetramethyl-12,16,-disilaheptadec-1-yloxy]benzoyloxy } biphenyl Si₂p-11B12	143
7.7.3.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[4-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicos-1-yloxy)benzoyloxy]biphenyl Si₃p-11B12	144
7.7.4.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[4-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacos-1-yloxy)benzoyloxy]biphenyl Si₄p-11B12	145
7.7.5.	3'-[4-(4-Butoxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-[4-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicos-1-yloxy)benzoyloxy]biphenyl Si₃p-11B4	145
7.8.	Synthese der symmetrisch substituierten bent-core Mesogene	146
7.8.1.	3, 4' Bis-4-[4-(12,12-dimethyl-12-sila)tetradec-1-yloxybenzoyloxy]benzoyloxy]biphenyl Si-11B11-Si	146
7.8.2.	3, 4' Bis-4-[4-[11-(1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy]-benzoyloxy } biphenyl Si₂-11B11-Si₂	147
7.8.3.	3, 4'-Bis-4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy]-benzoyloxy } biphenyl Si₃-11B11-Si₃	148
7.8.4.	3, 4' Bis-4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy]-benzoyloxy } biphenyl Si₃-11B11-Si₃	148
7.8.5.	3, 4' Bis-4-[4-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicos-1-yloxy)benzoyloxy]benzoyloxy } biphenyl Si₃p-11B11-Si₃p	149
7.9.	Synthese der carbosilanverbrückten Dimere	150
7.9.1.	1,24-Bis[4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}phenoxy)-11,11,14,14-tetramethyl-7,18-dioxa-11,14-disilatetracosan Ban-Si₂e-Ban	150
7.9.2.	1,29-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}phenoxy)-11,11,15,15,19,19-hexamethyl-7,23-dioxa-11,15,19-trisilanonacosan Ban-Si₃p-Ban	151
7.9.3.	1,30-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}phenoxy)-11,11,14,14,17,17,20,20-octamethyl-7,24-dioxa-11,14,17,20-tetrasilatriacontan Ban-Si₄e-Ban	152
7.9.4.	1,37-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}phenoxy)-11,11,15,15,19,19,23,23,27,27-decamethyl-7,31-dioxa-11,15,19,23,27-pentasilahepatriacontan Ban-Si₅p-Ban	152
7.9.5.	1,36-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}phenoxy)-	

Inhaltsverzeichnis

	11,11,14,14,17,17,20,20,23,23,26,26-dodecamethyl-7,30-dioxa-11,14,17,20,23,26-hexasilahexatricontan Ban-Si₆e-Ban	153
7.9.6.	1,45-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}phenoxy)-11,11,15,15,19,19,23,23,27,27,31,31,35,35-tetradecamethyl-7,39-dioxa-11,15,19,23,27,-31,35-heptasilapentatetracontan Ban-Si₇p-Ban	154
7.9.7.	1,42-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}phenoxy)-11,11,14,14,17,17,20,20,23,23,26,26,29,29,32,32-hexadecamethyl-7,36-dioxa-11,14,17,-20,23,26,29,32-octaasiladotetracontan Ban-Si₈e-Ban	155
7.10.	Synthese der Carbosilandendrimere	156
7.10.1.	Den-3	156
7.10.2.	Den-4	157
7.10.3.	Den-6	157
7.10.4.	Den-8	158
7.10.5.	Den-16	159
7.11.	Synthese der Polymere mit Siloxanrückgrat	160
7.11.1.	Poly[dimethylsiloxan-ran-11-(4-{3-[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4'-yloxycarbonyl}phenoxy)undecyloxy]methylsiloxan] Poly 1	160
7.11.2.	Poly[dimethylsiloxan-ran-10-(4-{3-[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoyl-oxy]biphenyl-4'-yloxycarbonyl}phenoxy)-7-oxadecyloxy]methyl-siloxan] Poly 2	161
8.	Literaturverzeichnis	162

Anhang

1. Einleitung

1.1. Ferroelektrizität - klassische Ferroelektrika

Ferroelektrizität wurde erstmals 1920 von VALASEK am Seignette-Salz, dem Kalium-Natrium-Tartrat, beobachtet^[1]. Die wohl bekannteste Verbindung mit ferroelektrischen Eigenschaften ist das Bariumtitanat BaTiO_3 .

Ferroelektrika sind nichtlineare Dielektrika, d.h. sie zeichnen sich durch eine große Dielektrizitätskonstante ϵ aus und weisen eine spontane Polarisation unterhalb der Curie-Temperatur T_C auf. Das bedeutet, dass sich innerhalb abgegrenzter Domänen die permanenten Dipole spontan parallel ausrichten (Abbildung 1). Durch ein äußeres elektrisches Feld können die resultierenden Dipole (= die Domänen) in eine Richtung orientiert werden. In der kubischen Elementarzelle des Bariumtitanats besetzen die Barium-Ionen die Ecken der Einheitszelle, das Titan-Ion sitzt im Inneren und ist oktaedrisch von Sauerstoff-Ionen umgeben. Barium (ebenso auch Blei oder Strontium) weitet aufgrund seiner Größe das kristallographische Gitter auf; das Titan-Ion ist mit einem Radius von $r[\text{Ti}^{4+}] = 0.61 \text{ \AA}$ eigentlich zu klein für diese Oktaederlücke. Bei höheren Temperaturen ($>T_C$) verursacht die thermische Bewegung des Titanium-Ions um seine Gleichgewichtsposition kubische Symmetrie. Es kann sich keine Polarisation ergeben. Unterhalb der Curie-Temperatur gibt es für das Titan-Ion zwei energetische Minima, die zu einer tetragonalen Verzerrung und so zu einer spontanen Polarisation führen.

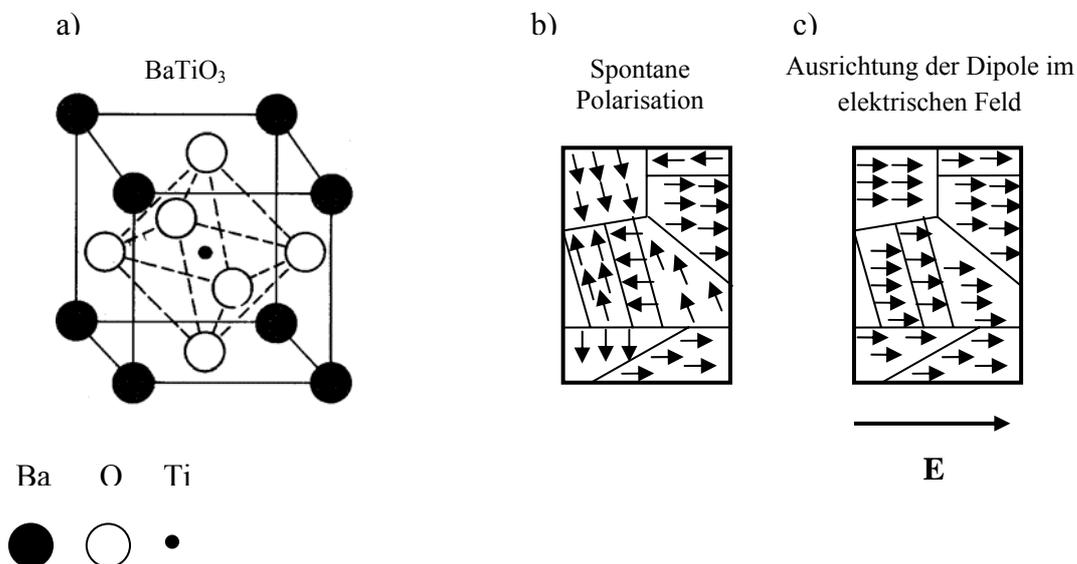


Abbildung 1: a) Schematische Darstellung der Kristallstruktur des Bariumtitanats; b) Schematische Darstellung der spontanen Polarisation permanenter Dipole in abgegrenzten Domänen; c) Ausrichtung der Dipole in einem angelegten elektrischen Feld.

Die klassischen Ferroelektrika zeigen neben der Ferroelektrizität noch weitere interessante Eigenschaften aus denen sich deren technische Bedeutung ergibt. Sie weisen sehr hohe Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon = 100-100000$) auf, daher sind sie als Materialien für Kondensatoren hervorragend geeignet. Die Dielektrizitätskonstante (und damit die Kapazität)

dieser Kondensatoren ist stark von der Temperatur abhängig. Änderungen um bis das zwanzigfache sind dabei im Temperaturbereich von 4 K (Sdp. Helium) und 300 K (RT) möglich. Auch die spontane Polarisierung der Ferroelektrika ist temperaturabhängig. Diese Abhängigkeit der Oberflächenladung von der Temperatur wird als Pyroelektrizität bezeichnet. Demnach sind alle Ferroelektrika gleichzeitig auch Pyroelektrika und zum Teil als Infrarotdetektoren geeignet. Des Weiteren ist noch die Piezoelektrizität als Eigenschaft der Ferroelektrika zu nennen. Von Piezoelektrizität spricht man, wenn die Größe der Polarisierung durch äußere mechanische Spannungen verändert wird. Eine Verzerrung des Kristalls durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird als inverser piezoelektrischer Effekt bezeichnet. Diese Effekte haben zu einer breiten Anwendung der Ferroelektrika zum Beispiel in Kondensatoren und mechanischen Verschiebeelementen geführt. Durch den inversen piezoelektrischen Effekt sind hochpräzise Verschiebungen realisierbar, die in Rasterkraftmikroskopen essentiell sind.

1.2. Ferroelektrizität in Flüssigkristallen

Wie sich im Folgenden zeigen lässt, ist das Auftreten ferroelektrischer Eigenschaften nicht auf kristalline und keramische Stoffe beschränkt.

Auch für einige Vertreter einer besonderen Substanzklasse, den Flüssigkristallen, können ferroelektrische Eigenschaften beobachtet werden. Bevor auf die ferroelektrischen Flüssigkristalle näher eingegangen wird, soll an dieser Stelle kurz der Begriff des Flüssigkristalls geklärt werden. Der flüssigkristalline Zustand ist durch Merkmale des flüssigen Zustandes (Fluidität) sowie des kristallinen Zustandes (Ordnung) gekennzeichnet und stellt einen Zustand zwischen diesen beiden dar. Flüssigkristalline Phasen werden daher auch als Mesophasen (griechisch mesos = zwischen) bezeichnet. Durch die Anisotropie ihrer optischen Eigenschaften können die meisten flüssigkristallinen Phasen polarisationsmikroskopisch beobachtet werden. Man unterscheidet nach einer allgemeinen Klassifizierung lyotrope Flüssigkristalle, deren Mesophasen in Abhängigkeit von der Konzentration eines zweiten Stoffes, zumeist eines Lösungsmittels, ausgebildet werden sowie thermotrope Flüssigkristalle deren mesomorphes Verhalten ausschließlich temperaturabhängig ist. Da die in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen thermotrope Flüssigkristalle sind, beziehen sich die folgenden Betrachtungen auf diese Art Mesogene.

Die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen ist neben der Inkompatibilität chemisch verknüpfter Molekülteile in Amphiphilen in einer Formanisotropie der Moleküle begründet. Die ersten und bis heute am häufigsten synthetisierten Flüssigkristalle (= Mesogene) haben eine stäbchenförmige (= calamitische) Molekülgestalt. Scheibchenförmige (= discotische) Moleküle wurden bereits 1923 von VORLÄNDER^[2] als potentielle Mesogene diskutiert, jedoch wurden erst 1977 von CHANDRASEKHAR et al. flüssigkristalline Eigenschaften an Molekülen solcher Gestalt nachgewiesen^[3]. Mit zunehmendem Ordnungsgrad der Mesogene in den Mesophasen werden nematische (Orientierungsfernordnung), dann smektische und columnare Mesophasen (Orientierungs- und Positionsfernordnung) ausgebildet.

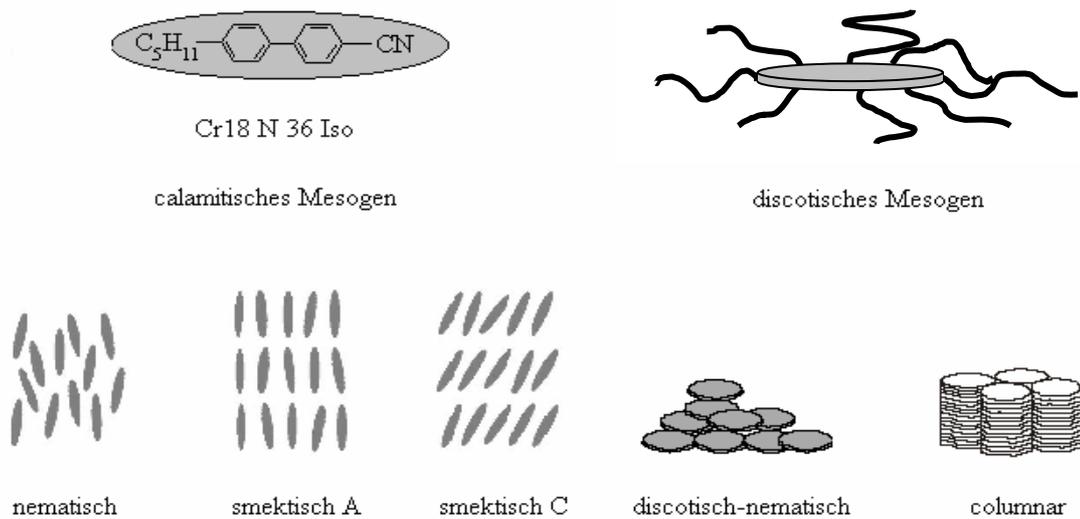


Abbildung 2: Mesophasentypen calamitischer und discotischer Mesogene.

Wichtigstes Kriterium für die ferroelektrischen Eigenschaften einer Verbindung ist das Auftreten der spontanen Polarisation. MEYER et al. sagten 1974 aufgrund von Symmetriebetrachtungen die Möglichkeit einer spontanen Polarisation flüssigkristalliner Substanzen mit chiralen SmC^* -Phasen voraus und belegten ihre Vorhersage 1975 experimentell^[4]. Bei der Bezeichnung der Mesophasentypen steht ein „*“ für Mesophasen, die von chiralen Mesogenen ausgebildet werden. An dem unten gezeigten chiralen Mesogen DOBAMBC (*[p-(n-decyloxy-benzylidene)-p-amino-(2-methyl-butyl)] cinnamate; 4-Decyloxybenzyliden-4'-amino-zimtsäure-2-methylbutylester*) wurde dann erstmals ferroelektrisches Schaltverhalten an einem Flüssigkristall beobachtet. Nach den Betrachtungen von MEYER et al. ist die Symmetrie nematischer und einfacher nicht getilterer smektischer flüssigkristalliner Phasen (SmA , Symmetrie: $D_{\infty h}$) zu hoch, um vektorielle Eigenschaften wie Ferroelektrizität zu ermöglichen (= Curie-Prinzip). Um die vorausgesagten ferroelektrischen Eigenschaften an Flüssigkristallen zu erreichen, muss die Symmetrie der Mesophasen erniedrigt werden. Das wird erreicht, wenn die Moleküle innerhalb smektischer Schichten zur Schichtnormalen geneigt sind. Die so generierte SmC -Phase hat C_{2h} -Symmetrie. Um die Ferroelektrizität zu ermöglichen, muss die Symmetrie jedoch noch weiter erniedrigt werden. SmC -Phasen chiraler Moleküle, auch SmC^* -Phasen genannt, haben C_2 -Symmetrie. Nach MEYERS Symmetriebetrachtungen sollte eine aus der erniedrigten Symmetrie resultierende spontane Polarisation und damit Ferroelektrizität für smektische Phasen chiraler Mesogene möglich sein. Nach dem experimentellen Beweis der Ferroelektrizität an DOBAMBC wurde auf diesem Gebiet ständig weiter Forschung betrieben.

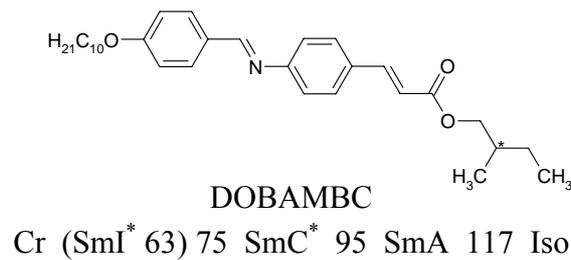


Abbildung 3: Strukturformel der ersten flüssigkristallinen Verbindung mit ferroelektrischen Eigenschaften (DOBAMBC); Phasenumwandlungstemperaturen in °C.

Im Jahre 1987 wurde dann die erste antiferroelektrische flüssigkristalline Verbindung von FUKUDA et al. beschrieben^[5]. Es wurden weiterhin ferroelektrische Eigenschaften auch für columnare Mesophasen von PROST vorausgesagt^[6] und von BOCK et al. 1992 an ebenfalls chiralen Mesogenen experimentell nachgewiesen^[7,8].

Da wie von MEYER et al. diskutiert, die Erniedrigung der Symmetrie zu einer spontanen Polarisation führen kann, musste es auch andere Wege als die Verwendung chiraler Mesogene geben, ferroelektrische (oder antiferroelektrische) Mesophasen zu generieren. Von TOURNILHAC et al. wurde dabei der Ansatz einer longitudinalen Ferroelektrizität verfolgt^[9]. Danach sollten smektische Mesophasen achiraler polyphiler Mesogene eine spontane Polarisation entlang der Moleküllängsachse aufweisen, wenn die unverträglichen Molekülteile in getrennten Schichten organisiert sind und die resultierende Schichtstruktur nicht zentrosymmetrisch ist. Auf der Suche nach Mesophasen nicht chiraler Mesogene, deren Mesophasen spontane Polarisation aufweisen, wurden auch achirale pyramidale, sogenannte bowl-shaped Mesogene, als potentielle Kandidaten mit diesen Eigenschaften zum Beispiel von SWAGER diskutiert^[10]. Jedoch konnte die Ferroelektrizität der Mesophasen dieser Verbindungen nicht eindeutig nachgewiesen werden. Abbildung 4 zeigt schematisch die beiden Verbindungstypen.

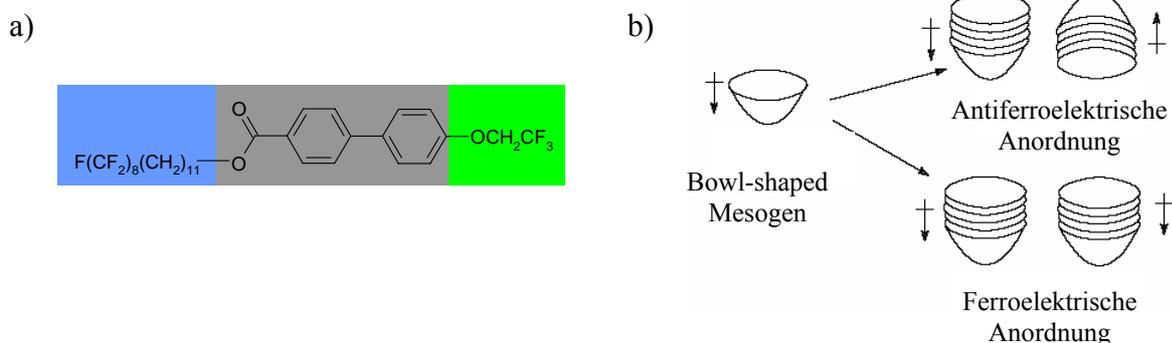


Abbildung 4: a) Polyphiles smektisches Mesogen^[9]; b) Mögliche Anordnungen von bowl-shaped Mesogenen.

Ein wesentlicher Durchbruch auf der Suche nach achiralen Mesogenen mit diesen Eigenschaften gelang NIORI et al. erst 1996 mit dem Nachweis einer spontanen Polarisation in Mesophasen so genannter „bent-core“ Mesogene^[11].

Für die technische Anwendbarkeit ferroelektrischer Flüssigkristalle ist die spontane Polarisation P_s eine entscheidende Größe. Der Wert für die spontane Polarisation P_s der ersten Flüssigkristalle, die ferroelektrisches Schaltverhalten zeigten, war nahezu unmessbar klein. Obwohl die molekulare Polarität in Flüssigkristallen und in festen Ferroelektrika wie Bariumtitanat vergleichbar ist, ist die spontane Polarisation in flüssigkristallinen Phasen 100 bis 1000 mal kleiner (Tabelle 1). Die Ursache liegt in der höheren Flexibilität und der stärkeren thermischen Bewegung der organischen Moleküle, welche die flüssigkristallinen Phasen ausbilden. Damit lässt sich verstehen, dass die gemessene spontane Polarisation für die ferroelektrisch schaltbaren Mesophasen von bent-core Molekülen deutlich größer als die der SmC^* -Phasen ist. Durch ihre gebogene Molekülgestalt sind die Mesogene auf ihren Plätzen in den smektischen Schichten stärker fixiert, so dass deren freie Rotation behindert ist. Die resultierende Polarisation der Moleküle summiert sich so innerhalb der Schichten.

Tabelle 1: Gegenüberstellung der spontanen Polarisation klassischer Ferroelektrika und ferroelektrisch schaltbarer Flüssigkristalle.

Klassische Ferroelektrika mit Perowskitstruktur	Spontane Polarisation P_s (nC cm ⁻²)
BaTiO ₃	27 000 (Einkristall) 8 000 (Keramik)
PbTiO ₃	75 000
LiTaO ₃	50 000
Flüssigkristalline Ferroelektrika	
Calamitische Mesogene	ca. 10-200
DOMAMBC	< 5 ¹
Bent-core Mesogene	ca. 300-1000 ²
	¹ sehr klein, nahezu nicht bestimmbar ² in den SmCP-Phasen

1.3. Bent-core Mesogene

In dem nun folgenden Abschnitt soll der derzeitige Stand der Forschung an den bent-core Mesogenen kurz umrissen werden.

Obwohl VORLÄNDER schon 1929 flüssigkristalline Eigenschaften an nichtlinearen Resorcin- und Isophthalsäurederivaten beschrieben hatte^[12], rückten die bent-core Mesogene erst nach der Veröffentlichung eines im elektrischen Feld schaltbaren bent-core Mesogens von NIORI et al. in den Mittelpunkt wissenschaftlichen Interesses^[11,13].

Formal können diese Mesogene als gebogene stäbchenförmige Moleküle betrachtet werden. Durch diese Biegung im Molekül wird die Rotation um die Längsachse der Moleküle eingeschränkt und so die Symmetrie der Schichten in der Mesophase herabgesetzt, so dass es zur Ausbildung polarer Phasen kommt. Die Eigenschaften der von den bent-core Mesogenen ausgebildeten flüssigkristallinen Phasen sind somit vor allem in ihrer Molekülgeometrie begründet. Diese Mesogene sind im Allgemeinen aus einer Zentraleinheit, die auch den

Biegungswinkel bestimmt, rigiden Einheiten, die diese Zentraleinheit verlängern, sowie flexiblen terminalen Ketten aufgebaut. Die einzelnen Molekülteile können dabei auf unterschiedliche Weise verknüpft werden. Häufig werden Schiff-Base-Einheiten, Etherbindungen oder Esterfunktionen verwendet. Jeder einzelne Baustein kann variiert werden und so zu einer Vielzahl unterschiedlicher Mesogene führen. In Abbildung 5 ist ein solches bent-core Mesogen exemplarisch dargestellt. Auch durch flexible ungeradzahlige Spacer verbundene stäbchenförmige Molekülsegmente können sich wie bent-core Mesogene verhalten^[14].

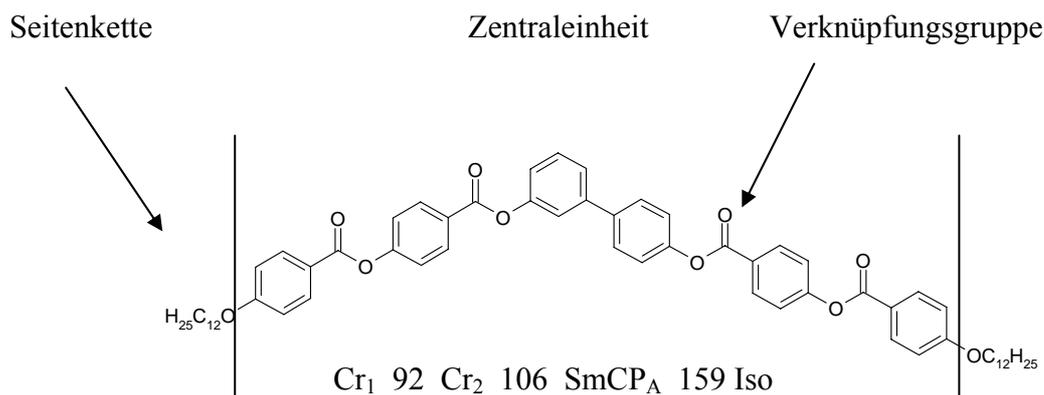


Abbildung 5: Strukturformel und Aufbau eines typischen bent-core Mesogens^[15] (Phasenumwandlungstemperaturen in °C).

Die von diesen besonderen Mesogenen ausgebildeten flüssigkristallinen Phasen unterscheiden sich wesentlich von denen für calamitische und discotische Mesogene beobachteten. Diese Mesophasen können unter anderem eine spontane makroskopische Polarisation aufweisen und chiral sein obwohl die Moleküle selbst achiral sind. Häufig werden sie mit der nach der 1997 auf dem Workshop „Banana-Shaped Liquid Crystals: Chirality by Achiral Molecules“ vorgeschlagenen B-Nomenklatur beschrieben. Dabei sind für die häufigsten Mesophasen die Bezeichnungen B₁-B₈ gebräuchlich^[16]. Die Ziffern 1-8 geben dabei ungefähr die zeitliche Reihenfolge ihrer Entdeckung wieder. Neben der B-Nomenklatur, die im wesentlichen Mesophasen mit ähnlichen Eigenschaften zusammenfasst, erfolgt nach Kenntnis der genauen Struktur der Mesophasen die Klassifizierung in smektische (Sm) und columnare (Col) Phasen. Die Anordnung der Mesogene in Schichten (smektische Phasen) ist aufgrund der gebogenen molekularen Struktur bevorzugt. Die Mesogene ordnen sich dabei in Schichten in denen die Biegrichtung der Mesogene in eine einheitliche Richtung zeigt. Darüber hinaus ist das System bestrebt der resultierenden makroskopischen Polarisation auszuweichen. Daraus ergeben sich in Abhängigkeit von der Molekülstruktur verschiedene bevorzugte Anordnungen. Schon kleine Änderungen der chemischen Struktur können dabei einen großen Einfluss auf die Struktur der ausgebildeten Mesophase haben. Eine Möglichkeit, der makroskopischen Polarisation auszuweichen ist die antiparallele Anordnung dieser Schichten. Eine solche Anordnung mit zur Schichtebene geneigten Molekülen in polaren Schichten wird B₂-Phase genannt (siehe z.B. Abb. 7).

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Modulation der Schichten. Das Aufbrechen der Schichten in bandartige Segmente führt zu einem rechtwinkligen zweidimensionalen Gitter^[17]. Diese rechtwinklig columnare Mesophase wird als B_1 -Phase bezeichnet. In der B_1 -Phase ist die Polarisationsrichtung parallel zu dem zweidimensionalen Gitter (Col_r /Ebenengruppe $p2mg$). Die analoge Anordnung mit der Polarisationsrichtung senkrecht zu dem zweidimensionalen Gitter wurde als B_{1rev} -Phase bezeichnet (Abbildung 6). In der Zwischenzeit hat sich herausgestellt, dass offenbar die meisten, wenn nicht alle zunächst dem B_1 -Typ zugeordneten Phasen B_{1rev} -Phasen darstellen^[18]. Bei den B_{1rev} -Phasen sind aber neben dem rechtwinkligen Gitter (Col_r /Schichtgruppe $pmmn$) schiefwinklige Gitter (Col_{ob}) möglich. Viele B_1 -Phasen sind nicht schaltbar, es gibt aber auch antiferroelektrisch ($Col_{ob}P_A$, Col_rP_A) und ferroelektrisch ($Col_{ob}P_F$) schaltbare Varianten^[19].

Eine strukturell eng mit der B_1 -Phase verwandte Mesophase ist die B_6 -Phase, die eine interkalierte Schichtstruktur beschreibt (Sm_c -Phasen) und ausgebildet wird, wenn die Schichtfragmente sehr klein und nicht zu einem Gitter geordnet sind (Abbildung 6). Für die B_6 -Phase wird generell kein antiferroelektrisches oder ferroelektrisches Schaltverhalten im elektrischen Feld gefunden.

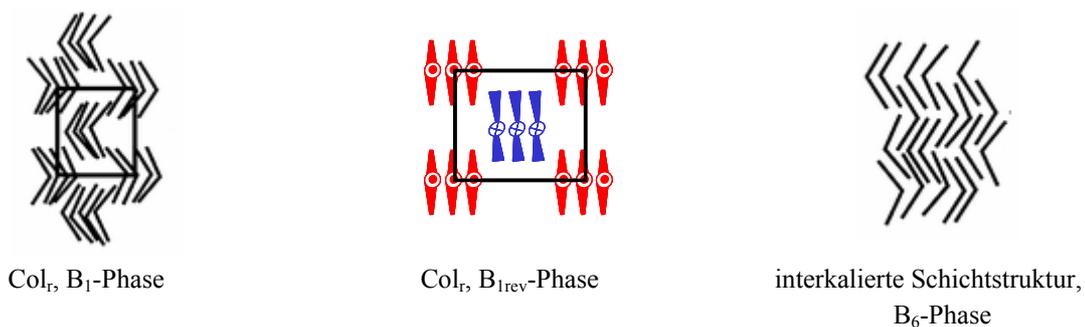


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Mesophasenstrukturen der B_1 -, B_{1rev} - und B_6 -Phase.

Sind die ausgebildeten Schichten stabiler, wird eine Fragmentierung schwieriger und die Ausbildung von Schichten mit antiparalleler Anordnung der in den Schichten resultierenden Dipolmomente ist bevorzugt.

Diese polaren und nicht interkalierten smektischen Phasen werden häufig mit $SmCP$ (bzw. $SmCP_A$ oder $SmCP_F$) bezeichnet. Der Zusatz „A“ (für antiferroelektrisch) oder „F“ (für ferroelektrisch) gibt dabei die Anordnung der Mesogene innerhalb der Schichten im Grundzustand an. Mit „antiferroelektrisch“ wird die antiparallele Packung benachbarter polarer Schichten genannt, „ferroelektrisch“ heißt die parallele Anordnung dieser Schichten. Die Moleküle sind in den Schichten geneigt und in benachbarten Schichten kann die Neigungsrichtung entweder gleich (synklin, C_s) oder entgegen gesetzt (antiklin, C_a) sein (Abbildung 7). So ergeben sich vier mögliche molekulare Anordnungen in den $SmCP$ -Phasen. Gewöhnlich stellen die antiferroelektrischen Anordnungen (SmC_aP_A und SmC_sP_A) den Grundzustand dar, während die ferroelektrischen Zustände SmC_aP_F und SmC_sP_F durch das Anlegen eines elektrischen Feldes induziert werden können (Schaltbarkeit dieser Phasen im elektrischen Feld)^[20]. Meist sind die ferroelektrischen Zustände nicht stabil und relaxieren

nach Abschalten des Feldes zurück in den Grundzustand (antiferroelektrisches Schalten, SmCP_A); ist der ferroelektrische Zustand hingegen stabil, wird bistabiles Schalten beobachtet (ferroelektrisches Schalten, SmCP_F)^[21-25].

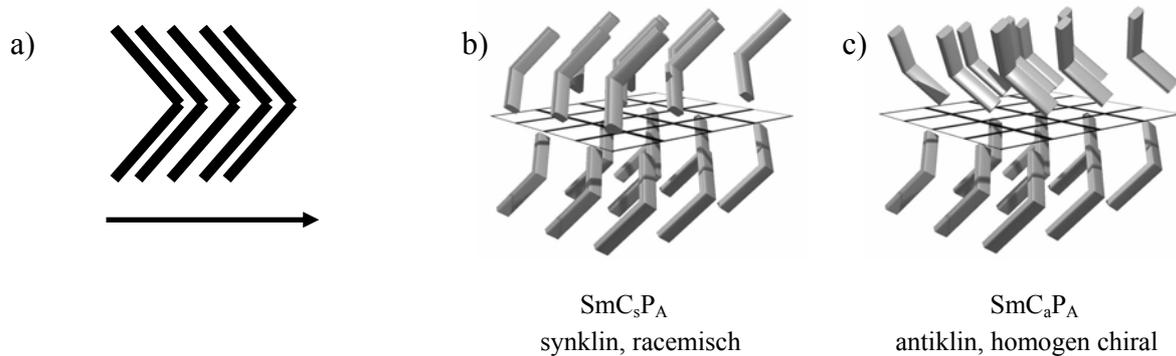


Abbildung 7: a) Aus polaren Schichten resultierendes Dipolmoment; b) Synklone Neigung der Mesogene in benachbarten Schichten; c) Antikline Neigung der Mesogene in benachbarten Schichten.

Eine weitere Möglichkeit die makroskopische Polarisierung zu kompensieren ist gegeben, wenn sich die Richtung der Polarisierung von Schicht zu Schicht um einen Winkel von weniger als 180° ändert. Eine solche Anordnung führt zur Ausbildung einer Helix (bei gleichem Drehsinn des Winkels) oder einer zufälligen Verteilung (bei zufällig wechselnden Richtungen). Die Ausbildung von Helices findet man in B_4 -Phasen. Jedoch zeigen neuere Arbeiten, dass hier die Ausbildung von Helices offensichtlich Folge der konformativen Chiralität der Moleküle ist^[26,27]. Eine zufällige Verteilung der polaren Richtungen wurde in der SmCP_R -Phase eines Tetramers^[23] und in SmAP_R -Phasen gefunden^[28].

Durch die als splay-Modulation bezeichnete Spreizung der Richtung der Polarisierung innerhalb der Schichten kann einer makroskopischen Polarisierung ebenfalls wirksam entgegen gewirkt werden. Die Spreizung der polaren Richtungen bewirkt die Entstehung von Defektlinien, so dass die Schichten wellenförmig deformiert und eventuell in Bänder aufgespalten werden. In Abbildung 8 ist schematisch die Draufsicht auf eine solche deformierte Schichtstruktur dargestellt. Die Pfeile (rot, blau) symbolisieren die Spreizung der entgegengesetzten Polarisationsrichtungen. Die so entstandene Defektstruktur ist typisch für polarisationsmodulierte smektische Phasen zu denen auch die B_7 -Phase gehört, die durch ihren Reichtum an außergewöhnlichen Texturen und helikalen Filamenten große Aufmerksamkeit erregte^[29].

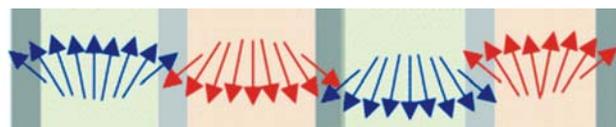


Abbildung 8: Schematische Darstellung der splay-Polarisation; Draufsicht auf eine modulierte Schichtstruktur.

1.4. Polare smektische Phasen der bent-core Mesogene

In diesem Abschnitt sollen die polaren Schichtstrukturen der bent-core Mesogene näher betrachtet werden.

Wie in Abschnitt 1.3. dargestellt, ist die antiferroelektrische SmCP_A -Phase (= B_2 -Phase) energetisch begünstigt und die für smektische Phasen von bent-core Mesogenen am häufigsten nachgewiesene Struktur im Grundzustand. Zu einer zusätzlichen Stabilisierung der antiferroelektrischen Struktur trägt die Fluktuation der Moleküle zwischen benachbarten Schichten bei. Diese sind in der antiferroelektrischen Anordnung leicht möglich, in der ferroelektrischen Anordnung aber sterisch gehindert und führen somit zu einem Entropiegewinn für die antiferroelektrische Anordnung. Häufig jedoch ist die Energiebarriere zwischen der antiferroelektrischen und ferroelektrischen Anordnung sehr gering und der ferroelektrische Zustand wird durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes schon bei relativ niedrigen Spannungen stabilisiert. Außerdem ist es möglich, den ferroelektrischen Zustand durch strukturelle Veränderungen an den Mesogenen zu stabilisieren.

Es konnte zum Beispiel durch Arbeiten von DANTLGRABER an esterverknüpften Biphenylderivaten gezeigt werden, dass der ferroelektrische Zustand durch Siloxaneinheiten stabilisiert werden kann. Es wurde vorgeschlagen, dass durch die Insertion von sterisch anspruchsvollen Oligosiloxansegmenten die benachbarten Schichten entkoppelt werden, so dass die Fluktuation zwischen den Schichten auch im antiferroelektrischen Zustand ungünstig wird und daher der antiferroelektrische Zustand weniger bevorzugt ist^[22,30]. Dies ist schematisch in Abbildung 9 dargestellt.

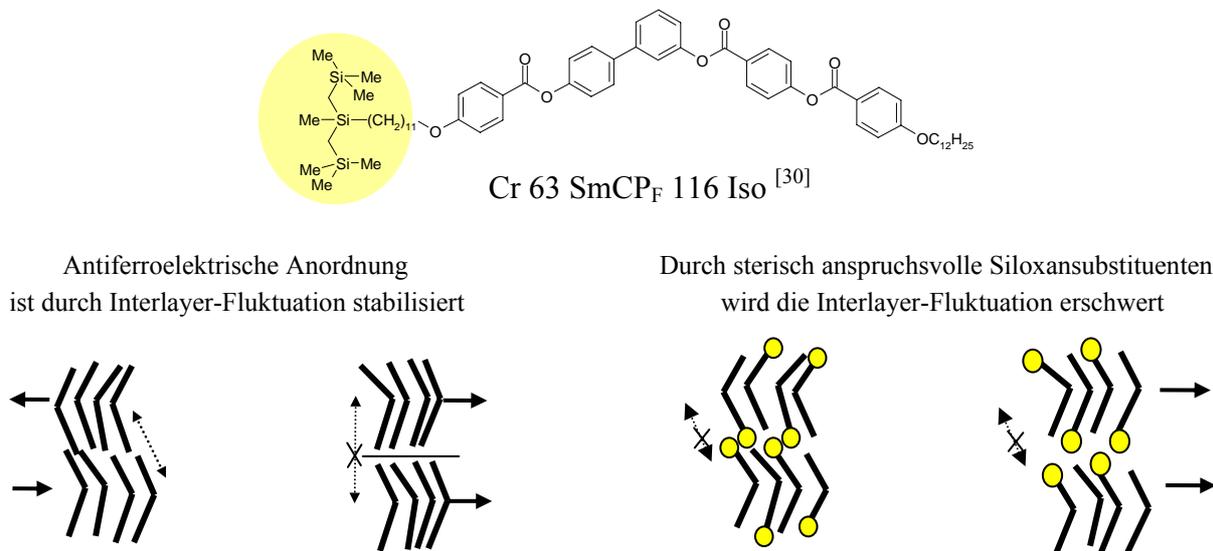


Abbildung 9: oben: Strukturformel eines von DANTLGRABER synthetisierten Mesogens mit ferroelektrischen Eigenschaften (Phasenumwandlungstemperaturen in °C); unten: Schematische Darstellung der Entkopplung benachbarter Schichten durch Siloxaneinheiten.

1.6. Schaltmechanismen der polaren smektischen Phasen von bent-core Mesogenen

Wie zuvor im Abschnitt 1.4. dargestellt, bilden die bent-core Mesogene Mesophasen mit polaren Schichten aus. Die Umorientierung dieser polaren Schichten im elektrischen Feld kann auf verschiedene Weise erfolgen.

In den orthogonalen Col_rP_A -Phasen (columnare polare Phase mit rechtwinkligem Gitter, antiferroelektrisches Schaltverhalten) und SmAP_A -Phasen ist die Rotation der Moleküle um ihre Längsachse der einzig mögliche Schaltprozess^[13c]. In polaren smektischen Phasen mit geneigter Anordnung der Moleküle (SmCP_A oder SmCP_F) ist die Bewegung der Moleküle auf einem Kegel meist die energetisch günstigste Art der Umorientierung. Dabei werden die Richtung der Polarität und die Neigungsrichtung der Mesogene in den Schichten gleichzeitig umgekehrt, der Chiralitätssinn innerhalb der Schichten bleibt so unverändert. Bei beiden Schaltprozessen handelt es sich um kollektive Umorientierungen großer Cluster, auch wenn das bei den folgenden Betrachtungen nicht erneut explizit herausgestellt wird.

Erfolgt diese Umorientierung direkt zwischen den zwei polaren Zuständen, ist der Schaltprozess bistabil (ferroelektrisch). Relaxiert das System hingegen in den unpolaren antiferroelektrischen Grundzustand, das heißt es gibt dann drei Zustände, wird das Schalten als tristabil (antiferroelektrisch) bezeichnet. Bei dem Schalten auf einem Kegel wird die Neigungsrichtung der Moleküle invertiert, man kann den Vorgang daher auch polarisationsmikroskopisch verfolgen. Darauf wird später im Kapitel 4 detailliert eingegangen. In Abbildung 11 ist der Schaltvorgang schematisch dargestellt. Der Schaltvorgang findet wie dort dargestellt in Abhängigkeit des vorliegenden Grundzustandes entweder zwischen den Zuständen SmC_aP_A und SmC_sP_F oder SmC_sP_A und SmC_aP_F statt. Dabei ist die energetische Differenz zwischen den synklinen sowie antiklinen Anordnungen oft sehr gering und die Ausbildung zum Beispiel der SmC_aP_A - oder SmC_sP_A -Struktur hängt stark von der Struktur der Verbindung und den experimentellen Bedingungen (wie der Oberfläche, der thermischen Vorgeschichte usw.) ab. Häufig kann man auch beide Anordnungen in einer Probe zusammen beobachten.

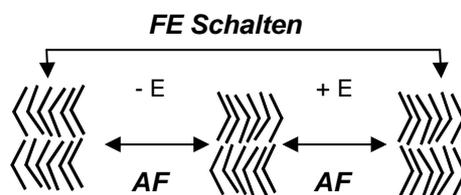
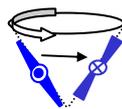


Abbildung 11: Bistabiler (FE) und tristabiler (AF) Schaltprozess der bent-core Mesogene.

In den antiferroelektrischen Phasen mit geneigter Anordnung der Moleküle und einem schiefwinkligen Gitter ($\text{Col}_{ob}\text{P}_A$) hingegen erfolgt die Rotation der Moleküle um ihre Längsachse und findet in der Regel nicht als Rotation auf einem Kegel statt. Diese Umorientierung lässt die Neigungsrichtung der Moleküle unverändert und geht daher ohne

Veränderung der polarisationsmikroskopisch zu beobachtenden Textur einher. Bei diesem Umorientierungsprozess wird der Chiralitätssinn umgekehrt (Abbildung 10b). Da der Schaltprozess auf einem Kegel einen vollständigen Umbau der Bänderstruktur erfordern würde, ist in diesem Fall die Rotation um die Moleküllängsachse bevorzugt. Ausnahmen können Schichtstrukturen mit nur geringen Neigungswinkeln der Mesogene oder mit sehr breiten Bändern sein, in denen der Einfluss der Schichtgrenzen auf das Schaltverhalten nur gering ist. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen (z. B. Anlegen einer Rechteckspannung) konnte für solche Phasen auch das Schalten als kollektive Bewegung auf einem Kegel beobachtet werden^[32]. Der Schaltprozess um die molekulare Längsachse kann auch für polare smektische Phasen mit geneigter Anordnung der Moleküle beobachtet werden, wenn die Moleküle nur wenig geneigt sind oder die Packung der bent-core Einheiten eine kritische Dichte unterschreitet. Zum Beispiel können sterisch anspruchsvolle Substituenten an der Peripherie der Mesogene die bent-core Segmente so weit separieren, dass die Rotation dieser um die Längsachse möglich wird. In Abbildung 12 ist eine solche Umorientierung dargestellt.

a) Schalten als kollektive Rotation auf einem Kegel



b) Schalten als kollektive Rotation um die Moleküllängsachse

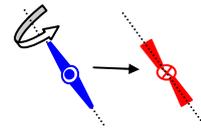


Abbildung 12: Mögliche Schaltprozesse der bent-core Mesogene a) Rotation auf einem Kegel; b) Rotation um die Moleküllängsachse.

2. Zielstellung

Zentraler Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses siliziumhaltiger Bausteine auf das Mesophasenverhalten von Molekülen mit gebogener Molekülgestalt.

Die Arbeit lässt sich dabei in zwei Hauptteile untergliedern: Zunächst wurden Strukturvariationen an niedermolekularen siloxansubstituierten bent-core Mesogenen vorgenommen. Zum einen wurde dabei die Länge der terminalen Alkylkette (n) und zum anderen die Länge der Spacereinheit (m) systematisch variiert (Abbildung 13). Der Einfluss von polaren Substituenten auf die ausgebildeten Mesophasen wurde an Hand von Fluorsubstituenten untersucht. Des Weiteren wurden die Siloxansegmente durch Carbosilaneinheiten ersetzt.

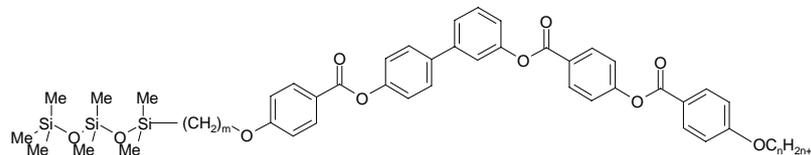


Abbildung 13: Zielstruktur; unsymmetrisch substituiertes bent-core Mesogen. Die Variation von m verändert die Spacerlänge, n entspricht der Anzahl der CH_2 -Gruppen in der terminalen Alkylkette.

Neben den unsymmetrisch (nur einseitig) substituierten bent-core Mesogenen wurden auch symmetrisch substituierte bent-core Moleküle mit Siloxan- oder Carbosilaneinheiten an beiden Enden der Mesogene dargestellt und untersucht (Abbildung 14).

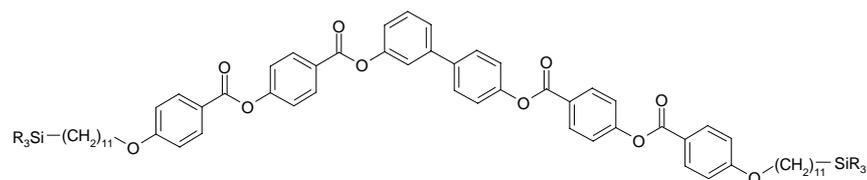


Abbildung 14: Zielstruktur; symmetrisch substituiertes bent-core Mesogen. SiR_3 = verschiedene Siloxan- sowie Carbosilaneinheiten.

Ein zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit war die Darstellung und Untersuchung höhermolekularer Verbindungen mit bent-core mesogenen Einheiten. Eine Übergangsstellung nehmen in diesem Teil die carbosilanverknüpften Dimesogene ein. Es wurden weiterhin Carbosilandendrimere bis zur dritten Generation mit bent-core Mesogenen verknüpft. Außerdem sollten Seitenkettenpolymere mit bent-core Mesogenen als mesogene Einheiten dargestellt werden. Abbildung 15 zeigt eine allgemeine Übersicht der Mesogene mit zunehmender molekularer Größe.

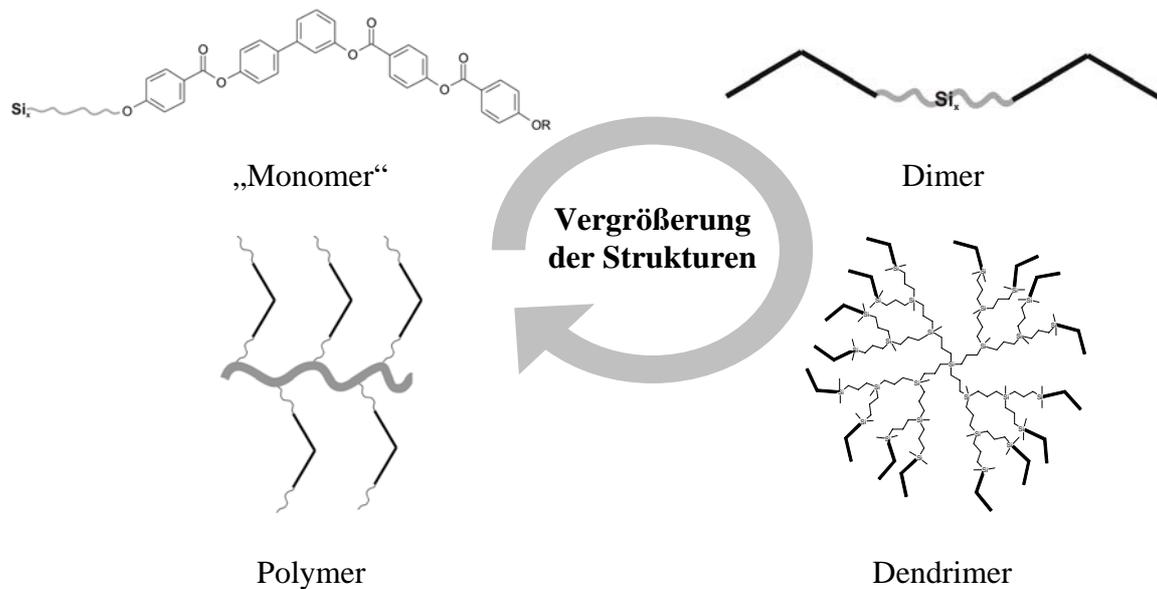


Abbildung 15: Von niedermolekularen zu dendritischen und polymeren flüssigkristallinen Verbindungen mit bent-core mesogenen Einheiten.

Ziel all dieser synthetischen Ansätze war es, zu einem Verständnis der Beeinflussung der Mesophasenstruktur von bent-core Mesogenen durch die Polyphilie der Mesogene zu gelangen. Durch die Inkompatibilität der siliziumhaltigen Molekülbausteine mit den anderen im Molekül vorhandenen Gruppen (aromatische Einheiten, Alkylketten) ist ein großer Einfluss auf die ausgebildeten Mesophasen zu erwarten.

Die detaillierte Untersuchung der ausgebildeten Mesophasen wird durch die Anwendung von Differentialkalorimetrie, Polarisationsmikroskopie, Röntgenbeugung sowie durch elektrooptische Experimente ermöglicht.

2.1. Übersicht über die Zielstrukturen und deren Bezeichnung

Zuerst sollen in dieser Arbeit die niedermolekularen Verbindungen diskutiert werden. Zur Kurzbezeichnung der hier diskutierten bent-core Mesogene wird die in Abbildung 16 dargestellte Nomenklatur verwendet. Dabei bedeutet x die Anzahl der Siliziumatome im Substituenten, m entspricht der Anzahl der Methylengruppen in der Spacereinheit und n spiegelt die Länge der terminalen Alkylkette wieder. **B** stellt die bent-core Einheit dar, die sich von der 3,4'-Dihydroxybiphenyleinheit ableitet. Die Bezeichnung der Olefine **En-(m-2)Bn** wurde von der Bezeichnung der Zielmoleküle abgeleitet. Analog erfolgt auch die Benennung der symmetrisch substituierten Mesogene **Si_x-11B11-Si_x**. Dabei ist zu berücksichtigen, dass im Falle der symmetrisch substituierten Verbindungen immer eine zusätzliche Phenylbenzoateinheit in den bent-core-Einheiten enthalten ist. Bei der Benennung der Carbosilaneinheiten (**Si_xp**, **Si_xe**) steht ein „p“ für die Verknüpfung der Siliziumatome durch Propyleneinheiten während ein „e“ für Ethyleneinheiten steht.

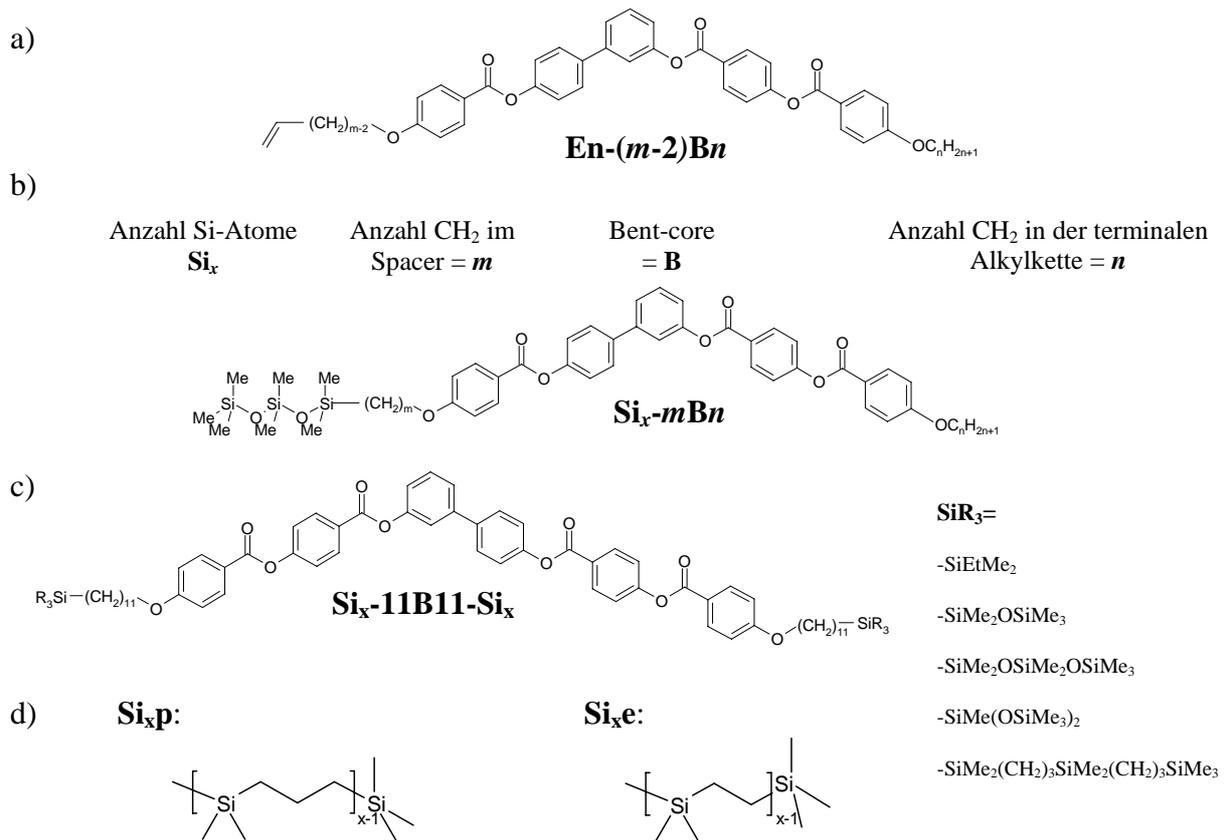


Abbildung 16: Kurzbezeichnung der hier diskutierten Verbindungen. a) Olefine **En-($m-2$)Bn**; b) Unsymmetrisch (einseitig) substituierte silylierte Verbindungen; c) Symmetrisch substituierte silylierte Verbindungen; d) Carbosilaneinheiten mit Propylen- (**p**) und Ethylenspacern (**e**).

Zur Bezeichnung der kernfluorierten Verbindungen geben **F_y** und **F_z** die Anzahl der F-Atome in den peripheren Benzolringen an (Abbildung 17). Die Position der F-Atome kann auf der Seite der Siloxaneinheit (**Si_x-11F_yB12**), auf der Seite der Alkylketten (**Si_x-11BF_z12**) oder auf beiden Seiten (**Si_x-11F_yBF_z12**) sein.

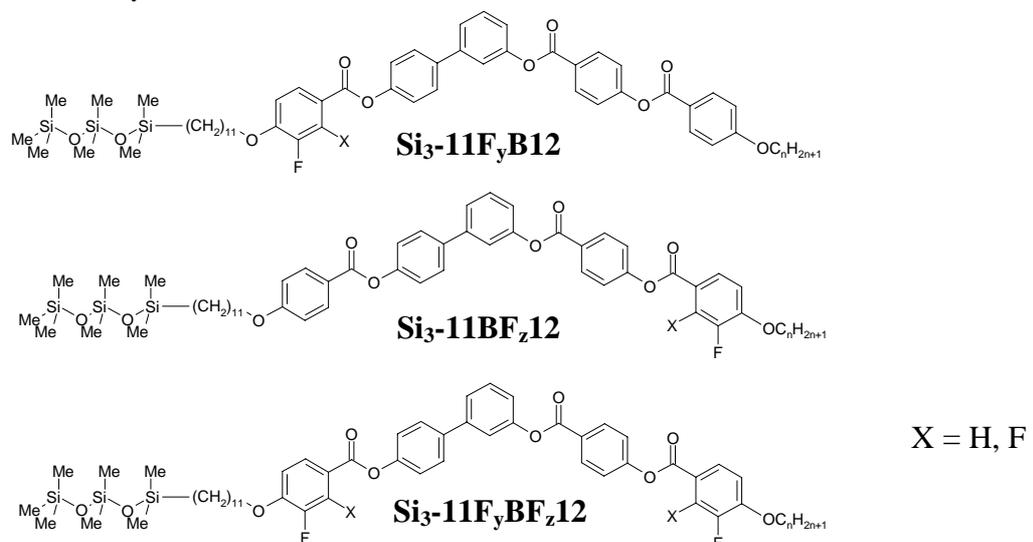


Abbildung 17: Struktur der fluorsubstituierten bent-core Mesogene.

Die Kurzbezeichnung der durch Carbosilaneinheiten verknüpften Dimesogene **Ban-Si_xe/p-Ban** gibt die Anzahl und Art der Verknüpfungseinheiten wieder, auf die Struktur der verwendeten gebogenen mesogenen Einheit (**Ban**) wird in den Kurzbezeichnungen nicht näher eingegangen. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 18 zwei Beispiele abgebildet.

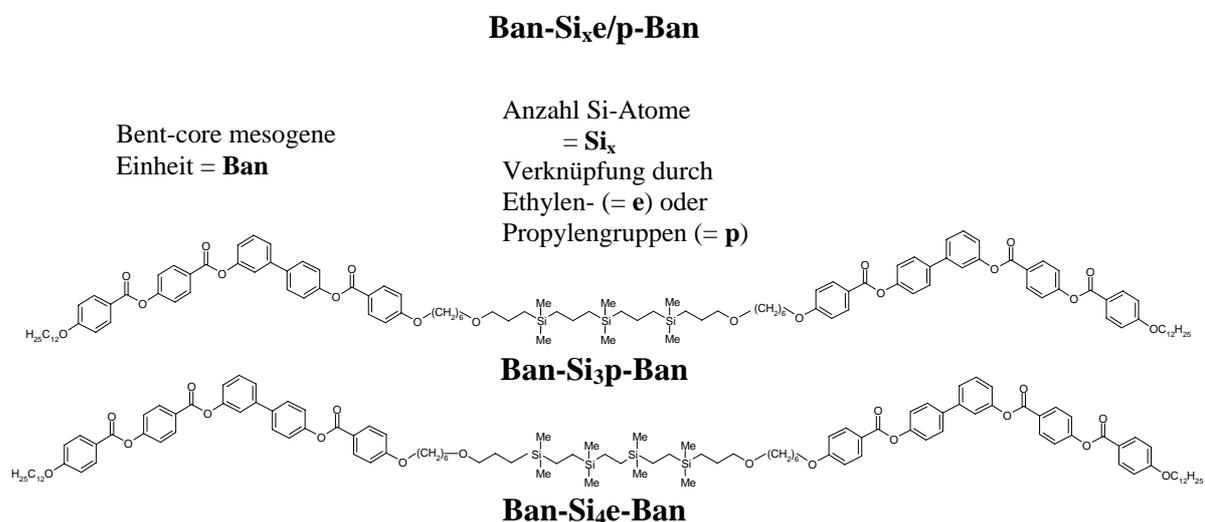


Abbildung 18: Kurzbezeichnung und Strukturformel zweier Carbosilandimesogene; oben: **Ban-Si₃p-Ban**, durch Propyleneinheiten verknüpft; unten: **Ban-Si₄e-Ban**, durch Ethyleneinheiten verknüpft.

Bei der Kurzbezeichnung der für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Carbosilandendrimere **Den-*a*** ($a = 3, 4, 6, 8, 16$) mit bent-core mesogenen Einheiten gibt ***a*** die Anzahl der mesogenen Einheiten an, die an das Carbosilangerüst geknüpft sind (Abbildung 19).

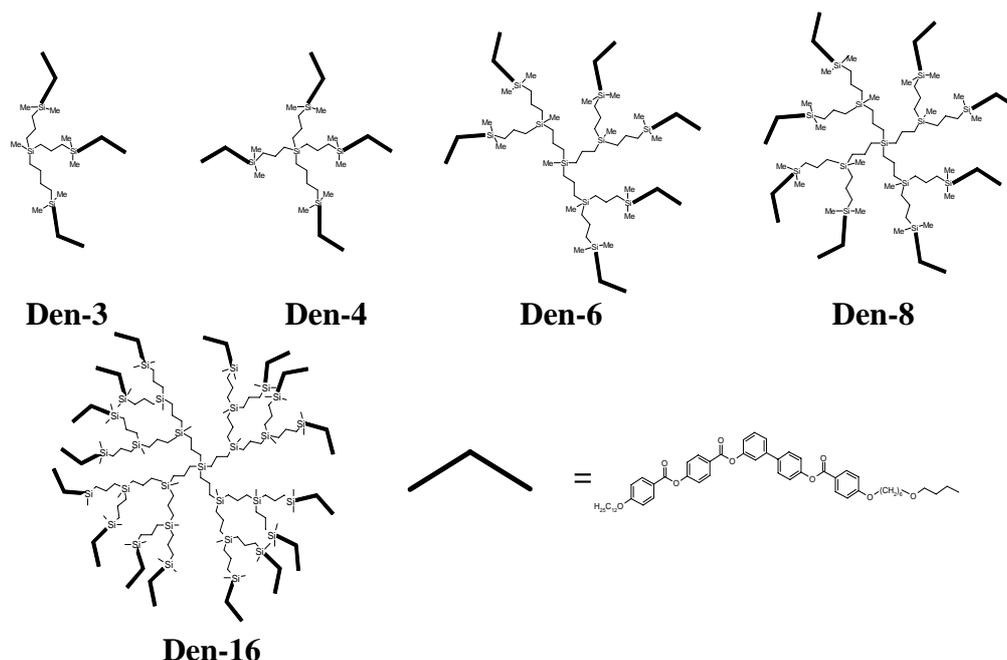
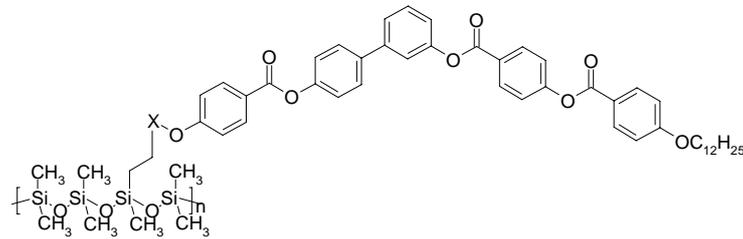


Abbildung 19: Kurzbezeichnung und Strukturformeln der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Dendrimere.

In dieser Arbeit werden weiterhin zwei Seitenkettenpolymere mit gebogenen mesogenen Einheiten, die an ein Polysiloxanrückgrat angeknüpft sind, diskutiert. Die Polymere wurden in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Darstellung als **Poly 1** und **Poly 2** bezeichnet (Abbildung 20).



Poly 1: $X = (\text{CH}_2)_9$

(ca. 6-7% Si-Mesogen, statistisch verteilt)

Poly 2: $X = (\text{CH}_2)_6\text{OCH}_2$

(ca. 15-18% Si-Mesogen, statistisch verteilt)

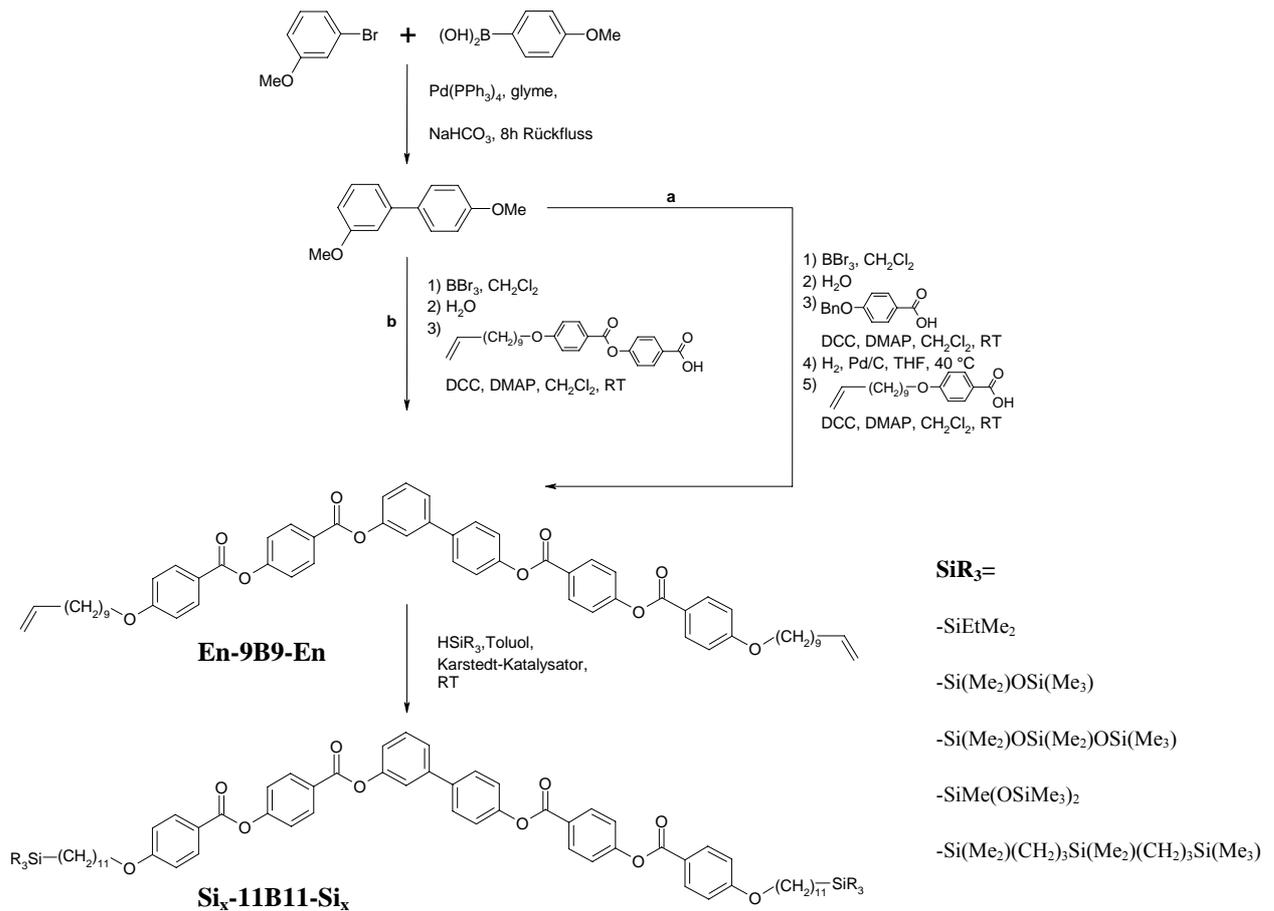
Abbildung 20: Strukturformeln der Seitenkettenpolymere **Poly 1** und **Poly 2**.

3. Synthese der flüssigkristallinen Verbindungen

3.1. Synthese der bent-core-Moleküle und deren niedermolekularer Oligo(siloxan)-derivate

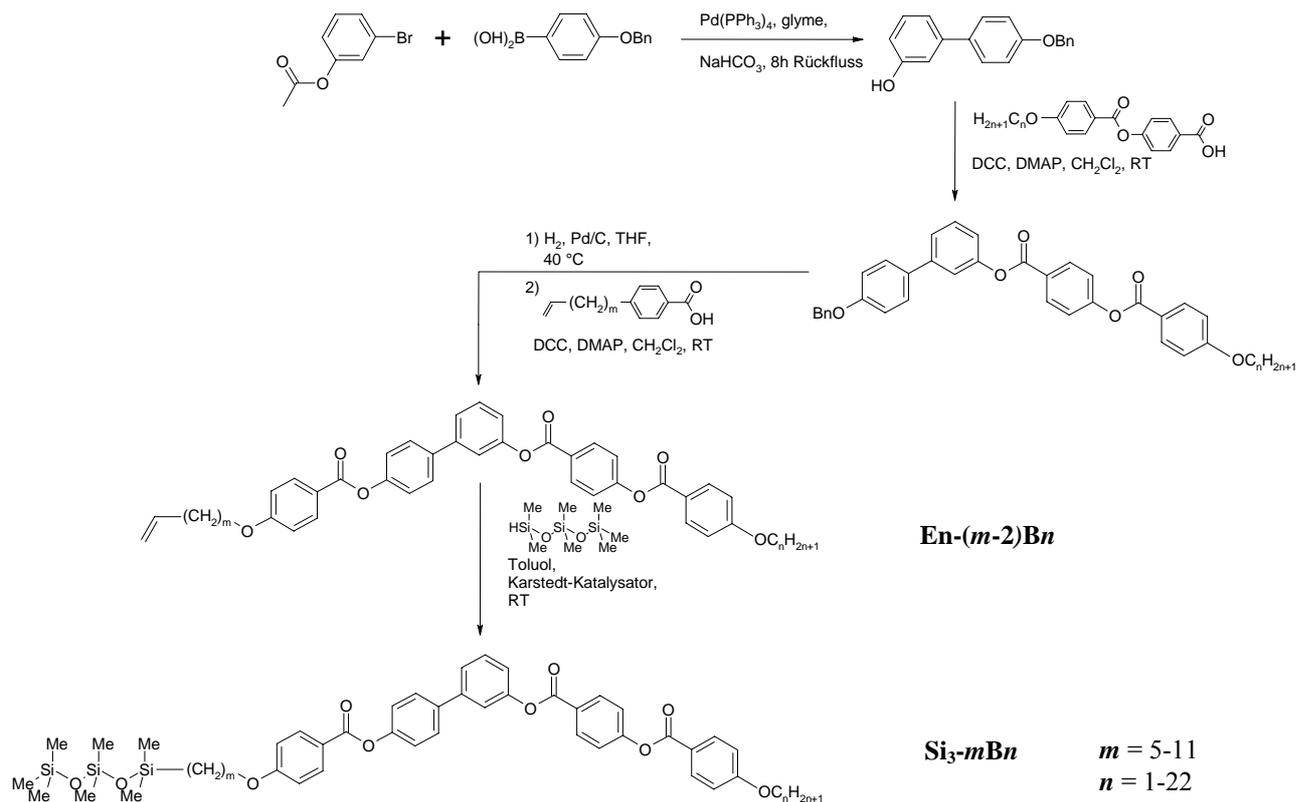
In diesem Abschnitt soll der synthetische Weg zu den Zielverbindungen aufgezeigt werden. Erster Schritt der Synthesesequenz zu den in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen ist die Darstellung des zentralen Biphenylsegments in einer Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion mit Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) als Katalysator^[33]. Es sollten dabei zwei Typen von Segmenten dargestellt werden. Bei dem einen wurde eine gleichartige Substitution auf beiden Seiten des Biphenylkerns ermöglicht und bei dem anderen Typ wurden an beide Seiten des Biphenylkerns verschiedene Flügelgruppen angeknüpft.

Zunächst soll der Weg zu den vom Biphenylsegment aus gleichartig substituierten Verbindungen beschrieben werden. Bei dieser Synthesesequenz folgt auf die Suzuki-Kupplung des 3-Bromanisols mit der 4-Methoxybenzylboronsäure die gleichzeitige Freisetzung der beiden phenolischen Hydroxygruppen durch eine Etherspaltung mittels Bortribromid^[34]. Das erhaltene 3,4'-Biphenyldiol wurde mit 2.2 Äquivalenten 4-Benzoyloxybenzoesäure nach der Carbodiimidmethode verestert^[35]. Danach wurden die Benzylschutzgruppen hydrogenolytisch abgespalten^[36] und die freigesetzten phenolischen Hydroxygruppen mit 2.2 Äquivalenten 4-(Undec-10-enyloxy)benzoesäure nach der Carbodiimidmethode verestert. Dieser lineare Syntheseweg ist in Schema 1 b dargestellt. Nachdem in einer kürzlich veröffentlichten Vorschrift^[37] ein Weg beschrieben wurde, bei dem Benzaldehyde mit Natriumchlorit als Oxidationsmittel zu den entsprechenden Benzoesäuren oxidiert werden können ohne die ebenfalls im Molekül befindliche olefinische Doppelbindung anzugreifen, konnte die direkte Veresterung nach der Carbodiimidmethode mit der auf diesem Weg erhaltenen 4-[4-(Undec-10-enyloxy)benzoyloxy]benzoesäure (Schema 1 a) erfolgen. Bei diesem konvergenten Syntheseweg konnten bezogen auf das eingesetzte 3,4'-Biphenyldiol höhere Ausbeuten erzielt werden. Die verschiedenen Siloxan- und Carbosilansegmente wurden im letzten Schritt der Synthesesequenzen durch Hydrosilylierungsreaktionen mit Karstedt's Katalysator (Platindivinyltetramethylsiloxan-Komplex in Xylol) mit den Olefinen verknüpft^[38].



Schema 1: Syntheseroute zu den symmetrisch substituierten bent-core-Mesogenen **Si_x-11B11-Si_x**.

Soll nun nur auf einer Seite eine siliziumhaltige Endgruppe eingeführt werden, muss die Synthesestrategie entsprechend verändert werden. Die selektive Umsetzung von zwei nahezu identischen funktionellen Gruppen ist unter normalen Reaktionsbedingungen sehr schwierig und führt häufig zu nicht auftrennbaren Produktgemischen. Durch die Verwendung unterschiedlicher Schutzgruppen für die phenolischen Hydroxygruppen konnten diese in verschiedenen Stufen der Synthesesequenz freigesetzt werden und ermöglichten so Variationen der terminalen Alkoxygruppen sowie die Verwendung verschiedener Spacer. Bei der Synthese der unsymmetrisch 3',4-substituierten bent-core Mesogene, dargestellt in Schema 2, wurde zunächst 3-Acetoxybrombenzol mit 4-Benzoyloxybenzylboronsäure umgesetzt. Die durch eine Acetylschutzgruppe blockierte Hydroxygruppe in 3'-Position wird dabei während der Reaktion freigesetzt und kann nach Reinigung des so erhaltenen 4'-Benzoyloxy-3-biphenyls nach der Carbodiimidmethode mit der gewünschten 4-(4-Alkoxybenzoyloxy)benzoesäure verestert werden. Von den resultierenden 4'-Benzoyloxy-3-[4-(alkoxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenylderivaten wurde die Benzylschutzgruppe hydrogenolytisch abgespalten und die freie Hydroxygruppe in 4-Position mit der entsprechenden 4-(Alk- ω -enyl)benzoesäure nach der Carbodiimidmethode verestert. Die so synthetisierten bent-core Mesogene **En-(m-2)Bn** mit einer olefinischen Endgruppe wurden dann mit geeigneten H-Siloxanen oder H-Carbosilanen hydrosilyliert^[38]. In Schema 2 ist exemplarisch die Synthese der Verbindung **Si₃mBn** mit 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan-Segmenten gezeigt.



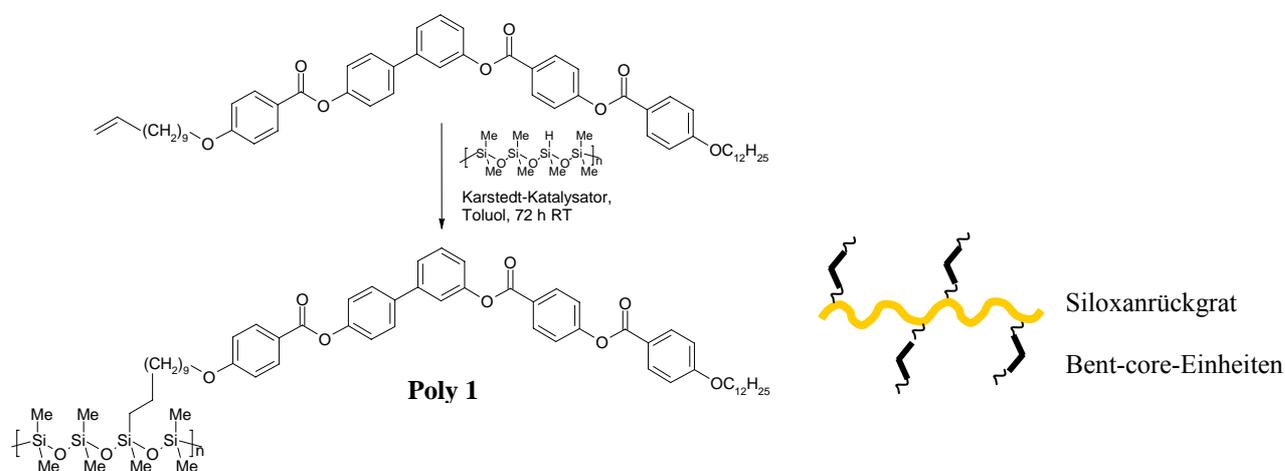
Schema 2: Synthese der unsymmetrisch substituierten bent-core-Mesogene **Si₃-*m*Bn**.

Auf dem hier aufgezeigten Weg wurden die Zielmoleküle auf verschiedene Weise modifiziert. So wurde analog der hier gezeigten Synthese eine Reihe von Mesogenen mit ein oder zwei Fluorsubstituenten an der Peripherie der rigiden aromatischen Einheiten synthetisiert. Die Fluorsubstituenten wurden dabei sowohl auf je einer Seite des Mesogens als auch auf beiden Seiten eingeführt. Dazu wurden in den einzelnen Syntheseschritten an Stelle der 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure und 4-(Undec-10-enyloxy)benzoesäure die mono- oder difluorsubstituierten Analoga verwendet. Diese Zielstrukturen wurden bereits in Kapitel 2, Abbildung 17 dargestellt.

3.2. Synthese der Seitenkettenpolymere mit bent-core-Einheiten

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sollten erste Seitenkettenpolymere mit bent-core-Einheiten als mesogene Gruppen synthetisiert werden. Um ein Material zu erhalten, welches durch seine niedrige Viskosität für die sich anschließenden Untersuchungen, zum Beispiel der Schaltbarkeit, gut geeignet ist, wurde als Polymerhauptkette ein flexibles Siloxanpolymer ausgewählt. Um die Viskosität des Zielpolymers weiter herabzusetzen, wurde ein Copolymer verwendet, in dem die mit mesogenen Einheiten verknüpften Siloxangruppen durch Dimethylsiloxaneinheiten verdünnt werden. Als Ausgangsstoffe wurden kommerziell erhältliche Copolymere aus Dimethylsiloxaneinheiten und Methylsiloxaneinheiten (6-7%

bzw. 15-18% Si-H, statistisch verteilt, Gelest Inc.) eingesetzt. Durch eine Hydrosilylierungsreaktion mit Karstedt's Katalysator wurden die Mesogene, wie in Schema 3 gezeigt, mit dem Polymer verknüpft.

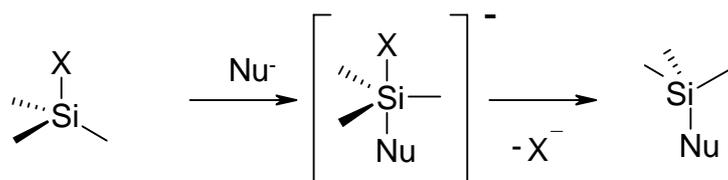


Schema 3: Synthese des Seitenkettenpolymers **Poly 1**.

Dies gelang gut für das Polymer mit 6-7% freien Protonen am Silizium, während für das Polymer mit 15-18% freien Protonen am Silizium zunächst ausschließlich das Produkt der Umlagerungsreaktion der terminalen Doppelbindung erhalten wurde (siehe folgender Abschnitt). Durch die Verwendung des in Schema 9 gezeigten Olefins **En-106B12** mit einer endständigen Allyloxyfunktion war das gewünschte Seitenkettenpolymer dann zugänglich.

3.3. Verwendung von Carbosilaneinheiten

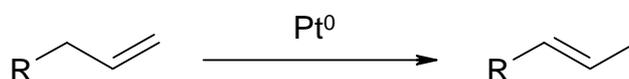
(Oligo)siloxaneinheiten sind wegen ihrer Flexibilität und Größe (im Vergleich zu den analogen Kohlenwasserstoffen) interessante Bausteine für das Design flüssigkristalliner Materialien^[39]. Durch die Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegenüber Hydrolyse ist der Einsatz dieser Substituenten jedoch limitiert. Obwohl die Si-O-Bindung eine stabile chemische Bindung darstellt (Si-O , 530 kJ mol^{-1}), wird sie auf Grund ihrer Polarität durch Nucleophile leicht angegriffen. Schon die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom des Wassers haben eine ausreichend große Nucleophilie für diesen Angriff. Dabei wird, wie in Schema 4 gezeigt, aus der tetraedrischen Geometrie um das Siliziumatom ein fünffach koordinierter Übergangszustand ausgebildet aus dem unter Abspaltung einer der Substituenten wieder ein Tetraeder zurückgebildet wird. Durch diesen Additions-Eliminierungsmechanismus kann eine Si-O-Bindung gespalten werden. Für potentielle Anwendungen ist es wichtig, dass ein Substituent an beliebiger Stelle einer Synthesesequenz eingeführt werden kann und dass die resultierenden Endprodukte eine langwährende thermische und chemische Stabilität zeigen.



Schema 4: Nucleophiler Angriff am Siliziumatom.

Der Einsatz von Carbosilaneinheiten anstelle von Siloxaneinheiten kann an dieser Stelle zu einer höheren Stabilität und somit breiteren Anwendbarkeit führen. Die C-Si-Bindungen in den Carbosilanen sind nahezu unpolar und werden nur unter sehr drastischen Bedingungen elektrophil durch zum Beispiel starke Lewis-Säuren wie AlCl_3 am Kohlenstoffatom oder durch sehr starke Nucleophile wie Alkoholate in Gegenwart von HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid) am Siliziumatom angegriffen. Als Beispiel für die thermische Stabilität von Carbosilanen sei hier bemerkt, dass sich Tetramethylsilan erst bei Temperaturen über $700\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt^[40].

Es musste jedoch festgestellt werden, dass sich die Synthese und Reinigung der Carbosilanderivate im Vergleich zu den Siloxanderivaten wesentlich schwieriger gestaltet. Der für die Hydrosilylierungsreaktion verwendete Pt-Katalysator katalysiert neben der gewünschten Hydrosilylierung auch die Isomerisierung von terminalen zu thermodynamisch stabileren inneren Doppelbindungen (Schema 5).



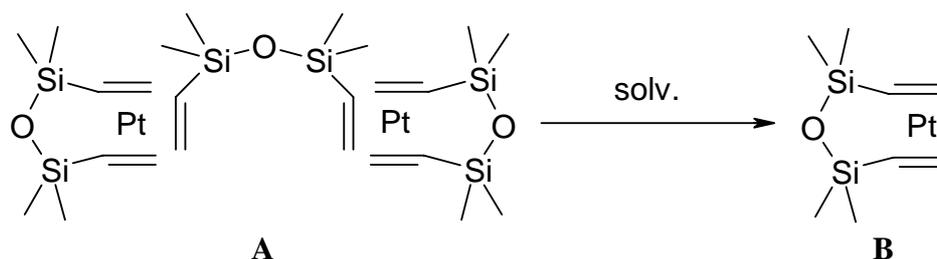
Schema 5: Isomerisierung der terminalen zu einer inneren Doppelbindung.

Wahrscheinlich läuft die Hydrosilylierungsreaktion mit Hydrosiloxanen als Reaktionspartner schneller ab. Das Produkt der Nebenreaktion wurde hier nur sehr selten beobachtet. Die Umlagerung als Nebenreaktion gewinnt jedoch an Bedeutung, wenn der Angriff am Silizium zum Beispiel an verzweigten Hydrosiloxanen sterisch erschwert ist und die Hydrosilylierung deshalb langsamer abläuft. Bei Hydrosilylierungsreaktionen mit Carbosilanen hingegen wurden bis zu 50% Umlagerungsprodukt isoliert. Problematisch ist dabei die chromatographische Trennung dieser Nebenprodukte von dem Hauptprodukt mit sehr ähnlichen R_f -Werten. Die Produkte der Hydrosilylierungsreaktion und der Umlagerung sind mit chromatographischen Methoden nur mit erheblichem Aufwand separierbar. Nur bent-core Mesogene mit einer oder zwei endständigen Carbosilaneinheiten waren auf diesem Wege synthetisch zugänglich.

3.4. Umlagerungsreaktion der terminalen Doppelbindung-Betrachtungen zum Mechanismus

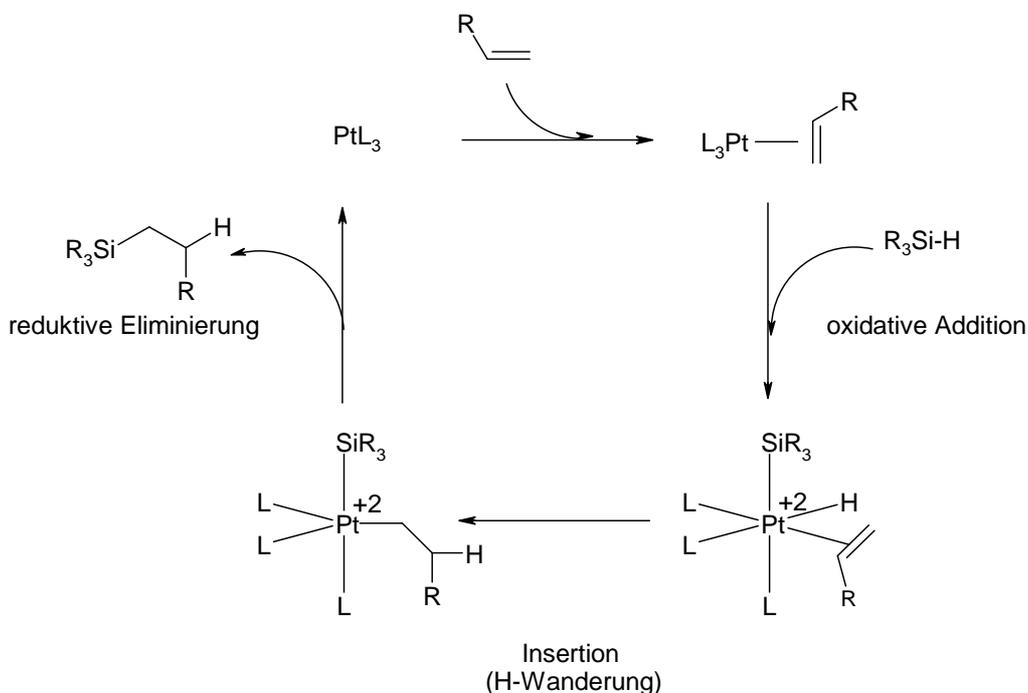
Die bei der Verwendung von H-Carbosilanen auftretende Umlagerungsreaktion der terminalen Doppelbindung ist vermutlich mehreren Faktoren geschuldet.

Der Reaktionsmechanismus der Hydrosilylierungsreaktion mit Karstedt's-Katalysator ist trotz seiner sehr verbreiteten Anwendung noch nicht vollständig aufgeklärt. Es scheint sicher, dass der verbrückende Divinylsiloxanligand (siehe **A**) bei Solvataion abgespalten wird und die aktivere Spezies **B** katalytisch wirksam ist (Schema 6)^[41,42].



Schema 6: Karstedt's-Katalysator.

Der 1964 von CHALK und HARROD vorgeschlagene Reaktionsmechanismus (siehe Schema 7) basiert auf elementaren Schritten, die bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen häufig beobachtet werden^[42].



Schema 7: Schematische Darstellung des von CHALK und HARROD vorgeschlagenen Katalysezyklus der Hydrosilylierungsreaktion mit Karstedt's Katalysator.

So folgt der oxidativen Addition des H-Silans (oder H-Siloxans) eine Hydridwanderung und das Produkt wird in einer reduktiven Eliminierung freigesetzt. Da die der oxidativen Addition folgenden Reaktionsschritte bei den Carbosilanen und Siloxanen gleich sind, kann vermutet werden, dass dieser Schritt für den Reaktionszyklus geschwindigkeitsbestimmend ist. Die oxidative Addition könnte durch elektronische oder sterische Effekte beeinflusst werden. Wahrscheinlich werden die stärker polarisierten Siloxane rascher an das niedrigvalente Platin am Reaktionszentrum oxidativ addiert. Die Tatsache, dass die Umlagerungsreaktion auch bei sterisch anspruchsvolleren Siloxanen an Bedeutung gewinnt, kann diesen Erklärungsansatz untermauern.

3.5. Variation der Spacereinheit der bent-core Mesogene mit endständiger Doppelbindung

Der Versuch der Synthese von carbosilanverknüpften Dimeren (Abbildung 18) und Dendrimeren (Abbildung 19) mit einem Carbosilangerüst führte zu nahezu nicht auftrennbaren Gemischen. Die Hydrosilylierungsreaktion läuft für Hydrocarbosilane langsamer als für die analogen Hydrosiloxane. So gewinnt die nun schnellere Isomerisierungsreaktion der Doppelbindung an Bedeutung. Die isomerisierte Doppelbindung ist dann der Hydrosilylierung wesentlich schwerer zugänglich.

Um die Ausbeute an gewünschtem Produkt zu erhöhen, wurde zunächst ein anderer Katalysator für die Hydrosilylierung eingesetzt. In Kooperation mit S. Schwieger (AG Prof. Steinborn, Institut für Anorganische Chemie) wurden Versuche mit dem Platina- β -Diketon $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2\{(\text{COMe})_2\text{H}\}]$ als Hydrosilylierungskatalysator durchgeführt (Abbildung 21).

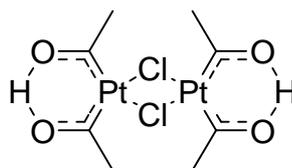
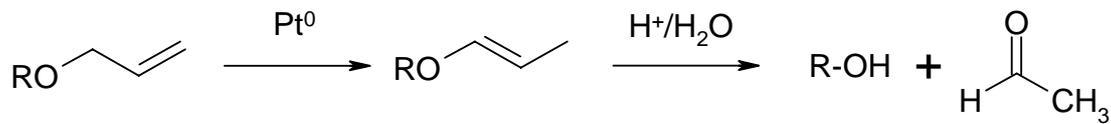


Abbildung 21: Als Hydrosilylierungskatalysator getestetes Platina- β -Diketon $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2\{(\text{COMe})_2\text{H}\}]$.

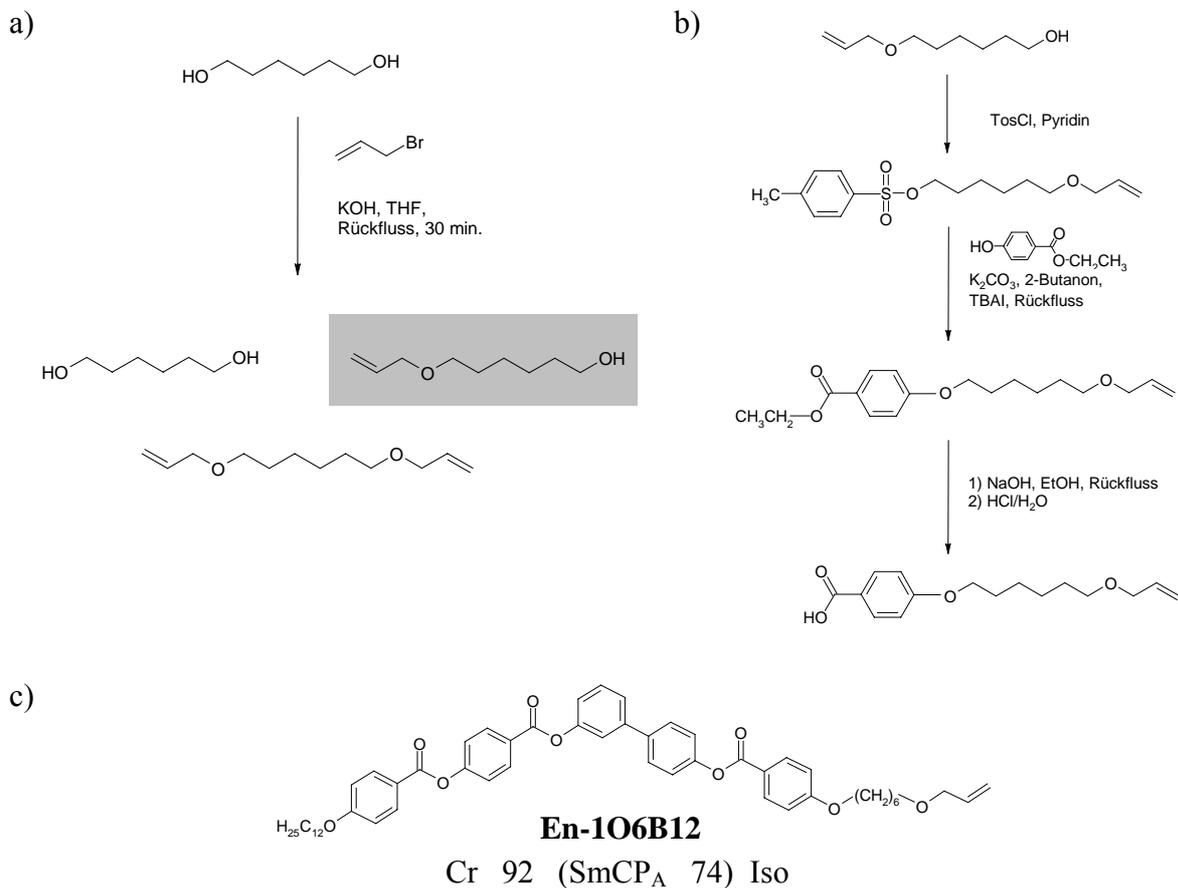
Diese Variation des Katalysators führte nicht zu besseren Ausbeuten an gewünschtem Produkt, deshalb wurde schließlich eine Modifizierung des verwendeten Spacers vorgenommen. Statt eines einfachen linearen Alkens mit terminaler Doppelbindung als Spacer-Einheit wurde nun ein Spacer mit einer endständigen Allyloxy-Funktion verwendet. Durch die Allyloxygruppe wird die endständige Doppelbindung elektronenreicher und kann so für die oxidative Addition des Katalysators attraktiver werden. Des Weiteren ist die Auftrennung des Produktgemisches vereinfacht. Die zuvor beschriebene Isomerisierungsreaktion der endständigen Doppelbindung führt nun zu einem Vinylether, der bei der Aufarbeitung hydrolytisch gespalten wird (Schema 8). Der bei der Vinyletherspaltung

resultierende Alkohol ist stärker polar als das silylierte Produkt und daher chromatographisch gut abtrennbar.



Schema 8: Isomerisierung der terminalen zu einer inneren Doppelbindung und anschließende Hydrolyse des Vinylothers bei Verbindungen mit endständigem Allyloxyrest.

Als Ausgangsmaterial für die bent-core Mesogene mit modifizierter Spacer-Einheit diente 1,6-Hexandiol, das in einer Veretherungsreaktion mit 1 Äqu. Allylbromid umgesetzt wurde^[43]. Durch kurze Reaktionszeiten bei Siedehitze lässt sich die Ausbeute an dem monoveretherten Produkt 7-Oxadec-9-enol erhöhen (Schema 9).

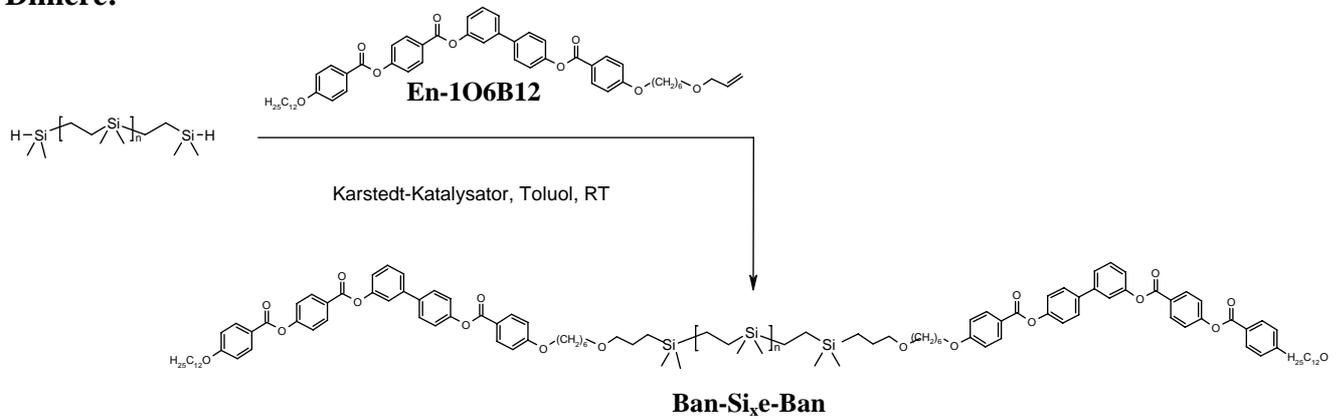


Schema 9: a) Synthese von 7-Oxadec-9-enol; b) Synthese der 4-(7-Oxadec-9-enyloxy)benzoesäure; c) Olefin **En-106B12** mit endständiger Allyloxyfunktion (Phasenumwandlungstemperaturen in °C).

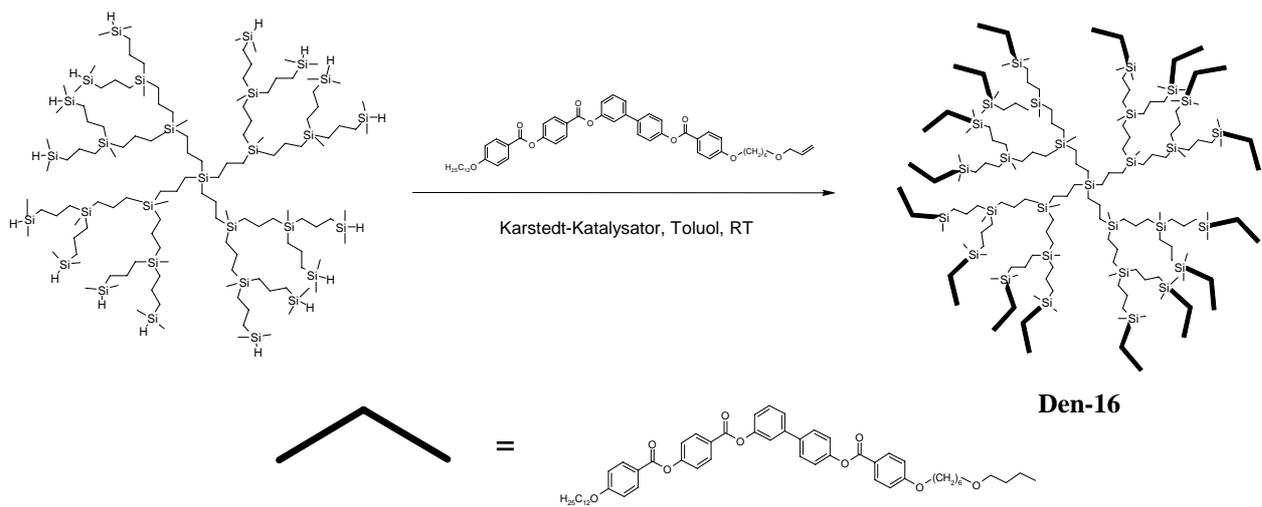
Nach der Überführung von 7-Oxadec-9-enol in das Tosylat erfolgt eine Williamson-Ethersynthese mit dem 4-Hydroxybenzoesäureethylester (Schema 9, b). Nach der Verseifung der Esterfunktion und Überführung des resultierenden Carboxylats in die entsprechende Benzoesäure kann diese analog der in Schema 2 aufgezeigten Synthesesequenz nach der Carbodiimidmethode mit der freien Hydroxyfunktion am Biphenylkern verestert werden. Das

so erhaltene Mesogen **En-1O6B12** mit einer terminalen Allylethergruppe wurde dann mittels Hydrosilylierung mit linearen und dendritischen H-terminierten Carbosilanen zu Dimeren und Dendrimern verknüpft (Schema 10).

Dimere:



Dendrimere:



Schema 10: Synthese der carbosilanverbrückten Dimere und Carbosilandendrimere (Beispiel).

4. Methoden zur Untersuchung der flüssigkristallinen Substanzen

Die Eigenschaften der im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden polarisationsmikroskopisch, differentialkalorimetrisch, röntgenografisch sowie mit elektrooptischen Methoden untersucht. Im Folgenden sollen diese Methoden kurz dargestellt werden.

4.1. Polarisationsmikroskopie

Aufgrund der Anisotropie der optischen Eigenschaften der meisten flüssigkristallinen Phasen ist es möglich, die Phasenumwandlungen polarisationsmikroskopisch zu beobachten. Die Probe wird dazu auf einem Objektträger auf einem programmierbaren Heiztisch (Mettler FP 90) in den Strahlengang des Polarisationsmikroskops (Nikon Optiphot 2) gebracht. So wird eine Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen ermöglicht. Für die Mesophasen werden dabei häufig typische Texturen beobachtet, die einen ersten Hinweis auf den Phasentyp geben.

4.2. Differentialkalorimetrie

Die Phasenumwandlungstemperaturen und die Enthalpien dieser Phasenübergänge wurden mittels DSC (= Differential Scanning Calorimetry) bestimmt. Bei dieser Messmethode wird die Differenz des Wärmeflusses beim Aufheizen und Abkühlen eines Pfännchens mit einer Probe der flüssigkristallinen Substanz gegen ein leeres Pfännchen als Referenz gemessen. Die Enthalpieänderungen der Phasenübergänge werden dabei als Wärmetönung im linearen Temperaturverlauf der Heiz- oder Kühlkurve als Peaks deutlich. Die Phasenumwandlungstemperatur wird dabei durch die Lage der Peaks, die Umwandlungsenthalpie aus der Fläche dieser Peaks bestimmt. Üblicherweise beträgt die Heiz- beziehungsweise Kühlrate bei dieser Messmethode 5 K/min oder 10 K/min. Die Untersuchungen wurden im Arbeitskreis an einem DSC 7 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

4.3. Röntgenografische Untersuchungen

Die Untersuchung flüssigkristalliner Phasen mittels Röntgenbeugung ermöglicht einen Einblick auf die vorliegende Struktur in den Mesophasen. Die Röntgenuntersuchungen an den flüssigkristallinen Phasen der vorgestellten Mesogene wurden am Institut für Physikalische Chemie durchgeführt. Dabei wurden Untersuchungen an nicht orientierten Pulverproben in Glaskapillaren durchgeführt. Die flüssigkristalline Probe kann dann in einem Temperaturbereich bis etwa 200 °C bis auf 0.1 K genau temperiert werden. Als Strahlenquelle

dient eine Röntgenröhre mit Kupfer-Anode. Die Röntgenstrahlung der $\text{Cu}_{\alpha 1}$ -Linie ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) wird für die Messung über einen Germanium-Einkristall-Monochromator fokussiert. Die Detektion der Streustrahlung erfolgt mit Filmmaterial. Aus den detektierten Reflexen im Kleinwinkelbereich und im Weitwinkelbereich kann auf die Ordnung innerhalb der Mesophase geschlossen werden. Aus den Reflexen im Kleinwinkelbereich können dann die Schichtabstände und Gitterparameter berechnet werden.

Einen genaueren Einblick in die Struktur modulierter smektischer oder columnarer Phasen ist durch Röntgenbeugungsuntersuchungen an orientierten Proben möglich. Die orientierten Proben werden dabei durch langsames Abkühlen eines isotropen Tropfens der Probe auf einem Glasplättchen erhalten. Der Röntgenstrahl (mit Nickelfilter gefiltert, Durchmesser auf 0.3 mm begrenzt) durchdringt die Probe bei dieser Anordnung parallel zum Probenträger. Die Streustrahlung wurde mit einem 2D-Detektor HI-Star der Firma Siemens aufgenommen.

4.4. Untersuchungen des Schaltverhaltens der Mesogene im elektrischen Feld

4.4.1. Untersuchungen im elektrischen Wechselfeld (Dreieckspannung)

Für Untersuchungen des Schaltverhaltens flüssigkristalliner Substanzen sind sowohl das optische Verhalten als auch die Stromantwort der Probe unter einer angelegten Wechselspannung von Bedeutung.

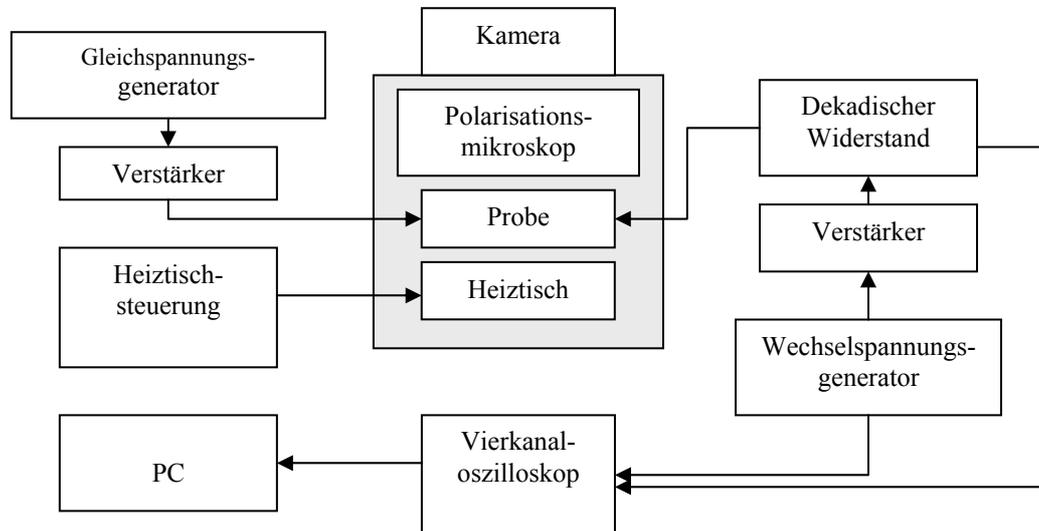
4.4.2. Probenpräparation

Für die Untersuchung der elektrooptischen Eigenschaften flüssigkristalliner Substanzen werden diese durch Kapillarkräfte im isotropen Zustand in kommerziell erhältliche Messzellen (Firma E.H.C., Japan) gefüllt. Diese Zellen bestehen aus zwei mit Indiumzinnoxid (ITO) leitfähig beschichteten Glasplatten mit einer definierten Messfläche (z. B. 1 cm^2) und einem durch Spacer definierten Abstand von üblicherweise 5 \mu m , 6 \mu m oder 10 \mu m . Die Messanordnung entspricht also einem Plattenkondensator mit der flüssigkristallinen Probe als Dielektrikum. Die verwendeten Messzellen können unbeschichtet oder mit einer Polyimidbeschichtung zur besseren Probenorientierung erworben werden.

4.4.3. Messanordnung

In der in Abbildung 22 dargestellten Messanordnung können die Untersuchung der Stromantwort sowie die optische Beobachtung des Schaltvorganges mit dem Polarisationsmikroskop simultan erfolgen. Das Aufheizen und Abkühlen der Probe wird dabei auf dem Heiztisch des Mikroskops mit einem Steuerelement reguliert. Mit dem verwendeten Wellenformgenerator können verschiedene Wellenformen sowie Gleichspannung generiert

werden, die Spannung wird dann von einem Verstärker vervielfacht, bevor sie an der Messzelle anliegt. Die Spannung fällt dann über den anliegenden Widerstand ab und kann als Stromantwortkurve auf dem Oszilloskop detektiert werden. Die Kopplung zu einem PC ermöglicht die Speicherung und Auswertung der gewonnenen Messdaten.



Gerät	Hersteller/Spezifikation
Vierkanaloszilloskop	TDS 2014, Tektronix
Funktionsgenerator (AC/DC)	33220 A, Agilent
Widerstandskaskade	Typ 1435, FLC Electronics
Polarisationsmikroskop	Nikon Optiphot
Digitalkamera	Nikon Coolpix 995
Heiztisch und Steuergerät	Mettler FP 90

Abbildung 22: Messanordnung sowie Geräteliste der elektrooptischen Untersuchungen.

Prinzipiell lassen sich zwei Experimente zum Schaltverhalten der Verbindungen im elektrischen Feld unterscheiden; die Untersuchung in einem Wechselfeld (Dreieckspannung), bei der eine Stromantwortkurve aufgezeichnet wird, lässt Schlüsse auf das Schaltverhalten zu und ermöglicht die Bestimmung der spontanen Polarisation P_s . Ein Schaltpeak pro Halbperiode der angelegten Dreieckspannung weist dabei auf ferroelektrisches Schaltverhalten hin; für antiferroelektrisches Schalten findet man zwei Schaltpeaks pro Halbperiode. Ist eine Probe viskos, kann es sein, dass nur ein Schaltpeak pro Halbperiode beobachtet wird, obwohl die Verbindung antiferroelektrisches Schaltverhalten zeigt. Dann wird in der durch die angelegte Messfrequenz vorgegebenen Zeit die Relaxation in den Grundzustand nicht erreicht. Um diesen Effekt zu unterdrücken, wird die Stromantwortkurve stets auch bei niedrigen Frequenzen (ca. 0.1 Hz) aufgenommen. Eine weitere Möglichkeit, dem System mehr Zeit für die Relaxation zu geben, ist die Verwendung einer modifizierten Dreieckspannung mit einer zeitlichen Verzögerung bei 0 V. In Abbildung 23 sind die Wellenformen der einfachen und der modifizierten Dreieckspannung graphisch dargestellt.

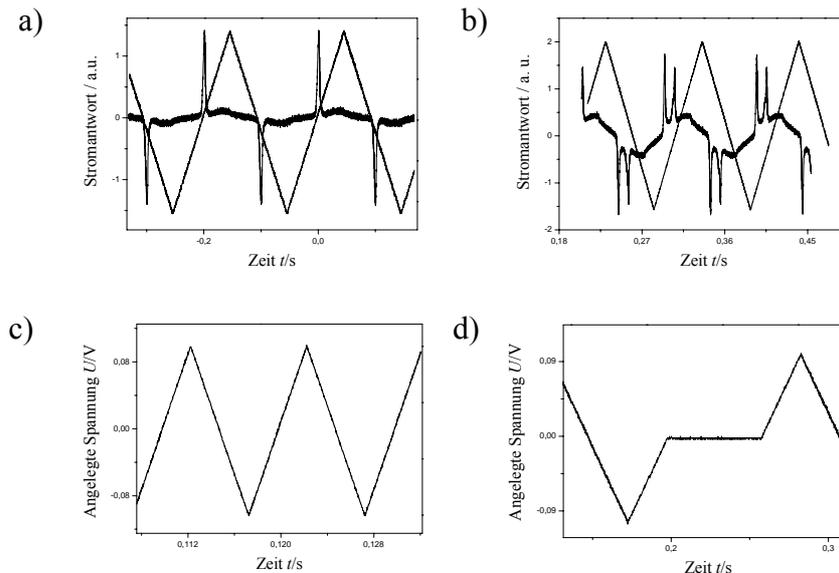


Abbildung 23: Stromantwortkurven für a) ferroelektrisches und b) antiferroelektrisches Schaltverhalten; c) Wellenform der Dreiecksspannung; d) Wellenform der modifizierten Dreiecksspannung.

4.4.4. Ferroelektrisches, superparaelektrisches und antiferroelektrisches Schalten

Während der antiferroelektrische Schaltvorgang beim Auftreten von zwei gut separierten Repolarisationspeaks in der Stromantwortkurve eindeutig bestimmbar ist, ist die Bestimmung der Art des Schaltvorganges beim Auftreten nur eines Repolarisationspeaks schwieriger. Von ACHARD et al. wurden dazu an Hand von Untersuchungen von bent-core Mesogenen unter einer anliegenden Dreiecksspannung folgende Überlegungen angestellt^[44].

Für das Auftreten eines Peaks pro Halbwelle beschreiben ACHARD et al. zum einen die Lage dieses Peaks als „verzögert“, das heißt der Peak tritt erst nach dem Nulldurchgang der Dreiecksspannung auf. In diesem Fall ist der ferroelektrische Zustand stabil oder wenigstens metastabil mit einer langen Lebensdauer. Ein echter ferroelektrischer Schaltvorgang sollte eine unendliche Lebensdauer der ferroelektrischen Zustände haben.

Ein Peak pro Halbwelle, der jedoch genau beim Nulldurchgang auftritt („zentrierter Peak“) wird von ACHARD et al. als Anzeichen für superparaelektrisches Schalten gedeutet. Im Grundzustand liegen demnach zufällig verteilte Domänen vor, die durch eine sehr geringe Energiezufuhr (= Schwellspannung) in eine ferroelektrische Anordnung übergehen. Dieser zentrierte Peak kann unter einer modifizierten Dreiecksspannung mit einem Plateau bei 0 V in zwei Peaks aufgespalten werden. Ein zentrierter Peak wird manchmal auch bei Untersuchungen der Schaltbarkeit beobachtet, wenn beschichtete Zellen verwendet werden, obwohl in unbeschichteten Zellen ein verzögerter Peak gefunden wird. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass die Polyimidbeschichtung der Zelle wie das Dielektrikum eines Kondensators wirkt und durch das außen anliegende elektrische Feld in der Zelle ein Gegenfeld erzeugt werden kann. So kann sich das tatsächlich auf die Probe wirkende Feld von dem angelegten Feld in der Stärke und auch im Vorzeichen unterscheiden. Ähnlich wirken sich ionische Verunreinigungen in der Probe aus, die durch das anliegende Feld orientiert werden und so ein Gegenfeld ausbilden können. Diese Effekte sind von besonderer

Bedeutung für Substanzen, die eine niedrige Schwellspannung aufweisen. Hier kann das induzierte Gegenfeld ausreichend groß sein, um den Schaltprozess in der Probe auszulösen. Für Substanzen, die eine hohe Schwellspannung aufweisen, wirkt sich das induzierte Gegenfeld nicht merklich auf den Schaltprozess aus. In Abbildung 24 ist die in der Zelle wirksame elektrische Doppelschicht dargestellt.

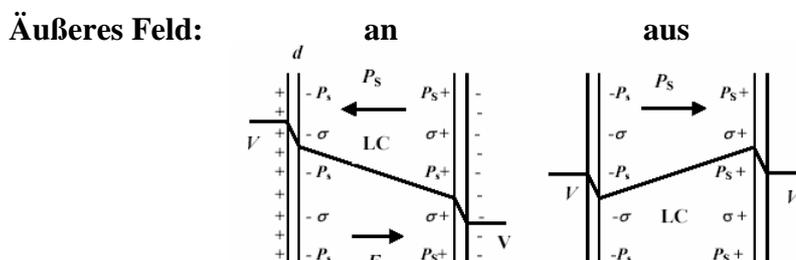


Abbildung 24: Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an den Wänden der beschichteten Messzelle.

JAKLI et al. haben den Einfluss der elektrischen Doppelschicht untersucht und in den im Folgenden dargestellten Gleichungen quantifiziert^[45]. Durch die isolierenden Schichten, die Polarisation P_s und ionische Ladungen mit der Oberflächendichte σ ist das interne elektrische Feld E , das auf das flüssigkristalline Material mit der Schichtdicke d wirkt von dem angelegten Feld V/d verschieden. In den Gleichungen 1 und 2 stellen E' , ε' und d' das interne Feld, die dielektrische Konstante der Isolationsschicht sowie die Dicke der Isolationsschicht dar. E , ε und d sind die entsprechenden Werte der flüssigkristallinen Probe, V bezeichnet das angelegte Feld. Daraus folgt, dass das interne elektrische Feld nach Gleichung 3 von den Oberflächenbedingungen abhängt. Es kann mit Gleichung 4 gezeigt werden, dass das interne Feld sogar für eine positive anliegende Spannung negativ sein kann. So wird das interne Feld zum Beispiel unterhalb von 10 V anliegender Spannung negativ, wenn $P_s = 300 \text{ nC cm}^{-2}$, $d' = 50 \text{ nm}$ und $\varepsilon' = 3 \cdot 10^{-11}$ ist.

Gleichung 1
$$\varepsilon' E' - \varepsilon E = \sigma + P_s$$

Gleichung 2
$$2d'E' + dE = V$$

Gleichung 3
$$E = \frac{V - 2d'/\varepsilon'}{d + 2d'(\varepsilon/\varepsilon')} \frac{\sigma + P_s}{\varepsilon}$$

Gleichung 4
$$V \leq \frac{2d'/\varepsilon'}{\sigma + P_s}$$

4.4.5. Bestimmung der spontanen Polarisation P_s

Wie in Gleichung 5 gezeigt, setzt sich die Stromantwortkurve aus mehreren Komponenten zusammen. In die Kurve fließt der kapazitive Beitrag I_C der Messzelle, die bei den Ladungsvorgängen als Kondensator wirkt, die Leitfähigkeit I_i der Probe, die auf ionische

Verunreinigungen zurückzuführen ist sowie der Polarisationsanteil I_P , der sich aus der Umorientierung der Schichtpolarisation ergibt. Zur Bestimmung der spontanen Polarisation P_s ist es von Bedeutung, dass dieser Anteil I_P möglichst genau ermittelt wird. Nach den Gleichungen 6 und 7 kann die spontane Polarisation aus der Fläche der Stromantwortpeaks, dem Messwiderstand und der Fläche der Messzelle (i. A. 1 cm^2) berechnet werden. Für die meisten bisher untersuchten bent-core Mesogene liegt der Wert für die spontane Polarisation in einer Größenordnung von ca. $300\text{-}1000 \text{ nC cm}^{-2}$.

Gleichung 5
$$I = I_C + I_i + I_P = C(dV/dt) + dP/dt + V/R$$

Gleichung 6 antiferroelektrisch:

$$P_s = \text{Peakfläche}/(\text{Fläche der Messzelle} \times \text{Messwiderstand})$$

Gleichung 7 ferroelektrisch:

$$P_s = \frac{1}{2} \text{Peakfläche}/(\text{Fläche der Messzelle} \times \text{Messwiderstand})$$

4.4.6. Elektrooptische Untersuchungen

Um das optische Schaltverhalten genauer studieren zu können, werden in weiteren Experimenten zirkuläre Domänen durch Abkühlen der Probe aus der isotropen Schmelze in einem Gleichspannungsfeld erzeugt. In diesen zirkulären Domänen sind die Moleküle vorwiegend parallel zu den Oberflächen der Messzelle angeordnet. Dabei sind die Schichten zu Zylindern verformt (Abbildung 25). Die Auslöschungskreuze treten parallel und senkrecht zur optischen Achse auf und schließen einen Winkel von 90° ein, sie sind für SmC-Phasen mit einer synklinen Anordnung der Mesogene zwischen Polarisator und Analysator sichtbar. In den SmA- und den SmC_a-Phasen mit antikliner Anordnung der Mesogene in den Schichten befindet sich die optische Achse senkrecht zu den Schichten und daher sind die Auslöschungskreuze parallel zu Polarisator und Analysator sichtbar. In Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen, wie zum Beispiel der Oberflächenbeschaffenheit der Messzelle oder der angelegten Spannung werden bei smektischen Phasen der bent-core Moleküle auch Proben mit koexistierenden synklinen und antiklinen Domänen gefunden.

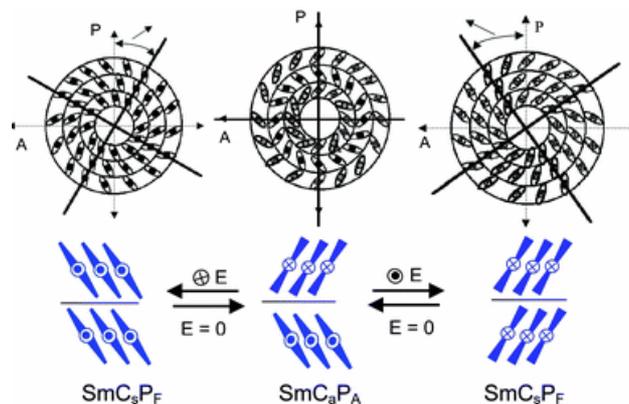


Abbildung 25: Anordnung der Mesogene in der Messzelle; Entstehung der Auslöschungskreuze.

An Hand der Rotation der Auslöschungskreuze der Domänen bei Veränderung der angelegten Gleichspannung können für synklin geordnete Mesophasen Aussagen über die Reorganisation der Moleküle während des Schaltprozesses (optisches Schaltverhalten) gemacht werden. Für antiferroelektrisches Schalten beobachtet man drei verschiedene Schaltzustände; beim Anlegen von Gleichspannung unterschiedlicher Feldrichtung rotieren diese Auslöschungskreuze um einen bestimmten Winkel, ohne angelegtes Feld beobachtet man die Relaxation dieser Auslöschungskreuze (Abb.26).

Ferroelektrisches Schaltverhalten hingegen ist bistabil, d.h. die Auslöschungskreuze verbleiben beim Ausschalten des angelegten Feldes in ihrer Position und rotieren erst nach Anlegen des entgegengesetzten Feldes. Die Hälfte des Drehwinkels zwischen den beiden Schaltzuständen entspricht dabei dem Neigungswinkel der Moleküle in den Schichten.

Erfolgt jedoch der Umorientierungsprozess der Moleküle während des Schaltvorganges nicht als kollektive Rotation auf einem Kegel sondern als Rotation um die Moleküllängsachse, so ist optisch kein Schaltprozess an Hand der Änderung der Auslöschungskreuze zu beobachten.

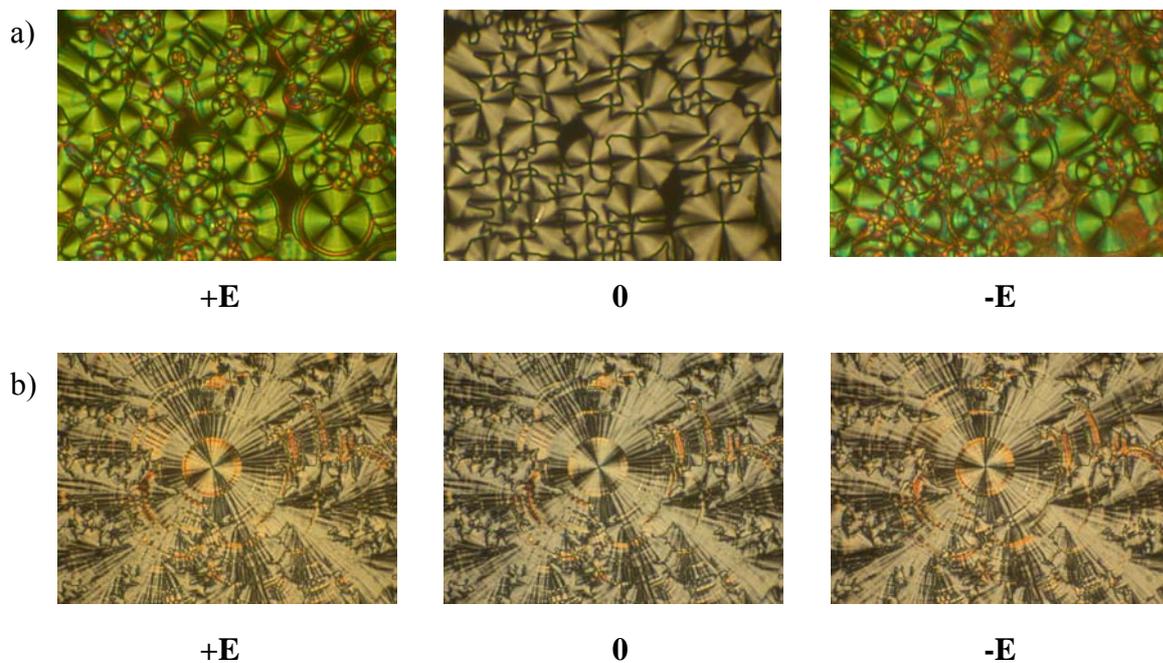


Abbildung 26: a) Optisches Verhalten eines tristabilen, d.h. antiferroelektrischen Schaltprozesses; b) Optisches Verhalten eines bistabilen, d.h. ferroelektrischen Schaltprozesses.

5. Flüssigkristalline Eigenschaften der bent-core Mesogene

5.1. Flüssigkristalline Eigenschaften der bent-core Mesogene mit einer Heptamethyltrisiloxaneinheit

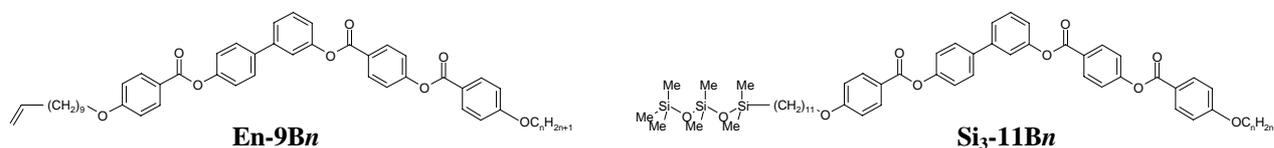
5.1.1. Vergleich der silylierten Moleküle $\text{Si}_3\text{-11B}n$ mit den Olefinen $\text{En-9B}n$

Zunächst sollen hier die mesomorphen Eigenschaften der Derivate $\text{Si}_3\text{-11B}n$ dargestellt werden, in deren molekularer Struktur die Länge der terminalen Alkylkette variiert wurde, während der rigide aromatische Kern, der Spacer $[(\text{CH}_2)_{11}]$ sowie die lineare Heptamethyltrisiloxaneinheit in den Molekülen konstant blieben. In Tabelle 2 sind die Umwandlungstemperaturen der Olefine und der daraus erhaltenen heptamethyltrisiloxan-substituierten Mesogene gegenübergestellt.

Für die als Ausgangsstoffe verwendeten Mesogene mit einer endständigen Doppelbindung (siehe Tabelle 2, linke Spalte) wurden rechtwinklig columnare und antiferroelektrische smektische Mesophasen beobachtet, die zum Teil monotrop sind, das heißt sie treten nur in der unterkühlten Schmelze der Verbindung auf. Die kürzeren Homologen dieser Reihe ($\text{En-9B}n$, $n = 4\text{-}8$) zeigen eine rechtwinklig columnare Phase (B_1); für die länger-kettigen Homologen ($n = 10\text{-}22$) wurden klassische SmCP_A -Phasen (B_2) gefunden. Für die rechtwinklig columnare Phase von Verbindung En-9B8 wurden die Gitterparameter ($a = 3.6$ nm, $b = 4.3$ nm) röntgenografisch ermittelt. Im Gegensatz zu den Olefinen, bei denen die Homologen mit kürzeren Alkylketten columnare Mesophasen ausbilden und die Homologen mit längeren Alkylketten smektische Mesophasen ausbilden, findet man bei den heptamethyltrisiloxan-substituierten Mesogenen $\text{Si}_3\text{-11B}n$ (siehe Tabelle 2, rechte Spalte) eine entgegen gesetzte Phasensequenz in der homologen Reihe. Die smektischen Phasen der kurzkettigen Verbindungen werden bei Kettenverlängerung durch columnare Phasen ersetzt. Bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung der flüssigkristallinen Phasen werden für die Homologen mit kürzeren Alkylketten ($n = 4\text{-}16$) beim Abkühlen mikroskopischer Proben aus der isotropen Schmelze optisch isotrope Texturen beobachtet. Die Textur dieser Mesophasen erscheint bei gekreuzten Polarisatoren vollständig dunkel, dreht man die Polarisatoren jedoch um wenige Grad (ca. $5\text{-}10^\circ$) aus ihrer gekreuzten Position heraus, so werden helle und dunkle Domänen sichtbar. Bei entgegen gesetzter Auslenkung von Polarisator und Analysator werden helle Domänen dunkel und umgekehrt. Aus dieser Beobachtung lässt sich schlussfolgern, dass es in diesen Mesophasen zu einem Bruch der Spiegelsymmetrie kommt, der durch die Ausbildung von chiralen Domänen sichtbar wird. Die nicht chiralen Mesogene sind demnach in einer chiralen Überstruktur geordnet. Mit zunehmender Länge der terminalen Alkylkette ($n = 18\text{-}22$) werden dann beim Abkühlen der mikroskopischen Proben aus der isotropen Schmelze auch doppelbrechende Texturen beobachtet, die durch Sphärolithen und fächerartigen Domänen gekennzeichnet sind, die erste Hinweise auf columnare Mesophasen sind. Aus den Beobachtungen mit Hilfe des

Polarisationsmikroskopes sind jedoch keine sicheren Schlüsse auf die Struktur der Mesophasen möglich, so dass sich weitere Untersuchungen mittels Röntgenbeugung und elektrooptischer Methoden anschlossen.

Tabelle 2.1.: Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien der Verbindungen **En-9Bn** und **Si₃-11Bn**.



Verb.	<i>n</i>	<i>T</i> / °C	ΔH /kJ mol ⁻¹	Verb.	<i>T</i> / °C	ΔH /kJ mol ⁻¹
En-9B1	1	Cr 124	Iso 33.1	Si₃-11B1	Cr 130	Iso 38.7
En-9B4	4	Cr 104 (Col _r 102)	Iso 41.9 14.0	Si₃-11B4	Cr 93 SmCP _F ^[*] 113	Iso 10.9 17.1
En-9B6	6	Cr 107 (Col _r 97)	Iso 52.3 15.2	Si₃-11B6	Cr 100 SmCP _F ^[*] 118	Iso 31.6 20.9
En-9B8	8	Cr ₁ 67 Cr ₂ 82 Col _r 105	Iso 15.5 14.5 17.3	Si₃-11B8	Cr 94 SmCP _F ^[*] 117	Iso 20.3 18.3
En-9B10	10	Cr 106 (SmCP _A 96)	Iso 51.6 19.2	Si₃-11B10	Cr 63 SmCP _F ^[*] 113	Iso 30.2 22.3
En-9B11	11	Cr ₁ 91 Cr ₂ 100 Cr ₃ 106 (SmCP _A 93)	Iso 21.0 12.1 16.8 18.4	Si₃-11B11	Cr 61 SmCP _F ^[*] 117	Iso 12.5 22.3
En-9B12	12	Cr 108 (SmCP _A 98)	Iso	Si₃-11B12	Cr 70 SmCP _F ^[*] 115	Iso ^[30] 29.3 24.3
En-9B14	14	Cr 106 (SmCP _A 101)	Iso 56.7 19.9	Si₃-11B14	Cr 61 (SmX ^[*] 60) SmCP _F ^[*] 113	Iso 22.6 11.4 20.4
En-9B16	16	Cr 89 SmCP _A 105	Iso 43.5 19.6	Si₃-11B16	Cr 70 SmCP _F ^[*] 111	Iso 23.9 22.9
En-9B18	18	Cr 94 SmCP _A 104	Iso 52.1 18.4	Si₃-11B18	Cr 87 USmC ₅ P _F [†] 96 USmC ₅ P _F 109	Iso 23.9 1.8 16.3
En-9B20	20	Cr 98 (SmCP _A 91)	Iso 77.4 11.3	Si₃-11B20	Cr 83 USmC ₅ P _F 96 Col _{ob} P _A 100	Iso 22.5 - 17.3
En-9B22	22	Cr 98 (SmCP _A 90)	Iso 86.2 15.7	Si₃-11B22	Cr 88 Col _{ob} P _A 98	Iso 28.8 13.1

5.1.2. Röntgenografische Untersuchungen der smektischen Phasen der Verbindungen $\text{Si}_3\text{-11Bn}$ ($n = 4\text{-}16$)

Röntgenografische Untersuchungen belegen eine einfache Schichtstruktur ohne zusätzliche Ordnung innerhalb der Schichten für die Mesophasen der Homologen mit kürzeren Alkylketten ($\text{Si}_3\text{-11Bn}$, $n = 4\text{-}16$). Für die Verbindungen $\text{Si}_3\text{-11Bn}$ mit $n = 4\text{-}14$ können im Weitwinkelbereich zwei Maxima aufgelöst werden, eines bei $D = 0.47$ nm, welches den Abstand zwischen den fluiden Alkylketten und zwischen den rigiden aromatischen Kernen darstellt sowie eines bei $D = 0.7$ nm, welches dem Abstand zwischen den ungeordneten Siloxaneinheiten entspricht. Diese beiden Maxima sind ein Beleg für die nanosegregierte Struktur der Mesophase, in der die Oligosiloxansegmente in eigenen Schichten organisiert sind. Insgesamt sollten drei Subschichten vorliegen, wobei wie in Abbildung 27 gezeigt, jeweils die Siloxaneinheiten, die rigiden aromatischen Kerne und die Alkylketten in einer der Schichten separiert sind. Die röntgenografisch bestimmte Schichtdicke ist dabei signifikant kleiner als die Moleküllänge (z. B. $\text{Si}_3\text{-11B4}$, $d = 4.4$ nm, $L = 5.2$ nm). Entgegen einer zur Kompensation des unterschiedlichen Platzbedarfs von Siloxaneinheiten und Alkylketten eigentlich zu erwartenden Bilayer-Struktur kann aus den röntgenografischen Befunden auf das Vorliegen einer geeigneten Anordnung der Moleküle in Monoschichten mit antiparalleler Packung geschlossen werden.

Für Verbindung $\text{Si}_3\text{-11B16}$ ist die diffuse Streuung bei 0.7 nm deutlich schwächer ausgeprägt, sie verschwindet ganz für die Verbindungen $\text{Si}_3\text{-11Bn}$ ($n = 18\text{-}22$). Dieser Befund lässt darauf schließen, dass die Segregation innerhalb der Mesophase mit zunehmender Alkylkettenlänge abnimmt.

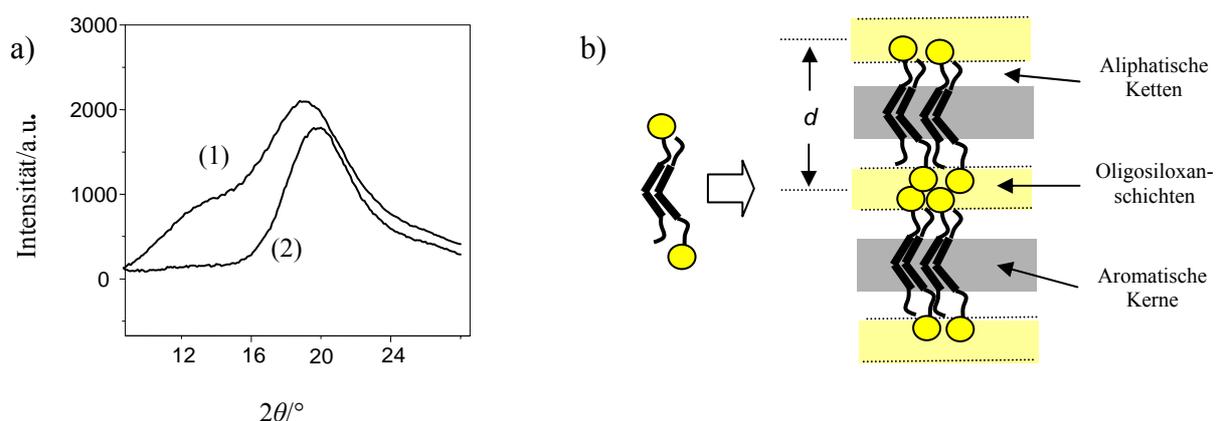


Abbildung 27: a) Ausschnitte aus den Röntgendiffraktogrammen der smektischen Phase der Verbindungen $\text{Si}_3\text{-11B14}$ (1) und $\text{Si}_3\text{-11B18}$ (2). Die Weitwinkelstreuung zeigt zwei diffuse Maxima für $\text{Si}_3\text{-11B14}$ (1) und nur ein diffuses Maximum für die smektische Phase von $\text{Si}_3\text{-11B18}$ (2).; b) Modell der dreifach segregierten Mesophasenstruktur.

Es ist auffällig, dass die Schichtabstände mit steigender Länge der terminalen Alkylkette nahezu konstant bleiben, obwohl zwischen dem kürzesten und dem längsten Homologen dieser Reihe ein Unterschied von 12 CH₂-Einheiten liegt (Tabelle 3, *d*, *L*). Dieser Befund lässt sich ebenfalls durch das Modell der Dreifachsegregation erklären. Die Dicke der aliphatischen Schicht wird offenbar von der Länge der Spacereinheit bestimmt, während sich die terminalen Alkylketten in dem zur Verfügung stehenden Raum in diesen Schichten anordnen müssen. So weisen die Verbindungen mit „passender“ Alkylkettenlänge ($n = 8-12$) die größte Mesophasenstabilität auf. Für die höheren Homologen wird durch einen zunehmenden Neigungswinkel der Moleküle zusätzlicher Raum für die Alkylketten geschaffen. Da es nicht gelang, orientierte Proben für die röntgenografische Untersuchung dieser Mesophasen mittels 2D-Detektor zu erhalten, wurde der Neigungswinkel der Mesogene, wie in Abschnitt 4.4.5. beschrieben, aus elektrooptischen Experimenten bestimmt. Der Neigungswinkel relativ zur Schichtebene beträgt ca. 35° für **Si₃-11B4** und ca. 49° für **Si₃-11B16**.

Tabelle 3: Schichtabstände und Moleküllängen der Verbindungen **Si₃-11B n** .

Verb.	<i>n</i>	Schichtabstand <i>d</i> /nm	Moleküllänge <i>L</i> /nm
Si₃-11B4	4	4.4	5.2
Si₃-11B6	6	4.4	5.4
Si₃-11B8	8	4.5	5.6
Si₃-11B10	10	4.4	5.7
Si₃-11B11	11	4.3	5.8
Si₃-11B12 ^[30]	12	4.4	5.9
Si₃-11B14	14	4.5	6.1
Si₃-11B16	16	4.5	6.3
Si₃-11B18	18	4.4	6.5

5.1.3. Polarisationsmikroskopische und röntgenografische Untersuchung der undulierten und modulierten smektischen Phasen der Verbindungen **Si₃-11B n** mit $n = 18-22$

Für die höheren Homologen dieser Reihe ($n = 18-22$) findet man andere Mesophasen. Für Verbindung **Si₃-11B18** wird beim Abkühlen einer Probe bei 104 °C die Ausbildung sphärolithischer und lanzettenartiger Domänen zwischen gekreuzten Polarisatoren beobachtet, die typisch für Mesophasen mit zweidimensionalem Gitter sind. Kühlt man die Probe weiter ab, findet wie in Abbildung 28 dargestellt, bei 96 °C ein Phasenübergang zu einer smektischen Phase mit einer Schlierentextur statt. Bei röntgenografischen Untersuchungen konnte über den gesamten Temperaturbereich nur eine Schichtstruktur (mit $d = 4.4$ nm) für beide Mesophasen detektiert werden, obwohl sowohl im DSC als auch bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung eine Phasenumwandlung deutlich zu sehen ist.

Die Abwesenheit einer diffusen Weitwinkelstreuung um $D = 0.7$ nm belegt eine Mesophasenstruktur ohne Segregation von Siloxan- und Alkyleinheiten.

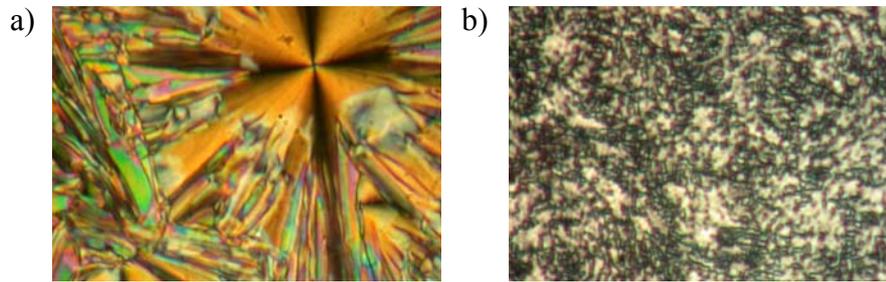


Abbildung 28: Verbindung **Si₃-11B18**; a) Textur der USmC_sP_F'-Phase bei 106 °C; b) Textur der USmC_sP_F-Phase bei 90 °C.

Das in Abbildung 29 dargestellte Röntgendiffraktogramm einer orientierten Probe dieser Verbindung mit einer unsymmetrischen Weitwinkelstreuung ist ein Indiz für die synklinale Anordnung der Moleküle mit einem sehr großen Neigungswinkel von etwa 49°. Die Verbreiterung der Schichtreflexe im Diffraktogramm deutet auf eine onduлиerte Schichtstruktur in beiden Mesophasen hin. Der Phasenübergang zwischen den beiden beobachteten Mesophasen (USmC_sP_F'- und USmC_sP_F-Phase) dieser Verbindung könnte sich aus der unterschiedlichen Korrelation der Ondulation benachbarter Schichten ergeben. Zwischen den Schichten der Hochtemperaturphase mit columnar-ähnlicher Textur sind diese weitreichender als zwischen den Schichten der Tieftemperaturphase mit einer für smektische Phasen typischen Textur.

Für die Mesophasen der beiden höchsten Homologen dieser Reihe, **Si₃-11B20** und **Si₃-11B22**, wurde die gleiche Textur wie für die Hochtemperaturphase von **Si₃-11B18** beobachtet. Aus röntgenografischen Untersuchungen an orientierten Proben kann auf das Vorliegen einer schiefwinklig columnaren Phase geschlossen werden. Als Beispiel ist in Abbildung 29 das Diffraktogramm der Verbindung **Si₃-11B22** gezeigt. Später wird im Kapitel 5.2. am Beispiel der fluorsubstituierten bent-core Mesogene näher auf die Mesophasenstruktur der schiefwinklig columnaren Mesophasen eingegangen. Die Gitterparameter dieser Verbindung wurden zu $a = 4.9$ nm, $b = 2.2$ nm und $\gamma = 100^\circ$ bestimmt. In der Mesophase sind die Moleküle synklin mit einem Neigungswinkel von 50° angeordnet. Ein Modell, das diese Befunde erklären kann, ist in Abbildung 30c dargestellt. Wie dort verdeutlicht, sind die Schichten gebrochen, wobei die Bänder ein zweidimensionales Gitter bilden. Aus elektrooptischen Experimenten konnte auf eine antiferroelektrische Anordnung der Moleküle benachbarter Bänder geschlossen werden (siehe Kapitel 4). Diese columnare Phase kann als Col_{ob}P_A oder alternativ dazu als modulierte und geneigte polare smektische Phase (Sm \check{C} _sP_A) bezeichnet werden. Im Gegensatz zu Verbindung **Si₃-11B22**, die über den gesamten Temperaturbereich das gleiche Streubild liefert, ändert sich das Diffraktogramm der Verbindung **Si₃-11B20** bei 96 °C. In der Hochtemperaturphase können die Kleinwinkelreflexe

einer $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$ -Phase ($a = 4.5 \text{ nm}$, $b = 2.15 \text{ nm}$, $\gamma = 103^\circ$) zugeordnet werden; unterhalb $96 \text{ }^\circ\text{C}$ verschwinden alle Reflexe außerhalb des Meridians vollständig. Dieses für smektische Phasen typische Streubild bleibt dann über den gesamten Mesophasenbereich bis zur Kristallisation der Probe erhalten. Wie bei Verbindung **Si₃-11B18** sind die Schichtreflexe stark verbreitert, was wieder auf eine USmCP -Phase hindeutet. Dieser röntgenografisch zu verfolgende Phasenübergang bei $96 \text{ }^\circ\text{C}$ kann weder im DSC noch polarisationsmikroskopisch nachgewiesen werden. Es findet sich jedoch ein charakteristisches Tailing der DSC-Peaks zwischen $95 \text{ }^\circ\text{C}$ (USmC_sP_F zu $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$) und $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$ zu isotrop).

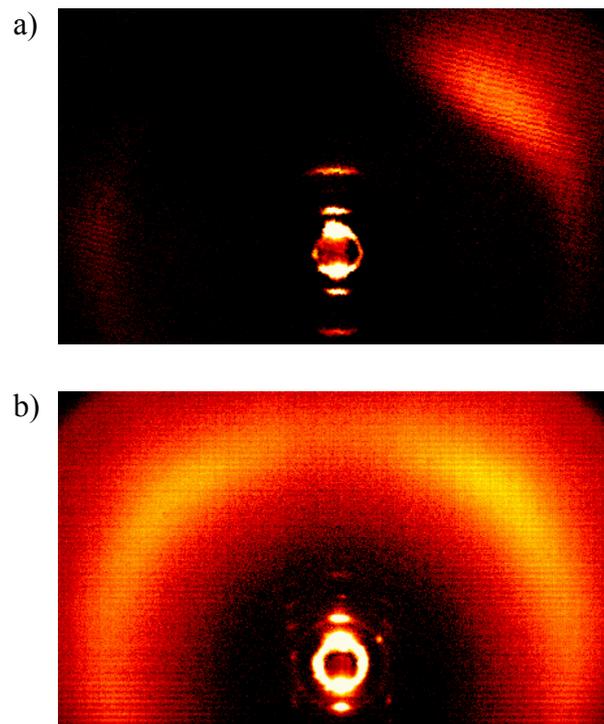


Abbildung 29: Röntgendiffraktogramme von orientierten Proben; a) $\text{USmC}_s\text{P}_F'$ -Phase von **Si₃-11B18** bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$; b) $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$ -Phase von **Si₃-11B22** bei $97 \text{ }^\circ\text{C}$.

Das Tailing der Peaks in der DSC-Kurve kann durch einen kontinuierlichen Übergang einer gewellten Schichtstruktur (USmC_sP_F) zu einer stärker deformierten (gebrochenen) Schichtstruktur ($\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$) bedingt sein. Da aus den Röntgendaten eine synklone Anordnung in beiden Mesophasen abgeleitet werden kann, sollte diese Schichtdeformation nicht symmetrisch (sinusförmig) sein, sondern unsymmetrisch, wie in Abbildung 30 dargestellt. Der Übergang von smektischen Phasen über ondulierte Schichtstrukturen zu columnaren Phasen mit steigender Kettenlänge der terminalen Alkylkette, sollte durch sterische Zwänge verursacht sein. Durch die Verlängerung der terminalen Alkylkette wird die Segregation der Alkyl- und Siloxaneinheiten weniger vorteilhaft für das System. Die längeren Alkylketten haben nicht genügend Platz, sich in den von der Spacerlänge begrenzten aliphatischen Subschichten zu verteilen und durchdringen teilweise auch die Siloxansubschichten. Damit wird die Mikrosegregation der Schichten gestört und der Raumbedarf der terminalen Ketten

insgesamt vergrößert. Das System versucht dieser sterischen Frustration durch Schichtdeformation auszuweichen. So bilden die Verbindungen **Si₃-11B_n** ($n = 4-16$) smektische Mesophasen aus während Verbindung **Si₃-11B22** eine columnare Phase aufweist. Die Mesophasen der Verbindungen **Si₃-11B18** und **Si₃-11B20** sind Grenzfälle beider Phasentypen, es werden ondulierte smektische Phasen (USmC_sP_F) und schiefwinklig columnare Phasen (Col_{ob}P_A) gefunden.

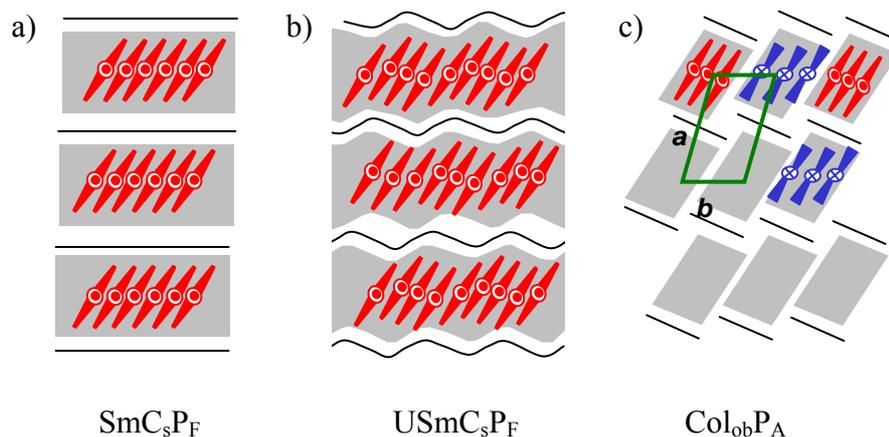


Abbildung 30: Modell für den Übergang von a) Schichtstrukturen über b) wellenförmig deformierte Schichtstrukturen zu c) schiefwinklig columnaren Anordnungen aus zu Bändern gebrochenen Schichten mit zunehmender sterischer Frustration.

5.1.4. Elektrooptische Untersuchungen an den smektischen Mesophasen der Siloxanderivate **Si₃-11B_n** mit $n = 4-16$

Die smektischen Mesophasen der zuvor diskutierten Verbindungen **Si₃-11B_n** ($n = 4-14$) wurden auf ihr Verhalten im elektrischen Feld mit der Dreieckspannungsmethode sowie mit Gleichspannungsexperimenten untersucht (siehe Abschnitt 4.4.). Zunächst soll das Verhalten der Verbindungen diskutiert werden, welche smektische Mesophasen mit optisch isotropen Konglomeratstrukturen ausbilden.

Dabei wurde in den Stromantwortkurven unter anliegender Dreieckspannung jeweils nur ein scharfer Peak pro Halbperiode gefunden, der auch bei niedrigen Frequenzen um 1 Hz...0.1 Hz nicht aufspaltete. Das ist zunächst ein deutlicher Hinweis für ferroelektrisches Schalten. Das Auftreten eines einzelnen Schaltpeaks ist jedoch kein absoluter Beweis für ferroelektrisches Schalten. Ist das untersuchte Material viskos, kann die Relaxation in den Grundzustand verlangsamt sein und die zwei Stromantwortpeaks des antiferroelektrischen Schaltvorganges fallen zu einem zusammen. Um diesen Effekt auszuschließen, wurde die zur Untersuchung angelegte Dreieckspannung modifiziert und die Spannung zwischen den Schaltzyklen eine bestimmte Zeit bei 0 V gehalten. Unter diesen experimentellen Bedingungen findet man bei der Verwendung polyimidbeschichteter Messzellen (E.H.C., Japan, 6 μ m) einen scharfen Peak für die niederen Homologen **Si₃-11B_n** ($n = 4, 6$), für die höheren Homologen ($n = 8-14$) findet man nahe der Klärtemperatur zwei Peaks gleicher

Intensität. Bei tieferer Temperatur werden die Intensitäten der Peaks unterschiedlich und bei weiterem Abkühlen der Probe findet man schließlich nur noch einen Peak pro Halbperiode^[46]. Dies kann damit interpretiert werden, dass bei Temperaturen nahe dem Klärpunkt das Schalten zum Teil beim Nulldurchgang des angelegten Feldes stattfindet. Bei tieferen Temperaturen schaltet die Probe erst mit dem angelegten Gegenfeld in den entgegen gesetzten Zustand. In einigen Fällen (z. B. **Si₃-11B16**) wurde im gesamten Mesophasenbereich das Aufspalten unter der modifizierten Dreiecksspannung beobachtet. In Zellen ohne Polyimidbeschichtung wurde unabhängig von der Temperatur und der Schichtdicke der Probe (5 μm oder 10 μm) auch unter der modifizierten Dreiecksspannung für alle Verbindungen mit $n = 4-16$ stets nur ein Peak beobachtet. Der Schaltprozess in den entgegen gesetzten Zustand findet also immer nach dem Nulldurchgang der angelegten Spannung statt. Da somit von der Form der Stromantwortkurve nicht direkt auf den Schaltprozess geschlossen werden kann, wurden weitergehende elektrooptische Untersuchungen an diesen Mesogenen durchgeführt.

Für die Mesogene **Si₃-11Bn** ($n = 4-16$) wurden durch Abkühlen unter einem Gleichspannungsfeld zirkulare Domänen erhalten, an denen das elektrooptische Schaltverhalten untersucht wurde. In diesen zirkularen Domänen sind die Auslöschungskreuze in einem Winkel von ca. 45° zu Analysator und Polarisator angeordnet (Abbildung 31). Dies weist auf eine synklin ferroelektrische Anordnung der Moleküle in der Mesophase hin. Die Auslöschungskreuze dieser homogen chiralen Domänen behalten ihre Position beim Abschalten des angelegten Gleichspannungsfeldes bei, das heißt es findet keine Relaxation statt. Erst beim Anlegen des entgegen gesetzten Feldes rotieren die Auslöschungskreuze. Der Schaltvorgang ist demnach bistabil. Wie in Abbildung 31 zu sehen, bleibt bei ausgeschaltetem Feld auch die Doppelbrechung der Probe von **Si₃-11B4** nahezu unverändert. Es wird auch nach längerer Zeit keine Rotation der Auslöschungskreuze bei abgeschaltetem Feld beobachtet. Nach einiger Zeit (ca. 30 min.) nimmt die Doppelbrechung dann ab, das System relaxiert langsam in einen Zustand, der dem ohne Feld beobachteten optisch isotropen Grundzustand ähnelt. Es werden jedoch keine chiralen Domänen beobachtet. Dieses Verhalten im Feld deutet an, dass der Schaltprozess ferroelektrisch ist; der feldinduzierte ferroelektrische Zustand (FE) wird durch Wechselwirkung mit den Oberflächen der Messzelle stabilisiert; ist ohne anliegendes Feld jedoch metastabil und relaxiert nach einiger Zeit in einen makroskopisch unpolaren Grundzustand (= oberflächenstabilisiertes ferroelektrisches Schalten). Diese Relaxation benötigt etwa eine Stunde für **Si₃-11B8**, für die Verbindungen **Si₃-11Bn** ($n = 12-16$) wurde sie auch nach längerer Zeit nicht beobachtet.

Mit zunehmender Länge der terminalen Alkylkette der Mesogene ändert sich auch die Textur, die bei abgeschaltetem Feld beobachtet wird. Bei Verbindung **Si₃-11B16** wird das besonders deutlich. Die Doppelbrechung dieser Probe nimmt bei abgeschaltetem Feld signifikant ab, dabei bleibt die Position der Auslöschungskreuze unverändert. Wenn jedoch die Position der Auslöschungskreuze unverändert bleibt, so bleibt die Anordnung der Moleküle synklin und die Probe sollte eigentlich auch ohne Feld stark doppelbrechend bleiben.

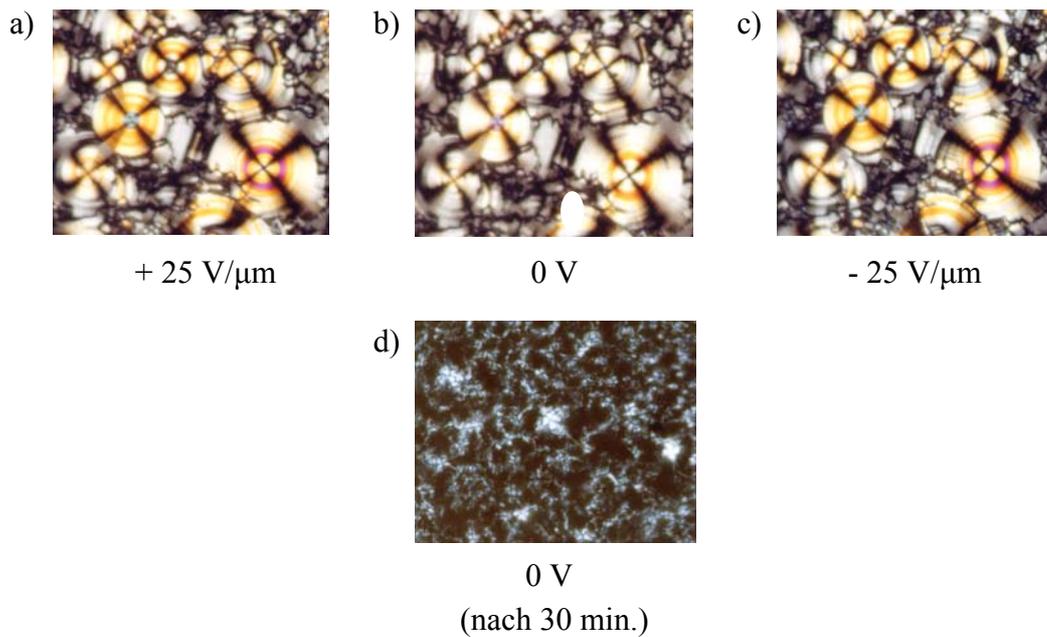


Abbildung 31: Elektrooptische Untersuchung an **Si₃-11B4**; a), b) und c) bistabiles Schalten; d) Relaxation in einen optisch isotropen Zustand.

Die Abnahme der Doppelbrechung konnte für alle in diesem Abschnitt diskutierten ferroelektrisch schaltenden Mesophasen festgestellt werden. Der Effekt ist nur gering für die kürzesten Homologen ($n = 4$) und wird mit steigender Länge der terminalen Alkylkette stärker. Bei der Verbindung **Si₃-11B16** ist der Effekt am deutlichsten ausgeprägt (Abbildung 32).

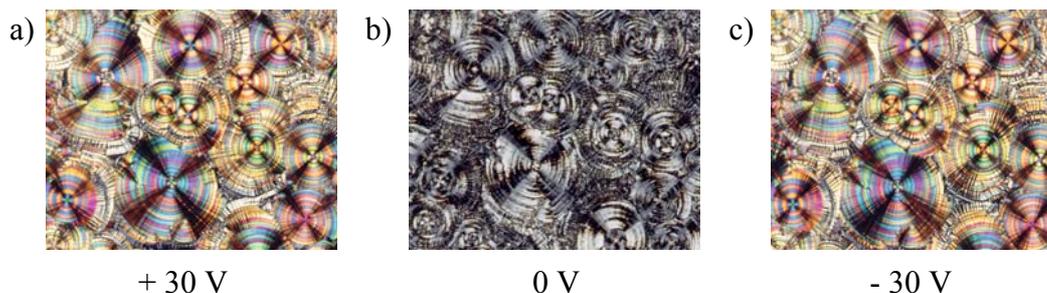


Abbildung 32: Elektrooptische Untersuchung an **Si₃-11B16**; a), b), c) bistabiles Schalten; b) Verringerung der Doppelbrechung ohne Relaxation der Auslöschungskreuzen.

Direkt nach dem Abschalten des externen Feldes scheint es, als ob das Innere der Probe in den ungeordneten optisch isotropen Grundzustand relaxiert, während an den Oberflächen der Probe die induzierte Struktur (SmC_sP_F) bestehen bleibt. Der polare SmC_sP_F -Zustand wird durch die Oberfläche der Probe stabilisiert und wird erst bei Umkehr des Feldes in die entgegengesetzte Richtung geschaltet. Bei angelegtem Feld können sich die ungeordneten Schichten im Inneren der Probe wieder in die Anordnung fügen, die durch die oberflächenstabilisierten Domänen vorgegeben wird; die Probe wird dann wieder stark

doppelbrechend (Abbildung 33). Es scheint, dass die Stärke der Wechselwirkung der Moleküle untereinander in Konkurrenz zur Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche der Messzelle in direktem Zusammenhang mit der Länge der verwendeten Alkylkette steht. Ist die Wechselwirkung mit der Oberfläche gering im Vergleich zu den intermolekularen Wechselwirkungen, wie bei den niederen Homologen, so relaxiert der im Feld polare Zustand nach Abschalten des Feldes in der gesamten Probe langsam in den makroskopisch unpolaren optisch isotropen Grundzustand. Wenn die Wechselwirkung mit der Oberfläche im Vergleich zu den intermolekularen Wechselwirkungen an Bedeutung gewinnt (bei den höheren Homologen), so relaxiert ein Teil der Moleküle in der Probe in den ungeordneten Grundzustand, während in den Schichten an den Oberflächen der geschaltete Zustand weiter bestehen bleibt. In diesen Fällen ist die Wechselwirkung mit der Oberfläche offensichtlich stärker als die der Schichten der smektischen Phase untereinander; die Textur bleibt erhalten.

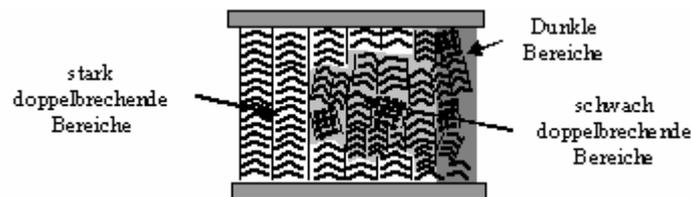


Abbildung 33: Anordnung der bent-core Moleküle in der ITO-Messzelle bei 0 V nach Abschalten des externen Feldes (ferroelektrischer Schaltvorgang). In den schwach doppelbrechenden und den dunklen Bereichen sind die Schichten der smektischen Phase derart gestört, dass die Cluster im Mittel ungeordnet sind.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Schaltvorgang im elektrischen Feld für die Verbindungen **Si₃-11B_n** ($n = 6-16$) nicht dem klassisch-ferroelektrischen Schalten entspricht, in dem zwei stabile polare Zustände direkt von einem in den entgegengesetzten Zustand schalten. Dieser Vorgang konnte nur unter Oberflächenstabilisierung der ferroelektrischen Domänen beobachtet werden. Im Inneren der Probe sind die Wechselwirkungen mit den Oberflächen gering und die polaren Schichten sind weniger stabil und relaxieren. Das heißt, obwohl die Mikrostruktur lokal polar sein kann, ist die Mesophase im Grundzustand insgesamt makroskopisch unpolar^[44]. Eine detaillierte Diskussion des Grundzustandes erfolgt im Abschnitt 5.1.11.

5.1.5. Die feldinduzierte smektische Phase der Verbindung **Si₃-11B18**

Im Folgenden soll das Schaltverhalten der Verbindungen **Si₃-11B_n** ($n = 18-22$) diskutiert werden.

Auch für die Verbindung **Si₃-11B18** wurde unter einem Dreieckspannungsfeld im gesamten Mesophasenbereich, das heißt im Temperaturbereich für die beiden ondulierten smektischen Phasen, nur ein einzelner Peak registriert. Es darf bei Betrachtungen zu den Schaltvorgängen nicht außer Acht gelassen werden, dass das anliegende Feld die Struktur der Mesophase ändern kann. Die für Verbindung **Si₃-11B18** bei anliegendem Feld beobachtete Textur ist

völlig verschieden von der Textur vor Anlegen des Feldes, sie ähnelt der Textur, die man für Schaltvorgänge von Mesophasen mit einfachen Schichtstrukturen häufig beobachten kann. Auch der Phasenübergang bei 96 °C, der ohne Feld beobachtet wurde, tritt nun nicht mehr auf. Durch das anliegende elektrische Feld kann hier die Ondulation der smektischen Schichten offensichtlich zurückgedrängt werden. Die im Feld untersuchte Mesophase ist daher vermutlich nicht eine der beiden USmCP-Phasen sondern eine Mesophase ohne Ondulation der Schichten. Der Schaltprozess dieser Verbindung weist einige Unterschiede zu den zuvor in Abschnitt 5.1.4. diskutierten Verbindungen **Si₃-11B_n** ($n = 4-16$) auf. Wie in Abbildung 34 gezeigt, traten beim Abkühlen unter einem Dreieckspannungsfeld ausschließlich zirkuläre Domänen auf, deren Auslöschungskreuze parallel zu Polarisator und Analysator liegen. Diese Anordnung der Auslöschungskreuze wird im Allgemeinen für Mesophasen mit einer antiklinen Anordnung der geeigneten Moleküle benachbarter Schichten beobachtet. Der an den Domänen des Mesogens **Si₃-11B18** zu beobachtende Schaltprozess unterscheidet sich jedoch von dem sonst für antiklin geordnete bent-core Mesogene gefundenen Schaltprozess^[20]. Darüber hinaus belegen röntgenographische Untersuchungen eine synklone Ordnung im Grundzustand (siehe Abbildung 29a).

Bei der elektrooptischen Untersuchung der induzierten smektischen Phase konnte bei höherer Temperatur ($T > 95$ °C) außer einer Abnahme der Doppelbrechung keine Änderung der Textur beobachtet werden. Wie zuvor bereits diskutiert, könnte die Verringerung der Doppelbrechung durch die Reorganisation der Schichten in zufällig angeordnete kleinere Domänen zustande kommen.

Die feldinduzierte „antikline Textur“ kann unter der Annahme, dass der vorliegende Grundzustand eine SmC_sP_F-Struktur ist, in der jedoch ferroelektrische Domänen mit antiklinen synpolaren Grenzflächen (SmC_aP_F) zwischen den SmC_sP_F-Domänen vorliegen, befriedigend erklärt werden. In diesen ferroelektrischen Domänen alterniert die Neigungsrichtung der Moleküle in benachbarten synklinen Schichtpaketen (SmC_sP_F), deshalb liegen die Auslöschungskreuze in einer Linie mit Polarisator und Analysator (pseudoantikline Anordnung). Bei der für den Mesophasenübergang im DSC und Polarisationsmikroskop beobachteten Temperatur findet auch eine Änderung im Schaltverhalten der smektischen Phase statt. Wird das anliegende Feld im Temperaturbereich der Tieftemperaturphase ($T < 95$ °C) ausgeschaltet, so relaxieren die Auslöschungskreuze derart, dass sie dann zwischen Polarisator und Analysator liegen. Außerdem nimmt die Doppelbrechung der Probe bei 0 V stark zu. Das zeigt deutlich ein Relaxieren des Systems in einen Grundzustand an, in dem die synklinen Domänen eine einheitliche Neigungsrichtung annehmen. Dieses Relaxieren findet offenbar durch eine kollektive Bewegung der Moleküle auf einem Kegel statt. Die Relaxation führt vermutlich zu einer antipolaren Anordnung zwischen den SmC_sP_F-Domänen mit diskreten synklinen, antipolaren (SmC_sP_A) Grenzen, die einen in der Gesamtheit unpolaren Grundzustand ergeben (siehe Abbildung 34). Die antipolare Anordnung der Domänen nimmt dem System den Zwang, durch die Störung der Schichtstruktur der makroskopischen Polarisierung auszuweichen und führt zu einer ungestörten und daher stark doppelbrechenden Schichtstruktur. Es muss weiterhin erwähnt werden, dass nicht die gesamte Probe diese synklone antipolare Anordnung annimmt. Die dunklen Bereiche, die in der Textur (Abbildung

34, rechts) zu sehen sind, stellen die gleiche doppelbrechungsschwache Textur wie in Abbildung 34, links, dar.

Der Schaltprozess scheint ferroelektrisch mit metastabilen polaren Zuständen zu sein; es gibt jedoch zwei Relaxationsmechanismen zu einem nicht-polaren Grundzustand. Ein Relaxationsmechanismus führt zu einer gestörten Schichtstruktur mit einer optisch isotropen Textur, der andere führt zu einer Schichtstruktur mit synklin antipolarer Ordnung (SmC_sP_A) der ferroelektrischen Domänen (SmC_sP_F).

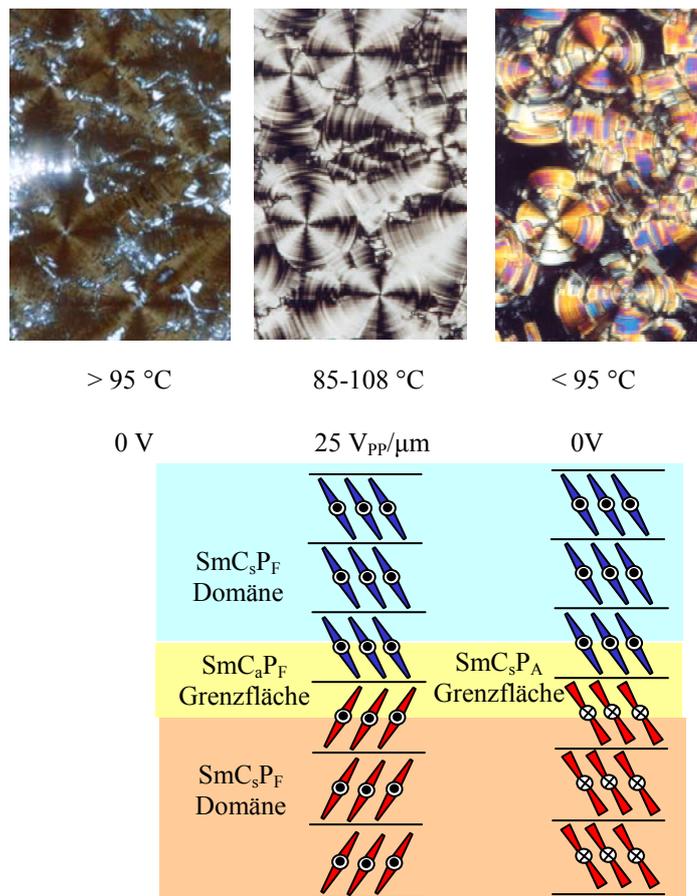


Abbildung 34: Elektrooptische Untersuchung der Verbindung $\text{Si}_3\text{-11B18}$ (oben); Modell für den Schaltprozess (unten).

5.1.6. Die columnaren und ondulierten smektischen Phasen der Verbindungen $\text{Si}_3\text{-11Bn}$ ($n = 20, 22$)

Der Schaltvorgang, der für die $\text{Col}_{ob}\text{P}_A$ -Mesophase der Verbindung $\text{Si}_3\text{-11B22}$ beobachtet wurde, ist antiferroelektrisch; unter angelegter Dreiecksspannung wurde eine Stromantwortkurve mit zwei deutlich separierten Peaks aufgezeichnet (Abbildung 35). Die spontane Polarisierung ist mit Werten um $350\text{-}400\text{ nC cm}^{-2}$ kleiner als die Werte, die gewöhnlich für polare smektische Phasen gefunden werden.

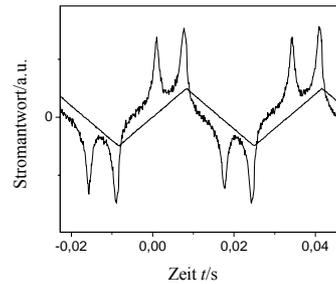


Abbildung 35: Stromantwortkurve der $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_{\text{A}}$ Phase von **Si₃-11B22** (ITO Zelle, $d_{\text{Zelle}} = 5 \mu\text{m}$, unbeschichtet, $U = 150 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

Die Auslöschungskreuze der in einem Gleichspannungsfeld erzeugten Domänen liegen stets zwischen Polarisator und Analysator. Daraus kann auf eine synklone Anordnung der Moleküle benachbarter Bänder im Grundzustand geschlossen werden. Der Grundzustand wird durch das angelegte Feld nicht wesentlich verändert. Die Schichtmodulation der Mesophase bleibt erhalten, wie sich an der Textur der unter anliegendem Feld abgekühlten Probe erkennen lässt. Die Textur unterscheidet sich deutlich von den für smektische Mesophasen beobachteten Texturen. Da die Schichtmodulation offensichtlich erhalten bleibt, ist der Schaltvorgang als kollektive Rotation entlang eines Kegels behindert, der Schaltprozess findet als Schalten um die molekulare Längsachse statt, wie es der für polare columnare Phasen ($\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_{\text{A}}$) bevorzugte Schaltmechanismus ist. Während dieses Schaltprozesses ändert sich die Chiralität der Mesophase von racemisch bei 0 V zu homogen chiral bei anliegendem Feld. Beim Schalten zwischen den polaren Zuständen des Feldes (+/-) wird die Probe zwischen den beiden möglichen chiralen Zuständen entgegen gesetzter Händigkeit geschaltet (Abbildung 36).

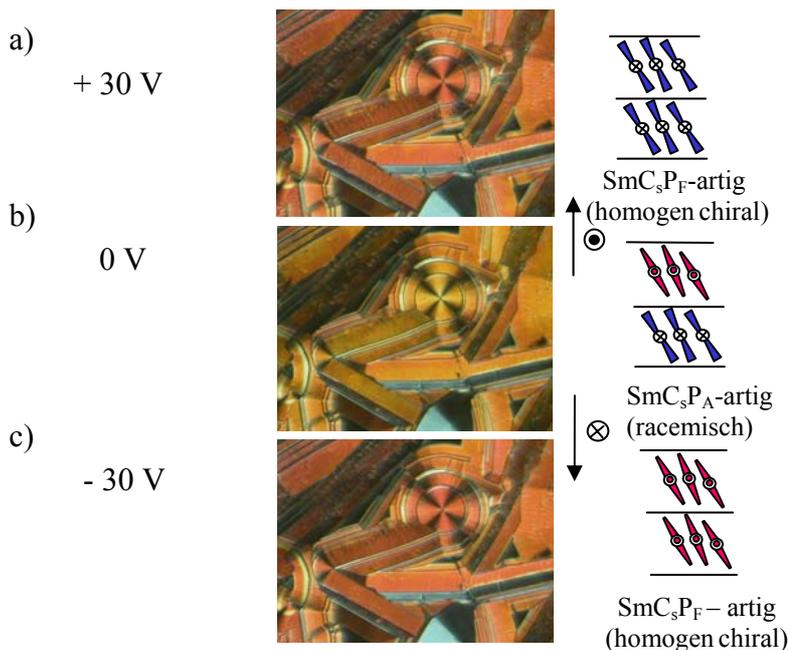


Abbildung 36: Elektrooptische Untersuchung des Schaltprozesses der $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_{\text{A}}$ -Phase von **Si₃-11B22** (ITO-Zelle, $d_{\text{Zelle}} = 5 \mu\text{m}$, unbeschichtet); Gleichspannungsexperiment.

In ihrer Hochtemperaturphase verhält sich die Verbindung **Si₃-11B20** im elektrischen Feld wie die soeben diskutierte Verbindung **Si₃-11B22** mit einer Col_{ob}P_A-Phase. Für **Si₃-11B20** ändert sich das Verhalten im elektrischen Feld jedoch beim Übergang zu der bei tieferen Temperaturen beobachteten ondulierten smektischen Phase (USmC_sP_F). Es fällt auf, dass nur noch ein statt der zwei Stromantwortpeaks detektiert wird. In dieser Tieftemperaturphase wird das gleiche Schaltverhalten wie zuvor für die feldinduzierte polare smektische Phase von **Si₃-11B18** beschrieben beobachtet.

5.1.7. Einfluss der Spacerlänge *m* auf die flüssigkristallinen Eigenschaften

Nachdem aus röntgenografischen Untersuchungen an den Verbindungen **Si₃-11B n** deutlich wurde, dass die Schichtabstände *d* im wesentlichen von der Länge des verwendeten Spacers abhängen, sollte dessen Einfluss an einer Reihe Mesogene, bei denen die Länge der Spacereinheit zwischen dem aromatischen Kern und der Heptamethyltrisiloxaneinheit variiert wurde, systematisch untersucht werden. Als terminale Alkylkette wurde die Dodecyleinheit beibehalten. Die allgemeine Strukturformel dieser Verbindungen **Si₃- m B12** ist in Abbildung 37 dargestellt.

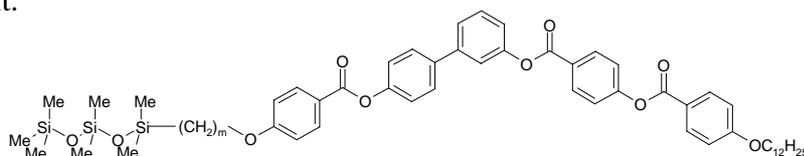
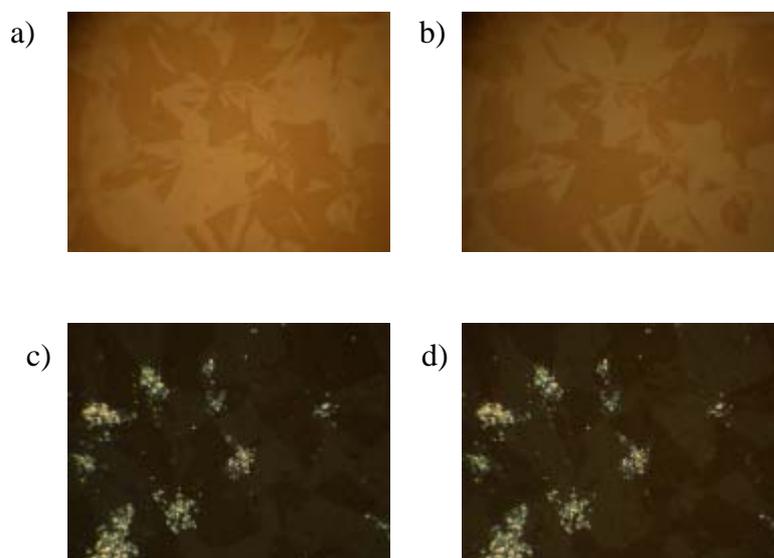


Abbildung 37: Allgemeine Strukturformel der Verbindungen **Si₃- m B12**.

Für die Verbindungen dieser Reihe wurden ausschließlich smektische Mesophasen gefunden. Bei der näheren Untersuchung wird deutlich, dass eine Verringerung der Spacerlänge die Mesophasenstabilität herabsetzt. Wie aus Tabelle 4 ebenfalls ersichtlich wird, kann die Verlängerung der terminalen Alkylkette zur Ausbildung columnarer Mesophasen führen (siehe z.B. **Si₃-6B18**). Auch bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung der Texturen wurden von der Spacerlänge abhängige Unterschiede beobachtet. Optisch isotrope Texturen mit gut ausgebildeten chiralen Domänen, wie sie in Abbildung 38a, b dargestellt sind, wurden für die Homologen mit größerer Spacerlänge (**Si₃- m B12**, $m = 9-11$) gefunden. Bei den Verbindungen mit kürzeren Spacern (**Si₃- m B12**, $m = 6-8$) treten charakteristische Merkmale klassischer SmCP_A-Phasen wie die Schlierentextur und doppelbrechende unspezifische Texturen sowie die optisch isotrope Textur mit chiralen Domänen nebeneinander auf (siehe Abbildung 38c, d). Die Mesophase der Verbindung **Si₃-5B12** ist monotrop und konnte daher nicht detailliert untersucht werden. Die Mesophasen der höheren Homologen sind stabil und wurden mittels Polarisationsmikroskopie, elektrooptischen Methoden sowie Röntgenbeugungsexperimenten weitergehend untersucht.

Tabelle 4: Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **Si₃-mB12**, **Si₃-6B14**, **Si₃-6B18** und deren olefinischer Vorläufer.

Verb.	m	T/ °C ΔH/kJ mol ⁻¹	Verb.	T/ °C ΔH/kJ mol ⁻¹
En-3B12	5	Cr 132 Iso 64.2	Si₃-5B12	Cr 105 (SmC _s P _F ^[*/*] 83) Iso 53.2
En-4B12	6	Cr 124 Iso 64.0	Si₃-6B12	Cr 86 SmC _s P _F ^[*/*] 93 Iso 18.1 14.8
En-5B12	7	Cr 112 (SmCP _A 87) Iso 39.5 13.0	Si₃-7B12	Cr 75 SmC _s P _F ^[*/*] 104 Iso 21.3 20.6
En-6B12	8	Cr 102 (SmCP _A 86) Iso 45.8 15.5	Si₃-8B12	Cr 71 SmC _s P _F ^[*/*] 102 Iso 21.8 16.3
En-7B12	9	Cr 111 (SmCP _A 93) Iso 52.7 17.9	Si₃-9B12	Cr ₁ 58 Cr ₂ 68 (SmX ^[*] 61) SmC _s P _F ^[*] 108 Iso 11.9 21.1
En-8B12	10	Cr 75 SmCP _A 109 Iso ² 29.3 17.6	Si₃-10B12	Cr 63 SmC _s P _F ^[*] 115 Iso 39.2 22.3
En-9B12	11	Cr 108 (SmCP _A 98) Iso	Si₃-11B12	Cr 70 SmC _s P _F ^[*] 115 Iso
En-4B14	6 n=14	Cr 124 Iso 72.5	Si₃-6B14	Cr 92 (Col 87 ¹) Iso 31.7 15.3
En-4B18	6 n=18	Cr 123 Iso 80.2	Si₃-6B18	Cr 98 (Col _{ob} P _A 90) Iso 49.4 17.4

**Abbildung 38:** a), b) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur von **Si₃-9B12** bei 100 °C; c), d) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur von **Si₃-6B12** bei 88 °C; Polarisator und Analysator sind um a), c) +5° und b), d) -5° aus der gekreuzten Position ausgelenkt.¹ Aufgrund der Kristallisation der Verbindung **Si₃-6B14** war die monotrope Mesophase weiteren Untersuchungen z.B. des Schaltverhaltens nicht zugänglich.

Während wie im Abschnitt 5.1.2. beschrieben die Länge der terminalen Alkylkette keinen Einfluss auf die Schichtdicke der smektischen Phase hat, findet man für diese Serie eine starke Abhängigkeit zwischen Schichtdicke und Spacerlänge. Bei der Verringerung der Spacerlänge nimmt der Schichtabstand erwartungsgemäß ab, von $d = 4.4$ nm ($m = 11$) bis auf $d = 3.8$ nm ($m = 7$). Für Verbindung **Si₃-6B12** jedoch wurde ein deutlich größerer Schichtabstand von $d = 4.8$ nm gefunden. Es scheint, als ob in der Mesophase dieser Verbindung der durch die Länge der Spacereinheit vorgegebene Schichtabstand nicht genügend groß ist, um die Alkylketten zwischen diesen Schichten zu verteilen. Die Siloxaneinheiten mischen sich daher mit den aliphatischen Subschichten, das heißt die Segregation der Siloxangruppen wird aufgehoben. Dadurch können sich die Alkylketten strecken und man beobachtet eine größere Schichtdicke für diese Mesophase. Für die Verbindung **Si₃-6B12** wurde die Abwesenheit segregierter Siloxansubschichten röntgenografisch belegt: Es gibt keinen Hinweis auf ein zweites Maximum bei $D = 0.7$ nm wie es zum Beispiel für die Verbindungen **Si₃-11Bn** mit $n = 4-14$ gefunden wurde. Da nun die Schichtabstände nicht mehr von der Spacerlänge bestimmt sind, kann auch der Neigungswinkel der Moleküle relativ zur Schichtnormalen abnehmen. Beide Effekte bewirken die deutliche Vergrößerung des Schichtabstandes d für Verbindung **Si₃-6B12**.

Tabelle 5: Schichtabstände und Moleküllängen der Verbindungen **Si₃-mB12**.

Verbindung	m	Schichtabstand d/nm	Moleküllänge L/nm
Si₃-6B12	6	4.8	5.4
Si₃-7B12	7	3.8	5.5
Si₃-8B12	8	4.0	5.6
Si₃-9B12	9	4.0	5.8
Si₃-10B12	10	4.4	5.9
Si₃-11B12	11	4.4	6.0

Bei den elektrooptischen Experimenten an den Verbindungen **Si₃-mB12** wurde ferroelektrisches Schaltverhalten für die polaren smektischen Phasen durch Untersuchungen mittels Dreieckspannung sowie mit der Gleichspannungsmethode gefunden.

Für die Verbindungen **Si₃-mB12** ($m = 9, 10$) konnte während der Untersuchung zirkularer Domänen mit der Gleichspannungsmethode ein besonderes Phänomen beobachtet werden, das hier als „pseudotristabiles Schalten“ bezeichnet werden soll. Dabei findet man beim Abschalten der anliegenden Spannung eine Rotation der Auslöschungskreuze der zirkularen Domänen. Beim anschließenden Anlegen des entgegen gerichteten elektrischen Feldes rotieren die Auslöschungskreuze in gleicher Richtung weiter oder behalten ihre Position bei und rotieren erst dann wieder, wenn das Feld wieder ausgeschaltet wird. In einer Probe von **Si₃-10B12** wurden durch Abkühlen in einem Gleichspannungsfeld die in Abbildung 39 abgebildeten zirkularen Domänen erhalten. Wird das an dieser Probe anliegende Feld ausgeschaltet, so nimmt die Doppelbrechung ab und die Auslöschungskreuze rotieren um

etwa $80-90^\circ$. Bei Anlegen des entgegen gesetzten Feldes, nimmt die Doppelbrechung wieder zu, doch es ist keine Änderung der Position der Auslöschungskreuze feststellbar. Erst wenn das Feld wieder ausgeschaltet wird, rotieren die Auslöschungskreuze um etwa $80-90^\circ$ in die entgegen gesetzte Richtung. Es unterscheiden sich also nicht die Zustände unter angelegter Spannung, sondern die Zustände ohne anliegendes äußeres Feld. Dieses ungewöhnliche Verhalten kann durch die Unterschiede des angelegten und des effektiv wirkenden Feldes in der Zelle erklärt werden (siehe Abschnitt 4.4.4.). In diesem Fall ist das induzierte, dem äußeren entgegen gesetzte Feld in der Zelle so groß, dass effektiv 0 V anliegen, bevor das äußere Feld auf 0 V geschaltet wurde und dass auch bei einem von außen anliegenden Feld von 0 V in der Zelle eine Spannung anliegt, die dem zuvor anliegenden Feld entgegen gerichtet ist. Dieses induzierte Feld ist nur wenige Millisekunden wirksam, genügt jedoch für den Schaltprozess. Kann der Schaltprozess in der verfügbaren Zeit nicht beendet werden, wird er nach Umkehr der angelegten Spannung fortgesetzt und erscheint dann wie ein tristabiles Schalten. Da die optischen Untersuchungen hier ein tristabiles antiferroelektrisches Schalten vortäuschen, es sich aber eigentlich um ein bistabiles ferroelektrisches Schalten handelt, wird der Schaltprozess hier als „pseudotrinstabil“ bezeichnet. Im Fall der Verbindung **Si₃-10B12** liegt ein Sonderfall des pseudotrinstabilen Schaltens vor, bei dem das Schalten zwischen den beiden polaren Zuständen bereits vor Anlegen der Gegenspannung beendet ist.

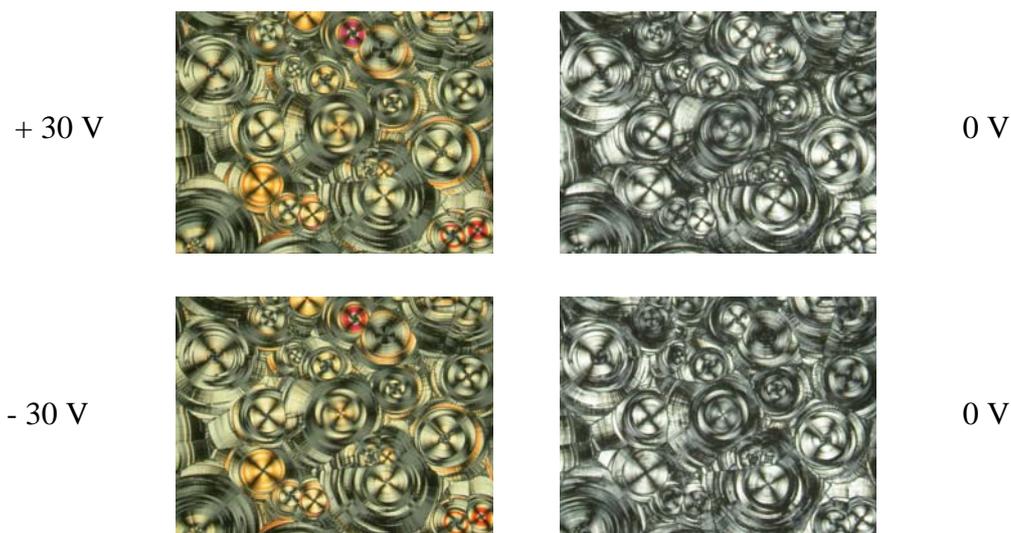
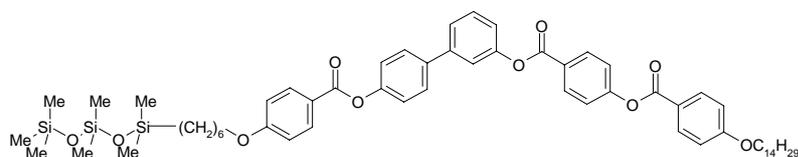


Abbildung 39: Elektrooptische Untersuchung eines pseudotrinstabilen Schaltprozesses am Beispiel der Verbindung **Si₃-10B12** (ITO Zelle, $d_{\text{Zelle}} = 5 \mu\text{m}$, unbeschichtet, $T = 85^\circ\text{C}$).

Der Einfluss des Verhältnisses der Spacerlänge zur Alkylkettenlänge auf die Mesophaseneigenschaften wird zum Beispiel beim Vergleich von **Si₃-11B14** mit der in Abbildung 40 dargestellten Verbindung **Si₃-6B14** ($m = 6$, $n = 14$) sehr deutlich. Während für Verbindung **Si₃-11B14** ausschließlich Schichtstrukturen gefunden wurden, zeigt die Verbindung **Si₃-6B14** mit gleicher Alkylkettenlänge aber kürzerem Spacer eine columnare Phase, welche die gleiche Textur wie die Mesophase der zuvor diskutierten Verbindungen **Si₃-11Bn** ($n = 20, 22$; $m = 11$) zeigt. Da diese Verbindung nur eine monotrope Mesophase

besitzt, die schnell kristallisiert, konnte die columnare Phase jedoch nicht weitergehend untersucht werden.



Cr 92 (Col 87) Iso

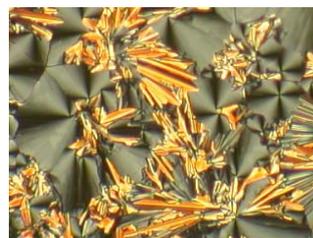


Abbildung 40: Strukturformel und polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur der Verbindung **Si₃-6B14** bei 85 °C.

Eine weitere Verlängerung der terminalen Alkylkette führt zu der Verbindung **Si₃-6B18**. Die für dieses Mesogen beobachtete Mesophase zeichnet sich ebenfalls durch eine Textur mit sphärolithischen und fächerartigen Domänen aus, wie sie auch für die columnaren Mesophasen der Verbindungen **Si₃-11B_n** ($n = 20, 22$; $m = 11$) gefunden wurde. Röntgenografischen Untersuchungen war auf Grund der Kristallisation der monotropen Mesophase auch diese Verbindung nicht zugänglich. Bei elektrooptischen Untersuchungen an der unterkühlten Schmelze wurde für diese Mesophase antiferroelektrisches Schaltverhalten gefunden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Verkürzung der Spacerlänge einen ähnlichen Einfluss auf die mesomorphen Eigenschaften ausübt wie die Verlängerung der terminalen Alkylkette. In beiden Fällen führt der Verlust der Segregation zu einer veränderten Textur der smektischen Phasen (optisch isotrope Textur mit chiralen Domänen wird destabilisiert, stärker doppelbrechende Textur gewinnt an Bedeutung), zu einem Übergang von smektischen zu columnaren Phasen und zu einer Veränderung des Schaltverhaltens. So wurde ferroelektrisches Schaltverhalten für die smektischen Mesophasen der Verbindungen **Si₃-11B14** ($m = 11$, $n = 14$) gefunden, während sowohl die Verlängerung der terminalen Alkylkette auf $n = 20, 22$ als auch die Verkürzung des Spacers auf $m = 6$ zu columnaren Mesophasen mit antiferroelektrischem Schaltverhalten führt.

5.1.8. Temperaturabhängige Umkehr der Chiralität in den Mesophasen von **Si₃-11B14** und **Si₃-9B12**

Bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften der hier diskutierten siloxansubstituierten Mesogene fielen zwei der Verbindungen, **Si₃-11B14** und **Si₃-9B12**, durch ein besonderes Phänomen auf: Für beide Verbindungen wurde zunächst die Ausbildung der zuvor bereits diskutierten optisch isotropen Textur mit chiralen Domänen beobachtet. Diese zeigen sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen eine Umkehr des Drehsinnes des linear polarisierten Lichts bei einer bestimmten Temperatur. Dieses Phänomen kann an Hand der Umkehr der Helligkeit der chiralen Domänen der „dark conglomerate phase“ dieser Verbindungen verfolgt werden. Eine temperaturabhängige

Chiralitätsinversion wurde bisher an nematischen (N^*) und smektischen C-Phasen (SmC^*) chiraler Mesogene beobachtet, bei denen eine temperaturabhängige Inversion des Helixsinnes stattfindet^[47]. Für bent-core Mesogene wurde eine feldinduzierte Inversion der Chiralität beobachtet^[48]. Von Beispielen für die temperaturabhängige Chiralitätsinversion wurde bisher nicht berichtet.

Die Inversion der optischen Rotation lässt sich für die hier betrachteten Verbindungen an der Umkehr der hellen in dunkle chirale Domänen (und umgekehrt) im Polarisationsmikroskop verfolgen (Abbildung 41). Bei dieser Umkehr wird ein auch bei nicht gekreuzten Polarisatoren nahezu isotroper Zwischenzustand beobachtet bevor sich die Domänen der entgegengesetzten Händigkeit deutlich ausbilden. Um die Frage nach der Ursache dieser Inversion zu klären, wurden verschiedene weitergehende Untersuchungen vorgenommen. DSC-Untersuchungen belegen, dass die beobachtete Inversion an einem Phasenübergang erster Ordnung auftritt.

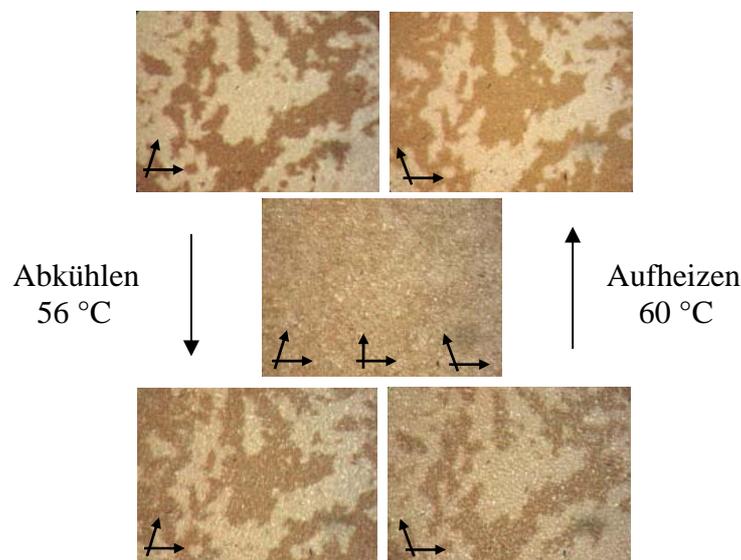


Abbildung 41: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der temperaturabhängigen Inversion der optischen Rotation am Beispiel der Verbindung **Si₃-11B14**.

Bei röntgenografischen Untersuchungen wurden in den Hochtemperaturphasen für beide Verbindungen einfache Schichtstrukturen gefunden. Das Vorliegen von Monoschichten ist bedingt durch die antiparallele Packung der Moleküle. In der Tieftemperaturphase wurden zusätzliche scharfe Reflexe im Weitwinkelbereich gefunden, die auf eine zusätzliche Ordnung in den Schichten dieser Mesophase hindeuten (Abbildung 42). Dieser Befund steht in Einklang mit der Beobachtung, dass nach dem Phasenübergang zur Tieftemperaturphase kein elektrooptischer Schaltprozess stattfindet. Im Kleinwinkelbereich treten keine zusätzlichen Reflexe auf, das heißt es sollte auch in der Tieftemperaturphase eine Schichtstruktur vorliegen. Der Übergang von der Hochtemperaturphase zur Tieftemperaturphase ist außerdem durch eine starke Verringerung des Schichtabstandes von $d = 4.44$ nm auf $d = 3.73$ nm für

Verbindung **Si₃-11B14** (bzw. von $d = 4.0$ nm auf $d = 3.0$ nm für Verbindung **Si₃-9B12**) gekennzeichnet, der auf eine Vergrößerung des Neigungswinkels zurückzuführen sein sollte.

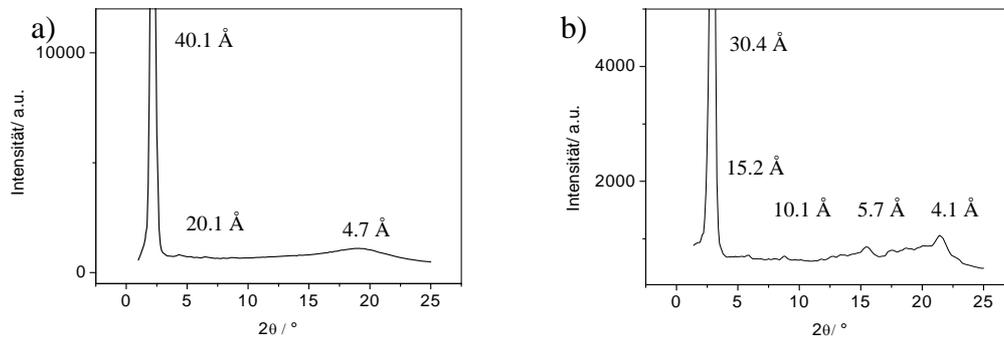


Abbildung 42: Röntgenografische Untersuchungen an Verbindung **Si₃-9B12**; a) Hochtemperaturphase ($T = 100$ °C), ausschließlich Schichtreflexe; b) Tieftemperaturphase ($T = 40$ °C, Probe unterkühlt), zusätzliche scharfe Reflexe.

Der nach Gleichung 8 berechnete Neigungswinkel der Moleküle relativ zur Schichtnormalen beträgt für Verbindung **Si₃-11B14** 43° in der Hochtemperaturphase und 53° in der Tieftemperaturphase sowie 46° in der Hochtemperaturphase und 59° in der Tieftemperaturphase von Verbindung **Si₃-9B12**.

Gleichung 8²:

$$\cos \theta = \frac{d_{x\text{-ray}}}{d_{\text{Modell}}}$$

Die Tatsache, dass beim Phasenübergang kein Übergang zu einer doppelbrechenden Textur beobachtet wird, lässt die Annahme zu, dass auch hier die zuvor in Abschnitt 5.1.3. diskutierte gestörte Schichtstruktur vorliegt. Prinzipiell ist es vorstellbar, dass Bruchstücke der Schichtstruktur eine helikale Ordnung annehmen, wie sie für TGB-Phasen bekannt ist. Es findet sich jedoch kein experimenteller Hinweis auf eine solche helikale Anordnung. Das Vorliegen einer kristallinen $B_4^{[*]}$ -Phase mit orthogonaler Anordnung ist mit der gefundenen Schichtdicke der Tieftemperaturphasen nicht vereinbar.

Bei dielektrischen Untersuchungen an Verbindung **Si₃-11B14** wurde für die Tieftemperaturphase keine Beweglichkeit der Moleküle festgestellt. Ergebnisse der röntgenografischen und der dielektrischen Untersuchungen deuten auf eine kristalline Mesophase hin. Da auch die Tieftemperaturphase scherbär ist, wenn auch mit höherer Viskosität, wird angenommen, dass die starren aromatischen Einheiten schon einen Zustand mit kristalliner Ordnung angenommen haben während die Siloxanketten noch immer flexibel sind.

² $d_{x\text{-ray}}$ = aus Röntgendaten ermittelter Schichtabstand, d_{Modell} = unter Annahme der gestreckten Konformation der Alkylketten und eines Winkels von 120° für die Biegung im Molekül aus CPK-Modell ermittelte Moleküllänge.

5.1.9. Mögliche Ursache der Chiralitätsumkehr

Die für die Verbindungen **Si₃-11B14** und **Si₃-9B12** beobachtete temperaturabhängige Inversion der optischen Rotation bei dem Phasenübergang von der fluiden SmCP_F^[*]-Phase zur höher geordneten SmX^[*]-Phase kann durch das von CLARK et al. vorgeschlagene Konzept der „layer optical chirality“ (LOC) befriedigend erklärt werden^[49]. Dieses Modell beschreibt die optische Aktivität der isotropen Konglomeratphasen als eine intrinsische Eigenschaft der Schichten in polaren und homogen chiralen SmCP-Phasen (SmC_sP_F und SmC_aP_A). Diese optische Aktivität kann aber nur beobachtet werden, wenn die Doppelbrechung der Phase selbst sehr gering ist. Für eine Erklärung der Umkehr der Drehrichtung des linear polarisierten Lichts, hier zu sehen an der Umkehr der Helligkeit der Domänen, die mit einer Vergrößerung des Neigungswinkels einhergeht, ist von Bedeutung, dass die optische Rotation wie von CLARK und HOUGH diskutiert und in Abbildung 43 dargestellt, unter anderem von dem Neigungswinkel des Chromophors, hier des gebogenen aromatischen Kerns der Moleküle, relativ zur Schichtebene abhängt. (Weiterhin besteht eine Abhängigkeit der zu beobachtenden optischen Rotation zum Beobachtungswinkel.) Es handelt sich hierbei also um eine Umkehr der optischen Rotation unter Beibehaltung des Chiralitätssinnes der Überstruktur. Am Beispiel der Verbindungen **Si₃-11B14** und **Si₃-9B12** konnte experimentell belegt werden, dass eine Änderung der Richtung der optischen Rotation des linear polarisierten Lichts mit einer signifikanten Änderung des Neigungswinkels der Moleküle von ca. 40° bis > 50° verknüpft ist. Dieses Phänomen kann mit der LOC widerspruchsfrei erklärt werden. Dies ermöglicht aber auch Rückschlüsse auf die Struktur der optisch isotropen Konglomeratphasen, die im nächsten Abschnitt dargestellt werden.

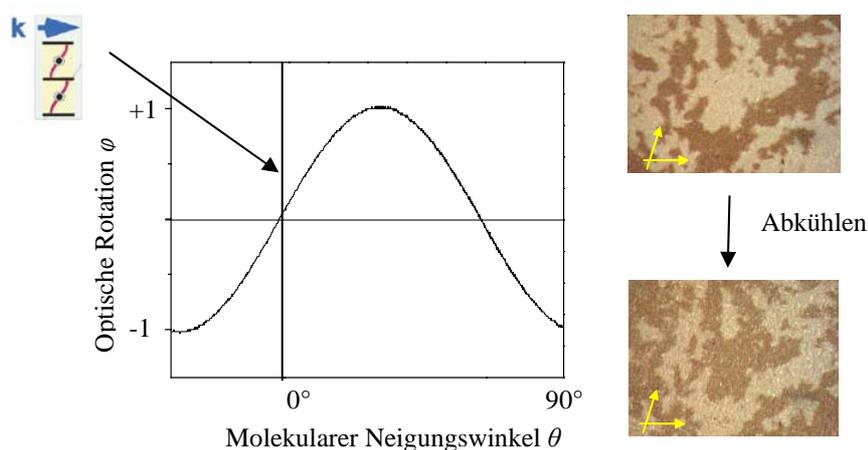


Abbildung 43: Modell der Abhängigkeit der optischen Rotation vom Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der Schichten in polaren und homogen chiralen SmCP-Phasen^[49] am Beispiel der SmC_sP_F-Phase; k gibt die Beobachtungsrichtung an.³

³ Die ungeordnete Struktur in den „dark-conglomerate“-Phasen erfordert eine Mittelung der Beobachtungsrichtung. Obwohl die mathematische Ableitung der Zusammenhänge noch nicht publiziert wurde, ergibt sich auch für diese Situation eine Neigungswinkelabhängigkeit des Vorzeichens der optischen Rotation (private Mitteilung Professor Dr. N. Clark, University of Colorado).

5.1.10. Die lösungsmittelinduzierte „dark conglomerate phase“ von 12B12

Das Mesogen **12B12** ohne Siloxaneinheiten (Abbildung 44) zeigt eine für die smektischen B₂-Phasen typische doppelbrechende Textur mit unspezifischen Domänen und Schlieren. Allein durch das Zumischen von 40% n-Dodecan kann eine optisch isotrope Textur mit gut ausgebildeten chiralen Domänen, wie sie sonst für die smektischen Phasen der silylierten Verbindungen gefunden wurde, induziert werden. Dabei vergrößert sich der Schichtabstand von $d = 0.37$ nm der reinen Verbindung auf $d = 0.39$ nm für die Mischung. Bei elektrooptischen Untersuchungen der Mischung wurde jedoch das gleiche antiferroelektrische Schaltverhalten wie für die reine Verbindung gefunden.

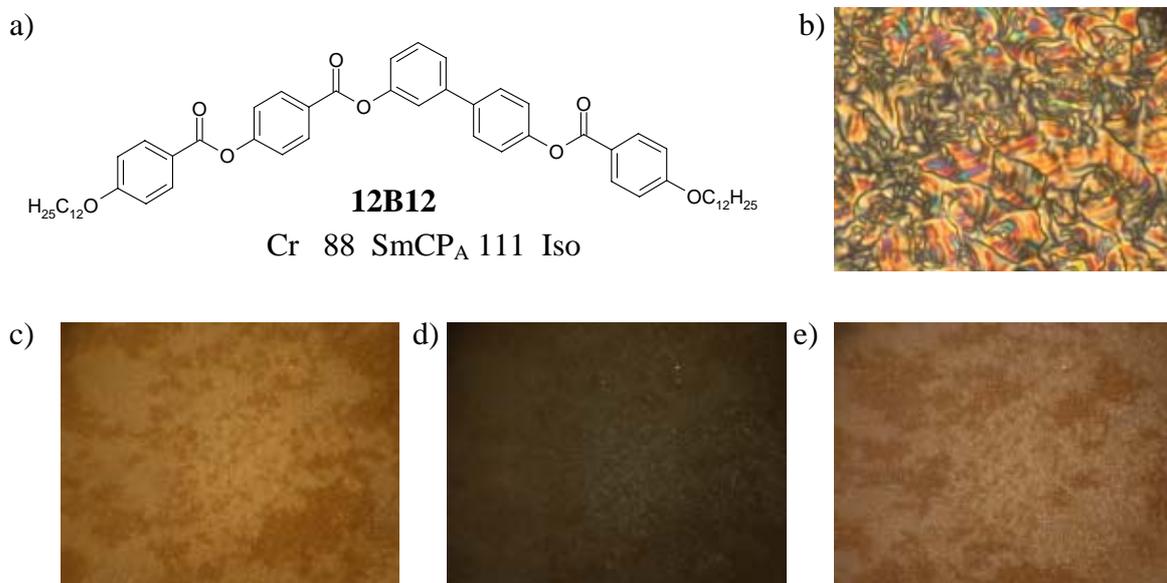


Abbildung 44: a) Strukturformel der Verbindung **12B12** (Phasenumwandlungstemperaturen in °C); b) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur von **12B12**; c),d),e) Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Textur der Mischung (60% **12B12**/40% n-Dodecan; c), e) Polarisator ausgelenkt um c) +5°, e) -5°.

Eine optisch isotrope Textur kann also neben der chemischen Anknüpfung von inkompatiblen Siloxaneinheiten auch durch Zumischen eines lipophilen Lösungsmittels erzeugt werden. Es kann vermutet werden, dass die Schichten der Alkylketten durch die Beimischung aufgeweitet werden, was offensichtlich zu einer Störung der Schichtstruktur führt. Bei der Zumischung von niedrig viskosem Siliconöl oder nicht flüchtigen Carbosilanen wurden ähnliche Beobachtungen gemacht.

5.1.11. Diskussion der möglichen Grundzustände der smektischen Mesophasen von $\text{Si}_3\text{-mBn}$

In diesem Abschnitt sollen die Besonderheiten der smektischen Mesophasen der Verbindungen $\text{Si}_3\text{-mBn}$ näher betrachtet werden. In diesen Mesophasen ist zum einen die optische Isotropie der beobachteten Textur und zum anderen die Ausbildung chiraler Domänen entgegen gesetzter Händigkeit auffällig, die sich wesentlich von den sonst für smektische Phasen von bent-core Mesogenen beobachteten doppelbrechenden Texturen unterscheiden.

An siloxansubstituierten bent-core Mesogenen konnte mittels Tunnelelektronenmikroskopie (TEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) eine stark deformierte Schichtstruktur für diese Mesogene belegt werden (Abbildung 45)^[30,50,51]. Wenn die Deformation zu smektischen Mikrodomänen führt, deren Ausmaße kleiner sind als die Wellenlänge des Lichts, so ist die Probe optisch isotrop während die Schichtreflexe der smektischen Phase röntgenografisch weiter beobachtet werden können.

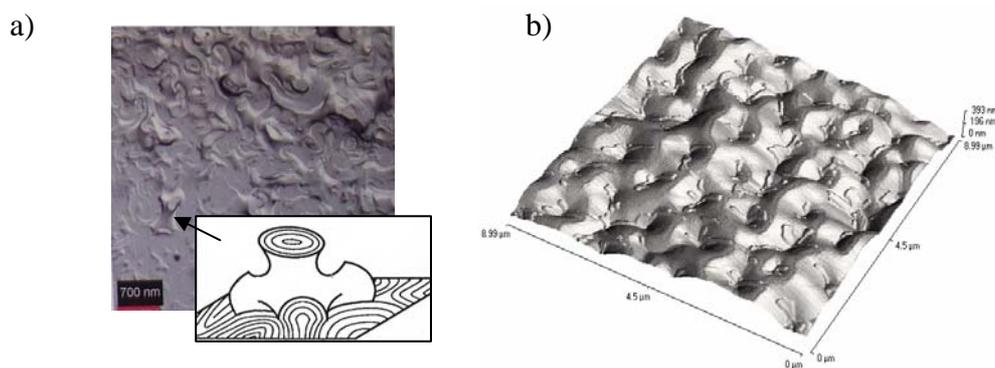


Abbildung 45: Abbildungen der stark deformierten Schichtstruktur der Mesophase eines siloxansubstituierten Mesogens: a) TEM-Aufnahme^[50]; b) AFM-Aufnahme^[51].

Die Störung der Schichtstruktur kann zu regulären (periodischen) oder nichtregulären (nicht periodischen) Strukturen führen. Optisch isotrope bikontinuierliche kubische Phasen sind periodische Strukturen, die als Zwischenstufen bei einem Übergang von flachen smektischen Phasen zu columnaren Phasen auftreten. Da im Beispiel der Verbindungen $\text{Si}_3\text{-mBn}$ die optisch isotropen Phasen nach der Insertion von sterisch anspruchsvollen Siloxaneinheiten in Mesogene, die ohne diese Substituenten einfache Schichtstrukturen ausbilden (**12B12**) beobachtet werden und außerdem die Verlängerung der Alkylkette zu columnaren Phasen führt, ist es prinzipiell möglich, dass eine bikontinuierliche kubische Phase vorliegt. Bei Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte jedoch kein kubisches Gitter gefunden werden. Die niedrige Viskosität der Mesophasen spricht ebenso gegen eine kubische Phase.

In den ebenfalls optisch isotropen sponge-Phasen (L_3 -Phasen, „sponge“ = Schwamm), die häufig bei lyotropen Flüssigkristallen gefunden werden, sind die Schichten gekrümmt und

bilden ein kontinuierliches aber ungeordnetes Netzwerk aus Doppelschichten. Diese L_3 -Phasen treten neben Schichtstrukturen in verdünnten lyotropen Systemen auf in denen die Schichten der Alkylketten durch das Lösungsmittel entkoppelt sind (Abbildung 46)^[52]. Wie zuvor beschrieben findet man auch dann eine optisch isotrope Textur, wenn die nicht siloxansubstituierte Verbindung **12B12** mit n-Dodecan gemischt wird. Ein Modell eines zufälligen Netzwerkes mit aromatischen Subschichten, welche die Bereiche mit fluiden homogenen (Siloxaneinheiten und Alkylketten sind gemischt) oder inhomogenen (Siloxaneinheiten und Alkylketten sind segregiert) Labyrinthstrukturen voneinander abgrenzen, kann die optische Isotropie der beobachteten Konglomeratphasen hinreichend erklärt werden. Die Entkopplung der aromatischen Schichten durch die Siloxanschichten oder die Lösungsmittelmoleküle könnten zu einer L_3 -ähnlichen Mesophasenstruktur führen. Die in Abbildung 45a sichtbare sattelförmige Verbiegung (saddle splay) der Schichten ist ein Charakteristikum dieser L_3 -Phasen.

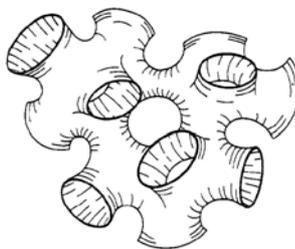


Abbildung 46: Modell der Labyrinthstruktur einer L_3 -Phase^[52].

Wie im Abschnitt 5.1.9. dargestellt, sollte die signifikante optische Aktivität der Konglomeratphasen von der Chiralität der Schichtstrukturen ausgehen. Das bedeutet, dass die Drehung des linear polarisierten Lichts eine intrinsische Eigenschaft der homogen chiralen Phasen (SmC_sP_F oder SmC_aP_A) ist, die nur dann beobachtet werden kann, wenn die Doppelbrechung der Mesophase selbst sehr gering oder die Phase optisch isotrop ist.

Es sind also prinzipiell nur zwei der klassischen Phasenstrukturen, SmC_sP_F oder SmC_aP_A , für die Konglomeratphasen möglich. Das experimentell nachgewiesene ferroelektrische Schaltverhalten der silylsubstituierten Verbindungen und die Tatsache, dass unter einem Gleichspannungsfeld ausschließlich synkline Domänen ausgebildet werden, deuten zunächst auf eine SmC_sP_F -Struktur der Konglomeratphasen der silylierten Verbindungen hin. Eine SmC_aP_A -Grundstruktur die unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes in eine SmC_sP_F -Struktur überführt wird (Rotation auf einem Kegel) kann aber prinzipiell nicht ausgeschlossen werden. Die bei Verbindung **Si₂-11B11-Si₂** beobachtete geringe Doppelbrechung der scherinduzierten Schlierentextur (siehe Abschnitt 5.4.2) spricht für die antikline Anordnung. Jedoch sollte das Schaltverhalten der SmC_aP_A -Phase stets durch zwei gut getrennte Peaks charakterisiert sein. Ein alternatives Modell stellt die $[SmC_sP_F]_aP_A$ -Struktur dar. Diese Struktur besteht aus homogen chiralen SmC_sP_F -Stapeln unterschiedlicher Neigung und polarer Richtung (d.h. einheitlicher Chiralität). An den Grenzflächen zwischen den polaren Stapeln ist die Korrelation zwischen den Schichten antiklin (a) und antipolar (A) wodurch die Gesamtstruktur antiferroelektrisch und chiral ist. In Abbildung 47 ist eine schematische Darstellung dieser Phasenstruktur gezeigt.

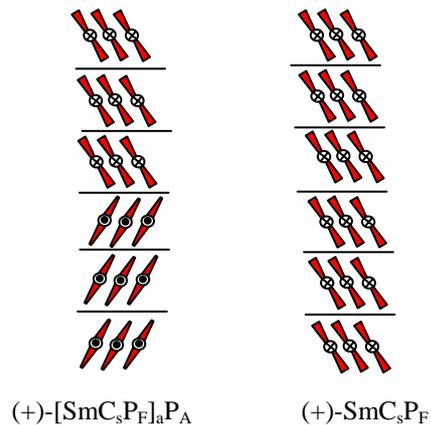


Abbildung 47: Darstellung der homogen chiralen $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_A$ -Struktur, rechts ist zum Vergleich die homogen chirale SmC_sP_F -Struktur dargestellt.

Mit einer solchen nicht klassischen $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_A$ -Struktur kann sowohl das Auftreten ferroelektrischen als auch antiferroelektrischen Schaltverhaltens der „dark conglomerate“-Phasen erklärt werden. In den ferroelektrisch schaltenden Phasen der silylierten Verbindungen **Si₃-mBn** sollten dabei die SmC_sP_F -Stapel relativ groß sein und so unter einem Feld (und dem Einfluss der Oberfläche der Messzelle) eine einheitliche SmC_sP_F -Struktur ausbilden (siehe Abbildung 47, rechts). Das Schaltverhalten ist demnach ein oberflächenstabilisierter ferroelektrischer Schaltprozess. Im Falle der lösungsmittelinduzierten Konglomeratphasen, welche antiferroelektrisches Schaltverhalten aufweisen, sollten die SmC_sP_F -Stapel wesentlich kleiner sein. Dadurch ist die Ausbildung einer oberflächenstabilisierten einheitlichen SmC_sP_F -Struktur und damit auch das ferroelektrische Schalten nicht möglich.

Ein Grund für die Deformation der Schichtstruktur könnte daher in dem Bestreben liegen, der mesoskopisch polaren Ordnung in den SmC_sP_F -Schichtstapeln auszuweichen. Zum Beispiel wird dabei die splay-Polarisation, eine gespreizte Anordnung der polaren Achsen der benachbarter Moleküle in den Schichten, diskutiert (siehe Abschnitt 1.3.). In den Schichten ferroelektrischer SmC_sP_F -Phasen kann eine solche Anordnung zu regelmäßig gewellten Schichten führen. Die so gebildeten polarisationsmodulierten (B_7 -artigen) Mesophasen bilden doppelbrechende Texturen aus. Eine unregelmäßige Deformation der polaren Schichten hingegen könnte die Ausbildung einer optisch isotropen Mesophase mit schwammartiger Struktur unterstützen.

Auch die Schichtchiralität kann eine Schichtdeformation begünstigen. Für bent-core Mesogene wird, gestützt auf experimentelle Daten wie $^{13}\text{C-NMR}^{[53]}$, und $\text{FT-IR}^{[46b,54]}$ oder Molecular Modeling-Rechnungen^[55] eine helikale Konformation angenommen. Der experimentelle Befund, dass bent-core Mesogene die Chiralität flüssigkristalliner Systeme verstärken können, untermauert diesen Ansatz^[56]. Die molekularen Konformationen der hier diskutierten Mesogene sind in den beiden flüssigkristallinen Phasen jedoch nicht stabil sondern befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht. Aus der Kombination der

Schichtchiralität und der durch die Konformation bedingten Chiralität resultieren diastereomere Wechselwirkungen, die eine der möglichen Kombinationen (lk/ul) energetisch günstiger als die andere werden lässt und so zu einem Deracemisierungsprozess führen kann. Da chirale Moleküle in flüssigkristallinen Systemen nicht exakt parallel gepackt sein können, kann die Deracemisierung zu einer Störung der Schichtstruktur führen und somit zur Ausbildung von helikalen Filamenten oder stark gestörten Schichtstrukturen beitragen.

5.2. Variation der Peripherie der bent-core Mesogene durch polare Fluorsubstituenten

Sehr umfangreiche Arbeiten zur Auswirkung von Fluorsubstituenten in verschiedenen Positionen auf das Mesophasenverhalten von bent-core Mesogenen sind von REDDY et al. durchgeführt worden^[57]. Diese Arbeiten zeigen, ebenso wie die von DANTLGRABER im Rahmen seiner Dissertation^[30], dass die Mesophasen durch Fluorsubstituenten an der Peripherie der rigiden Einheit stark beeinflusst werden. Von DANTLGRABER wurde dabei zum Beispiel für die Verbindung **GD 1** mit je zwei Fluoratomen auf beiden Seiten des Mesogens das Auftreten von antiferroelektrisch schaltbaren optisch isotropen Konglomeratphasen beschrieben. Für die Verbindung **GD 2** mit je einem Fluoratom auf beiden Seiten des Mesogens hingegen wurde eine $SmCP_A$ -Phase mit einer doppelbrechenden Textur gefunden. REDDY et al. haben an den Mesophasen analoger Verbindungen mit vom Resorcin sowie vom Naphthalin abgeleiteten Zentraleinheiten Texturen mit chiralen Domänen sowie ferroelektrisches Schaltverhalten beobachtet. In Abbildung 49 ist eine Auswahl der von DANTLGRABER und REDDY et al. synthetisierten Verbindungen (von REDDY et al.: **RAR 1** und **RAR 2**) zusammengestellt.

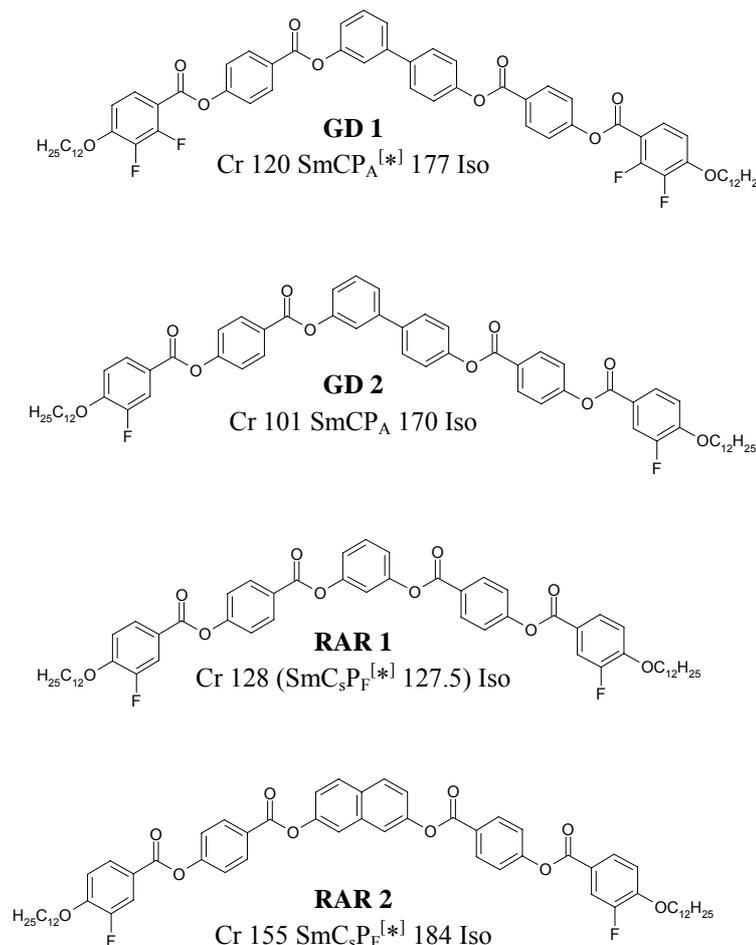


Abbildung 49: Struktur der von DANTLGRABER und REDDY et al. synthetisierten Mesogene (Phasenumwandlungstemperaturen in °C).

Diese Arbeiten zeigen, dass sich durch Fluoratome an der Peripherie der rigiden Einheit der bent-core Mesogene ferroelektrisch schaltbare Mesophasen stabilisiert werden können. Siliziumhaltige Substituenten können durch die Mikrosegregation dieser Molekülbausteine ebenfalls zu einer Stabilisierung der ferroelektrischen Mesophasen beitragen (siehe auch Abschnitt 1.4.). Es sollten nun beide Strukturelemente kombiniert werden. Dazu wurden die in Abbildung 50 dargestellten Moleküle mit einem oder zwei Fluoratomen auf jeweils einer oder beiden Seiten des Mesogens und mit einer terminalen Heptamethyltrisiloxangruppe dargestellt und untersucht.

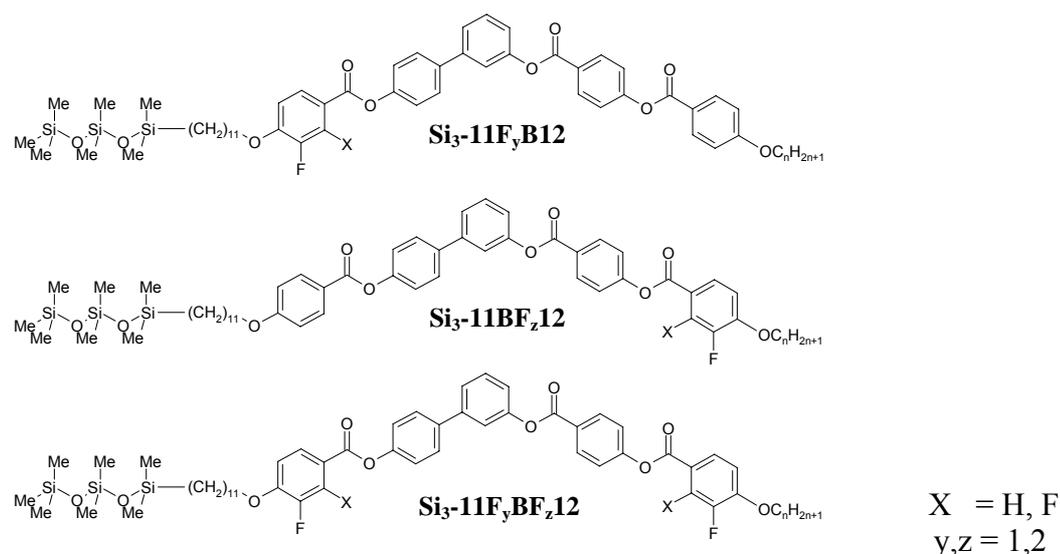
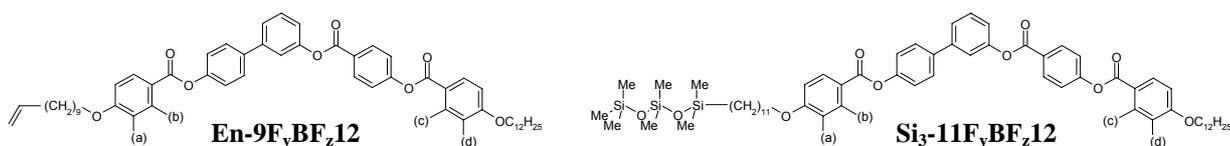


Abbildung 50: Strukturformeln der fluor- und silylsubstituierten bent-core Mesogene.

5.2.1. Der Einfluss der Siloxaneinheit auf die flüssigkristallinen Eigenschaften der fluorierten Mesogene

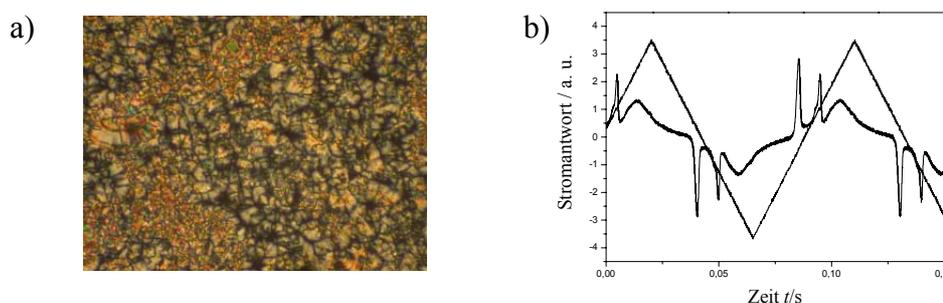
Tabelle 6 zeigt eine Gegenüberstellung der Phasenumwandlungstemperaturen der fluorsubstituierten Zielverbindungen sowie der olefinischen Vorläufer. Zum Vergleich sind auch das analoge Mesogen **12B12** ohne Fluor- und Siliziumsubstituenten sowie das nichtfluorierte Mesogen **Si₃-11B12** aufgeführt. Bei dem Vergleich der Umwandlungstemperaturen lässt sich feststellen, dass die Einführung der Fluoratome keinen wesentlichen Einfluss auf die Mesophasenstabilität der hier dargestellten Verbindungen hat. Die Anknüpfung der Siloxaneinheit bedingt eine Stabilisierung der der Mesophasen der fluorierten Verbindung in dem gleichen Maß wie sie für die Derivate ohne Fluoratome beobachtet wurde. Die enantiotropen Mesophasen der fluorsubstituierten bent-core Mesogene mit einer endständigen Doppelbindung zeigen alle sehr ähnliche, jedoch unspezifische stark doppelbrechende Texturen, die auf B₂-Phasen (SmCP_A-Phasen) hindeuten (Abbildung 51). Röntgenografische Untersuchungen belegen eine einfache Schichtstruktur ohne zusätzliche Ordnung in diesen Schichten ($d = 4.1$ nm für **En-9FBB12**; $d = 3.8$ nm für **En-9F₂B12**). Der Schichtabstand ist dabei kleiner als die Moleküllänge ($L = 5.4$ nm). Es kann daher eine geeignete Anordnung der Moleküle in den Monoschichten angenommen werden.

Tabelle 6: Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien der Zielverbindungen und ihrer olefinischen Vorläufer sowie von Verbindung **12B12**.

a	b	c	d	Verb.	$T/^\circ\text{C}$ $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	Verb.	$T/^\circ\text{C}$ $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
H	H	H	H	12B12	Cr 88 SmCP _A 111 Iso 44.4 21.3		
H	H	H	H	En-9B12	Cr (SmCP _A 98) Iso	Si₃-11B12	Cr 70 SmCP _F ^[*] 115 Iso 29.3 24.3 ^[30]
F	H	H	H	En-9FB12	Cr 82 SmCP _A 105 Iso 26.6 15.7	Si₃-11FB12	Cr 69 SmCP _F ^[*/o] 121 Iso 23.7 22.7
H	H	H	F	En-9BF12	Cr 92 SmCP _A 105 Iso 28.4 14.7	Si₃-11BF12	Cr 75 SmCP _F ^[*/o] 121 Iso 17.0 23.8
F	H	H	F	En-9FBF12	Cr 95 SmCP _A 116 Iso 35.6 20.1	Si₃-11FBF12	Cr 85 Col ₀₀ P _A 121 Iso 10.1 19.5
F	F	H	H	En-9F₂B12	Cr 93 SmCP _A 112 Iso 26.4 21.2	Si₃-11F₂B12	Cr ₁ 50 Cr ₂ 76 SmCP _F ^[*] 114 Iso 12.1 17.0 21.5
H	H	F	F	En-9BF₂12	Cr 87 SmCP _A 111 Iso 17.2 19.1	Si₃-11BF₂12	Cr 41 SmCP _F ^[*] 125 Iso 9.4 22.9
F	F	F	F	En-9F₂BF₂12	Cr 127 (M _x 111) Iso 51.3 13.3	Si₃-11F₂BF₂12	Cr 92 SmCP _F ^[*] 125 Iso ¹ 17.1 17.6

¹ der zweiten Heizkurve entnommen

Bei der elektrooptischen Untersuchung dieser Proben wurde für die Mesophasen aller Verbindungen **En-9F_yBF_z12** ausschließlich antiferroelektrisches Schaltverhalten mit zwei gut separierten Stromantwortpeaks pro Halbperiode der Dreieckspannung beobachtet. Auch die Untersuchungen an zirkularen Domänen, die durch Abkühlung der Proben unter einem Gleichspannungsfeld erhalten wurden, belegen den tristabilen Schaltprozess. Die Werte für die spontane Polarisation P_s liegen für diese Verbindungen mit etwa 800-1000 nC cm⁻² in einem normalen Bereich. Die monotrope Mesophase der Verbindung **En-9F₂BF₂12** war weitergehenden Untersuchungen nicht zugänglich, da die Probe rasch kristallisiert.

**Abbildung 51:** a) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur von **En-9BF₂12** bei 105 °C; b) Stromantwortkurve ($U = 240 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ K}\Omega$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{zelle}} = 5 \text{ }\mu\text{m}$).

Für alle silylierten Verbindungen außer **Si₃-11FBF12** wurde polarisationsmikroskopisch eine optisch nahezu isotrope Textur mit chiralen Domänen entgegen gesetzter Händigkeit beobachtet. Dabei findet man bei den Verbindungen **Si₃-11FB12** und **Si₃-11BF12** mit nur je einem Fluorsubstituenten auch schwach ausgeprägte doppelbrechende Bereiche neben den chiralen Domänen. Dahingegen wurde für die Verbindungen mit mindestens einem 2,3-difluorsubstituierten Benzolring ausschließlich die „dark conglomerate“-Textur gefunden. Für die smektischen Mesophasen der siloxansubstituierten Verbindungen **Si₃-11F₂B12** und **Si₃-11BF₂12** wurde mittels Röntgenbeugung der Schichtabstand zu $d = 4.7$ nm bzw. $d = 4.6$ nm bestimmt. Wie in den Mesophasen der korrespondierenden Olefine sind die Mesogene auch hier in geneigten Schichten angeordnet. Der Neigungswinkel θ wurde nach Gleichung 8 für **Si₃-11BF₂12** als Beispiel berechnet und beträgt für diese Verbindung 43° ($L_{\text{Molekül}} = 6.3$ nm). Ähnlich wie bei den zuvor im Kapitel 5.1. diskutierten Verbindungen **Si₃-11Bn** ($n < 16$) ohne Fluorsubstituenten wurden im Weitwinkelbereich zwei diffuse Maxima gefunden ($D_1 = 0.54$ nm, $D_2 = 0.78$ nm), welche die Segregation der Oligosiloxansegmente belegen.

Für Verbindung **Si₃-11FBF12** wurde eine Textur beobachtet, die auf eine columnare Mesophase schließen ließ (Abbildung 52a). Die Textur der Mesophase ähnelt der für die schiefwinklig columnaren Phasen der Verbindungen **Si₃-11Bn** mit langen terminalen Alkylketten ($n = 18, 20, 22$) beobachteten. Bei der röntgenografischen Untersuchung der Mesophase von **Si₃-11FBF12** konnte wie für die columnare Phase der Verbindungen **Si₃-11B22** eine schiefwinklig columnare Struktur bestätigt werden. In der Col_{ob}P_A-Phase liegt ein schiefwinkliges Gitter mit den Gitterparametern $a = 6.2$ nm, $b = 5.1$ nm und $\gamma = 56.6^\circ$ vor (Abbildung 52b, c).

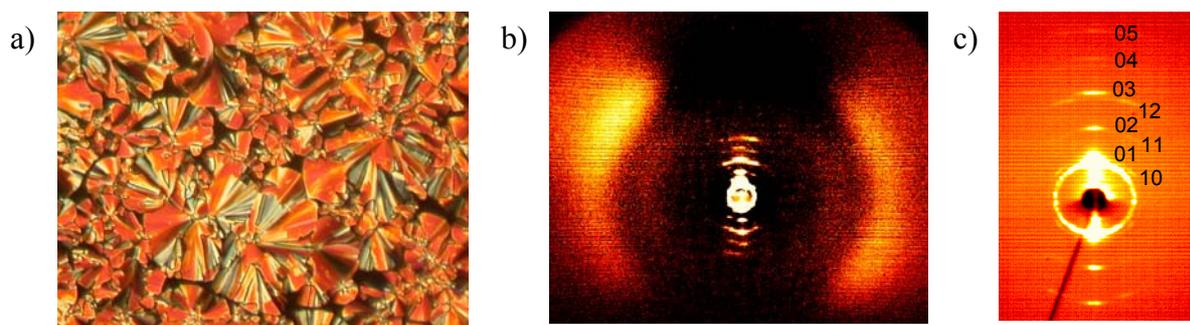


Abbildung 52: a) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur von **Si₃-11FBF12** bei 110 °C, b), c) Röntgendiffraktogramme orientierter Proben bei 100 °C, b) Weitwinkelbereich, c) Kleinwinkelbereich.

5.2.2. Elektrooptische Untersuchungen der Mesophasen der fluorierten bent-core Mesogene mit Heptamethyltrisiloxaneinheiten

5.2.2.1. Elektrooptische Untersuchungen der smektischen Mesophasen

Bei Untersuchungen des Schaltverhaltens wurde bei den Experimenten im Dreieckspannungsfeld, auch unter einer modifizierten Dreieckspannung mit einer zeitlichen Verzögerung bei 0 V für alle smektischen Phasen nur jeweils ein scharfer Peak pro Halbperiode detektiert. Unter der angelegten Dreieckspannung wird die Konglomerattextur durch eine stärker doppelbrechende Textur verdrängt. Für die Mesophase der Verbindung **Si₃-11F₂B12** wurde nach dem Anlegen des Dreieckspannungsfeldes eine Verstärkung des Kontrastes der chiralen Domänen beobachtet (Abbildung 53a, b). Gleichzeitig tritt aber eine stärker doppelbrechende Textur auf, die bei tieferer Temperatur (ab 102 °C) in die in Abbildung 53c gezeigte Textur mit sehr geringer Doppelbrechung überging. In der simultan aufgezeichneten Stromantwortkurve ist keinerlei temperaturabhängige Änderung des Schaltprozesses zu verzeichnen (Abbildung 53d).

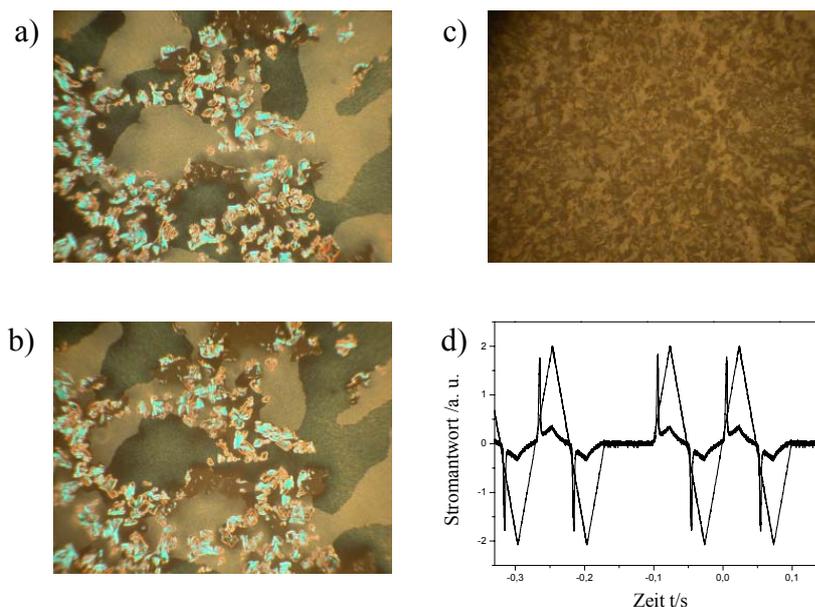


Abbildung 53: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Textur der Mesophase von **Si₃-11F₂B12** nach Anlegen einer Dreieckspannung ($T = 116 \text{ °C}$, $U = 60 \text{ V}_{pp}$, $d_{Zelle} = 5 \text{ }\mu\text{m}$), a), b) bei 116 °C, Polarisator und Analysator um a) +5°, b) – 5° aus der gekreuzten Position ausgelenkt; c) bei 102 °C, gekreuzte Polarisatoren; d) Stromantwortkurve ($U = 40 \text{ V}_{pp}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ K}\Omega$, $T = 102 \text{ °C}$, $d_{Zelle} = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $P_s \sim 700 \text{ nC cm}^{-2}$).

Bei elektrooptischen Untersuchungen an unter einem Gleichspannungsfeld erzeugten Domänen wurden für alle smektischen Phasen Domänen gefunden, die auf eine synklinale Anordnung der Mesogene in den Schichten hindeuten (s. Abb. 54a). Für die Verbindungen **Si₃-11FB12**, **Si₃-11F₂B12** und **Si₃-11BF₂12** wurde an diesen Domänen bistabiles Schaltverhalten beobachtet. Die vorliegende Mesophase sollte nach diesen Beobachtungen eine SmC₃P_F-Struktur haben. Das ferroelektrische Schalten ist in diesem Fall, wie zuvor auch

für die nichtfluorierten Analoga diskutiert, oberflächenstabilisiert. Die Abnahme der Doppelbrechung bei abgeschaltetem Feld ist vermutlich auch hier auf eine partielle Relaxation in einen ungeordneten Grundzustand zurückzuführen.

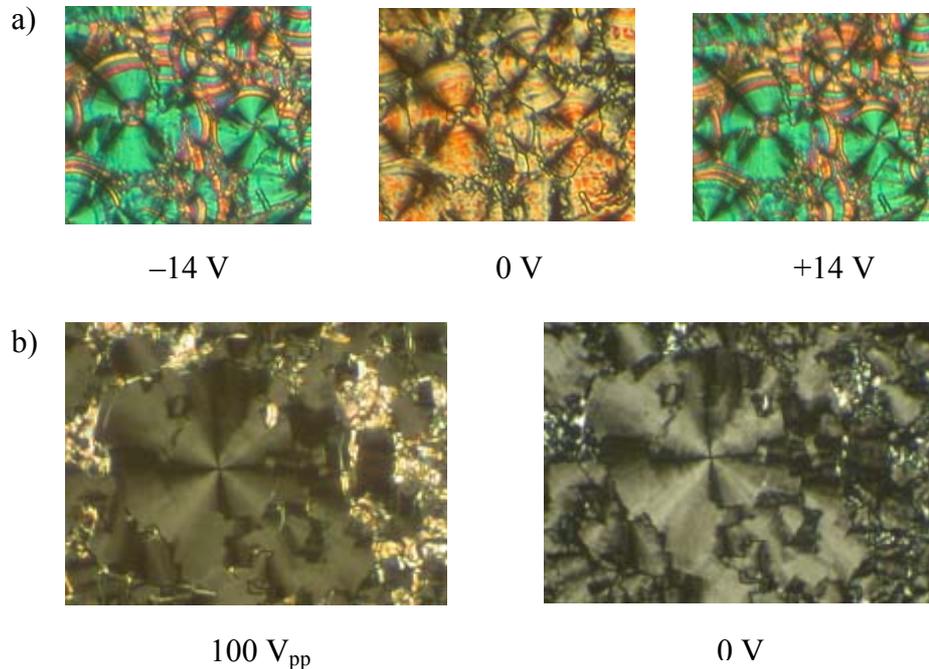


Abbildung 54: Elektrooptische Untersuchungen der Mesophase von $\text{Si}_3\text{-11BF}_2\text{12}$; a) Bistabiles Schaltverhalten an unter Gleichspannung erzeugten zirkularen Domänen; b) Unter Dreieckspannung ($U = 100\text{ V}_{\text{pp}}$, $f = 200\text{ Hz}$, $R = 5\text{ k}\Omega$, $d_{\text{zelle}} = 5\text{ }\mu\text{m}$) erzeugte zirkuläre Domänen.

Wird die Messzelle unter einer hochfrequenten Dreieckspannung (ca. 200 Hz) aus der isotropen Schmelze abgekühlt, so erhält man für Verbindung $\text{Si}_3\text{-11BF}_2\text{12}$ Domänen, deren parallele Ausrichtung der Auslöschungskreuzen zu Polarisator und Analysator auf eine antikline Anordnung schließen lassen. Die Auslöschungskreuzen zeigen keine Änderung während des Schaltprozesses und bei abgeschaltetem Feld (Abbildung 54b). Ein Mesophasenaufbau aus Domänen mit SmC_sP_F -Struktur, die durch Defekte mit SmC_aP_F -Struktur separiert werden (siehe Abschnitt 5.1.5., Abbildung 34) ist eine Möglichkeit, die das beobachtete Schaltverhalten gut erklären kann. Eine solche Phasenstruktur kann dann entstehen, wenn die SmC_sP_F -Anordnung bevorzugt ist, aber die energetische Differenz zu der antiklinen Anordnung (SmC_aP_F) nur relativ gering ist. Beide Strukturen existieren dann in einem thermodynamischen Gleichgewicht. In der vorgeschlagenen Struktur wechselt die Neigungsrichtung an jeder Grenzfläche der SmC_sP_F -Stapel, die polare Richtung ändert sich jedoch nicht. Falls der Anteil an SmC_aP_F -Grenzflächen in der Gesamtprobe relativ groß ist, können die SmC_sP_F -Stapel kleiner sein als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. In einem solchen Fall sollte man polarisationsmikroskopisch eine schwach doppelbrechende Textur mit einer optischen Achse, die im Mittel senkrecht zur Schichtebene ist, beobachten können. Diese Struktur sollte bevorzugt unter dem Einfluss eines dynamischen Wechselfeldes erhalten werden. Eine einheitliche SmC_sP_F -Struktur sollte in diesem Fall nur unter besonderen

stabilisierenden Bedingungen, wie zum Beispiel beim Abkühlen der isotropen Probe unter einem Gleichspannungsfeld, erhalten werden. Zusätzlich tragen Wechselwirkungen mit der Oberfläche zur Stabilisierung bei. Diese Struktur führt dann zur Ausbildung der in Abbildung 54a dargestellten synklinen Domänen.

Ein starkes Indiz für eine solche Anordnung sind die doppelbrechenden Ringe, die in der Textur der Mesophasen von **Si₃-11BF₂12** und der im folgenden noch näher beschriebenen Verbindung **Si₃-11BF12** unter dem elektrischen Feld beobachtet werden können (Abbildung 54a und 56a, b, c). Das Auftreten von Domänen, deren Auslöschungskreuze einen Winkel zwischen einer synklinen und antiklinen Anordnung einnehmen, kann diesen Erklärungsansatz weiter untermauern (für **Si₃-11BF12**, Abbildung 56 d, e, f). Diese Domänen sollten dann zu beobachten sein, wenn die Orientierung der Probe nicht einheitlich ist und eine ungleiche Anzahl von SmC_sP_F-Stapeln mit entgegen gesetzter Neigungsrichtung gemischt vorliegt^[46a]. Abbildung 55 zeigt schematisch den Aufbau einer solchen feldstabilisierten Domänenstruktur. Bei gleicher Anzahl von (+)- und (-)-SmC_sP_F-Schichten entspricht die Phasenstruktur der in Abschnitt 5.1.11. für die Verbindungen **Si₃-11Bn** (n = 4-16) beschriebenen Struktur (siehe Abbildung 47).

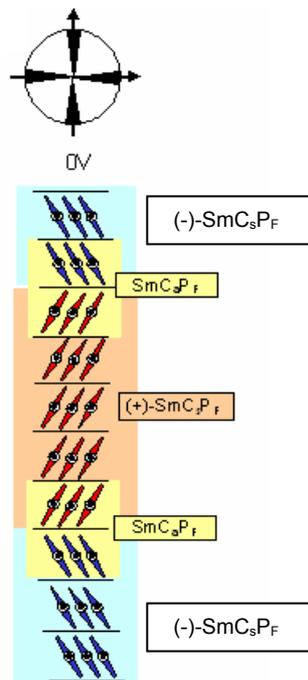


Abbildung 55: Modell für die vorgeschlagenen Strukturen in den Schichten der Mesophasen; Polare Struktur in den pseudoantiklinen, unter einem Wechselfeld erzeugten, Domänen; die SmC_sP_F-Domänen werden durch SmC_aP_F-Grenzflächen separiert. Ist die Anzahl der (-)- und (+)-SmC_sP_F-Schichten im Durchschnitt gleich, so findet man Auslöschungskreuze parallel zu den Polarisatoren, bei ungleicher Verteilung nehmen sie eine Position zwischen diesen ein.

Für die smektischen Phasen der Verbindungen **Si₃-11BF12** und **Si₃-11F₂BF₂12** wurde an den unter Gleichspannung erzeugten zirkularen Domänen eine Veränderung des optischen Schaltverhaltens beobachtet. Die Auslöschungskreuze der auf eine synklinale Anordnung

hinweisenden Domänen nehmen nach Abschalten des anliegenden Feldes eine Position parallel zu Analysator und Polarisator ein. Gleichzeitig wird die Doppelbrechung stark verringert. Zunächst deutet dieses Verhalten auf einen tristabilen, also antiferroelektrischen Schaltprozess von SmC_sP_F -Zuständen unter dem angelegten Feld in den SmC_aP_A -Zustand ohne Feld. Das widerspricht jedoch dem unter normaler und modifizierter Dreieckspannung beobachteten Schaltverhalten mit stets nur einem scharfen Peak pro Halbperiode, der für einen bistabilen Schaltprozess spricht. Die Reorganisation der Mesogene unter Änderung der Neigungsrichtung (synklin \rightarrow antiklin) unter Beibehaltung der polaren Ordnung in einen SmC_aP_A -Zustand ist unwahrscheinlich, würde zudem dem Curie-Prinzip widersprechen und wäre demnach nicht stabil^[58].

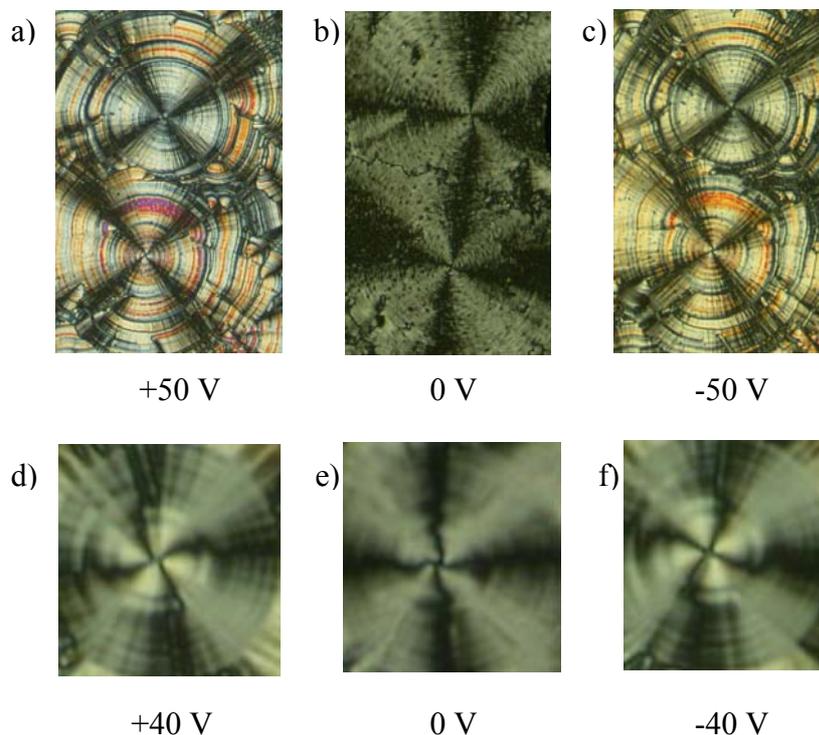


Abbildung 56: Elektrooptische Untersuchungen der Mesophase von **Si₃-11BF12** in einer polyimidbeschichteten Messzelle ($d_{\text{Zelle}} = 6 \mu\text{m}$); a), b), c) Pseudotristabiles Schalten an unter Gleichspannung (50 V) erzeugten zirkulären Domänen; d), e), f) Pseudotristabiles Schalten an unter Gleichspannung (40 V) erzeugten zirkulären Domänen.

Ein möglicher Erklärungsansatz für das hier beobachtete optische Schaltverhalten in der hier beobachteten feldinduzierten Mesophasenstruktur kann durch die von TAKEZOE et al. an einer SmC_aP_F -Phase von bent-core Mesogenen durch NLO-Messungen nachgewiesene Spreizung der Polarisationsrichtung der Mesogene in der Messzelle gegeben werden^[58]. Bei diesem Relaxationsmechanismus wird der makroskopischen Polarisation durch eine Spreizung der Polarisationsrichtungen der Mesogene zwischen den gegenüberliegenden Glasoberflächen der Messzelle entgegengewirkt (Abbildung 57). Die Spreizung der polaren Richtungen im Falle der Mesophase der Verbindung **Si₃-11BF12** gestattet es, der energetisch ungünstigen makroskopischen Polarisation in der SmC_sP_F -Struktur auszuweichen ohne die grundlegende

Phasenstruktur zu ändern. Die unter einem Gleichspannungsfeld induzierte makroskopische SmC_sP_F -Struktur oder $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_F$ -Struktur (bestehend aus Domänen mit SmC_sP_F -Struktur, erzeugt in einem Wechselfeld) bleibt bestehen, doch führt die Spreizung der polaren Richtungen der Mesogene zu einer Anordnung der unter dem Polarisationsmikroskop zu beobachtenden Auslöschungskreuze parallel zu Polarisator und Analysator.

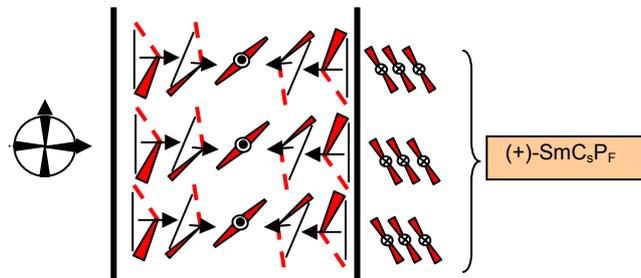


Abbildung 57: Schematische Darstellung der Spreizung der Polarisationsrichtung (=splay) in einer feldinduzierten SmC_sP_F -Struktur in der Messzelle. Diese führt zu Auslöschungskreuzen parallel zu den Polarisatoren.

5.2.2.2. Das Schaltverhalten der Mesophasen von Verbindung $\text{Si}_3\text{-11FBF12}$

Das Schaltverhalten der Verbindung $\text{Si}_3\text{-11FBF12}$ mit je einem Fluorsubstituenten an beiden Seiten des Mesogens ist von dem für die anderen Verbindungen beobachteten völlig verschieden. Für die columnare Mesophase dieser Verbindung wurden oberhalb der Schwellenspannung um $20 \text{ V}_{pp}/\mu\text{m}$ zwei deutlich separierte Peaks gefunden, die das antiferroelektrische Schaltverhalten belegen. Optisch kann dabei keine Rotation der Auslöschungskreuze beobachtet werden. Dieser Befund spricht für einen für columnare Mesophasen von bent-core Mesogenen typischen Schaltprozess, der mit einer Rotation der Mesogene um ihre Moleküllängsachse einhergeht. In Abbildung 58 sind die Stromantwortkurven sowie die an zirkularen Domänen beobachteten Schaltvorgänge dargestellt.

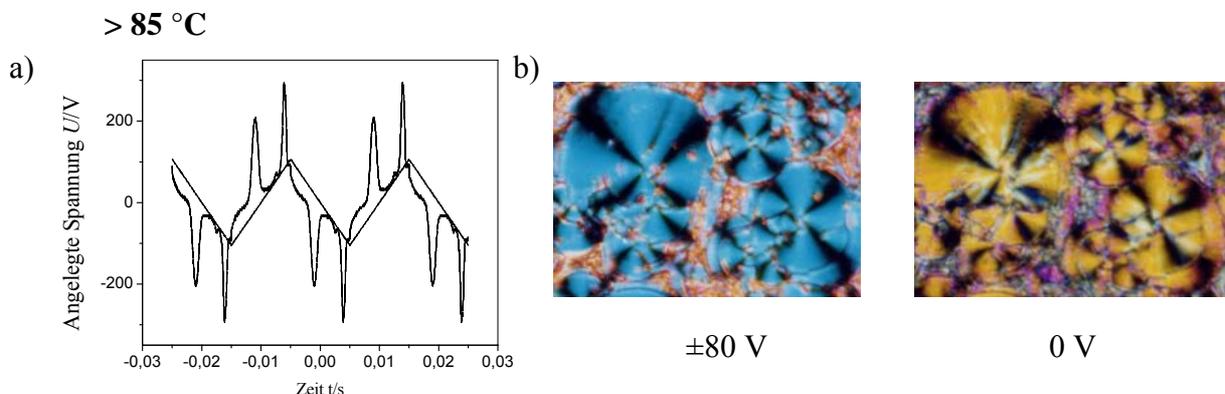


Abbildung 58.1.: Untersuchung des Schaltverhaltens von $\text{Si}_3\text{-11FBF12}$: a,b) Hochtemperaturphase ($\text{Col}_{ob}\text{P}_A$); a) Stromantwortkurve ($U = 210 \text{ V}_{pp}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{zelle} = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $P_s \sim 600 \text{ nC cm}^{-2}$); b) Elektrooptische Untersuchung ($U = \pm 80 \text{ V}_{DC}$, $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, polyimidbeschichtet).

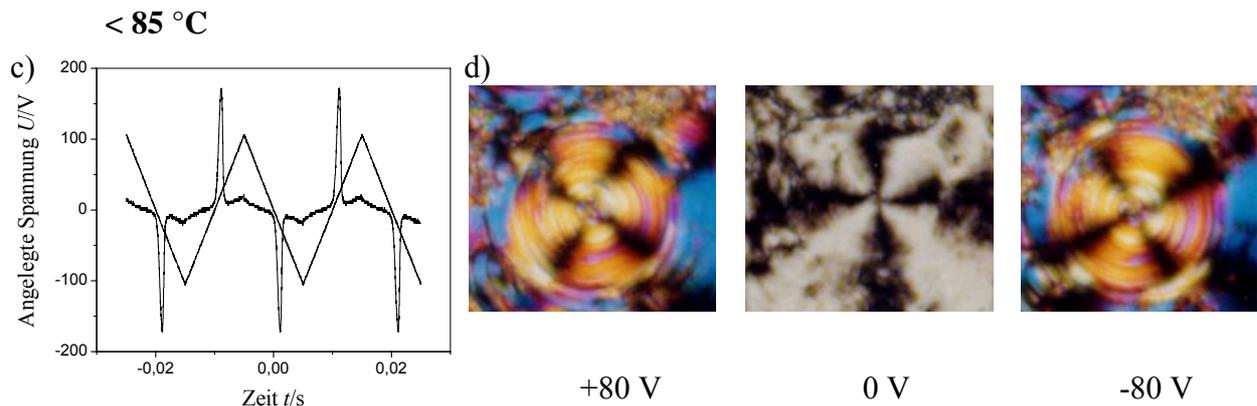


Abbildung 58.2.: Untersuchung des Schaltverhaltens von **Si₃-11FBF12**: c), d) Spannungsinduzierte Tieftemperaturphase (SmCP_F); c) Stromantwortkurve ($U = 210 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}} = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $P_s \sim 750 \text{ nC cm}^{-2}$); d) Elektrooptische Untersuchung ($U = \pm 80 \text{ V}_{\text{DC}}$, $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, polyimidbeschichtet).

Modelle, die mögliche Anordnungen der Moleküle in der Col_{ob}P_A-Phase zeigen, sind in Abbildung 59 dargestellt. Prinzipiell gibt es zwei Anordnungen, die in einer solchen Bänderstruktur eine antiferroelektrische Organisation der Mesogene ermöglichen. Dabei kann die Polarität entweder entlang der Richtung *b* (zwischen den modulierten Schichten) wechseln oder die antipolare Anordnung wird innerhalb der modulierten Schichten zwischen den Bändern erreicht (d. h. entlang *a*). Die Bänderstruktur gibt die korrekten Gitterparameter wieder, wenn etwa die Hälfte der aromatischen bent-core Einheiten an den Grenzflächen zwischen den Bändern der Schichten überlappen. Dadurch ergeben sich verschiedenartige Grenzflächen zwischen den Bändern der antiferroelektrischen Anordnung. Eine parallele Anordnung der bent-core Einheiten ist nur dann möglich, wenn die Polarität innerhalb der Schichten wechseln (entlang *a*). Da so eine kontinuierlich gepackte Schicht ermöglicht wird, sollte diese Anordnung bevorzugt sein. Wird die Polarität benachbarter Bänder hingegen gleich, können die Flügel der aromatischen bent-core Einheiten nicht parallel gepackt werden und es resultiert eine ungünstige sterische Wechselwirkung. Aus diesen Betrachtungen kann geschlussfolgert werden, dass in der Col_{ob}P_A-Phase eine Anordnung bevorzugt wird, in der die Polarität zwischen den Bändern der modulierten Schichten wechselt. Durch ungünstige sterische Wechselwirkungen an den synpolaren Grenzflächen zwischen den Bändern in der ferroelektrischen Anordnung (Abbildung 59 d) wird diese feldinduzierte Mesophasenstruktur energetisch ungünstiger als die antiferroelektrischen Anordnungen (Abbildung 59 a,b). Wahrscheinlich wird deshalb das Schaltverhalten in der Col_{ob}-Phase antiferroelektrisch. So haben die Grenzflächen zwischen den Bändern der modulierten Schichten drei wichtige Funktionen: sie tragen zur Stabilisierung der antipolaren Anordnung in benachbarten Bändern bei, verhindern die Rotation auf einem Kegel und stabilisieren die synklone Anordnung der Mesogene. Die hier dargestellten Erklärungen zum Schaltverhalten der columnaren Phasen gelten ebenso für alle anderen in dieser Arbeit diskutierten columnaren Mesophasen der silylierten bent-core Mesogene.

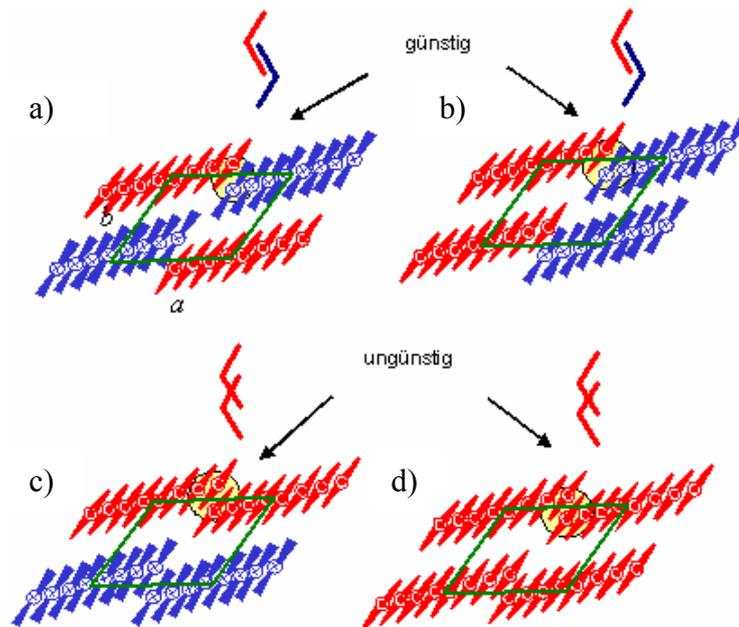


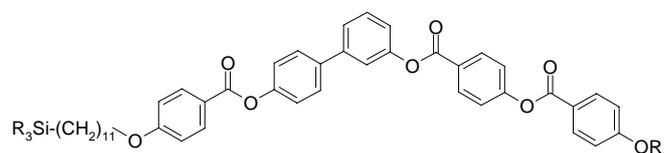
Abbildung 59: Modelle der möglichen Anordnung in den $Col_{ob}P_A$ -Phasen, hier für Verbindung **Si₃-11FBBF12**: a) Antiferroelektrische Anordnung mit wechselnder Polarität zwischen den Bändern (SmC_sP_A -Struktur entlang Richtung b); b) Antiferroelektrische Anordnung mit von Band zu Band wechselnder Polarität innerhalb der Schichten und synpolarer Korrelation zwischen Bändern entlang Richtung b (SmC_sP_F -Struktur entlang der Bänderstapel); c) Antiferroelektrische Anordnung mit alternierender Polarität zwischen den modulierten Schichten (modulierte SmC_sP_A -Phase); d) Feldinduzierte ferroelektrische Schichtstruktur (modulierte SmC_sP_F -Phase); Die Anordnungen a)-c) sind racemisch, Anordnung d) hingegen homogen chiral.

Beim Unterkühlen der Probe der Verbindung **Si₃-11FBBF12** wurde unterhalb $85\text{ }^\circ\text{C}$ eine Veränderung des Schaltverhaltens beobachtet. Unter einem Dreieckspannungsfeld war dann nur noch ein Peak pro Halbperiode zu detektieren, der jedoch unter einer modifizierten Dreieckspannung (auch in unbeschichteten Zellen) in zwei Peaks aufspaltet, obwohl in differentialkalorimetrischen Untersuchungen dieser Verbindung kein Hinweis auf einen Phasenübergang bei tieferer Temperatur gefunden wurde. Bei der optischen Untersuchung konnte unterhalb $85\text{ }^\circ\text{C}$ das Schalten auf einem Kegel an Hand der Rotation der Auslöschungskreuze in synklinen Domänen beobachtet werden. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass unter dem angelegten elektrischen Feld bei tieferer Temperatur eine unterkühlbare smektische Mesophase induziert wird, die ein antiferroelektrisches Schaltverhalten zeigt. Es ist wahrscheinlich, dass das anliegende Feld einen Übergang einer gebrochenen Bänderstruktur der $Col_{ob}P_A$ -Phase in eine flachere Schichtstruktur mit antiferroelektrischer Anordnung bei tieferer Temperatur induziert. Da man jedoch für Verbindung **Si₃-11FBBF12** unter der modifizierten Dreieckspannung stets eine Aufspaltung des Stromantwortpeaks findet, ist es wahrscheinlich, dass auch in den Schichten der Tieftemperaturphase noch eine Modulation, hervorgehend aus der columnaren Phase, vorhanden ist. Diese könnte, wie vorstehend erklärt, die ferroelektrische Organisation destabilisieren und zu einem antiferroelektrischen Schaltprozess führen.

5.3. Flüssigkristalline Eigenschaften der bent-core Mesogene mit Carbosilaneinheiten

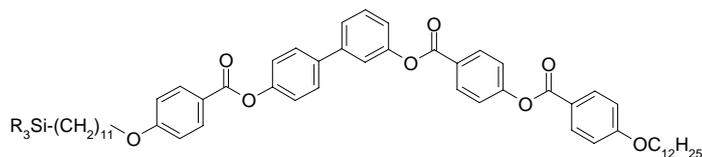
Es konnte im vorangegangenen Kapitel gezeigt werden, dass (Oligosiloxan)einheiten aufgrund ihrer Flexibilität und Größe (im Vergleich zu den analogen Alkylketten) interessante Bausteine für das Design flüssigkristalliner Materialien sind. Im Abschnitt 3.3. wurde bereits diskutiert, dass Carbosilaneinheiten eine Alternative zu den chemisch empfindlicheren Siloxansubstituenten sein können. Zunächst sollte untersucht werden, wie sich der Austausch von Siloxan- gegen Carbosilaneinheiten auf die mesomorphen Eigenschaften der bent-core Mesogene auswirkt. Exemplarisch sei in Tabelle 7 der Vergleich vierer Verbindungen gezeigt. Es lässt sich feststellen, dass die mesomorphen Eigenschaften der carbosilan- und siloxansubstituierten Verbindungen weitestgehend gleich sind. Es ist offenbar ohne wesentliche Bedeutung für die mesomorphen Eigenschaften, ob die drei Siliziumatome über Sauerstoffatome oder über Propyleneinheiten verknüpft sind. Man findet nahezu gleiche Umwandlungstemperaturen, die Texturen sowie das Verhalten der Mesogene in elektrischen Feldern sind gleich. Es kann also angenommen werden, dass die Siloxaneinheiten in den Mesogenen ohne wesentliche Änderung der mesomorphen Eigenschaften durch Carbosilaneinheiten mit der jeweils gleichen Anzahl an Siliziumatomen ersetzt werden können.

Tabelle 7: Vergleich carbosilan- und siloxansubstituierter bent-core Mesogene.



Verb.	R ₁	SiR ₃	T/°C ΔH/kJ*mol ⁻¹
Si₃-11B4	-C ₄ H ₉	-SiMe ₂ OSiMe ₂ OSiMe ₃	Cr 93 SmCP _F ^[*] 113 Iso 10.9 17.1
Si_{3p}-11B4	-C ₄ H ₉	-SiMe ₂ (CH ₂) ₃ SiMe ₂ (CH ₂) ₃ SiMe ₃	Cr 96 SmCP _F ^[*] 107 Iso 13.3 18.5
Si₃-11B12	-C ₁₂ H ₂₅	-SiMe ₂ OSiMe ₂ OSiMe ₃	Cr 70 SmCP _F ^[*] 115 Iso ^[30] 29.3 24.3
Si_{3p}-11B12	-C ₁₂ H ₂₅	-SiMe ₂ (CH ₂) ₃ SiMe ₂ (CH ₂) ₃ SiMe ₃	Cr 63 SmCP _F ^[*] 110 Iso 38.5 27.8

Um den Einfluss der Carbosilaneinheiten systematisch zu studieren, wurde eine Reihe Mesogene synthetisiert, in der die Größe der siliziumhaltigen Einheiten stetig zunimmt. Diese Verbindungen sowie die dazugehörigen Umwandlungstemperaturen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Mesophasen der carbosilansubstituierten Mesogene.

Verb.	SiR ₃	T/°C $\Delta H/\text{kJ}^*\text{mol}^{-1}$	Schichtabstand <i>d</i> /nm Moleküllänge ¹ <i>L</i> /nm
Si-11B12	-SiMe ₂ C ₂ H ₅	Cr 100 SmCP _A ^[*/o] 114 Iso 23.1 23.3	3.9 5.7
Si₂p-11B12	-SiMe ₂ (CH ₂) ₃ SiMe ₃	Cr 68 SmCP _F ^[*] 111 Iso 20.3 21.9	n.b.
Si₃p-11B12	-SiMe ₂ (CH ₂) ₃ SiMe ₂ (CH ₂) ₃ SiMe ₃	Cr 63 SmCP _F ^[*] 110 Iso 38.5 27.8	5.2 7.1
Si₄p-11B12	-SiMe ₂ (CH ₂) ₃ [SiMe ₂ (CH ₂) ₃] ₂ SiMe ₃	Cr 66 SmCP _F ^[*] 107 Iso 13.1 22.7	n.b.

¹Annahme der gestreckten Konformation

Die hier diskutierten Verbindungen bilden über einen relativ großen Temperaturbereich flüssigkristalline Phasen aus. Die optisch isotropen Texturen dieser Mesophasen sind durch die Ausbildung chiraler Domänen gekennzeichnet (Abbildung 60). Die Proben sind im flüssigkristallinen Zustand niedrig viskos.

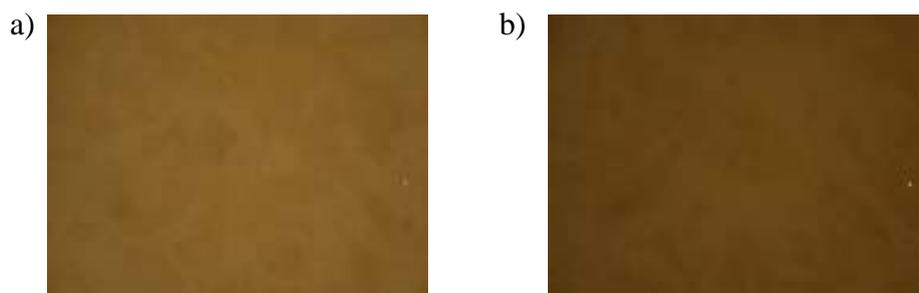


Abbildung 60: a), b) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur von **Si₂p-11B12** bei 100 °C; Polarisator und Analysator sind um a) +5° und b) -5° aus der gekreuzten Position ausgelenkt.

Für die Mesophasen der Verbindungen **Si-11B12**, **Si₄p-11B12** und **Si₃p-11B12** wurden bei Pulver-Röntgenbeugungsexperimenten sehr ähnliche Diffraktogramme aufgenommen. Im Kleinwinkelbereich wurden scharfe Reflexe bis zur vierten Ordnung gefunden, die auf eine Schichtstruktur in diesen Mesophasen hinweisen. Die Länge der Moleküle ist signifikant größer als der Schichtabstand *d*. Dieser Befund lässt auf Monoschichten mit einer antiparallelen Anordnung der geneigten Moleküle in den Schichten schließen. Im Weitwinkelbereich tritt ein breiter diffuser Reflex bei 0.51 nm auf, der die Abwesenheit einer

Ordnung innerhalb der Schichten bestätigt. Dieser Wert ist, verursacht durch die voluminösen Dimethylsilylgruppen am Ende der Alkylkette, relativ groß im Vergleich zu den sonst für lineare aliphatische Ketten beobachteten Werten von 0.45-0.47 nm. Im Gegensatz zu analogen siloxansubstituierten Verbindungen tritt jedoch kein zweites Maximum auf, das auf segregierte Schichten der Carbosilansegmente schließen ließe. Die Abwesenheit dieses Maximums schließt aber eine Segregation der Carbosilansegmente nicht aus. Da die Dimethylsilylgruppen durch Propyleneinheiten voneinander getrennt sind, wird der mittlere Abstand (als diffuse Streuung im Röntgendiffraktogramm sichtbar) offensichtlich von den Methylgruppen und den Propylengruppen bestimmt und nicht wie bei den Siloxanderivaten durch einen mittleren Abstand zwischen den siliziumhaltigen Segmenten als Ganzes.

Das Schaltverhalten der hier diskutierten Verbindungen wurde mittels Dreiecksspannung sowie mit elektrooptischen Untersuchungen an zirkularen Domänen untersucht, die in einem Gleichspannungsfeld erzeugt wurden. Dabei wurde für alle Verbindungen **Si_xp-11B12** ($x = 2, 3, 4$) in einem Dreiecksspannungsfeld sowie in einem modifizierten Dreiecksspannungsfeld nur ein Repolarisationspeak pro Halbperiode für das (bistabile) Schalten beobachtet, wenn Messzellen ohne Polyimidbeschichtung verwendet werden.

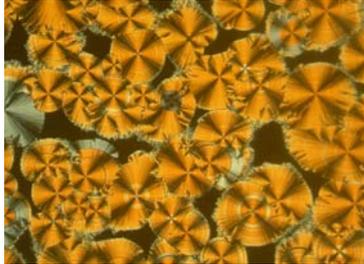
Für die Verbindungen **Si_xp-11B12** ($x = 2, 3, 4$) und **Si₃p-11B4** wurden zirkuläre Domänen erhalten, deren Auslöschungskreuze zwischen Polarisator und Analysator liegen. An diesen Domänen, die auf eine synklone Anordnung der Moleküle schließen lassen, kann das bistabile Schaltverhalten belegt werden. In Abbildung 61a ist das elektrooptische Schaltverhalten am Beispiel der Verbindung **Si₄p-11B12** gezeigt. Das Schaltverhalten im elektrischen Feld ist vergleichbar mit dem für die smektischen Mesophasen der Verbindungen **Si₃-11B n** mit längeren Alkylketten ($n = 12-16$). Es handelt sich also um einen oberflächenstabilisierten ferroelektrischen Schaltvorgang.

Im Gegensatz zu den Verbindungen **Si_xp-11B12** mit $x = 2-4$ wurde für **Si-11B12** ein komplexeres Verhalten beobachtet. Hier überwiegen Domänen in denen die Auslöschungskreuze parallel zu Polarisator und Analysator liegen, aber auch einige synklone Domänen mit variierendem Winkel der Auslöschungskreuze zu den Positionen der Polarisatoren können beobachtet werden. In den „antiklinen“ Domänen wird lediglich eine Abnahme der Doppelbrechung bei abgeschaltetem Feld beobachtet. Die Verringerung der Doppelbrechung kann, wie bei Verbindung **Si₃-11B16** beschrieben, mit einer partiellen Relaxation der Moleküle in den optisch isotropen Grundzustand erklärt werden. In den wenigen synklinen Domänen wird demgegenüber eine Relaxation der Auslöschungskreuze bei Abschalten des Feldes beobachtet (Abbildung 61b), die für einen antiferroelektrischen Schaltprozess spricht.

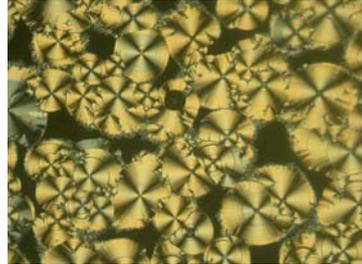
Wie später im Kapitel 5.5 noch ausführlicher dargestellt wird, hängt das dann vorherrschende Schaltverhalten der Mesogene in hohem Maße von der Größe der siliziumhaltigen Einheiten relativ zum bent-core Mesogen ab. Es zeichnet sich ab, dass es einer bestimmten Größe dieser Substituenten bedarf, um den ferroelektrischen Schaltprozess durch eine Entkopplung der Schichten durch die Carbosilan- oder Siloxaneinheiten zu stabilisieren. Offenbar genügt hier

ein Siliziumatom im Substituenten nicht, um den ferroelektrischen Schaltprozess ausreichend zu stabilisieren, so dass bei der Verbindung **Si-11B12** tristabiles (antiferroelektrisches) Verhalten beobachtet werden kann.

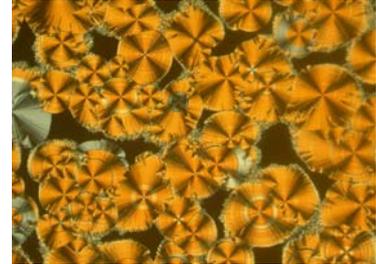
a) **Si₄p-11B12**



+ 30 V

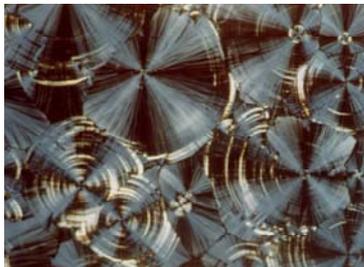


0 V

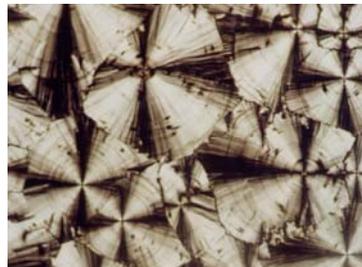


- 30 V

b) **Si-11B12**



+ 30 V



0 V



- 30 V

Abbildung 61: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der elektrooptischen Untersuchungen; a) Verbindung **Si₄p-11B12** (90 °C, 5µm-Zelle, unbeschichtet); b) **Si-11B12** (100 °C, 6µm-Zelle, polyimidbeschichtet).

5.4. Bent-core Mesogene mit siliziumhaltigen Substituenten an beiden Termini

Wie in der Einleitung erwähnt bilden esterverknüpfte bent-core Mesogene wie Verbindung **A** mit ausreichend langen terminalen Alkoxygruppen ($>C_8$) antiferroelektrisch schaltbare $SmCP_A$ - Phasen aus^[15]. Durch die Anbindung von Oligosiloxaneinheiten an ein Ende solcher Moleküle (Abbildung 62, Verbindung **B**) können ferroelektrisch schaltbare $SmCP_F$ - Phasen erhalten werden.

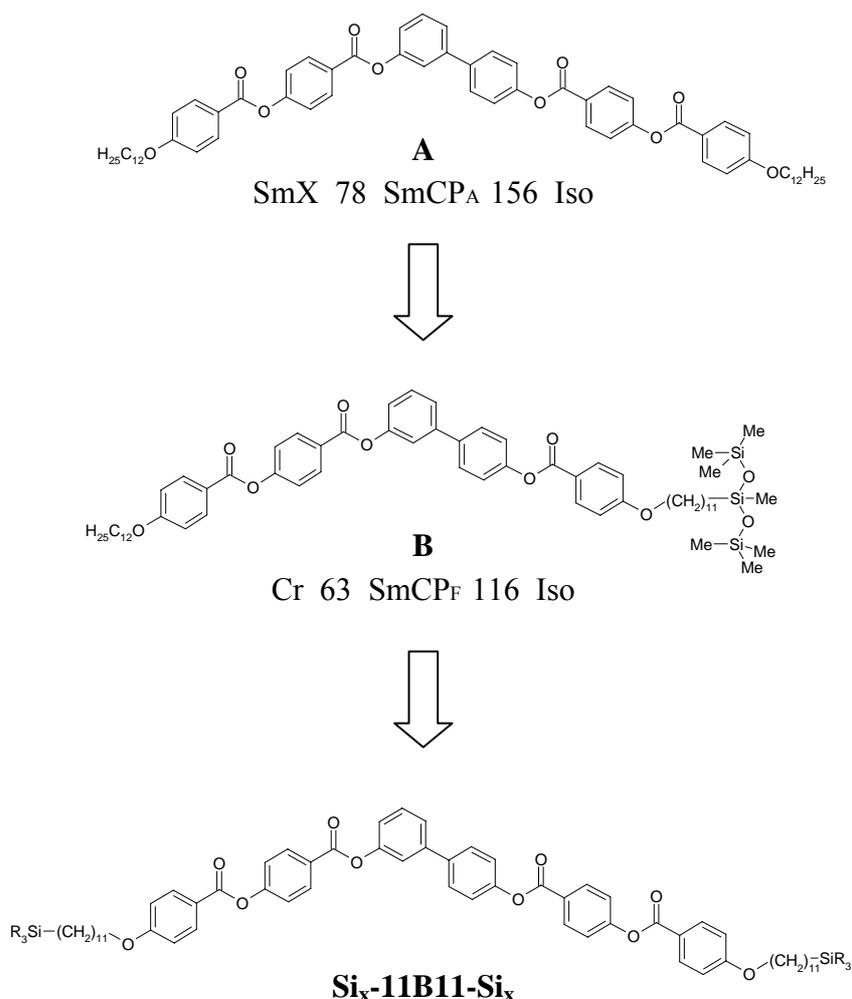


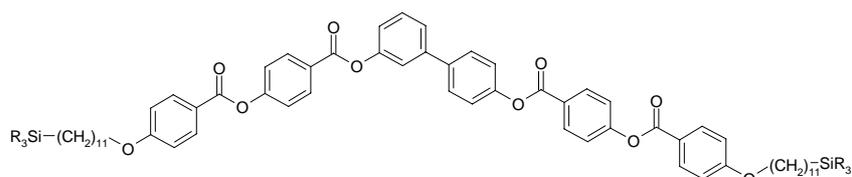
Abbildung 62: Beispiele für bent-core Mesogene ohne (**A**), mit einer (**B**) sowie mit zwei Oligosiloxaneinheiten (**Si_x-11B11-Si_x**); Phasenumwandlungstemperaturen in °C.

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Einführung von sterisch anspruchsvollen siliziumhaltigen Substituenten auf beiden Seiten des Moleküls auf das Mesophasenverhalten untersucht werden. Hierdurch könnte dem Schaltprozess der Moleküle durch Rotation um ihre Längsachse eine größere Bedeutung zukommen. Daher wurden verschiedene Verbindungen mit Siloxan- und Carbosilaneinheiten an beiden Enden der Moleküle synthetisiert.

5.4.1. Flüssigkristalline Eigenschaften der bent-core Mesogene mit siliziumhaltigen Substituenten an beiden Termini

Ebenso wie bei den in Kapitel 5.1. beschriebenen Verbindungen Si_xmBn wird auch bei den an beiden Enden funktionalisierten Mesogenen $\text{Si}_x\text{-11B11-Si}_x$ die Mesophasenstabilität durch die Einführung eines siliziumhaltigen Substituenten erhöht. Die Umwandlungstemperaturen der Mesogene $\text{Si}_x\text{-11B11-Si}_x$ sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9: Phasenumwandlungstemperaturen und –enthalpien der Verbindungen $\text{Si}_x\text{-11B11-Si}_x$ mit dem Ausgangsstoff **En-9B9-En**.



Verb.	SiR ₃	T/ °C				
		$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$				
En-9B9-En	-	Cr 99	Col _r 146	Iso		
		43.6	18.8			
Si-11B11-Si	-SiEtMe ₂	Cr 111	SmCP _F ^[*] 159	Iso		
		46.2	27.1			
Si₂-11B11-Si₂	-SiMe ₂ OSiMe ₃	Cr 80	SmCP _F ^[*] 162	Iso		
		14.8	26.0			
Si_{i3}-11B11-Si_{i3}	-SiMe(OSiMe ₃) ₂	Cr 78	USmCP _A 127	Col _{ob} P _A 157	Iso	
		12.7	1.3	24.0		
Si₃-11B11-Si₃	-SiMe ₂ OSiMe ₂ OSiMe ₃	Cr 81	SmCP _F 126	USmCP _A 143	Col _{ob} P _A 147	Col _{ob} 155 Iso
		10.5	0.5	0.6	1.6	20.7
Si_{3p}-11B11-Si_{3p}	-SiMe ₂ (CH ₂) ₃ SiMe ₂ (CH ₂) ₃ SiMe ₃	Cr 60	SmCP _F 132	USmCP _A 139	Col _{ob} P _A 150	Iso
		7.2	-	1.7	17.0	

Für das als Ausgangsmaterial für die hier diskutierten Mesogene verwendete Olefin **En-9B9-En** wurde polarisationsmikroskopisch eine Textur beobachtet, die sich durch das dendritische Wachstum der mosaikartigen Domänen auszeichnet (Abbildung 63). Diese Textur ist typisch für columnar rechtwinklige B₁-Phasen. Die röntgenografisch ermittelten Gitterparameter betragen $a = 3.9$ nm und $b = 4.9$ nm. Dabei ist jedoch der für den Parameter b ermittelte Wert kleiner als die Länge des Moleküls ($L = 5.6$ nm). Möglicherweise sind die Moleküle innerhalb des zweidimensionalen Gitters nicht exakt rechtwinklig in den Bändern der Mesophase angeordnet sondern nehmen eine etwas geneigte Anordnung mit zufälliger Verteilung der Neigungsrichtung an. Es ist außerdem denkbar, dass eine Interkalation der terminalen Alkylketten benachbarter Bänder zu einer Verringerung ihrer Schichtdicke führt. Wie die meisten B₁-Phasen zeigt auch die columnar rechtwinklige Mesophase von **En-9B9-En** kein elektrooptisches Schaltverhalten.

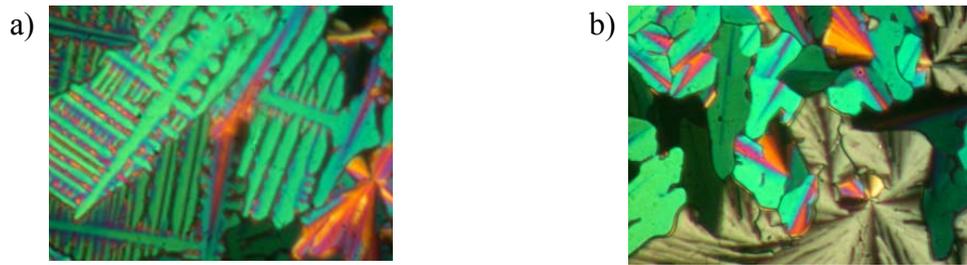


Abbildung 63: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur der B_1 -Phase von Verbindung **En-9B9-En**; a) dendritisches Wachstum beim Abkühlen der Probe aus der isotropen Schmelze ($T = 144\text{ °C}$); b) Mosaik-Textur ($T = 144\text{ °C}$).

Für die Verbindungen $\text{Si}_x\text{-11B11-Si}_x$ mit kleineren Carbosilan- oder Siloxaneinheiten ($x = 1, 2$) wurde nur eine smektische Mesophase beobachtet. Die Mesogene mit großen und daher sterisch anspruchsvolleren Carbosilan- oder Siloxaneinheiten ($x = 3, i3, 3p$) zeigen columnare Hochtemperaturphasen und smektische bzw. ondulierte smektische Tieftemperaturphasen.

5.4.2. Eigenschaften der smektischen Mesophasen von Si-11B11-Si und $\text{Si}_2\text{-11B11-Si}_2$

Die polarisationsmikroskopisch beobachteten Texturen sind dunkel (= optisch isotrop) oder bläulich mit gut ausgebildeten chiralen Domänen (Abbildung 64). Diese Texturen ähneln den für die smektischen Phasen der auf einer Seite siloxansubstituierten Verbindungen $\text{Si}_3\text{-11Bn}$ ($n = 4\text{-}16$) beobachteten Texturen. Als Beispiel sei hier die Textur der Verbindung $\text{Si}_2\text{-11B11-Si}_2$ gezeigt.

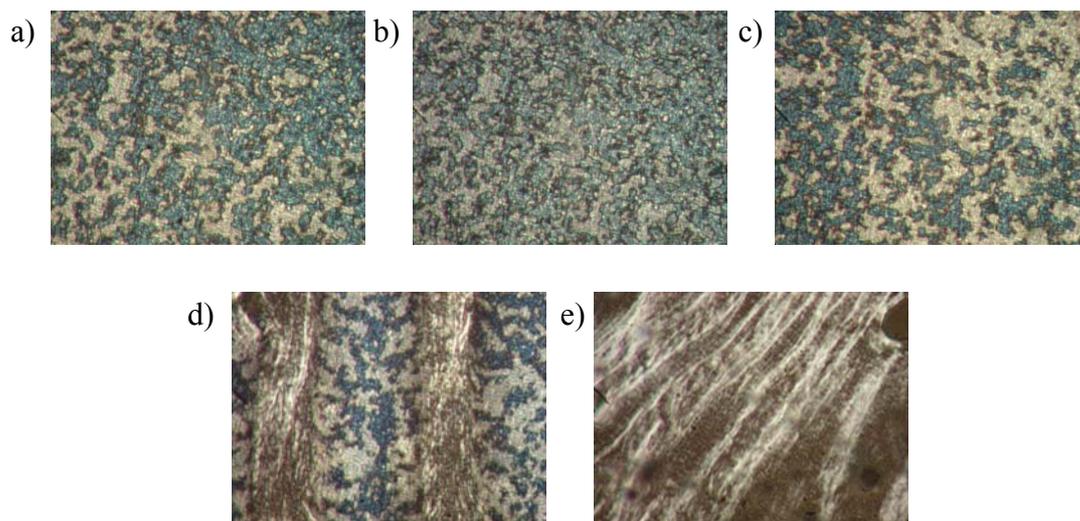


Abbildung 64: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Textur der $\text{SmCP}_F^{[*]}$ -Phase von Verbindung $\text{Si}_2\text{-11B11-Si}_2$; Polarisator und Analysator aus der gekreuzten Position ausgelenkt a) um $+5^\circ$, c) um -5° ; b) Polarisator und Analysator gekreuzt; d), e) Textur nach dem Scheren der Probe.

Schert man die Probe dieser Verbindung, so kann man zunächst die Koexistenz der Konglomerattextur neben einer Schlierentextur beobachten (Abbildung 64d). Bei weiterem Scheren, das die Konglomerattextur zerstört, verbleiben schwach doppelbrechende Schlieren und stark doppelbrechende Streifen (Abbildung 64e). Die schwache Doppelbrechung in den homeotrop orientierten Bereichen ließ zunächst eine antikline Korrelation zwischen den Schichten der smektischen Mesophase vermuten.

Röntgenbeugungsexperimente an den Mesophasen dieser Verbindungen deuten eine Schichtstruktur ohne zusätzliche Ordnung innerhalb der Schichten über den ganzen Temperaturbereich der Mesophase an. Für Verbindung **Si-11B11-Si** wurde nur eine diffuse Weitwinkelstreuung bei $D = 0.45$ nm gefunden, die dem Abstand zwischen den Alkyl- und Arylsegmenten zuzuordnen ist, während das Diffraktogramm der Verbindung **Si₂-11B11-Si₂** durch eine zweite Weitwinkelstreuung bei $D = 0.7$ nm gekennzeichnet ist, die aus der Segregation der Pentamethyldisiloxaneinheiten resultiert. Wie in Kapitel 5.3. erklärt, schließt die Abwesenheit der zweiten diffusen Streuung für Verbindung **Si-11B11-Si** die Segregation der Ethyldimethylsilyleinheit jedoch nicht aus.

Für die Verbindung **Si₂-11B11-Si₂** wurde mittels Röntgenbeugung an einer Pulverprobe der Schichtabstand zu $d = 4.5$ nm bestimmt. Weil der Schichtabstand d kleiner als die Länge des Moleküls (L ca. 6.4 nm) ist, kann eine geneigte Anordnung der Moleküle in den Schichten angenommen werden. Im Gegensatz zu den nur einseitig silylierten Verbindungen **Si_x-mBn** ist bei den beidseitig substituierten Verbindungen die antiparallele Anordnung der Mesogene in den Schichten nicht möglich. So führt die Anordnung in den Monoschichten zu einer Aufweitung der Packung und die aromatischen bent-core-Segmente werden voneinander separiert. Diese Separation führt zu einer starken Neigung der Moleküle in den Schichten sowie zu einer Frustration der Schichten. Außerdem wird die Rotation der Mesogene um ihre Moleküllängsachse (Abbildung 65) erleichtert.

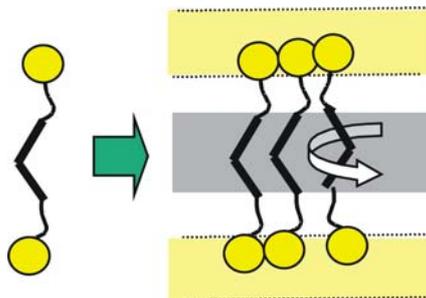


Abbildung 65: Modell der Anordnung in Schichten; Aufweitung der Schicht begünstigt die Rotation um die Moleküllängsachse.

5.4.3. Elektrooptische Untersuchungen an der smektischen Mesophase von Si-11B11-Si

Bei Untersuchungen des Schaltverhaltens der smektischen Mesophase von Verbindung **Si-11B11-Si** im elektrischen Feld wurde nur jeweils ein Repolarisationspeak gefunden, der beim Anlegen einer modifizierten Dreiecksspannung mit einer zeitlichen Verzögerung bei 0 V in zwei Peaks aufspaltet (Zelltyp: $d_{\text{Zelle}} = 6 \mu\text{m}$, polyimidbeschichtet). In dem gleichen Zelltyp ohne Polyimidbeschichtung ($d_{\text{Zelle}} = 6 \mu\text{m}$) findet man über den gesamten Mesophasenbereich nur einen scharfen Peak, der nicht aufspaltet. Das Aufspalten in polyimidbeschichteten Zellen ist offenbar auf den Effekt des durch die Polyimidbeschichtung induzierten Gegenfeldes (siehe Abschnitt 4.4.3.) zurückzuführen. Das beobachtete Schaltverhalten lässt auf eine SmCP_F -Anordnung der Mesophase schließen. Unter der angelegten Dreiecksspannung verschwinden die chiralen Domänen vollständig zu Gunsten einer doppelbrechenden Textur, die auch gefunden wird, wenn die Probe aus der isotropen Schmelze unter einer Dreiecksspannung abgekühlt wird. Die unter einem Dreieckspannungsfeld erhaltene Textur zeichnet sich durch zirkuläre Domänen mit Auslöschungskreuzen parallel zu den Polarisatoren aus. Bei einer Temperatur von über 110 °C bleibt die Position der Auslöschungskreuze erhalten, wenn das anliegende Wechselfeld abgeschaltet wird. Gleichzeitig nimmt die Doppelbrechung der Probe stark ab, die Textur weicht einer optisch völlig isotropen Textur. Es kann daher angenommen werden, dass der Schaltvorgang selbst ein oberflächenstabilisierter ferroelektrischer Schaltprozess ist. Die ferroelektrischen Zustände sind dabei jedoch metastabil und relaxieren ohne stabilisierendes Feld langsam in den Grundzustand, bestehend aus ungeordneten Mikrodomänen. Bei tieferer Temperatur wird der Relaxationsvorgang langsamer und das optische Erscheinende ist verändert. Um 110 °C findet bei 0 V keine Veränderung der Textur statt. Unter 110 °C findet erneut eine Veränderung statt: der ferroelektrische Zustand wird wieder metastabil. Ohne die Stabilisierung des Feldes findet nun ein langsamer Relaxationsprozess zu einer stark doppelbrechenden Textur statt. Diese Textur weist Auslöschungskreuze zwischen Polarisator und Analysator auf, sie ist also ein Hinweis auf einen Übergang zu einer synklinen Phasenstruktur. Dieser Umorientierungsprozess findet jedoch nicht, wie gewöhnlich zu beobachten, mit einer Rotation der Auslöschungskreuze statt. Stattdessen bildet sich die neue Textur zunächst an verschiedenen Stellen der gesamten Probe heraus und wächst zu einer einheitlichen Textur zusammen. Dieser Prozess ist von der Frequenz des Wechselfeldes abhängig unter dem die antiklinen Domänen erzeugt werden. Die Relaxation erfolgt in wenigen Sekunden nachdem ein niedrigfrequentes Feld (10 Hz) abgeschaltet wird und dauert einige Minuten wenn zuvor ein hochfrequentes Feld (100-500 Hz) anlag. Der in Abbildung 66 gezeigte Vorgang ist reversibel. Eine Relaxation in eine $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_s\text{P}_A$ -Struktur in der SmC_sP_F -Schichtstapel durch synklone aber antipolare Grenzen voneinander getrennt sind kann eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung geben. In dieser Struktur wechselt die polare Richtung der SmC_sP_F -Schichtstapel an jeder der Grenzen (Abbildung 66, siehe auch Abschnitt 5.1.5.). Die Struktur ist dabei eine makroskopisch nicht-polare (und somit stabile) Struktur, die nicht in den optisch isotropen Grundzustand relaxiert.

Der Schaltvorgang ist im gesamten Mesophasenbereich ferroelektrisch, findet jedoch mit zwei verschiedenen Relaxationsprozessen der metastabilen ferroelektrischen Zustände in

makroskopisch unpolare Grundzustände statt. Da die Relaxationsprozesse relativ langsam ablaufen, wird in der Stromantwortkurve über den gesamten Mesophasenbereich nur ein Peak für den ferroelektrischen Schaltprozess detektiert.

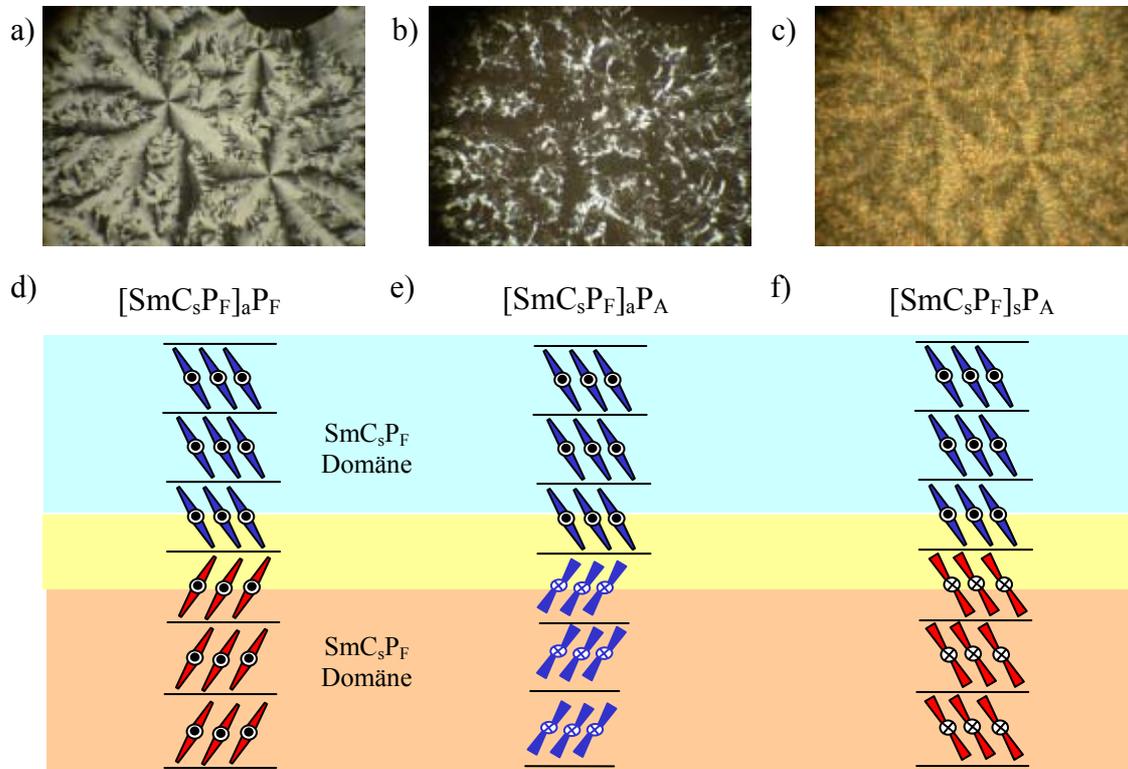


Abbildung 66: Unter Dreieckspannung erhaltene Domänen der $\text{SmCP}_F^{[*]}$ -Phase von **Si-11B11-Si** bei a) anliegendem Feld ($T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ wie $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}} = 6 \text{ } \mu\text{m}$, unbeschichtet, $5 \text{ V}_{\text{pp}}/\mu\text{m}$, $f = 10 \text{ Hz}$); b) ausgeschaltetem Feld bei $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 10 s; c) ausgeschaltetem Feld bei $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 10 s ($f = 100 \text{ Hz}$); d) Modell für die Anordnung der SmC_sP_F -Stapel mit antiklinen und synpolaren (ferroelektrischen) Grenzflächen; e) Modell für die Anordnung der SmC_sP_F -Stapel mit antiklinen und antipolaren (antiferroelektrischen) Grenzflächen; f) Modell für die Anordnung der SmC_sP_F -Stapel mit synklinen und antipolaren (antiferroelektrischen) Grenzflächen.

Untersuchungen der Probe von **Si-11B11-Si** im Gleichspannungsexperiment liefert in Abhängigkeit der bei dem Kühlvorgang angelegten Spannung unterschiedliche Domänen: Wird beim Abkühlen unter einer geringen Spannung von etwa 5 V_{DC} (unbeschichtete Zelle, $d_{\text{Zelle}} = 6 \text{ } \mu\text{m}$) das vorrangige Auftreten schwach doppelbrechender Domänen mit Auslöschungskreuzen parallel zu Polarisator und Analysator (weist auf eine antikline Anordnung hin) beobachtet, so nimmt der Anteil stärker doppelbrechender Domänen mit Auslöschungskreuzen zwischen Polarisator und Analysator (weist auf eine synklone Anordnung hin) mit höherer angelegter Spannung zu. In Abbildung 67 sind diese Domänen dargestellt. Sind die Domänen einmal ausgebildet, kann der Winkel der Auslöschungskreuze durch eine weitere Erhöhung der anliegenden Gleichspannung nicht mehr verändert werden. Die unter einem Gleichspannungsfeld erzeugten zirkularen Domänen weisen jedoch einige

Unterschiede zu den sonst an Proben von bent-core Mesogenen beobachteten Domänen auf. Bei Verbindung **Si-11B11-Si** fällt vor allem auf, dass die Winkel der Auslöschungskreuze relativ zu den Polarisatoren nicht einheitlich sind. Weiterhin sind unterschiedlich stark doppelbrechende Ringe zu sehen. Es gibt dabei einen Zusammenhang zwischen dem Winkel der Auslöschungskreuze und der optisch zu beobachtenden Farbigkeit der Textur. In den wenig doppelbrechenden Domänen sind die Auslöschungskreuze parallel zu den Polarisatoren angeordnet, die Domänen mit Auslöschungskreuzen zwischen den Polarisatoren sind stärker doppelbrechend. Besonders die Domänen mit einer blauen Doppelbrechungsfarbe weisen nahezu einen 45° -Winkel der Auslöschungskreuze auf, der auf eine synklinale Anordnung (45°) schließen lässt. Das Auftreten verschiedener Domänen kann so gedeutet werden, dass auch in den hier diskutierten Mesophasen eine Mischung von SmC_sP_F -Schichtstapeln unterschiedlicher Neigungsrichtung vorliegt. Die antiklinen Domänen, vorstellbar als $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_F$ -Domänen, sind aus einer gleichen Anzahl und Größe von Stapeln entgegengesetzter Neigungsrichtung (und somit entgegengesetzter Chiralität) aufgebaut. In den synklinen Domänen mit geringem Neigungswinkel sind diese Schichtstapel in einem ungleichen Verhältnis gemischt, während in den synklinen Domänen mit einem Winkel der Auslöschungskreuze zu den Polarisatoren von nahezu 45° ausschließlich eine Neigungsrichtung vorliegt (einheitlich chirale Domänen).

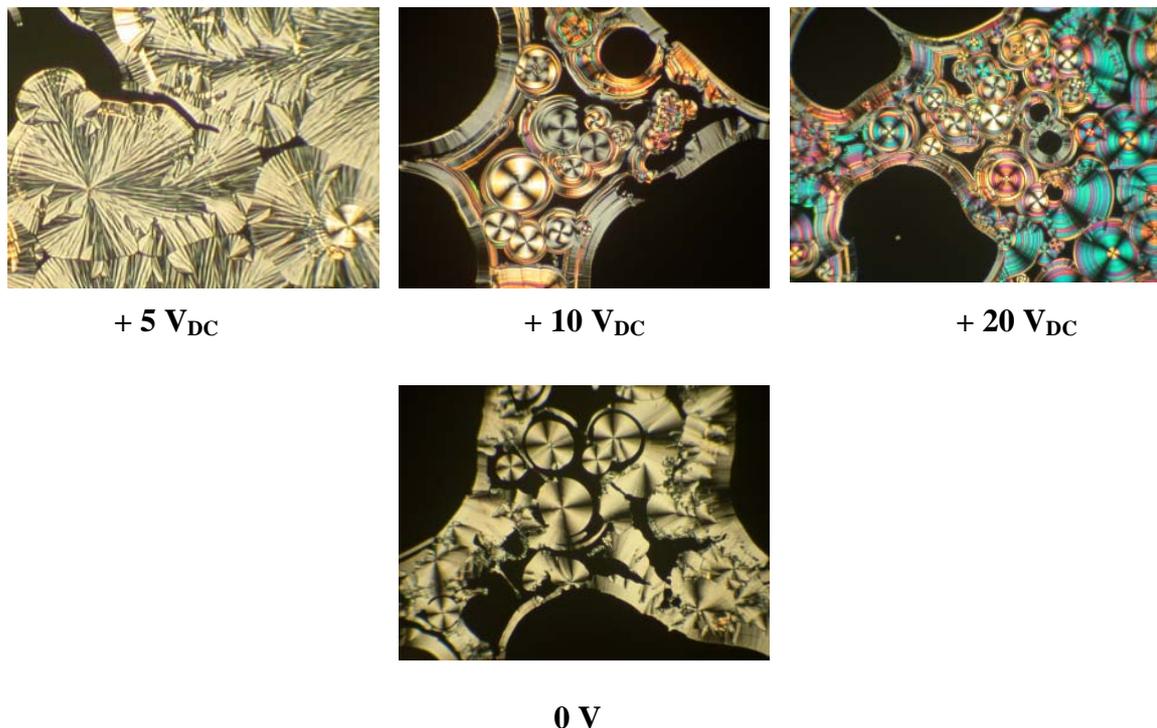


Abbildung 67: oben: Zirkulare Domänen die beim Abkühlen aus dem isotrop flüssigen Zustand unter verschiedenen Spannungen erhalten wurden; unten: Antikline Domänen nach Abschalten des anliegenden Feldes.

Wird das Gleichspannungsfeld ausgeschaltet, findet sofort eine irreversible Zerstörung der synklinen Domänen statt wobei überwiegend eine optisch isotrope Textur erhalten wurde.

Nach erneutem Anlegen des Feldes bzw. nach Feldumkehr werden dann ausschließlich Domänen mit Auslöschungskreuzen parallel zu den Polarisatoren gefunden, die auch bei weiteren Schaltzyklen ihre Position nicht verändern. Es kann angenommen werden, dass die unter dem anliegenden Feld ausgebildete $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_F$ -Struktur, ohne die stabilisierende Wirkung des Feldes durch Rotation der Moleküle um die Längsachse in eine $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_A$ -Struktur relaxiert, die dann in eine ungeordnete „dark conglomerate“-Struktur übergeht. Diese Relaxation führt zu $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_A$ -Mikrodomänen entgegengesetzter Händigkeit, die aber zu klein sind, um sie als helle und dunkle Domänen polarisationsmikroskopisch zu detektieren. Die optisch isotropen Bereiche sind also makroskopisch optisch inaktiv.

Da keine Aufspaltung des Repolarisationspeaks beobachtet werden konnte, handelt es sich bei diesem Schaltprozess um (oberflächenstabilisiertes) ferroelektrisches Schaltverhalten, wobei die ferroelektrischen Zustände jedoch metastabil sind und nach zwei verschiedenen Mechanismen relaxieren können.

5.4.4. Elektrooptische Untersuchungen an der smektischen Mesophase von $\text{Si}_2\text{-11B11-Si}_2$

Das Schaltverhalten der Verbindung $\text{Si}_2\text{-11B11-Si}_2$ ähnelt dem für die Verbindung Si-11B11-Si . Wie zuvor beschrieben, wurde auch für diese Verbindung über den gesamten Mesophasenbereich nur ein scharfer Peak pro Halbperiode in der Stromantwortkurve der Dreiecksspannung gefunden. Auch hier wird unter dem anliegenden Feld die Textur mit chiralen Domänen durch eine stärker doppelbrechende Textur ersetzt, die jedoch weitaus weniger gut ausgebildet ist als die für Verbindung Si-11B11-Si beobachtete Textur. Der deutlichste Unterschied im Gleichspannungsexperiment ist das Auftreten von synklinen neben antiklinen Domänen unabhängig von den Bedingungen (Spannung), unter denen die Domänen erzeugt wurden. Es ist auffällig, dass die Position der Auslöschungskreuze aller Domänen beim Abschalten und auch bei der Feldumkehr unverändert bleibt. Die Beobachtungen lassen einen ferroelektrischen Schaltprozess mit einer Rotation der Moleküle um ihre Längsachse vermuten. Die Bevorzugung dieses Schaltprozesses kann in dem größeren Raumbedarf der Silylgruppen begründet sein, der zu einer Aufweitung der molekularen Packung führt und so die Rotation der Moleküle um ihre Längsachse erleichtert.

5.4.5. Eigenschaften der columnaren und smektischen Mesophasen von $\text{Si}_x\text{-11B11-Si}_x$ ($x = 3, i3, 3p$)

5.4.5.1. Mesophasen der Verbindung $\text{Si}_{i3}\text{-11B11-Si}_{i3}$

Im Folgenden werden die Eigenschaften der Mesophasen der Verbindungen mit größeren Substituenten diskutiert. Dabei sollen zuerst die Eigenschaften der Verbindung $\text{Si}_{i3}\text{-11B11-Si}_{i3}$ mit verzweigten und daher sterisch anspruchsvollen Siloxansubstituenten dargestellt werden.

Die Texturen der Mesophasen von Verbindung $\text{Si}_{i3}\text{-11B11-Si}_{i3}$ sind in Abbildung 68 gezeigt. Die Hochtemperaturphase zwischen 157 °C und 127 °C zeichnet sich durch eine stark

doppelbrechende Textur mit fächerartigen Domänen und Sphärolithen aus. Bei dem Phasenübergang zur Tieftemperaturphase bei 127 °C nimmt die Doppelbrechung stark ab und die zuvor scharf abgegrenzten Domänen werden unscharf.

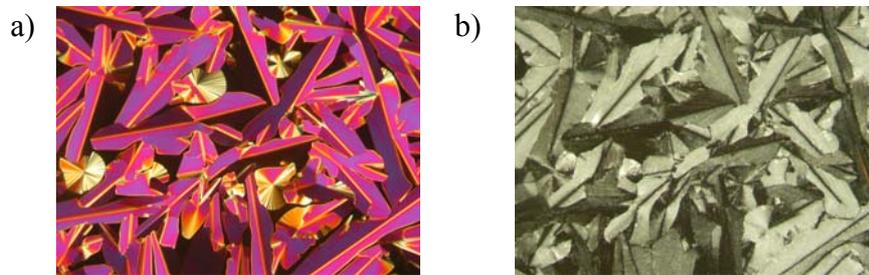


Abbildung 68: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur der Verbindung $\text{Si}_{73}\text{-11B11-Si}_{73}$; a) $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$ – Phase bei 135°C, b) Ondulierte USmCP_F – Phase bei 100°C.

Röntgenografische Untersuchungen an $\text{Si}_{73}\text{-11B11-Si}_{73}$ machen den Einfluss des Platzbedarfs der Substituenten deutlich. Für die Hochtemperaturphase von $\text{Si}_{73}\text{-11B11-Si}_{73}$ wurden bei Röntgenbeugungsuntersuchungen an einer orientierten Probe Reflexe außerhalb von Meridian und Äquator gefunden, die mit den Gitterparametern $a = 2.5 \text{ nm}$, $b = 4.65 \text{ nm}$ und $\gamma \sim 107^\circ$ (130 °C) als schiefwinklige columnare Mesophase ($\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$) indiziert werden konnten. Im Weitwinkelbereich konnten zwei diffuse Maxima beobachtet werden (siehe Abbildung 69a). Das Maximum bei 0.47 nm ist dem Abstand zwischen den aliphatischen Ketten und den aromatischen rigiden Einheiten zuzuordnen. Das unsymmetrische Profil der diffusen Weitwinkelstreuung ist ein Beleg für die synklone Anordnung der Moleküle zueinander (der Neigungswinkel beträgt circa 55°). Diese schiefwinklig columnare Phase wird als Konsequenz einer sterisch bedingten Schichtdeformation, bei der die Schichten der smektischen Phase in Bänder aufbrechen, ausgebildet. Da die Anordnung in einfachen Schichten durch den Raumbedarf der Siloxaneinheiten offenbar nicht möglich ist, sind die Moleküle in zueinander versetzten Bändern angeordnet.

Beim Phasenübergang in die Tieftemperaturphase bleiben nur die Schichtreflexe auf dem Meridian erhalten ($d = 4.7 \text{ nm}$), der Neigungswinkel der Moleküle relativ zur Schichtebene wird dabei kleiner (der Neigungswinkel beträgt circa 48°). Die Reflexe sind parallel zum Äquator verbreitert. Ein χ -Scan des 04-Schichtreflexes, dargestellt in Abbildung 69 (linke Seite), verdeutlicht, dass es sich bei dieser Verbreiterung um Satelliten der Schichtreflexe handelt, die eine ondulierte Schichtstruktur belegen. Die Wellenlänge der Ondulation ist temperaturabhängig und nimmt mit sinkender Temperatur ab ($\lambda = 12.5 \text{ nm}$ bei $T = 110 \text{ °C}$; $\lambda = 10.5 \text{ nm}$ bei $T = 90 \text{ °C}$). Die diffusen Weitwinkelstreuungen bei 0.47 nm bleiben bei dem Phasenübergang in die Tieftemperaturphase erhalten, nehmen jedoch identische Intensität an (siehe Abbildung 69b). Daraus lässt sich auf eine antikline Organisation zwischen Einzelschichten (SmC_aP_A -Phase) oder zwischen Clustern von SmC_sP_F -Schichten schließen ($[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_A$ -Phase). Dieser Übergang von einer synklinen zu einer antiklinen Anordnung spiegelt sich ebenfalls in der Abnahme der Doppelbrechung der Textur beim Phasenübergang wieder.

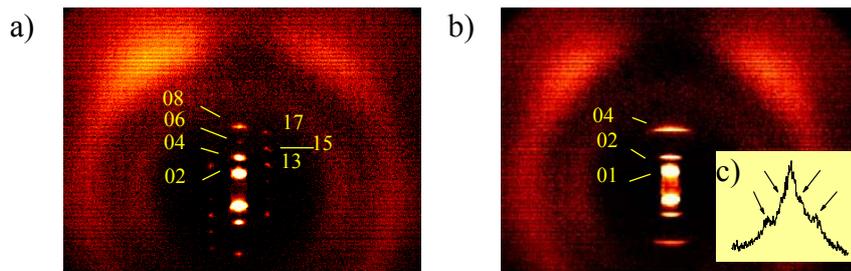


Abbildung 69: Röntgendiffraktogramme einer orientierten Probe von $\text{Si}_3\text{-11B11-Si}_3$; a) In der $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$ -Phase bei 130 °C; b) In der USmCP_A -Phase bei 110 °C; c) χ -Scan des 04-Schichtreflexes, Satelliten zeigen die wellenförmige Deformation der Schichten an.

5.4.5.2. Elektrooptische Untersuchungen an den Mesophasen der Verbindung $\text{Si}_3\text{-11B11-Si}_3$

Bei der elektrooptischen Untersuchung der Mesophasen der Verbindung $\text{Si}_3\text{-11B11-Si}_3$ mittels Dreiecksspannung konnte für beide Phasen antiferroelektrisches Schalten beobachtet werden. Die spontane Polarisation P_s nimmt bei dem Übergang von der columnaren zur smektischen Mesophase sprunghaft zu. Sie beträgt 125 nC cm^{-2} bei 135 °C ($\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$) und 520 nC cm^{-2} bei 116 °C (USmCP_A). Zu einer weitergehenden Untersuchung des Schaltverhaltens der Mesophasen im elektrischen Feld wurde die Probezelle unter einem angelegten Gleichspannungsfeld aus der isotropen Schmelze abgekühlt. An den dabei erhaltenen zirkularen Domänen kann der Schaltprozess polarisationsmikroskopisch verfolgt werden. Die synklone Anordnung der Moleküle in der Hochtemperaturphase zeigt sich hier auch durch die Lage der Auslöschungskreuze zwischen Polarisator und Analysator. Obwohl der antiferroelektrische Schaltprozess in dem zuvor beschriebenen Dreiecksspannungsexperiment durch die Stromantwortkurve klar belegt werden konnte, kann man für diese zirkularen Domänen weder eine Änderung der Lage der Auslöschungskreuze beim Abschalten der Spannung noch bei der Umkehr der Spannungsrichtung feststellen. Das bedeutet, dass sich die Lage der Moleküle während des Schaltprozesses ebenfalls nicht ändert. Diese Beobachtung lässt sich durch die Rotation der Moleküle um ihre Längsachse erklären. Dabei wird die Chiralität einer jeden zweiten Schicht innerhalb der Mesophasenstruktur umgekehrt und aus einer racemischen Anordnung eine homogen chirale Anordnung durch das anliegende Feld erzeugt. Wird die Probe weiter abgekühlt, drehen sich die Auslöschungskreuze der zirkularen Domänen beim Übergang in die Tieftemperaturphase parallel zu Polarisator und Analysator (antikline Anordnung). Auch hier ändern die Auslöschungskreuze ihre Position nicht beim Schaltvorgang. Demnach findet auch dieser Schaltvorgang durch eine Rotation der Moleküle um ihre Längsachse statt.

5.4.5.3. Mesophasen der Verbindungen $\text{Si}_3\text{-11B11-Si}_3$ und $\text{Si}_3\text{p-11B11-Si}_3\text{p}$

In dem nun folgenden Abschnitt soll das Mesophasenverhalten der mit linearen Siloxan- und Carbosilaneinheiten substituierten Mesogene beschrieben werden. Die für beide Verbindungen $\text{Si}_3\text{-11B11-Si}_3$ und $\text{Si}_3\text{p-11B11-Si}_3\text{p}$ beobachteten Texturen ähneln der für die Verbindung $\text{Si}_{73}\text{-11B11-Si}_{73}$ beobachteten Textur. Auch diese Texturen deuten auf das Vorliegen einer columnaren Mesophase bei höherer Temperatur und einer smektischen Tieftemperaturphase hin. Ebenso wie bei Verbindung $\text{Si}_{73}\text{-11B11-Si}_{73}$ beobachtet, nimmt die Doppelbrechung bei dem Übergang in die Tieftemperaturphase stark ab. In Abbildung 70 a, b sind exemplarisch die Texturen der Verbindung $\text{Si}_3\text{-11B11-Si}_3$ gezeigt. Für die Verbindung $\text{Si}_3\text{p-11B11-Si}_3\text{p}$ ist die Textur weniger spezifisch (Abbildung 70 c, d).

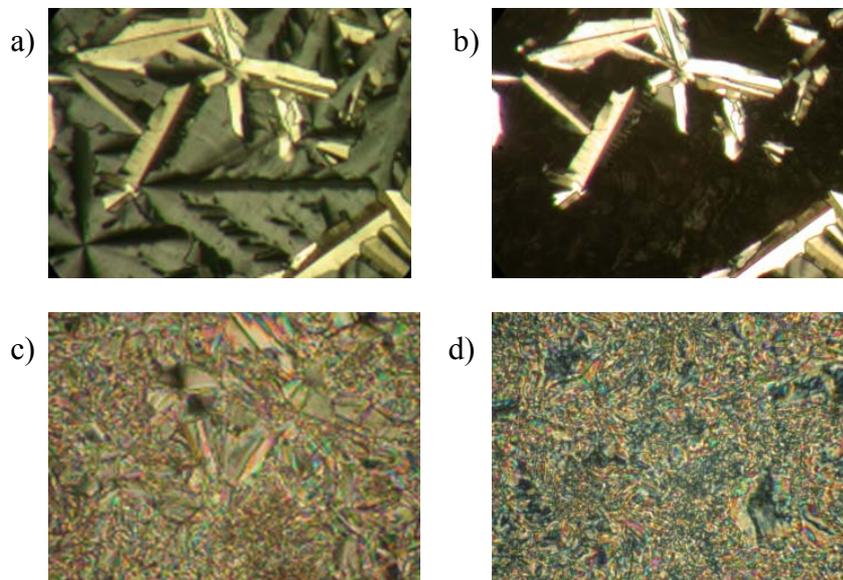


Abbildung 70: oben: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Texturänderung beim Phasenübergang der Verbindung $\text{Si}_3\text{-11B11-Si}_3$; a) $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$ -Phase bei 146 °C, b) USmCP_A -Phase bei 142 °C; unten: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur beim Phasenübergang der Verbindung $\text{Si}_3\text{p-11B11-Si}_3\text{p}$; c) $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$ -Phase bei 140 °C, d) USmCP_A -Phase bei 130 °C.

Im gesamten Mesophasenbereich der Verbindung $\text{Si}_3\text{-11B11-Si}_3$ wurden bei der röntgenografischen Untersuchung mit dem 2D-Detektor für die Verbindung zwei diffuse Maxima im Weitwinkelbereich gefunden. Das Maximum bei 0.47 nm, welches dem mittleren Abstand zwischen aromatischen und aliphatischen Einheiten entspricht, ist in zwei sichelförmige Streuungen aufgespalten, deren Lage zwischen Meridian und Äquator auf eine geneigte Anordnung der Mesogene mit einem Neigungswinkel von ca. 45° schließen lässt. Die bei höherer Temperatur (> 143 °C) unterschiedliche Intensität der Maxima deutet auf eine synklone Anordnung der Mesogene hin während die bei tieferer Temperatur (< 143 °C) gleiche Intensität der Maxima auf eine antikline Anordnung schließen lässt. Dieser Übergang von einer synklinen in eine antikline Anordnung kann ebenfalls polarisationsmikroskopisch

an einer Abnahme der Doppelbrechung und auch bei elektrooptischen Experimenten beobachtet werden. Das zweite Maximum bei 0.7 nm belegt auch bei dieser Verbindung die Segregation der Siloxaneinheiten. Die röntgenografischen Beobachtungen im Kleinwinkelbereich spiegeln ebenfalls das komplexe Mesophasenverhalten dieser Verbindung wieder. Für die Hochtemperaturphase von **Si₃-11B11-Si₃** konnten die Reflexe aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen an einer orientierten Probe ebenso wie bei Verbindung **Si₃-11B11-Si₃** als schiefwinklig columnare Mesophase (Col_{ob}P_A-Phase, bestehend aus in Bänder gebrochenen Schichten) mit den Gitterparametern $a = 5.8$ nm, $b = 5.2$ nm, $\gamma = 114.5^\circ$ (143 °C) indiziert werden. Der Gitterparameter a entspricht dabei der Breite dieser Bänder; b ist durch die Neigung der Mesogene innerhalb der Schichten signifikant kleiner als die Länge der Moleküle ($L = 7.2$ nm). Für die smektische Tieftemperaturphase wurden auch bei dieser Verbindung nur Schichtreflexe ($d = 4.8$ nm, bei $T = 120$ °C) gefunden, deren Verbreiterung parallel zum Meridian auf eine Deformation dieser Schichten hinweist.

Für die Col_{ob}P_A-Phase der Verbindung **Si₃p-11B11-Si₃p** konnte im Röntgendiffraktogramm nur ein Kreuzreflex mit schwacher Intensität gefunden werden. Die Gitterparameter betragen für diese Mesophase $a = 2.8$ nm, $b = 5.1$ nm, $\gamma = 108^\circ$ (140 °C). Die Schichtreflexe in der smektischen Phase sind weniger stark verbreitert als die der smektischen Phasen von **Si₃-11B11-Si₃** und **Si₃-11B11-Si₃**. Die experimentellen Indizien für eine Schichtdeformation sind in den smektischen Mesophasen dieser Verbindung sehr viel geringer.

5.4.5.4. Elektrooptische Untersuchungen an den Mesophasen von **Si₃-11B11-Si₃** und **Si₃p-11B11-Si₃p**

Die bei den verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Stromantwortkurven der Verbindung **Si₃-11B11-Si₃** sowie die dabei beobachteten Texturen sind in Abbildung 71 zusammengestellt. In der Col_{ob}-Phase wurde im elektrischen Feld direkt unterhalb des Klärpunktes (155 °C) kein Stromantwortsignal detektiert. Die columnare Mesophase zeigt erst ab 148 °C antiferroelektrisches Schaltverhalten mit zwei deutlich voneinander separierten Peaks ($P_s = 300$ nC cm⁻²), welches sich so bis 143 °C zeigt. Wahrscheinlich bewirkt die Expansion der Oligosiloxanschicht bei höherer Temperatur eine räumliche Separation der bent-core-Einheiten, die eine freie Rotation der Moleküle erlaubt, so dass keine polare Ordnung resultiert. Bei tieferer Temperatur wird eine polare Ordnung möglich. Weil dabei aber noch genügend Platz für die bent-core-Einheiten zur Verfügung steht, kann der Schaltprozess durch kollektive Rotation um die Moleküllängsachse erfolgen. Bei einer Temperatur von 143 °C kann man polarisationsmikroskopisch die Abnahme der Doppelbrechung beobachten, die auf einen Übergang einer synklinen in eine antikline Anordnung hinweist. Die antikline Anordnung kann sich dabei zwischen einzelnen Schichten oder auch zwischen synklinen Schichtstapeln ergeben. Auch in diesem Temperaturbereich (148 °C - 143 °C) werden zwei gut separierte Peaks gefunden, die auf einen antiferroelektrischen Schaltvorgang deuten. Im Gegensatz zu den bei höherer Temperatur beobachteten Repolarisationspeaks liegen diese nun dichter beieinander, was in einer geringeren Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und den ferroelektrischen

Zuständen begründet sein kann. Bei weiterer Abkühlung der Probe unter dem angelegten Dreieckspannungsfeld findet man unterhalb 127 °C nur noch einen Repolarisationspeak, der nur bei der Verwendung polyimidbeschichteter Zellen in der modifizierten Dreieckspannung in zwei Peaks aufspaltet. Diese Umwandlung ließ sich röntgenografisch jedoch nicht nachweisen. Im DSC konnte hingegen eine geringe Enthalpieänderung gefunden werden.

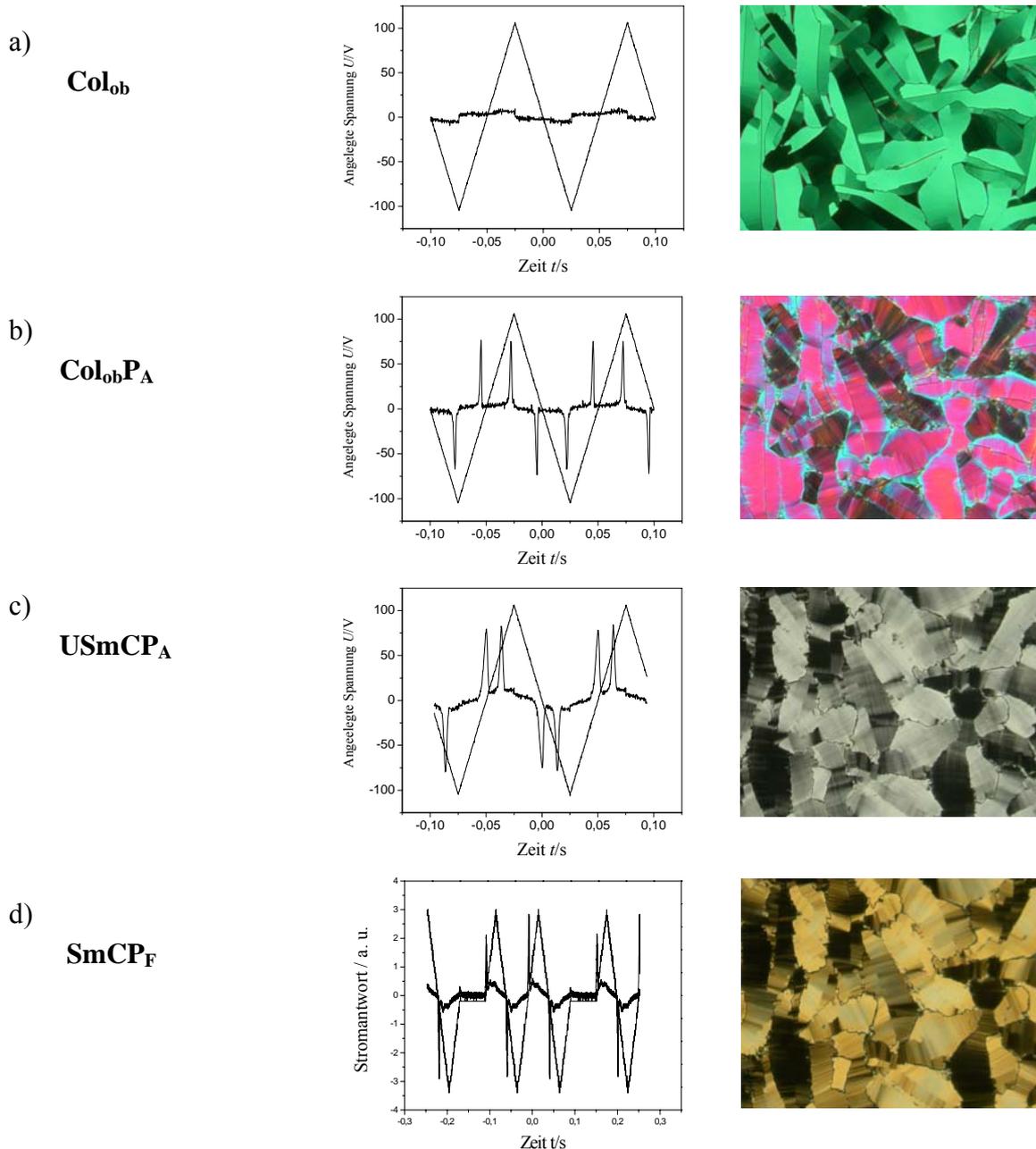


Abbildung 71: Elektrooptische Untersuchungen an Verbindung **Si₃-11B11-Si₃**; Stromantwortkurve und Textur der a) Col_{ob}-Phase ($U = 210 \text{ V}_{pp}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $T = 148 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{Zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, polyimidbeschichtet); b) der Col_{ob}P_A-Phase ($U = 210 \text{ V}_{pp}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{Zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, polyimidbeschichtet, $P_s \sim 300 \text{ nC cm}^{-2}$); c) der USmCP_A-Phase ($U = 210 \text{ V}_{pp}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{Zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, polyimidbeschichtet, $P_s \sim 650 \text{ nC cm}^{-2}$); d) der SmCP_F-Phase (Kurve: $U = 160 \text{ V}_{pp}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{Zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, unbeschichtet, $P_s \sim 600 \text{ nC cm}^{-2}$, Foto der polarisationsmikroskopischen Untersuchung in polyimidbeschichteter Zelle, $d_{Zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$).

Die antiferroelektrisch schaltbare columnare Mesophase geht bei der Umwandlung in die Tieftemperaturphase ($USmCP_A$) in eine antiferroelektrisch schaltbare polare smektische Mesophase über. Der Phasenübergang ist an der Verschiebung der Stromantwortpeaks und der sprunghaften Erhöhung der spontanen Polarisierung für die smektische Mesophase gut zu verfolgen.

Bei den elektrooptischen Experimenten an zirkularen Domänen in einem Gleichspannungsfeld lassen sich zwei verschiedene Schaltprozesse unterscheiden. Wie in Abbildung 72 dargestellt, weist die Lage der Auslöschungskreuze dieser Domänen in der columnaren Hochtemperaturphase ($Col_{ob}P_A$) auf eine synklone Anordnung der Mesogene innerhalb der Bänder hin. Aus den Gleichspannungsexperimenten kann auf einen Schaltvorgang mit Rotation um die Moleküllängsachse geschlossen werden, da keine Rotation der Auslöschungskreuze zu beobachten ist. In den smektischen Phasen bei tieferer Temperatur ($USmCP_A$ und $SmCP_F$) liegen die Auslöschungskreuze parallel zu Analysator und Polarisator. Die Position der Auslöschungskreuze spricht für eine Anordnung mit wechselnder Neigungsrichtung. Für die smektischen Phasen ($USmCP_A$ und $SmCP_F$) wurde beim Abschalten des angelegten Feldes und auch bei der Feldumkehr keine Rotation der Auslöschungskreuze beobachtet. Die Umorientierung der Moleküle erfolgt also auch in der smektischen Mesophase als Rotation um die Moleküllängsachse.

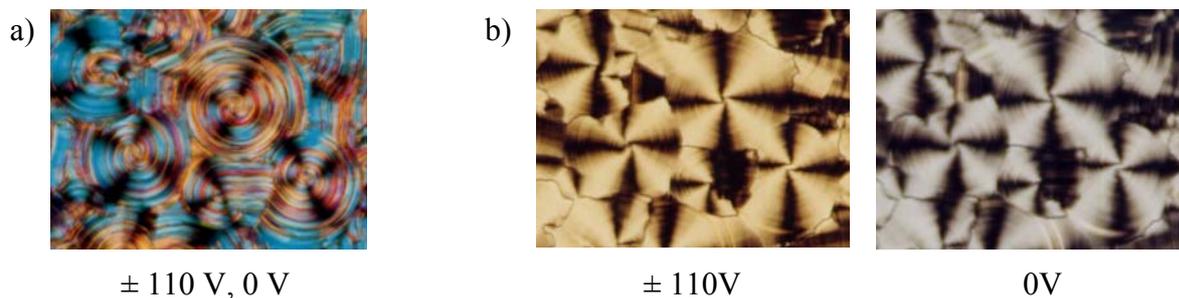


Abbildung 72: Elektrooptische Untersuchungen an $Si_3-11B11-Si_3$ ($d_{Zelle} = 6 \mu m$, polyimidbeschichtet); a) Hochtemperaturphase ($Col_{ob}P_A$, $T = 142 \text{ } ^\circ C$), synklone Neigung der Mesogene; b) Tieftemperaturphase ($SmCP_F$ -Phase, $T = 120 \text{ } ^\circ C$), Schalten durch Rotation um die Moleküllängsachse.

Bei Untersuchungen der elektrooptischen Eigenschaften der Verbindung $Si_3p-11B11-Si_3p$, die sich durch Carbosilan- an Stelle von Siloxansubstituenten von der Verbindung $Si_3-11B11-Si_3$ unterscheidet, wurde in dem Dreieckspannungsexperiment für den gesamten Temperaturbereich der columnaren Hochtemperaturphase antiferroelektrisches Schalten detektiert. Am Phasenübergang in die smektische Tieftemperaturphase ($SmCP_A$) kann die Koexistenz der Repolarisationspeaks des Schaltvorganges der columnaren und der smektischen Mesophase beobachtet werden (siehe Abbildung 73c). Die spontane Polarisierung steigt bei dem Phasenübergang sprunghaft an (Abbildung 73a). Bei weiterem Abkühlen der Probe unter dem angelegten Feld geht bei $133 \text{ } ^\circ C$ das antiferroelektrische Schalten mit zwei gut separierten Peaks in einen Schaltprozess mit nur einem Repolarisationspeak über ($SmCP_F$,

Abbildung 73d-e). Dieser einzelne Peak kann in unbeschichteten Zellen auch unter der modifizierten Dreiecksspannung nicht aufgespalten werden.

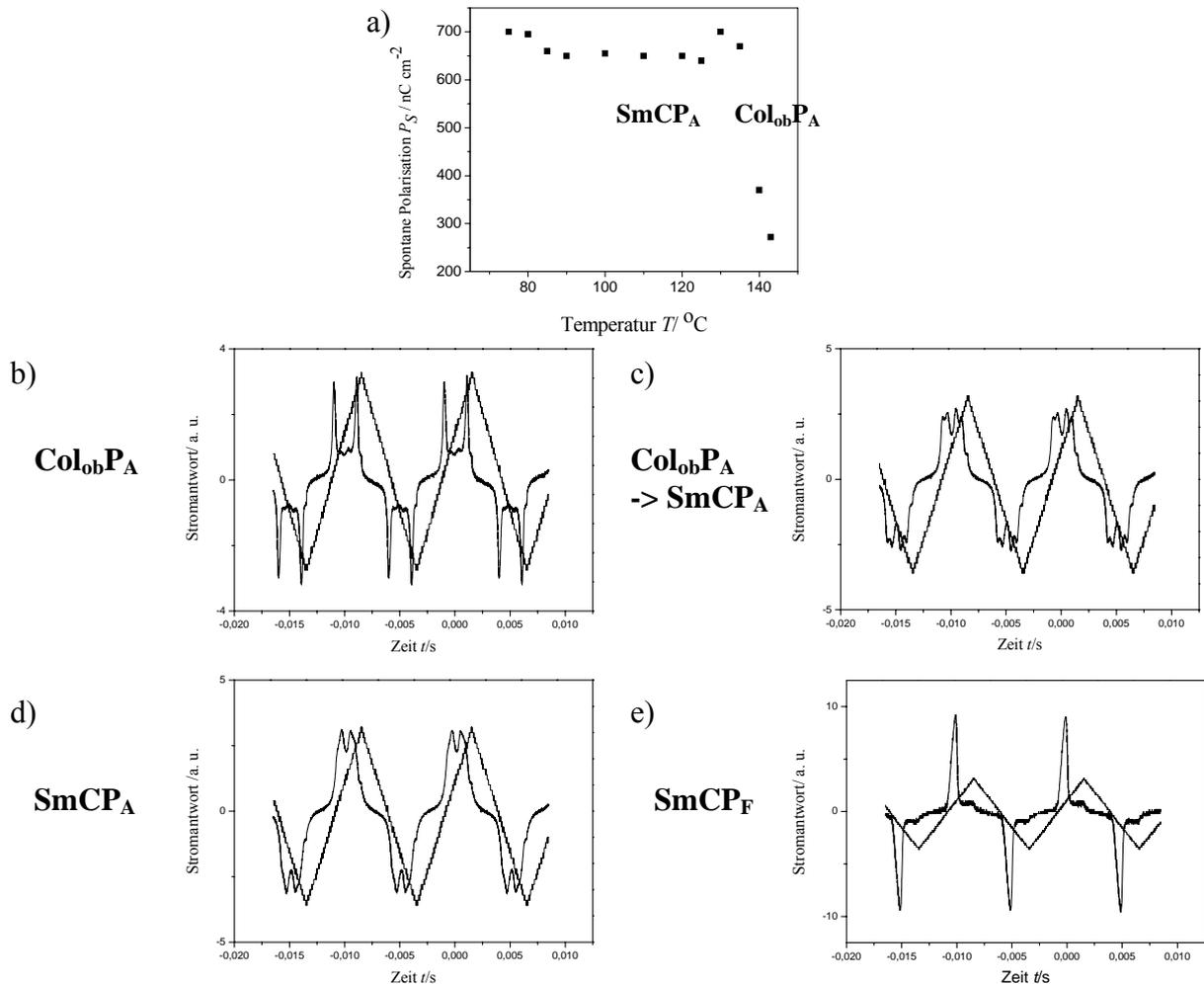


Abbildung 73 : a) Verbindung **Si₃p-11B11-Si₃p**, Abhängigkeit der spontanen Polarisation von der Temperatur; b) Stromantwortkurve der $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$ -Phase ($U=105 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f=100 \text{ Hz}$, $R=5 \text{ k}\Omega$, $T=145 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}}=6 \text{ }\mu\text{m}$, $P_s \sim 250 \text{ nC cm}^{-2}$); c) Stromantwortkurve, Übergang der $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$ -Phase zur SmCP_A -Phase ($U=105 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f=100 \text{ Hz}$, $R=5 \text{ k}\Omega$, $T=138 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}}=6 \text{ }\mu\text{m}$); d) Stromantwortkurve der SmCP_A -Phase ($U=105 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f=100 \text{ Hz}$, $R=5 \text{ k}\Omega$, $T=135 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}}=6 \text{ }\mu\text{m}$, $P_s \sim 700 \text{ nC cm}^{-2}$); e) Stromantwortkurve der SmCP_F -Phase ($U=105 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f=100 \text{ Hz}$, $R=5 \text{ k}\Omega$, $T=130 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}}=6 \text{ }\mu\text{m}$, $P_s \sim 600 \text{ nC cm}^{-2}$).

Durch Untersuchung an zirkularen Domänen, die unter Gleichspannung erzeugt wurden, wurde das optische Schaltverhalten der Verbindung **Si₃p-11B11-Si₃p** beobachtet. Im Gegensatz zu Verbindung **Si₃-11B11-Si₃** befinden sich bei Verbindung **Si₃p-11B11-Si₃p** die Auslöschungskreuze im gesamten Mesophasenbereich parallel zu Polarisator und Analysator. Es muss hier nochmals darauf hingewiesen werden, dass sich die durch das anliegende Feld bei den elektrooptischen Untersuchungen beeinflusste Mesophasenstruktur von der Struktur im Grundzustand unterscheiden kann. In der $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$ -Phase wäre eine antikline Organisation ungünstig. Es kann sich daher von einem feldinduzierten Übergang von der $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$ -Phase in eine smektische Mesophasenstruktur ausgegangen werden. Im Temperaturbereich der columnaren

Hochtemperaturphase kann bei dem Schaltvorgang nur die Abnahme der Doppelbrechung beobachtet werden. Die Position der Auslöschungskreuze bleibt unverändert (Abbildung 74). Daraus kann geschlossen werden, dass der Schaltvorgang durch eine Rotation der Moleküle um ihre Längsachse erfolgt. Der in dem Dreieckspannungsexperiment bei 138 °C deutliche Phasenübergang kann bei der elektrooptischen Untersuchung unter Gleichspannung nicht beobachtet werden.

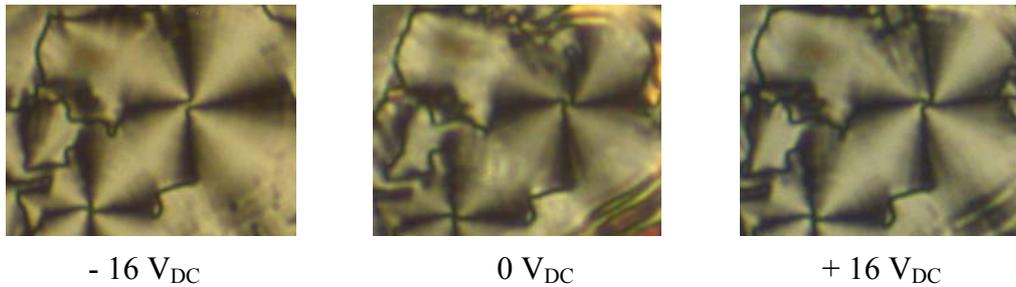


Abbildung 74: Elektrooptische Untersuchungen der ColobPA-Phase von **Si₃p-11B11-Si₃p** ($d_{Zelle} = 6 \mu\text{m}$, unbeschichtet, $T = 145 \text{ °C}$).

5.4.5.5. Diskussion der Eigenschaften

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Einführung siliziumhaltiger Substituenten an beide Enden der hier diskutierten bent-core Mesogene für die kleinen Silan- und Siloxaneinheiten zu ferroelektrisch schaltbaren smektischen Mesophasen führt. Im Gegensatz dazu wird für die Mesogene mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten auf beiden Seiten der Mesogene **Si_x-11B11-Si_x** ($x = 3, i3, 3p$) differenzierteres Mesophasenverhalten gefunden. Für die Hochtemperaturphasen wurden röntgenografisch columnare Mesophasen mit schiefwinkligem Gitter bestätigt. Bei tieferer Temperatur gehen diese in smektische Mesophasen über.

Im Vergleich zu den Mesogenen **Si_x-mBn** mit siliziumhaltigen Substituenten auf nur einer Seite der Mesogene findet ebenso mit zunehmender sterischer Frustration eine Deformation der Schichten statt, die zu einem Übergang der smektischen Mesophasen über deformierte smektische Mesophasen zu columnaren Mesophasen führt. Im Gegensatz zu den Verbindungen **Si_x-mBn**, bei denen dieser Übergang durch die Verlängerung der Alkylkette oder die Verkürzung der Spacereinheit erfolgt, wird die zunehmende Frustration der Schichtstruktur bei den beidseitig substituierten Verbindungen **Si_x-11B11-Si_x** durch eine Vergrößerung der Siloxan- oder Carbosilaneinheit verursacht.

5.5. Carbosilanverbrückte Dimesogene

Werden je zwei calamitische Mesogene durch Spacereinheiten verknüpft, können sich die resultierenden Dimesogene wie bent-core Mesogene verhalten, wenn die verbrückende Spacereinheit ungeradzahlig ist. Bei der Untersuchung flüssigkristalliner, durch flexible Spacer verbrückter Dimesogene wird oft von einem odd-even-Effekt der Eigenschaften berichtet^[22,30,59,60]. In Abhängigkeit von der Parität der Spacereinheiten (Abbildung 75) wurden unterschiedliche Eigenschaften dieser Mesogene gefunden^[61].



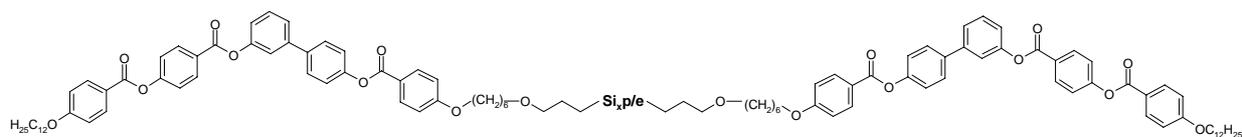
Abbildung 75: Schematische Darstellung von Dimesogenen mit ungerader und gerader Anzahl Spacereinheiten.

Eine mögliche Strukturvariation bietet die Verknüpfung von bent-core Mesogenen. So synthetisierte DANTLGRABER erste oligosiloxanverbrückte dimere bent-core Mesogene. Es wurde bei diesen Verbindungen ferroelektrisches Schaltverhalten für die entsprechende Verbindung mit drei Siloxaneinheiten und antiferroelektrisches Schaltverhalten für die tetrasiloxanverbrückte Verbindung beobachtet^[22,30]. Andererseits ist aus den bereits diskutierten Untersuchungen bekannt, dass ausreichend große siliziumhaltige Substituenten ferroelektrisches Schaltverhalten durch eine Separation benachbarter Schichten in den polaren smektischen Phasen begünstigen. An Hand einer Reihe carbosilanverbrückter Dimesogene sollte nun untersucht werden, wie sich Carbosilanspacer auf das Mesophasenverhalten auswirken und welchen Einfluss deren Länge hat.

Es wurden verschiedene difunktionelle Carbosilane (α,ω -H-Carbosilane) umgesetzt, die sich durch die Anzahl der Dimethylsilyleinheiten sowie deren Verknüpfung durch Ethylen- (=e) oder Propyleneinheiten (=p) unterscheiden.

5.5.1. Flüssigkristalline Eigenschaften der carbosilanverbrückten Dimesogene

Wie in Tabelle 10 zusammenfassend dargestellt, sind die Umwandlungstemperaturen der im Folgenden zu diskutierenden Mesogene sehr ähnlich. Die Klärpunkte für die Verbindungen mit den kürzeren Spacern liegen etwas höher als die der Dimesogene mit längeren Spacereinheiten. Polarisationsmikroskopisch wurde für die als SmCP_A-Phasen bezeichneten Mesophasen Texturen gefunden, die sich durch stark doppelbrechende, unspezifische Domänen neben sphärolithischen Domänen und einer Schlierentextur auszeichnen (Abbildung 77a). Diese Textur diente als erster Hinweis auf das Vorliegen der SmCP_A-Phase.

Tabelle 10: Phasenumwandlungstemperaturen der Dimesogene.

Verb.	$T/ ^\circ\text{C}$		
	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$		
Ban-Si₂e-Ban	Cr 81	SmCP _A 108	Iso
	51.2	37.2	
Ban-Si₃p-Ban	Cr 64	SmCP _A 105	Iso
	35.0	33.3	
Ban-Si₄e-Ban	Cr 68	SmCP _F ^[*] 103	Iso
	16.8	32.7	
Ban-Si₅p-Ban	Cr 68	SmCP _F ^[*] 97	Iso
	29.5	34.0	
Ban-Si₆e-Ban	Cr 67	SmCP _F ^[*] 100	Iso
	18.3	33.0	
Ban-Si₇p-Ban	Cr 57	SmCP _F ^[*] 98	Iso
	16.3	33.4	
Ban-Si₈e-Ban	Cr ₁ 66	Cr ₂ 98 (SmCP _F ^[*] 94)	Iso
	34.3	84.0	33.9

Für die anderen hier vorgestellten Dimesogene wurde eine Textur beobachtet, die weniger stark doppelbrechende Bereiche mit einer unspezifischen Textur neben den zuvor in dieser Arbeit häufig dargestellten optisch isotropen Bereichen mit chiralen Domänen aufweist. Für die Verbindung **Ban-Si₈e-Ban** wurde dabei eine monotrope Mesophase beobachtet, die aber gut unterkühlbar ist und so den weitergehenden Untersuchungen mittels elektrooptischer Methoden zugänglich war.

5.5.2. Röntgenografische Untersuchungen an den Mesophasen der carbosilanverbrückten Dimesogene

Bei der Untersuchung der Mesophasen dieser carbosilanverbrückten Dimere wurden mittels Röntgenbeugung einfache Schichtstrukturen ohne zusätzliche Ordnung innerhalb der Schichten gefunden. Die aus den GUINIER-Aufnahmen ermittelten Schichtabstände d sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Es lässt sich dabei erkennen, dass der Schichtabstand mit zunehmender Länge der verknüpfenden Carbosilaneinheit erwartungsgemäß zunimmt.

Tabelle 11: Gegenüberstellung der Schichtabstände d und Moleküllängen L der carbosilanverbrückten Dimesogene.

Verb.	Schichtabstand d/nm	Moleküllänge L/nm
Ban-Si₂e-Ban	3.97	12.0
Ban-Si₃p-Ban	3.80	12.2
Ban-Si₄e-Ban	4.08	12.8
Ban-Si₅p-Ban	4.53	13.7
Ban-Si₆e-Ban	4.31	13.6
Ban-Si₇p-Ban	n. b.	14.7
Ban-Si₈e-Ban	4.84	14.6

Aus dem beobachteten Mesophasenverhalten (Textur mit chiralen Domänen, ferroelektrisches Schaltverhalten, siehe nächster Abschnitt) kann ebenso wie für die siloxansubstituierten niedermolekularen Verbindungen **Si₃-11Bn** ($n = 4-14$) mit kürzeren Alkylketten eine dreifach segregierte Schichtstruktur angenommen werden. Der Schichtabstand d entspricht dabei etwa einem Drittel der Gesamtmoleküllänge. Offensichtlich wird der Schichtabstand nicht durch das gesamte Dimesogen sondern durch die bent-core Einheiten vorgegeben. In den röntgenografischen Untersuchungen wurde für die Mesophase ein diffuses Maximum bei $D = 0.45$ nm gefunden, das die fluide Anordnung innerhalb der Schichten bestätigt. Das zweite diffuse Maximum um $D = 0.7$ nm, welches bei den Verbindungen **Si₃-11Bn** die Segregation der Siloxansubschichten belegt, konnte für die hier untersuchten Dimere wie auch bei allen anderen in dieser Arbeit diskutierten Carbosilanderivaten nicht gefunden werden (vgl. Kapitel 5.3.). Möglicherweise ist auch hier der durch die Packung der Propylen- und Ethylenbrücken vorgegebene Abstand zwischen den Dimethylsilylgruppen dem Abstand zwischen linearen Alkylketten sehr ähnlich, so dass die Segregation röntgenografisch nicht nachgewiesen werden kann.

Aus den vorstehend genannten Ergebnissen ist eine polare Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten denkbar in der die bent-core Einheiten die Schichtdicke bestimmen. Dabei sind diese Schichten durch die Schichten der Alkylketten und die Schichten der Carbosilaneinheiten voneinander separiert. Abbildung 76 stellt diese Möglichkeit schematisch dar.

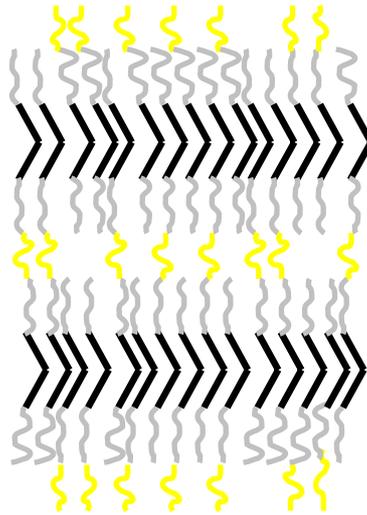


Abbildung 76: Modell für eine dreifach segregierte Anordnung der Mesogene in den ferroelektrischen smektischen Phasen.

5.5.3. Elektrooptische Untersuchungen an den Mesophasen der carboxilanverbrückten Dimesogene

Bei den elektrooptischen Untersuchungen der Mesogene wurde in Abhängigkeit von der Spacerlänge ein differenziertes Schaltverhalten gefunden. Für die Verbindung **Ban-Si₂e-Ban** mit dem in dieser Reihe kürzesten Spacer wurden je zwei gut separierte Stromantwortpeaks pro Halbperiode unter angelegter Dreiecksspannung beobachtet. Dieses tristabile (antiferroelektrische) Schaltverhalten konnte mittels elektrooptischer Untersuchungen an in einem Gleichspannungsfeld erzeugten zirkularen Domänen bestätigt werden (Abbildung 77 b, c). Die Auslöschungskreuze der unter einem Gleichspannungsfeld erzeugten Domänen nehmen dabei bei anliegendem Feld eine auf synklin angeordnete Mesogene hinweisende Lage zwischen Polarisator und Analysator ein. Bei Abschalten des Feldes relaxieren die feldinduzierten ferroelektrischen SmC_sP_F-Zustände in einen SmC_aP_A-Grundzustand, erkennbar an der Lage der Auslöschungskreuze parallel zu Polarisator und Analysator.

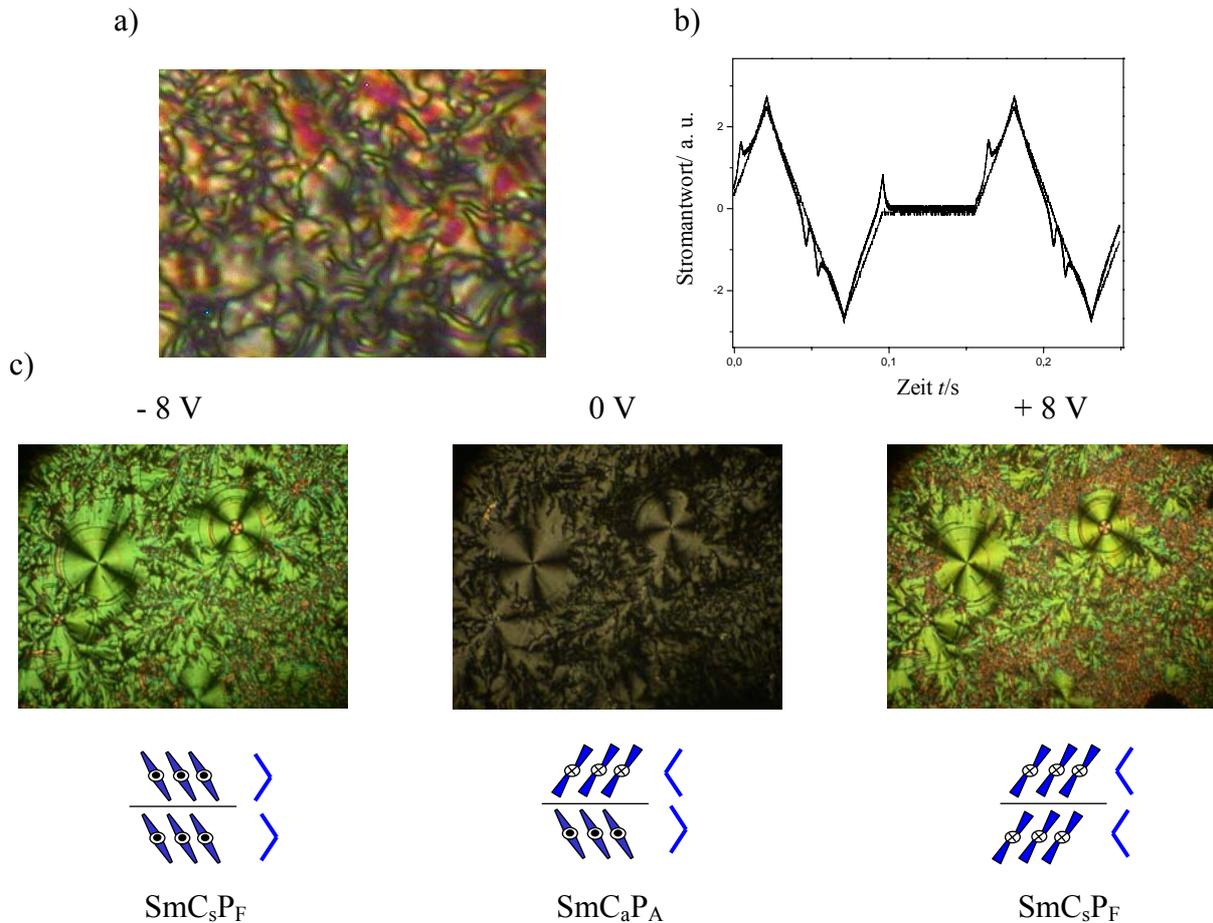


Abbildung 77: a) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur von **Ban-Si₂e-Ban** bei 98 °C; b) Stromantwortkurve ($U = 100 \text{ V}_{pp}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{Zelle} = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $P_s \sim 600 \text{ nC cm}^{-2}$); c) Tristabiles Schaltverhalten an unter Gleichspannung erzeugten homogenen chiralen Domänen ($T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{Zelle} = 5 \text{ }\mu\text{m}$).

Das durch Propyleneinheiten verbrückte Dimesogen **Ban-Si₃p-Ban** mit einer zusätzlichen Dimethylsilyleinheit zeigt ebenso wie Verbindung **Ban-Si₂e-Ban** eine doppelbrechende Schlierentextur. Bei der Untersuchung des Schaltverhaltens in einem Dreieckspannungsfeld konnte hingegen nur ein Repolarisationspeak pro Halbperiode detektiert werden. Dieser Peak ist jedoch relativ breit und kann unter einer modifizierten Dreieckspannung aufgespalten werden. Optisch wurde ein ähnliches Verhalten wie für Verbindung **Ban-Si₂e-Ban** beobachtet, das heißt es wurde tristabiles Schalten an den (unter einer Dreieckspannung erzeugten) zirkularen Domänen beobachtet, obwohl stets nur eine Repolarisationspeak auftrat. Es kann angenommen werden, dass die feldinduzierte SmC_sP_F-Struktur nach Abschalten des stabilisierenden Feldes in eine Anordnung relaxiert, die aus SmC_sP_F-Schichtstapeln besteht, die durch SmC_aP_A-Grenzflächen separiert werden. Da die Neigungsrichtung und die polare Richtung der Mesogene an jeder dieser Grenzflächen wechselt, ist die Gesamtstruktur der Mesophase makroskopisch chiral und unpolar. Falls diese SmC_sP_F-Schichtstapel nun kleiner werden als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, beobachtet man Auslöschungskreuze deren Lage parallel zu Polarisator und Analysator ist. Der Aufbau dieser Mesophasenstruktur kann auch als eine Mischung von Schichten mit ferroelektrischer sowie antiferroelektrischer

Korrelation benachbarter Schichten betrachtet werden. Sind die SmC_sP_F -Schichtstapel relativ groß, so wird in den Experimenten zum Schaltverhalten nur noch ein Repolarisationspeak detektiert. In Abbildung 78 ist das Schaltverhalten der Verbindung **Ban-Si₃p-Ban** dargestellt.

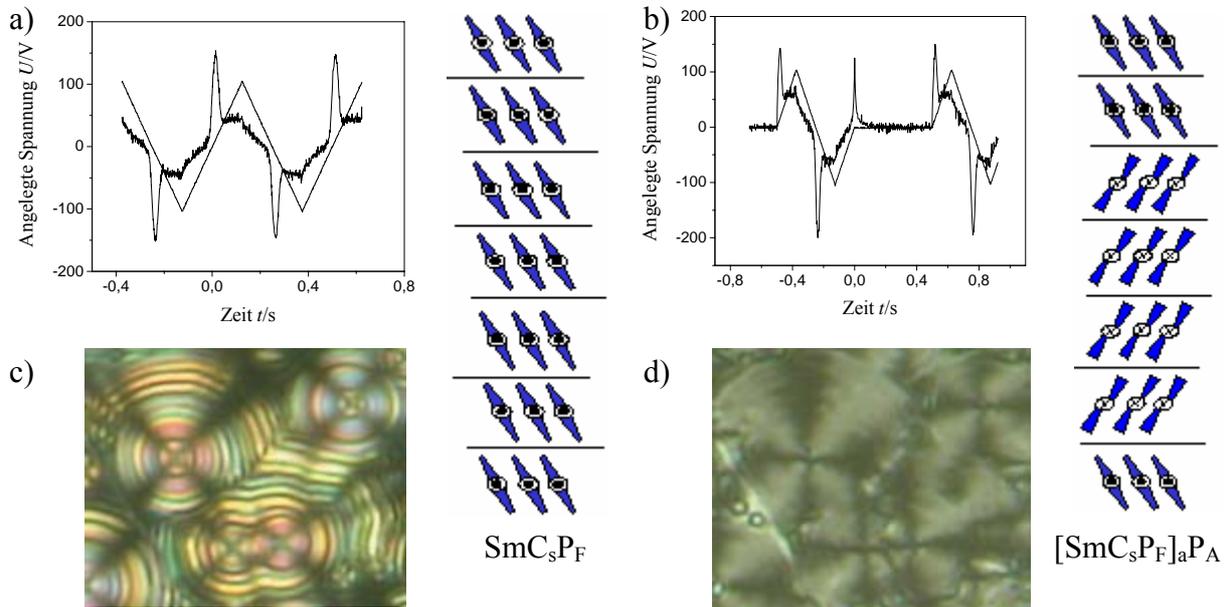


Abbildung 78: Elektrooptische Untersuchungen an **Ban-Si₃p-Ban**, Stromantwortkurven: a) Unter einer einfachen Dreiecksspannung; b) Unter einer modifizierten Dreiecksspannung ($U = 210 \text{ V}_{pp}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}} = 5 \text{ }\mu\text{m}$, unbeschichtet); c) Zirkulare Domänen unter Dreiecksspannung ($U = 210 \text{ V}_{pp}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}} = 5 \text{ }\mu\text{m}$, unbeschichtet); d) Zirkulare Domänen bei abgeschaltetem Feld.

Die anderen hier dargestellten Dimesogene **Ban-Si_xp/e-Ban** ($x > 3$) zeigen ein anderes Mesophasenverhalten. Mit zunehmender Anzahl der Dimethylsilylgruppen in den Dimesogenen wird die optisch isotrope Konglomerattextur mit chiralen Domänen dominierend. Wie zuvor für die heptamethyltrisiloxan-substituierten Mesogene beschrieben, liegt vermutlich auch hier eine stark deformierte Schichtstruktur vor („sponge-phase“), die zur optischen Isotropie dieser Mesophase führt. Die im Grundzustand vorhandenen chiralen Domänen werden, wie in Abbildung 79 für **Ban-Si₈e-Ban** gezeigt, nach Anlegen der Dreiecksspannung zunächst kontrastreicher bis sie bei höherer Spannung, die etwa der Schwellspannung für die Stromantwort entspricht (ca. $12 \text{ V}_{pp}/\mu\text{m}$), von einer stark doppelbrechenden Textur verdrängt werden. Bei den Untersuchungen im Dreieckspannungsfeld konnte jeweils nur ein, hier jedoch sehr scharfer, Peak pro Halbperiode detektiert werden, der auch mit einer modifizierten Dreiecksspannung nicht aufgespalten werden konnte. Weiterhin konnte das bistabile Schaltverhalten auch im Gleichspannungsexperiment belegt werden. Die Auslöschungskreuze der unter Gleichspannung erzeugten zirkularen Domänen relaxieren nicht bei abgeschaltetem Feld, sondern rotieren erst bei Anlegen des Gegenfeldes (dargestellt z.B. für Verbindung **Ban-Si₅p-Ban**, Abbildung 79e). Das Auftreten chiraler Domänen im Grundzustand sowie das ferroelektrische Schaltverhalten der unter einem Gleichspannungsfeld synklinen Domänen

deutet auf eine SmC_sP_F -Struktur der feldinduzierten und oberflächenstabilisierten Mesophase der Dimesogene **Ban-Si_xp/e-Ban** ($x > 3$) hin.

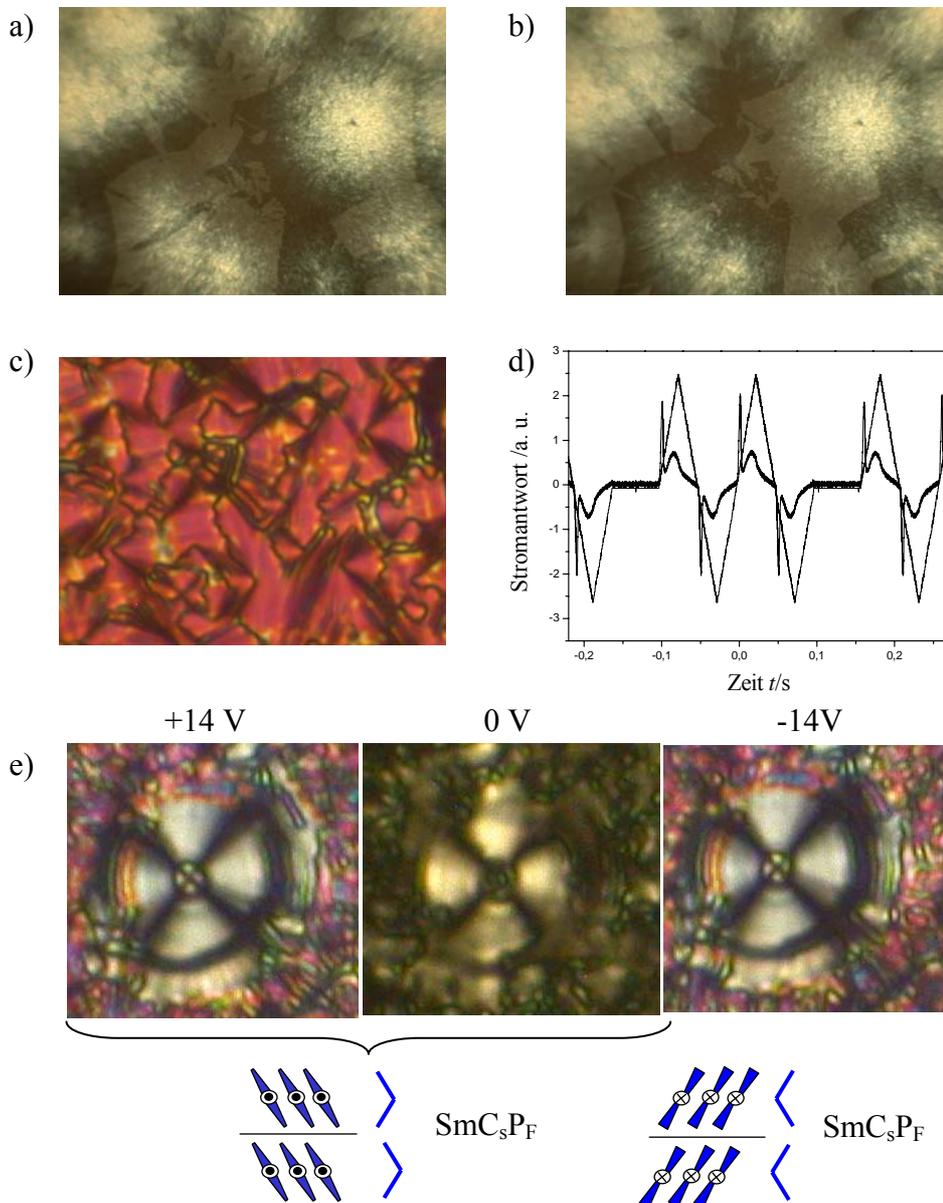


Abbildung 79: Elektrooptische Untersuchungen an **Ban-Si₃e-Ban** (a-d) und **Ban-Si₅p-Ban** (e); a),b) Kontrast der chiralen Domänen wird unter einer angelegten Dreiecksspannung verstärkt, Polarisator und Analysator nicht gekreuzt [a) $+5^\circ$, b) -5° , $U=40 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f=10 \text{ Hz}$, $R=5 \text{ k}\Omega$, $T=85 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}}=5 \text{ }\mu\text{m}$]; c) Doppelbrechende Textur unter angelegter Spannung ($U=80 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f=10 \text{ Hz}$, $R=5 \text{ k}\Omega$, $T=85 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}}=5 \text{ }\mu\text{m}$); d) Stromantwortkurve ($U=100 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f=10 \text{ Hz}$, $R=5 \text{ k}\Omega$, $T=95 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}}=5 \text{ }\mu\text{m}$, $P_s \sim 700 \text{ nC cm}^{-2}$); e) Bistabiler Schaltprozess an unter Gleichspannung erzeugten Domänen (**Ban-Si₅p-Ban**, $T=86 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}}=5 \text{ }\mu\text{m}$).

5.5.4. Diskussion der Eigenschaften der Dimesogene

Aus den polarisationsmikroskopischen und den elektrooptischen Untersuchungen kann angenommen werden, dass die Größe der Carbosilaneinheit der Dimesogene einen starken Einfluss auf die Art der ausgebildeten Mesophase hat. So kann eine ausreichend große Carbosilaneinheit als Spacer (Si_x , $x > 3$) die ferroelektrische Anordnung der Mesogene in den Schichten der polaren Mesophase stabilisieren. Mit zunehmender Größe der Carbosilanspacereinheit, also auch der Anzahl Dimethylsilylgruppen relativ zur Anzahl der mesogenen Einheiten, findet ein kontinuierlicher Übergang von klar antiferroelektrischem Schaltverhalten zu ferroelektrischem Schaltverhalten statt. Dabei sollte in allen feldinduzierten Mesophasen die SmC_sP_F -Struktur vorliegen. In den Mesophasen mit tristabilem, also antiferroelektrischem Schaltprozess relaxiert diese ohne das anliegende Feld in den SmC_aP_A -Grundzustand. Mit zunehmender Größe des Carbosilanspacers wird die SmC_sP_F -Struktur stabilisiert, diese relaxiert nun nicht mehr in die klassische SmC_aP_A -Anordnung. Es werden nun lediglich einzelne SmC_aP_A -Grenzflächen zwischen den SmC_sP_F -Schichtstapeln gebildet, die eine makroskopische Polarisierung ebenfalls wirksam vermeiden. Bei weiterer Vergrößerung der verknüpfenden Carbosilaneinheit wird der SmC_sP_F -Zustand so weit stabilisiert, dass nun die Stabilisierung der polaren SmC_sP_F -Stapel mit den polaren Oberflächen dominiert. Der Schaltprozess ist nun bistabil, also oberflächenstabilisiert ferroelektrisch.

Der Übergang (AF->FE) wird begleitet von einer Änderung der Textur im Grundzustand. Für die antiferroelektrisch schaltbare Mesophase des Dimesogens **Ban-Si₂e-Ban** findet man die für die SmCP_A -Phasen der bent-core Mesogene typische Schlierentextur. Mit der zunehmenden Vergrößerung der SmC_sP_F -Stapel gewinnt auch die Konglomerattextur mit chiralen Domänen an Bedeutung, bis sie für die höchsten Homologen dieser Reihe ausschließlich beobachtet wird. Durch die Untersuchungen an den carbosilanverbrückten Dimesogenen konnte gezeigt werden, dass das Schaltverhalten der Mesogene durch die Länge der siliziumhaltigen Spacer gesteuert werden kann. Offenbar sind in den Dimesogenen mindestens zwei Dimethylsilylgruppen pro bent-core-Einheit erforderlich, um ferroelektrisches Schaltverhalten zu ermöglichen. Bei den zuvor in Kapitel 5.3. diskutierten Carbosilanderivate konnte ein sehr ähnliches Verhalten der Mesogene mit steigender Länge der endständig an einer Seite des Mesogens angeknüpften Carbosilaneinheiten beobachtet werden. In Abbildung 80 ist das für die carbosilanverbrückten Dimesogene noch einmal schematisch zusammen gefasst.

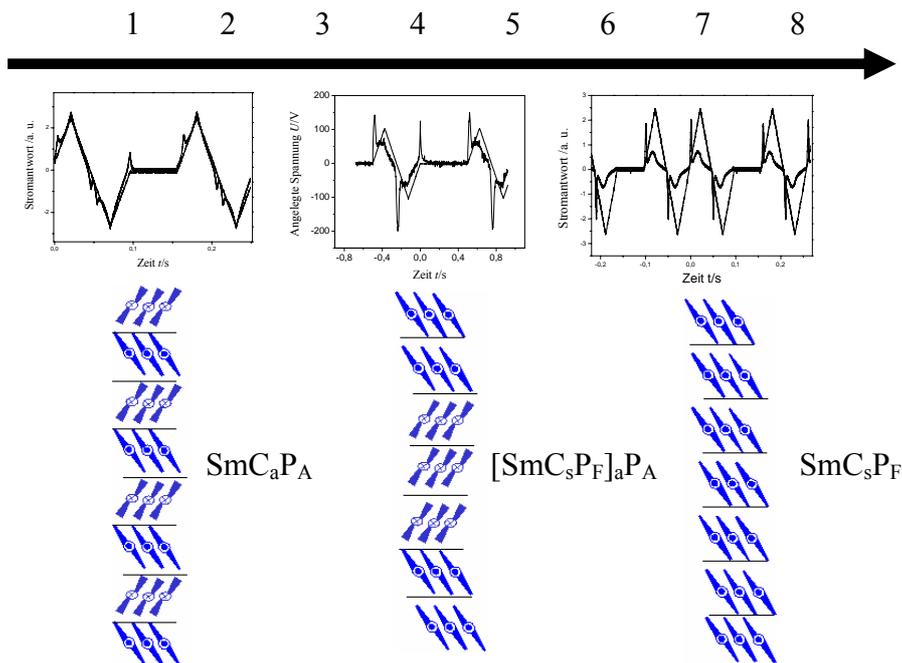
Anzahl der Dimethylsilylgruppen in der Carbosilanspacereinheit:

Abbildung 80: Kontinuierlicher Übergang von antiferroelektrischem zu ferroelektrischem Schaltverhalten mit zunehmender Länge der Carbosilanspacereinheit; oben: Stromantwortkurven; unten: Modelle der Organisation in den feldinduzierten Domänen nach Abschalten der Spannung (Relaxationsmechanismen der Mesophasen).

5.6. Carbosilandendrimere der ersten bis dritten Generation

Ihr außergewöhnlicher molekularer Aufbau ließ Dendrimere in den letzten Jahren zu einem wichtigen Forschungsschwerpunkt werden^[62]. Als Bindeglied zwischen niedermolekularen Verbindungen und polymeren Systemen stellen sie interessante Systeme für potentielle Anwendungen, z.B. bei der Katalyse chemischer Reaktionen^[63] und auch in der Medizin dar^[64]. Die makromolekularen Dendrimere zeichnen sich im Gegensatz zu den Polymeren durch eine definierte chemische Struktur und eine geringe Polydispersität aus.

Durch den Einbau mesogener Einheiten in das Dendrimergestüt oder die Anknüpfung an die Peripherie der Dendrimere können flüssigkristalline Eigenschaften induziert werden^[65]. Als Beispiel seien an dieser Stelle kürzlich veröffentlichte Arbeiten an Carbosilandendrimern mit Cyanobiphenylsegmenten^[66] sowie chiralen Mesogenen^[67] als mesogene Einheiten genannt. Für niedere Dendrimergenerationen wurden dabei lamellare Strukturen gefunden während höhere Generationen columnare Mesophasen zeigten. DANTLGRABER et al. und KARDAS et al. veröffentlichten kürzlich erste Beispiele für Dendrimere mit bent-core mesogenen Einheiten^[23,30,68]. In den Arbeiten von DANTLGRABER et al. wurden die Mesogene an der Peripherie eines Carbosilandendrimers sowie eines Siloxandendrimers angeknüpft. Für beide von DANTLGRABER et al. vorgestellten Verbindungen wurden ferroelektrisch schaltbare Mesophasen über einen relativ breiten Temperaturbereich gefunden. Der ferroelektrische Zustand wird dabei offenbar durch Mikrophasenseparation der siliziumhaltigen Dendrimergestütze und den mesogenen Einheiten stabilisiert. Für das Carbosilandendimer **GD 3** der ersten Generation wurde dabei eine interessante neue polare flüssigkristalline Phase (SmC_RP_F) mit zufälliger Verteilung der polaren Richtungen der Mesogene in den Schichten gefunden (Abbildung 81).

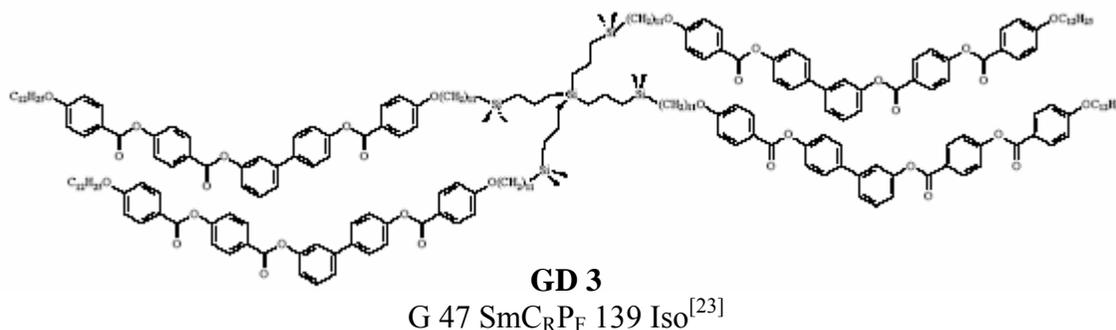


Abbildung 81: Struktur des Carbosilandendrimers **GD 3** (Phasenumwandlungstemperaturen in °C).

Der Versuch der Synthese von Dendrimern höherer Ordnung misslang jedoch bisher, da es wie in Abschnitt 3.3. dargestellt bei der Hydrosilylierungsreaktion zu einer Umlagerungsreaktion der

terminalen Doppelbindung des Ausgangsmaterials kam. Erst die Verwendung der in Abschnitt 3.5. vorgestellten bent-core mesogenen Einheit mit einer modifizierten Spacereinheit ermöglichte die Synthese von Carbosilandendrimeren höherer Generation. In Kooperation mit Dr. H. Hahn und Prof. H. Lang (TU Chemnitz) wurden dann im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit Dendrimere der ersten bis dritten Generation dargestellt und ihre flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht. In Abbildung 82 sind diese Dendrimere dargestellt.

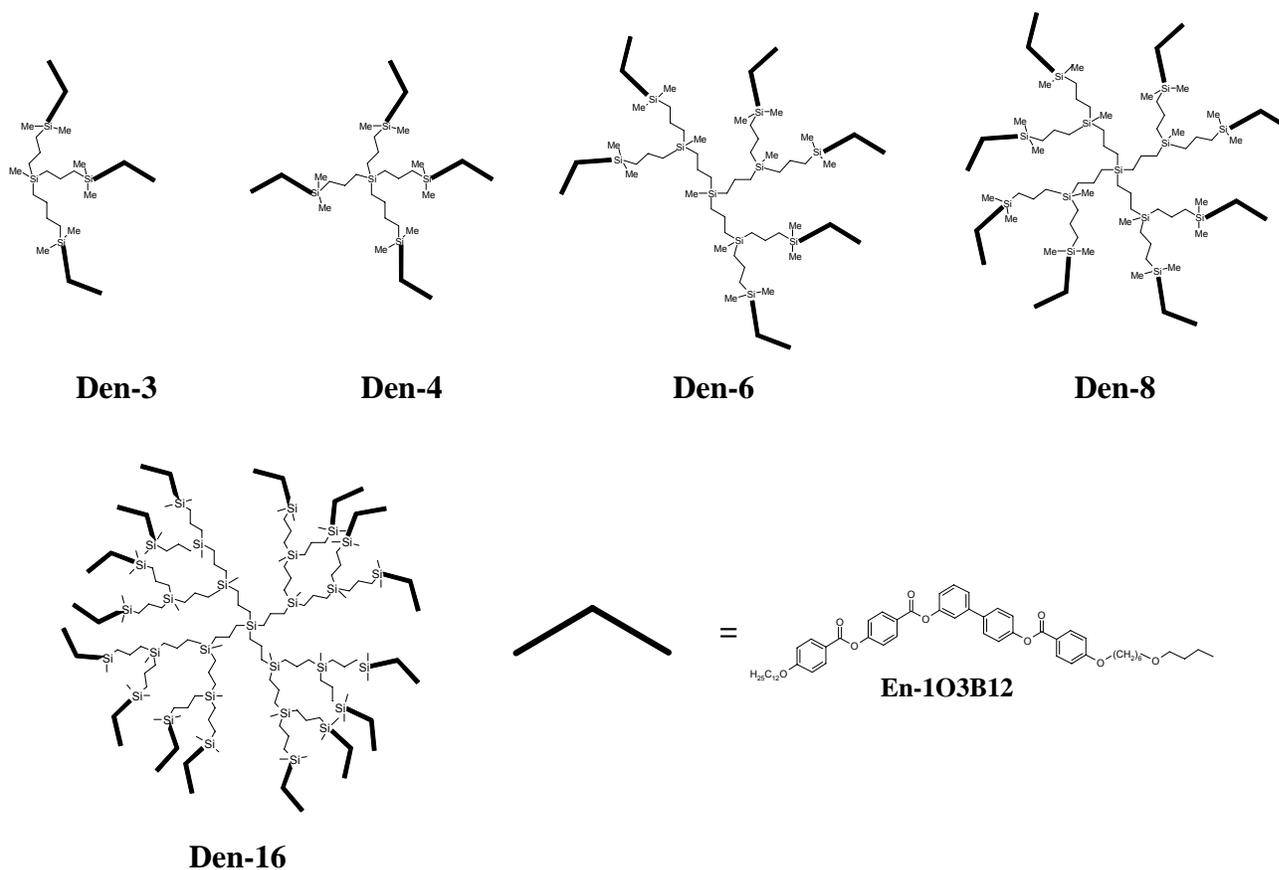


Abbildung 82: Struktur der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Oligomere und Dendrimere.

Obwohl die Variation der Spacereinheit die Synthese dieser Dendrimere ermöglicht, so ist doch deren chromatographische Reinigung problematisch. Die Diskussion soll deshalb auf die Eigenschaften der Verbindungen **Den-4** und **Den-16** als Beispiele für diese Dendrimere beschränkt bleiben

Für **Den-4** wurden die Identität und die Reinheit der Verbindung durch Kernresonanzspektroskopie und Elementaranalyse bestätigt. Für das Dendrimer **Den-16** ist es aus dem Protonenkernresonanzspektrum nicht mehr möglich, zu erkennen ob in der Hydrosilylierungsreaktion alle 16 Si-H-Termini mit einer mesogenen Einheit verknüpft wurden. Weitergehende Analytik mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie ergab eine molare Masse von 15527.45 g/mol statt der berechneten molaren Masse von 16351.64 g/mol für das Dendrimer.

Es kann angenommen werden, dass die Hydrosilylierung nicht vollständig war und die durchschnittlich eine nicht umgesetzte Si-H-Gruppe pro Dendrimer bei der chromatographischen Reinigung (mit Chloroform/Methanol als Eluent) durch eine Methoxy-Gruppe ersetzt wurde. Die Polydispersität (1.03) dieser Verbindung wurde aus Untersuchungen mit Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

5.6.1. Flüssigkristalline Eigenschaften der Carbosilandendrimere

Die hier vorgestellten Carbosilanderivate zeigen über einen breiten Temperaturbereich flüssigkristalline Eigenschaften. Die differentialkalorimetrisch ermittelten Umwandlungstemperaturen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12: Phasenumwandlungstemperaturen der Carbosilandendrimere.

Verb.	$T/^\circ\text{C}$ $\Delta H/\text{J g}^{-1}$	Anzahl mesogene Einheiten
Den-3	Cr 66 SmCP _F ^[*] 106 Iso 14.0 19.4	3
Den-4	Cr 68 SmCP _F ^[*] 113 Iso 4.5 18.7	4
Den-6	Cr 65 SmCP _F ^[*] 115 Iso 2.8 14.5	6
Den-8	Cr 69 SmCP _F ^[*] 114 Iso 2.7 20.2	8
Den-16	Cr 73 SmCP _F ^[*] 111 Iso 9.2 13.6	16

Bei der Probenpräparation ließ sich feststellen, dass die Viskosität der Dendrimere mit steigender Anzahl der mesogenen Einheiten stark zunimmt. Ist die Viskosität der Verbindungen **Den-3** und **Den-4** noch mit denen der niedermolekularen Carbosilanderivate vergleichbar, so ist die Viskosität des größten hier dargestellten Dendrimers **Den-16** deutlich höher. Zunächst sollen die polarisationsmikroskopischen Beobachtungen geschildert werden. In Abhängigkeit von der Kühlrate werden unspezifische doppelbrechende Bereiche in Koexistenz mit einer Textur mit chiralen Domänen gefunden (Abbildung 82). Bei schnellerem Abkühlen (-10 K/min) nimmt dabei der Anteil der doppelbrechenden Bereiche zu.

Kühlt man die Proben der Dendrimere mit einer geringeren Kühlrate (<-5K/min), so findet man einen größeren Anteil der Textur mit chiralen Domänen. Es ist dabei auffällig, dass neben den homochiralen Domänen, die an dem Wechsel zwischen hell und dunkel zu erkennen sind, auch optisch inaktive, also racemische Domänen vorliegen.

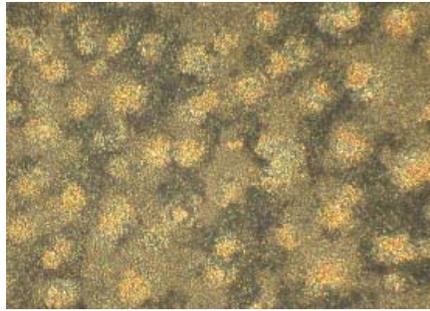


Abbildung 83: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur der $\text{SmCP}_F^{[*]}$ -Phase von Verbindung **Den-3**: unspezifische doppelbrechende Textur neben chiralen Domänen, Polarisator und Analysator sind um ca. 5° aus der gekreuzten Position ausgelenkt.

Diese racemischen Bereiche, zum Beispiel an den Grenzflächen zwischen Domänen entgegengesetzten Chiralitätssinnes, erscheinen, wie in Abbildung 84 dargestellt, bei ausgelenkten und auch bei gekreuzten Polarisatoren dunkel. Dieses Auftreten chiraler und racemischer Domänen nebeneinander wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Es könnte jedoch zum Verständnis des Ursprungs der noch nicht gänzlich aufgeklärten Chiralität und optischen Isotropie der „dark conglomerate“-Phasen beitragen.



Abbildung 84: a), b), c) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur der $\text{SmCP}_F^{[*]}$ -Phase von **Den-4**; Polarisator und Analysator sind um a) $+5^\circ$ und b) -5° aus der gekreuzten Position ausgelenkt

Bei der röntgenografischen Untersuchung der Mesophasen der Verbindungen **Den-4** sowie **Den-16** wurden ausschließlich Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich sowie diffuse Weitwinkelstreuung gefunden. Wie auch bei den zuvor beschriebenen Carbosilandimesogenen wird der röntgenografisch ermittelte Schichtabstand vor allem durch die bent-core-Einheiten vorgegeben. Aus der ermittelten Schichtdicke von $d = 4.0$ nm für **Den-4** und $d = 4.45$ nm für **Den-16**, die deutlich geringer ist als die Länge der bent-core Mesogene kann auf eine geneigte Anordnung der mesogenen Einheiten in den Schichten geschlossen werden. Der Schichtabstand hängt dabei nur in geringem Maß von der Dendrimergeneration ab. Das diffuse Maximum im Weitwinkelbereich um 0.48 nm für beide Verbindungen bestätigt die fluide Anordnung der

Mesogene innerhalb der Schichten. In der smektischen Mesophase dieser Verbindungen kann analog zu den zuvor diskutierten Verbindungen eine segregierte Schichtstruktur angenommen werden. Das Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 85 gezeigt.

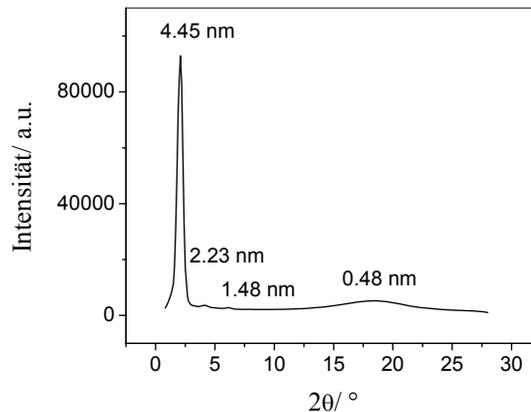


Abbildung 85: Röntgendiffraktogramm der $\text{SmCP}_F^{[*]}$ -Phase von Verbindung **Den-16** bei 96 °C.

5.6.2. Elektrooptische Untersuchung der Mesophasen der Dendrimere

Das für die Dendrimere **Den-a** ($a = 3, 4, 6, 8, 16$) beobachtete Schaltverhalten ist im Wesentlichen gleich und soll am Beispiel der Verbindungen **Den-4** und **Den-16** näher betrachtet werden.

In einem Dreieckspannungsfeld wird ein Peak pro Halbperiode beobachtet, was ein Indiz für einen bistabilen, also ferroelektrischen Schaltprozess ist (Abbildung 86a). Bei weitergehenden Untersuchungen wurde für Verbindung **Den-4** beim Abkühlen der Probe aus der isotropen Schmelze unter Gleichspannung eine doppelbrechende Fächertextur erhalten, deren Anordnung der Auslöschungskreuze zwischen Polarisator und Analysator auf eine synklone Anordnung in der feldinduzierten ferroelektrischen Mesophase hindeuten (SmC_sP_F). Nach dem Abschalten des Feldes relaxieren die Auslöschungskreuze nicht, es wird dabei ein Übergang zu einer unspezifischen doppelbrechenden Textur beobachtet. Bei erneutem Anlegen des Feldes wird die Fächertextur wieder ausgebildet. Nach einigen Schaltzyklen geht die Fächertextur jedoch in eine unspezifische, teils optisch isotrope Textur über. Es scheint, als ob dabei die durch das anliegende Feld stabilisierte polare Ordnung zu Gunsten einer ungeordneten Struktur verloren geht.

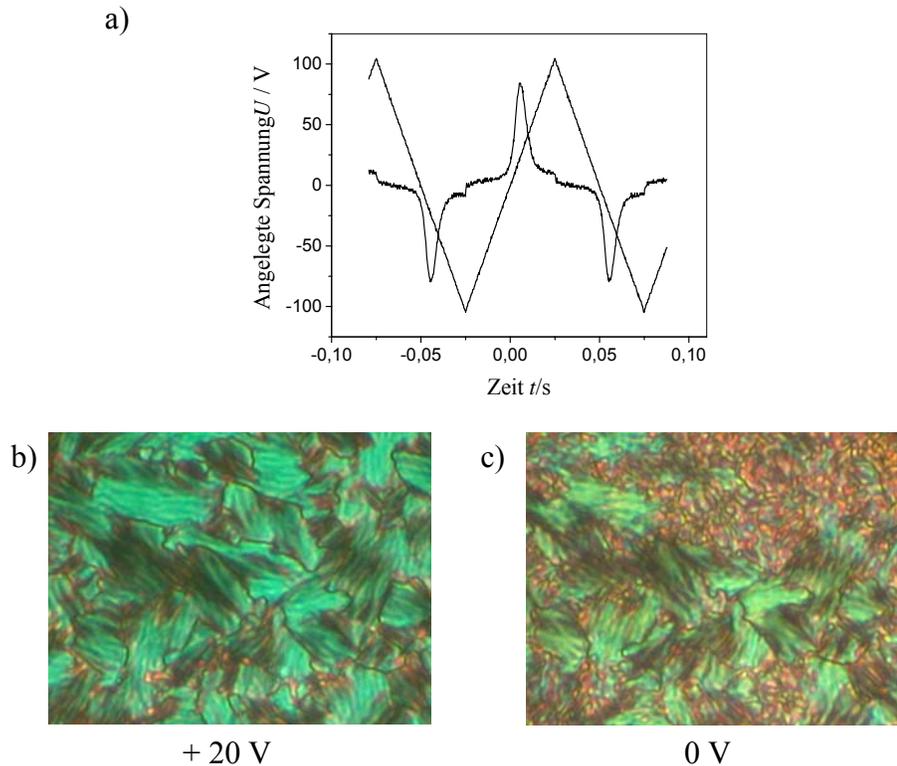


Abbildung 86: a) Stromantwortkurve von **Den-16** ($U = 210 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ K}\Omega$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, polyimidbeschichtete Zelle); b),c) Textur von **Den-4** nach Abkühlen unter Gleichspannung (20 V_{DC} , $d_{\text{Zelle}} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, unbeschichtete Zelle); b) Mit anliegendem Feld; c) Bei ausgeschaltetem Feld.

Kühlt man die Probe unter einer hochfrequenten Dreiecksspannung (200 Hz , $20 \text{ V}_{\text{pp}}/\mu\text{m}$) ab, so erhält man zirkuläre Domänen mit schwacher Doppelbrechung deren parallele Anordnung der Auslöschungskreuze zu Polarisator und Analysator auf eine antikline Anordnung schließen lassen sowie einige stark doppelbrechende zirkuläre Domänen, deren Lage für eine synklinale Anordnung spricht. Bei abgeschaltetem Feld wird die Textur schwach doppelbrechend und die Auslöschungskreuze aller Domänen liegen parallel zu Polarisator und Analysator (Abbildung 87).

Diese Beobachtungen lassen auf eine feldinduzierte Mesophasenstruktur mit antikliner Neigung der Mesogene zueinander und ferroelektrischer Anordnung schließen. Nach Symmetriebetrachtungen, die aus dem Curie-Prinzip folgen, sollte diese racemische SmC_aP_F -Struktur aber, wie zuvor in Kapitel 5.2.2. bereits dargestellt, nicht stabil sein^[58a,b]. Die Annahme einer Mesophasenstruktur aus chiralen SmC_sP_F -Domänen unterschiedlicher Händigkeit ((+)- SmC_sP_F und (-)- SmC_sP_F) kann das beobachtete Schaltverhalten sowie die Koexistenz chiraler und racemischer Domänen im Grundzustand befriedigend erklären. Dabei nehmen die Moleküle in den synklinen Domänen der SmC_sP_F -Struktur eine einheitliche Neigungsrichtung in benachbarten

Schichten an. Diese Domänen sind homogen chiral und korrelieren mit den chiralen Domänen, die im Grundzustand beobachtet werden. In den antiklinen Domänen wechseln die Neigungsrichtungen der Mesogene, es resultiert also eine racemische Struktur.

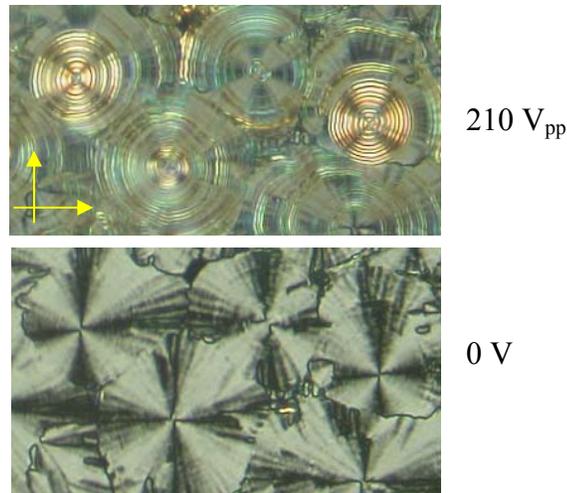


Abbildung 87: Den-4; Unter Dreiecksspannung erhaltene zirkulare Domänen.

Die racemische Anordnung wird als $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_F$ -Struktur bezeichnet und sollte aus Schichtfragmenten mit (+)- SmC_sP_F - und (-)- SmC_sP_F -Struktur bestehen. In ihrer Gesamtheit ist diese Anordnung racemisch und entspricht den im Grundzustand beobachteten racemischen Domänen. An den Grenzflächen zwischen den Schichten unterschiedlichen Chiralitätssinnes ergeben sich Grenzflächen mit antikliner und ferroelektrischer Struktur. Abbildung 88 zeigt eine Darstellung des Modells.

Es kann angenommen werden, dass in der Mesophase eine SmC_sP_F -Struktur begünstigt ist. Diese ist homogen chiral und wird durch die Wechselwirkungen mit den Oberflächen der Messzelle stabilisiert. Während der Ausbildung der flüssigkristallinen Phase aus der isotropen Schmelze ist die Neigungsrichtung in den makroskopisch chiralen Bereichen einheitlich. Der energetische Unterschied zwischen der synklinen und antiklinen Anordnung ist jedoch gering, so dass es bei Abwesenheit ausreichender stabilisierender Wechselwirkungen zu Defekten innerhalb der Mesophasenstruktur kommt. An diesen Defekten ändert sich die Neigungsrichtung der Mesogene in benachbarten Fragmenten. Wird eine bestimmte Anzahl dieser Defekte in der Mesophase ausgebildet, so werden die Fragmente mit einheitlicher Neigungsrichtung kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts und die resultierende Textur erscheint antiklin.

Die hier dargestellten Dendrimere nehmen mit ihrem Verhältnis von Silizium im Dendrimergerüst zu den bent-core mesogenen Einheiten eine Zwischenposition auf dem in

Kapitel 5.5. diskutieren kontinuierlichen Übergang von antiferroelektrischem zu ferroelektrischem Schaltverhalten ein. Der unter einem anliegenden Feld vorwiegende Schaltprozess (ferroelektrisch oder antiferroelektrisch) ist daher in hohem Maße von den Untersuchungsbedingungen, das heißt zum Beispiel von der Art der verwendeten Zellen (und somit von der Möglichkeit einer Oberflächenstabilisierung) abhängig. Das Schaltverhalten der Dendrimere selbst ist jedoch ein oberflächenstabilisierter ferroelektrischer Schaltprozess.

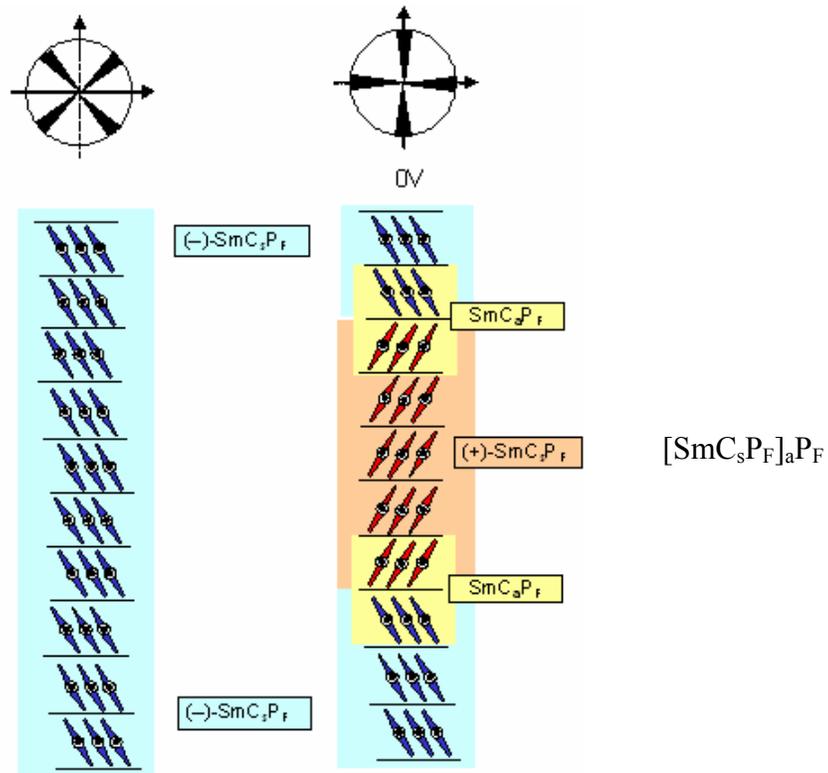


Abbildung 88: Modell für die Mesophasenstruktur: homogen chirale SmC_sP_F -Domänen neben makroskopisch racemischen Domänen aus $(+)\text{-SmC}_s\text{P}_F$ - und $(-)\text{-SmC}_s\text{P}_F$ -Domänen.

5.7. Flüssigkristalline Seitenkettenpolymere mit Siloxanrückgrat

Flüssigkristalline Polymere sind aufgrund ihrer Materialeigenschaften von besonderem Interesse, die sich aus den Eigenschaften des Polymers (mechanische Eigenschaften) sowie denen der mesogenen Einheiten, hier insbesondere die Schaltbarkeit im elektrischen Feld, zusammensetzen. Bisher wurden hauptsächlich calamitische und discotische Mesogene in diesen flüssigkristallinen Polymeren verwendet. Die Mesogene können dabei entweder in der Polymerkette (Hauptkettenpolymere) oder als Seitenkettenpolymer verknüpft werden (Abb. 89)^[69].

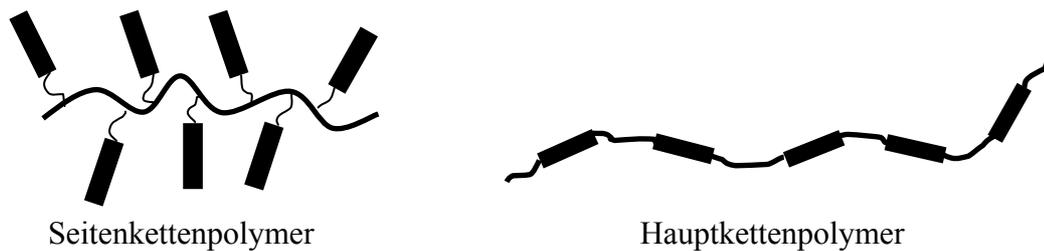


Abbildung 89: Schematische Darstellung von einem Seitenketten- und einem Hauptkettenpolymer.

Durch die Verwendung chiraler Mesogene wurden im Feld schaltbare Polymere mit ferroelektrischen oder antiferroelektrischen SmC*-Phasen erhalten^[70]. Von bent-core Mesogenen ist bekannt, dass sie zur Ausbildung von antiferroelektrisch und ferroelektrisch schaltbaren Mesophasen fähig sind, ohne dass die Moleküle selbst chiral sind. Es war daher von großem Interesse, solche bent-core Mesogene an ein Polymer zu knüpfen und dessen Eigenschaften zu studieren. Von KEUM et al. wurde das erste Beispiel von polymerisierten bent-core Mesogenen vorgestellt. Dabei handelte es sich um bent-core Mesogene mit olefinischen Endfunktionen als Monomere, die unter einem Gleichspannungsfeld thermisch polymerisiert wurden^[71]. SENTMAN et al. berichteten von einem polymerisierbaren bent-core Mesogen mit 1,3-Dienfunktionen an den Termini, das als Monomer und auch nach der Polymerisation ferroelektrische Schaltbarkeit an polaren smektischen Phasen aufwies^[72]. CHOI et al. generierten Hauptkettenpolymere aus bent-core Mesogenen mit Schiff-Base-Einheiten durch Polykondensation der entsprechenden Diamine und Dialdehyde^[73]. Durch Photopolymerisation monomerer bent-core Mesogene erhaltene Hauptkettenpolymere mit antiferroelektrischem Schaltverhalten wurden von BARBERA et al. synthetisiert^[74]. Obwohl auf verschiedenen synthetischen Wegen Hauptkettenpolymere dargestellt worden sind, waren bisher keine Seitenkettenpolymere mit bent-core Molekülen als mesogene Einheiten bekannt. Das könnte auf synthetische Schwierigkeiten durch den sterischen Anspruch der gebogenen Mesogene zurückzuführen sein. Um ein flexibles Seitenkettenpolymer zu erhalten, sollten die mesogenen Einheiten an ein bereits vorhandenes Polymerrückgrat angeknüpft werden.

Durch die bekannten Einflüsse auf die Mikroseggregation durch Siloxaneinheiten und um außerdem ein Material zu erhalten, das durch seine niedrige Viskosität für die sich anschließenden Untersuchungen, zum Beispiel der Schaltbarkeit, gut geeignet ist, wurde als Polymerhauptkette ein flexibles Siloxanpolymer ausgewählt. Um die Viskosität weiter

herabzusetzen wurde ein Copolymer verwendet, in dem die mit mesogenen Einheiten verknüpften Siloxangruppen durch Dimethylsiloxaneinheiten verdünnt werden. Als Ausgangspolymere wurden, wie im Kapitel 3.2. bereits dargestellt, kommerziell erhältliche Copolymere aus Dimethylsiloxaneinheiten und Methylsiloxaneinheiten (6-7% bzw. 15-18% Si-H, Gelest Inc.) eingesetzt. Durch eine Hydrosilylierungsreaktion mit Karstedt's Katalysator wurden die Mesogene, wie in Schema 3 (Kapitel 3.2.) gezeigt, mit dem Polymer verknüpft.

5.7.1. Flüssigkristalline Eigenschaften der Siloxanpolymere

Die im Folgenden dargestellten Siloxanpolymere **Poly 1** und **Poly 2** sind statistische Copolymere aus Dimethylsiloxan-Wiederholungseinheiten. In **Poly 1** sind etwa 6-7% der Siloxaneinheiten mit einem bent-core Mesogen verknüpft, also ist an durchschnittlich jede 15. Wiederholungseinheit im Copolymer eine mesogene Einheit geknüpft. In **Poly 2** ist an etwa jede 6. Wiederholungseinheit im Copolymer eine mesogene Einheit geknüpft (15-18% Si-H im als Ausgangsstoff verwendeten Copolymer). Für beide Verbindungen wurde beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze polarisationsmikroskopisch eine optisch isotrope Textur mit chiralen Domänen beobachtet. (Abbildung 90). Bemerkenswert ist die Stabilisierung der mesomorphen Eigenschaften in den Polymeren. Im Vergleich zu den olefinischen Ausgangsstoffen **En-9B12** und **En-103B12** ist die Mesophasenbreite um etwa 20 K erhöht.

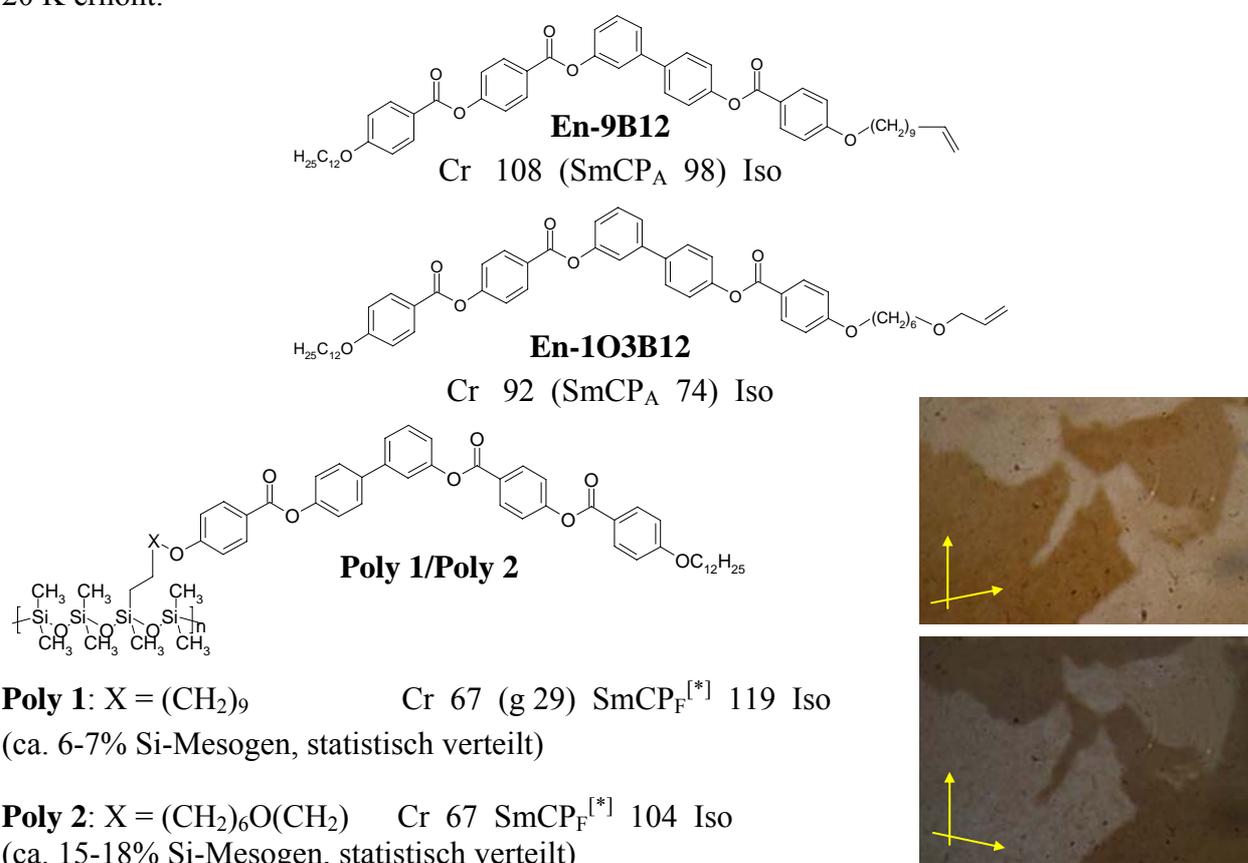


Abbildung 90: Strukturformel und Umwandlungstemperaturen der olefinischen Vorläufer sowie Strukturformel und Textur der Seitenkettenpolymere **Poly 1** und **Poly 2** (Phasenumwandlungstemperaturen in °C).

Das Pulverdiffraktogramm der Mesophase von Verbindung **Poly 1** ist durch einen scharfen Reflex und den dazugehörigen Reflex zweiter Ordnung charakterisiert. Diese Reflexe sprechen für eine Schichtstruktur, der Schichtabstand wurde zu $d = 7.3$ nm bestimmt. Die Länge der mesogenen Einheit beträgt einschließlich der terminalen Alkoxyketten, dem aromatischen Kern sowie dem Spacer $L = 5.0$ nm, wenn man einen Winkel von 120° für die Zentraleinheit sowie eine all-trans Konformation der Alkylketten annimmt. Die Mesogene sind daher in den Schichten stark geneigt. Aus elektrooptischen Untersuchungen wurde ein Neigungswinkel von ca. $40\text{-}45^\circ$ ermittelt; die effektive Länge der Mesogene inklusive der aromatischen Einheiten und der terminalen Alkylketten beträgt demnach ca. 3.5 nm. Die Oligosiloxanschichten füllen den übrigen Raum in den Schichten der Mesophase.

Im Weitwinkelbereich wurden zwei diffuse Reflexe mit Maxima bei $d_1 = 0.46$ nm und $d_2 = 0.77$ nm gefunden, die den Abstand zwischen den separierten Kohlenwasserstoffeinheiten und den Dimethylsiloxaneinheiten widerspiegeln. Nach den Befunden der Röntgenuntersuchung ist diese Mesophase wie die in Abschnitt 5.1. diskutierten smektischen Phasen der Verbindungen **Si₃-11Bn** ($n = 4\text{-}16$) aus in drei Unterschichten segregierten Schichten aufgebaut. Es wechseln sich Schichten aus den aromatischen Kernen, aliphatischen Ketten und Oligosiloxanketten ab (Abbildung 91).

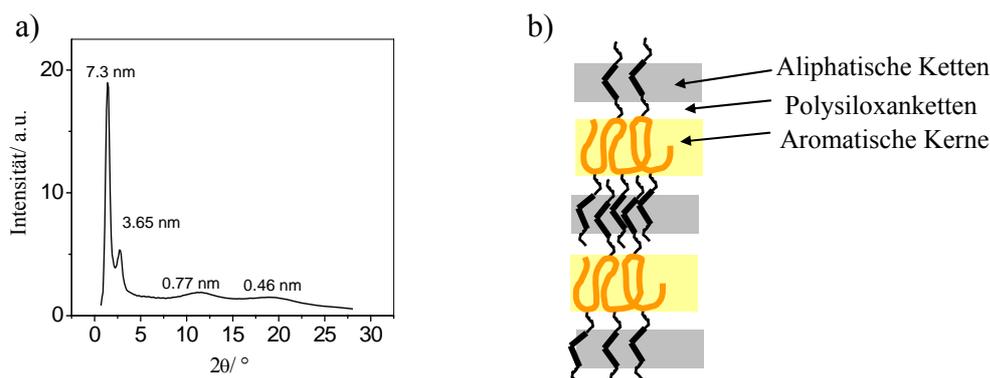


Abbildung 91: a) Röntgendiffraktogramm von Verbindung **Poly 1** bei 100°C ; b) Modell für die dreifach segregierte Schichtstruktur der Mesophasen der Seitenkettenpolymere.

5.7.2. Elektrooptische Untersuchungen an den Mesophasen der Polymere

Beide Verbindungen zeigen nur einen scharfen Peak pro Halbperiode der Dreiecksspannung, der sich auch bei sehr niedrigen Frequenzen sowie beim Anlegen einer modifizierten Dreiecksspannung mit einem Plateau bei 0 V nicht aufspalten lässt (Abbildung 92). Die spontane Polarisierung beträgt für **Poly 1** 500 nC cm^{-2} und für **Poly 2** 740 nC cm^{-2} . Um den experimentellen Beweis des ferroelektrischen Schaltens zu sichern wurden an beiden Verbindungen Gleichspannungsexperimente durchgeführt.

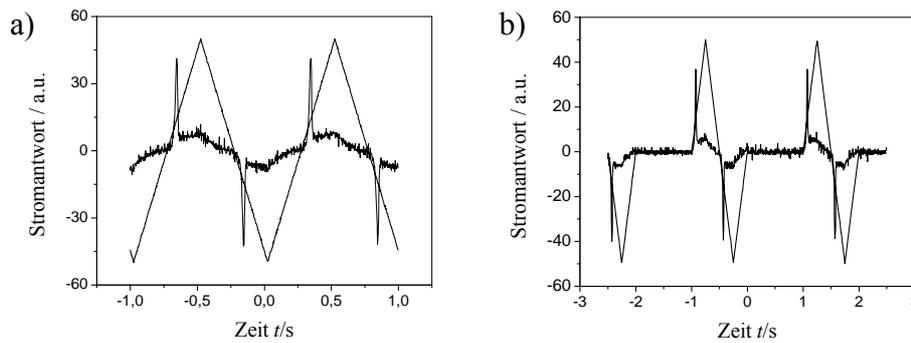


Abbildung 92: a) Stromantwortkurve von **Poly 1** unter Dreiecksspannung; b) Stromantwortkurve von **Poly 1** unter einer modifizierten Dreiecksspannung ($U=100 \text{ V}_{pp}$, $f=1 \text{ Hz}$, $R=5 \text{ k}\Omega$, $T=90 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{Zelle}=5 \text{ }\mu\text{m}$, $P_s \sim 500 \text{ nCcm}^{-2}$)

Auch dabei wurde das den ferroelektrischen Schaltvorgang beweisende bistabile Schalten beobachtet, d.h. die Auslöschungskreuze rotieren erst nach Anlegen der entgegengesetzten Feldrichtung und ändern ihre Lage nicht bei Abschalten des anliegenden Gleichspannungsfeldes (Abbildung 93). Eine Relaxation wird auch nach längerer Zeit nicht beobachtet was auf stabile oder zumindest langlebige ferroelektrische Zustände schließen lässt.

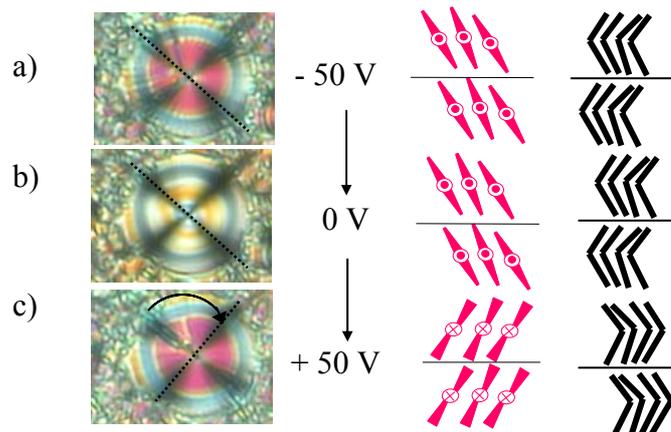


Abbildung 93: Textur von **Poly 1** nach Abkühlen der Probe unter einem angelegten Gleichspannungsfeld (50 V, $d_{Zelle}=5 \text{ }\mu\text{m}$); ferroelektrisches Schalten von **Poly 1**: Die Auslöschungskreuze verbleiben in ihrer Position beim Abschalten des Feldes (a-> b) und rotieren beim Anlegen der entgegengesetzten Feldrichtung (b->c) um ca. 40-45° ($T=95 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{Zelle}=6 \text{ }\mu\text{m}$, polyimidbeschichtete Zelle).

Im Vergleich zu den monomeren Mesogenen **Si₃11Bm** mit Trisiloxaneinheiten (vgl. Kapitel 5.1.) kann festgestellt werden, dass der an den Polymeren beobachtete Schaltvorgang dem für die Mesogene mit kürzeren Alkylketten (z. B. $n=4$) ähnelt. Die Stabilisierung der ferroelektrischen Zustände durch die Mikroseggregation der Siloxaneinheiten ist jedoch bei den Polymeren so effektiv, dass die für die monomeren Mesogene **Si₃11Bm** beobachtete Relaxation der Mesophase in einen ungeordneten Grundzustand nicht beobachtet werden konnte.

5.8. Flüssigkristalline Eigenschaften der bent-core Mesogene – Diskussion der Ergebnisse

5.8.1. Smektische Mesophasen

In diesem Abschnitt soll zusammenfassend der Einfluss der siliziumhaltigen Molekülbausteine in den Mesogenen auf das Mesophasenverhalten, insbesondere das elektrooptische Schaltverhalten diskutiert werden.

Es kann zunächst festgestellt werden, dass die zunehmende Größe der siliziumhaltigen Einheiten, wie im Kapitel 5.4. an den symmetrisch substituierten silylierten Verbindungen gezeigt, durch die zunehmende sterische Frustration zu einer Deformation der Schichten und so zu antiferroelektrisch schaltbaren Mesophasen führt. Die zunehmende Anzahl von Dimethylsilylgruppen (relativ zu den bent-core-Einheiten) hingegen führt zu einer Entkopplung der Schichten und kann so ferroelektrisches Schaltverhalten begünstigen.

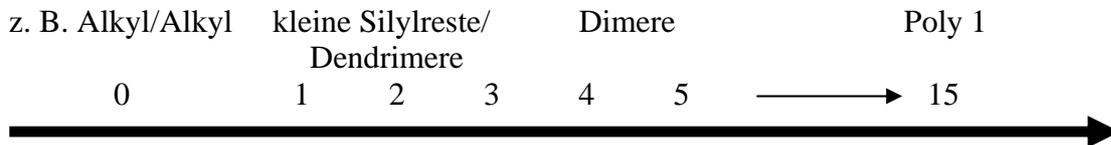
Für die hier zuerst diskutierten smektischen Mesophasen der in dieser Arbeit vorgestellten Mesogene mit Siloxan- und Carbosilaneinheiten wird eine Struktur vorgeschlagen, die aus $[\text{SmC}_s\text{P}_F]$ -Domänen aufgebaut ist. Von der Größe dieser Domänen ist es nun abhängig, welches Schaltverhalten beobachtet werden kann.

Es wurde gefunden, dass mit zunehmendem Anteil der siliziumhaltigen Gruppen relativ zur Anzahl der mesogenen Einheiten ein kontinuierlicher Übergang von antiferroelektrischen SmC_aP_A -Phasen für die klassischen bent-core Mesogene ohne Siloxaneinheiten, über antiferroelektrisch schaltbare $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_A$ -Phasen für die Mesogene mit kleinen Carbosilaneinheiten (wie z.B. **Si-11B12**) zu ferroelektrischem Schaltverhalten für die Mesogene mit relativ großen siliziumhaltigen Segmenten (wie z. B. die Dimesogene **Ban-Si_xp/e-Ban**, $x > 3$) stattfindet. Den größten Anteil Dimethylsilyleinheiten relativ zu den mesogenen Einheiten haben die Copolymere **Poly 1** (15:1) und **Poly 2** (6:1). Hier sind die ferroelektrischen Zustände scheinbar stabil (oder extrem langlebig), so dass auch nach längerer Zeit keine Relaxation beobachtet werden konnte.

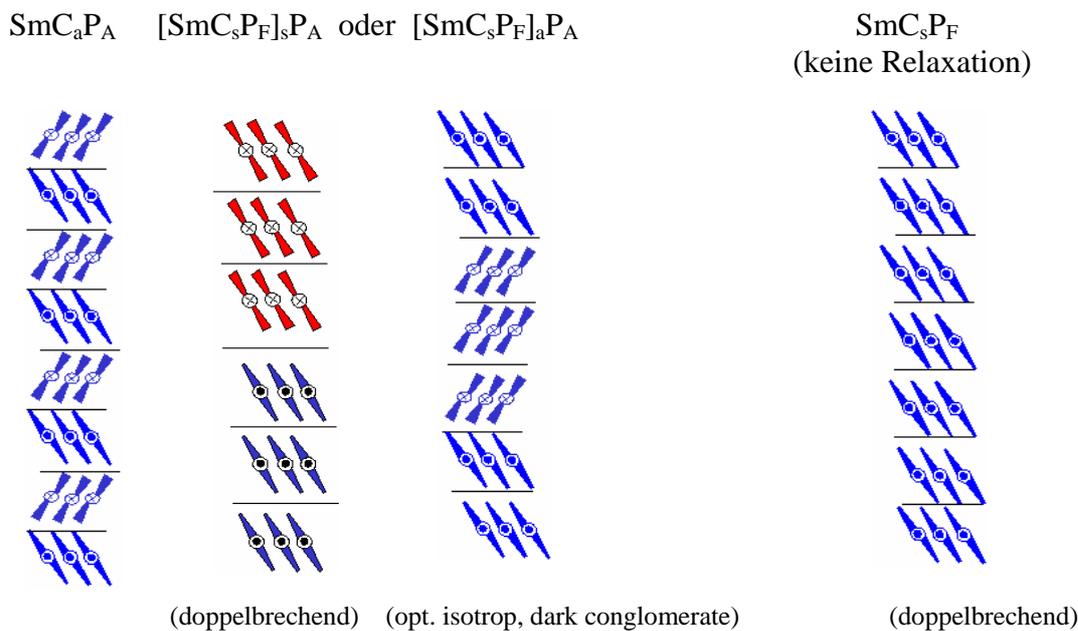
Aus dem Auftreten einer SmC_sP_F -Anordnung in den smektischen Mesophasen darf jedoch nicht auf eine reine SmC_sP_F -Mesophasenstruktur im Grundzustand geschlossen werden. Es handelt sich bei der Struktur im Grundzustand vielmehr um lokal begrenzte SmC_sP_F -Domänen, die durch das angelegte Feld während der elektrooptischen Untersuchungen auch schon bei niedrigen Schwellspannungen (d.h. wenn nur es nur relativ wenig Energie bedarf, um diesen Zustand zu stabilisieren) eine einheitliche SmC_sP_F -Anordnung einnehmen können, die durch Wechselwirkungen mit den Oberflächen der Messzelle stabilisiert wird. So sind die beschriebenen ferroelektrischen Schaltprozesse alle als oberflächenstabilisiertes ferroelektrisches Schalten aufzufassen, wobei die Stabilisierung der ferroelektrischen

Zustände mit zunehmender Anzahl der Dimethylsilylgruppen favorisiert wird (s. Abbildung 92).

Si pro mesogene Einheit



Relaxation der feldstabilisierten SmC_sP_F -Domänen zu:



Mesophase im Grundzustand:



Abbildung 94: Übergang von doppelbrechenden antiferroelektrisch schaltbaren smektischen Mesophasen zu ferroelektrisch schaltbaren smektischen Mesophasen mit dark-conglomerate-Textur

Der Übergang von antiferroelektrisch zu ferroelektrisch schaltbaren Mesophasen geht in den hier vorgestellten Substanzklassen mit einer Änderung der Textur, auch im Grundzustand, einher. So findet man für die bent-core Mesogene, die antiferroelektrisches Schaltverhalten mit zwei gut separierten Repolarisationspeaks zeigen, eine doppelbrechende Textur, die sich durch unspezifische Domänen und Schlieren auszeichnet. Mit zunehmender Anzahl an Dimethylsilylgruppen in den Mesogenen findet man zunächst eine Koexistenz der doppelbrechenden sowie der „dark-conglomerate“-Textur bis dann bei weiterer Zunahme des

Siliziumanteils ausschließlich die optisch isotrope „dark-conglomerate“-Textur beobachtet wird.

Für den Grundzustand der für die in dieser Arbeit vorgestellten smektischen Mesophasen häufig gefundene optisch isotrope „dark-conglomerate“-Phase wird ebenfalls eine lokale SmC_sP_F -Struktur vorgeschlagen. Um einer ungünstigen makroskopischen Polarisierung auszuweichen, sind die lokal begrenzten SmC_sP_F -Domänen in der Mesophasenstruktur durch Defekte mit antiklinen SmC_aP_A -Grenzflächen separiert. So ist die resultierende Phasenstruktur im Bereich der einheitlich orientierten SmC_sP_F -Domänen, also in einem mesoskopischen Bereich zwar polar, sie ist makroskopisch jedoch apolar. Die Kombination von SmC_sP_F -Stapeln und SmC_aP_A -Zwischenschichten ergibt eine insgesamt homogen chirale Mesophasenstruktur. Die makroskopische Chiralität dieser Mesophasenstruktur kommt im Auftreten der chiralen Domänen entgegen gesetzter Händigkeit in den „dark conglomerate“-Phasen zum Ausdruck.

Wie in Kapitel 5.1. dargestellt, ist die Schichtchiralität dieser Mesophasen nur dann detektierbar, wenn die Doppelbrechung sehr gering oder die Mesophase optisch isotrop ist. Die mesoskopisch chirale Struktur (SmC_sP_F) bewirkt durch das Bestreben, der mesoskopischen Polarisierung in den SmC_sP_F -Schichtstapeln auszuweichen eine Deformation der Schichten. Diese Schichtdeformation führt, wie dort am Beispiel der heptamethyltrisiloxan-substituierten Mesogene dargestellt, zu einer optisch isotropen Mesophase, bestehend aus einem ungeordneten bikontinuierlichen 3D-Labyrinth deformierter Schichten („sponge phase“).

Für die bei der Untersuchung der Dendrimere beobachteten racemischen Domänen wird ein Aufbau aus chiralen $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_A$ -Mikrodomänen unterschiedlicher Händigkeit vorgeschlagen. Es liegen also im mesoskopischen Bereich Domänen mit (+)- $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_A$ - und (-)- $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_A$ -Struktur nebeneinander vor. Die Gesamtstruktur ist somit racemisch, lokal liegen jedoch chirale Anordnungen vor.

5.8.2. Columnare Mesophasen

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass bei zunehmender Größe der Silylsubstituenten, d.h. mit zunehmender sterischer Frustration innerhalb der Schichten der smektischen Mesophase die Mesophasenstruktur soweit destabilisiert werden kann, dass die Ausbildung columnarer Mesophasen favorisiert wird. Für die columnaren Mesophasen dieser Verbindungen wurde röntgenografisch das Vorliegen schiefwinkliger Gitter nachgewiesen (Col_{ob} -Phasen). Sie können als gebrochene Schichtstrukturen betrachtet werden in denen die Moleküle in Bändern angeordnet sind. Durch die Grenzen zwischen den regelmäßig gebrochenen Bändern werden alle antiklinen Defekte beseitigt und es resultiert eine ausschließlich synklone Anordnung in den Col_{ob} -Phasen. An diesen Grenzen ist eine synpolare (ferroelektrische) Organisation der Packung der bent-core Moleküle aus sterischen Gründen ungünstig. Daher wird eine

ferroelektrische Korrelation zwischen den Mesogenen benachbarter Bänder destabilisiert. Dies führt zu antiferroelektrischem Schaltverhalten in diesen $\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_A$ -Phasen. Die Grenzen zwischen den Bändern bewirken weiterhin, dass bei diesem antiferroelektrischen Schaltprozess die Umorientierung der Mesogene als kollektive Rotation um die Moleküllängsachse erfolgt. Die Grenzflächen zwischen benachbarten Bändern bestimmen maßgeblich die Eigenschaften der Col_{ob} -Phasen. Die Einflüsse lassen sich in drei wesentlichen Punkten zusammenfassen: Die Grenzflächen zwischen den Bändern der modulierten Schichten tragen zur Stabilisierung der antipolaren Anordnung in benachbarten Bändern bei, verhindern die Rotation auf einem Kegel und stabilisieren außerdem die synklone Anordnung der Mesogene (vgl. Abb. 59, Abschnitt 5.2.2.2.).

6. Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde die Selbstorganisation der bent-core Mesogene systematisch verändert indem die Polyphilie der Mesogene durch Einführung von mit den Alkylketten und aromatischen Einheiten der Mesogene inkompatiblen Siloxan- und Carbosilaneinheiten erhöht wurde.

Es wurden dabei verschiedene Ansätze verfolgt:

1. Variationen der Struktur niedermolekularer bent-core Mesogene
2. Synthese von carbosilanverbrückten Dimeren
3. Synthese von Dendrimeren der ersten bis dritten Generation mit Carbosilan-
grundgerüsten
4. Synthese von Seitenkettenpolymeren mit Siloxanrückgrat

In den Mesophasen der niedermolekularen Mesogene kommt es zu einer Segregation der Siloxaneinheiten und Alkylsegmente, wenn die Mesogene eine ausreichende Anzahl von Dimethylsilylgruppen enthalten. Es kommt zur Ausbildung einer dreifach segregierten Schichtstruktur mit separierten Schichten aus aromatischen Einheiten, Alkylsegmenten und Siloxaneinheiten. Die Schichtdicke in diesen smektischen Phasen wird von der Länge der Spacereinheiten bestimmt. Die Mikrosegregation führt zu einer Entkopplung der Schichten, was die Voraussetzung für die Ausbildung optisch isotroper Texturen mit chiralen Domänen sein sollte. Weiterhin wird ferroelektrisches Schaltverhalten der smektischen Phasen durch die Segregation begünstigt. Für die Mesogene, in denen Siloxaneinheiten durch Carbosilaneinheiten ersetzt wurden findet man unter Voraussetzung der gleichen Anzahl von Siliziumatomen in den Substituenten gleiche Eigenschaften. Auch wenn die Segregation für die Carbosilanderivate röntgenografisch nicht bewiesen werden konnte (Abwesenheit eines zweiten diffusen Reflexes), wird angenommen, dass auch in den Mesophasen der Carbosilanderivate die Mikrosegregation für die Eigenschaften verantwortlich ist.

Die Segregation von Alkylketten und Siloxaneinheiten beeinflusst die Mesophasenstruktur entscheidend. Für den Grundzustand ist die synklone ferroelektrische Anordnung der Mesogene in den smektischen Phasen dominierend. Diese bilden Schichtstapel, die durch SmC_aP_A -Grenzflächen separiert sind ($[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_A$ -Phase). Das Bestreben, der mesoskopischen Polarisierung in diesen Schichtstapeln auszuweichen führt zu einer Störung der ebenen Schichten in den Mesophasen und so zur Ausbildung einer optisch isotropen Mikrostruktur („sponge phase“). In den optisch isotropen Mesophasen kann die Schichtchiralität der homogen chiralen $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_A$ -Struktur an der Ausbildung chiraler Domänen beobachtet werden. Die Beobachtung der Chiralitätsumkehr an zwei der vorgestellten Verbindungen kann das kürzlich vorgestellte Konzept der optischen Schichtchiralität von CLARK und HOUGH stützen^[49]. Die Umkehr der optischen Chiralität geht dabei mit einer Änderung des Neigungswinkels der Mesogene relativ zur Schichtebene einher. Die Schichtchiralität stellt eine neue Quelle der supermolekularen Chiralität dar, die sich von den sonst üblichen helikalen Überstrukturen unterscheidet.

Die Segregation wird gestört, wenn die Alkylsegmente durch Verlängerung der terminalen Alkylkette vergrößert werden. Die smektischen Mesophasen werden zusätzlich aus sterischen Gründen deformiert. Es kommt zur Ausbildung gebrochener Schichtstrukturen (columnare Mesophasen). In diesen modulierten smektischen Phasen werden die ferroelektrischen Mesophasen destabilisiert und der Schaltvorgang wird antiferroelektrisch. Eine Verkürzung der Spacereinheit hat bei gleich bleibender Alkylkettenlänge die gleiche Auswirkung auf das Mesophasenverhalten.

Mit steigendem Anteil der Silylgruppen am Gesamtmolekül (und so auch zunehmender Segregation der Schichten in den smektischen Mesophasen) findet man einen Übergang von antiferroelektrischem Schalten für die alkylsubstituierten Mesogene über nichtklassisches antiferroelektrisches zu oberflächenstabilisiertem ferroelektrischen Schalten für die dreifach segregierten Mesophasen. Der Effekt der Stabilisierung der ferroelektrischen Anordnung ist zum Teil entropisch bedingt. In den antiklinen antiferroelektrischen Mesophasen der klassischen bent-core Mesogene ist eine Fluktuation der Alkylketten zwischen den Schichten einfach möglich. In den ferroelektrischen Anordnungen ist diese Fluktuation durch die synklinalen Anordnungen der Mesogene an den Grenzflächen erschwert. Durch die Segregation werden die Schichten entkoppelt und der Entropiegewinn durch die Fluktuation zwischen den Schichten verliert an Bedeutung, so dass die Energiedifferenz zur Ausbildung der ferroelektrischen Struktur gering wird. Neben dem Entropieeffekt erfolgt eine zusätzliche energetische Stabilisierung der ferroelektrischen Anordnung durch Oberflächenanbindung der Mesogene an die Messzellen.

Auch für die Dimesogene mit Carbosilan spacereinheiten konnte gezeigt werden, dass der Anteil der segregationsfördernden Silylgruppen im Vergleich zu den bent-core Einheiten für die Eigenschaften der Mesophasen entscheidend ist. So wurde für die Mesophasen der carbosilanverknüpften Dimesogene mit steigendem Carbosilananteil ein Übergang von doppelbrechenden antiferroelektrischen (B_2 -artigen) Mesophasen über optisch isotrope antiferroelektrische Mesophasen mit chiralen Domänen zu optisch isotropen ferroelektrischen Mesophasen mit chiralen Domänen gefunden.

Es wurden erste Beispiele für Dendrimere der ersten bis dritten Generation mit bent-core-Einheiten synthetisiert und ihre flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht. Für die Mesophasen der Dendrimere wurden optisch isotrope Texturen gefunden. Das Schaltverhalten ist ebenfalls (oberflächenstabilisiert) ferroelektrisch. Bemerkenswert ist das Auftreten von racemischen neben homogenen chiralen Domänen in den Texturen. Bisher wurde in der Literatur solch eine Koexistenz von racemischen neben chiralen Domänen noch nicht beschrieben. Diese Beobachtungen haben zu einem besseren Verständnis des Ursprungs der Chiralität und optischen Isotropie beigetragen.

Die von Dimethylsiloxan copolymeren abgeleiteten Seitenkettenpolymere mit bent-core Einheiten sind die ersten veröffentlichten Mesogene dieser Art. Auch die Mesophasen der Copolymere zeigen optisch isotrope Texturen mit chiralen Domänen. Die smektischen

Mesophasen zeigen eindeutig ferroelektrisches Schaltverhalten. Die Eigenschaften der Mesophasen der Polymere ähneln denen, die für die smektischen Mesophasen der niedermolekularen Siloxanderivate gefunden wurden.

Die Synthese und Untersuchung von Mesogenen mit zunehmender Größe der Gesamtstrukturen (vgl. Abb. 95) konnte zu einem besseren Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehung beitragen. Insbesondere konnte ein Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und der Ausbildung antiferroelektrisch oder ferroelektrisch schaltbarer Mesophasen gezeigt werden. Weiterhin konnten die hier dargestellten Arbeiten einen wertvollen Beitrag zu einem besseren Verständnis der optisch isotropen Mesophasen bei bent-core Mesogenen leisten.

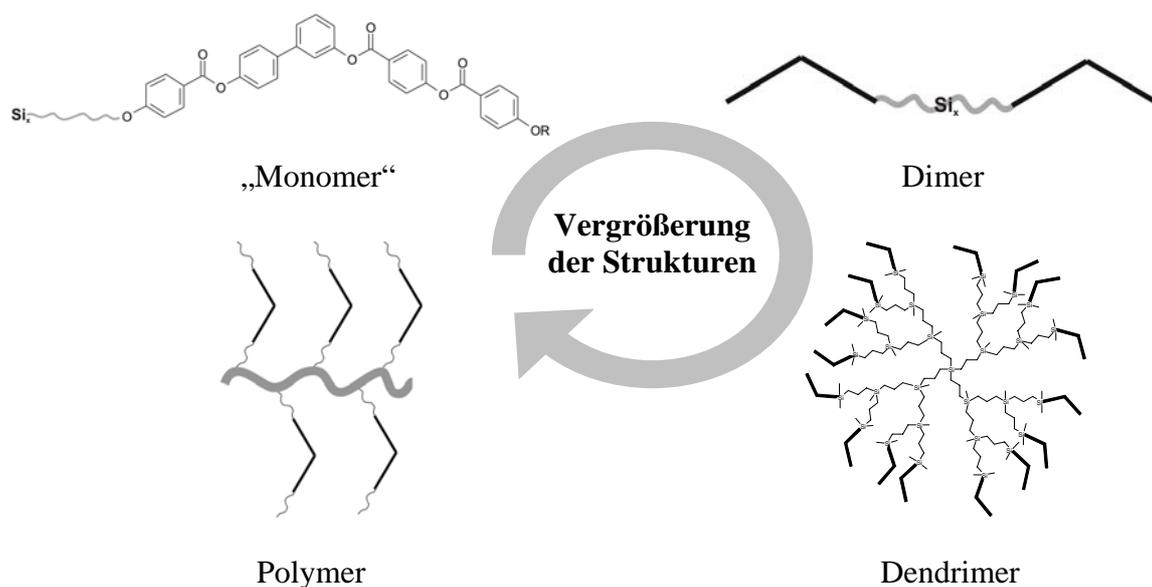


Abbildung 95: Darstellung der in dieser Arbeit vorgestellten niedermolekularen, dendritischen und polymeren flüssigkristallinen Verbindungen mit bent-core mesogenen Einheiten.

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeine Betrachtungen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur beschriebenen Standardverfahren gereinigt und getrocknet^[75]. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040-0.063 μm bzw. 0.063-0.200 μm , Fa. Merck) verwendet. Für die fliehkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie wurde gipshaltiges Kieselgel 60 (PF₂₅₄, Fa. Merck) verwendet. Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄, Fa. Merck) verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 354 nm) oder Einwirken von Ioddämpfen. Für die fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie stand ein Chromatotron der Firma Harrison Research Europe, Muttens zur Verfügung. Die Hydrierungsreaktionen unter Druck wurden in einer Hydrierapparatur (Parr Instruments, Frankfurt a. M.) durchgeführt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die nach Destillation, Chromatographie bzw. Umkristallisation erhaltenen Reinprodukte und sind nicht optimiert. Durch ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie an den Geräten Varian Gemini 200, Varian VXR 400 und Varian Unity 500 und Elementaranalyse (CHNS-932, Leco Co.) wurde die Identität der synthetisierten Verbindungen nachgewiesen. Die Signalmultiplizitäten werden durch folgende Symbole gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), br (breit). DSC-Messungen wurden an einem Perkin Elmer DSC-7 mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 Kmin^{-1} durchgeführt. Soweit nicht anders vermerkt wurden die Phasenumwandlungstemperaturen der flüssigkristallinen Substanzen der 1. DSC-Heizkurve entnommen und sind in Grad Celsius angegeben. Schmelzpunkte wurden am Boetius-Heiztischmikroskop ermittelt und sind nicht korrigiert. Die polarisationsmikroskopische Untersuchung des flüssigkristallinen Verhaltens wurde mit einem Nikon Optiphot 2 Polarisationsmikroskop und einem Mettler Heiztisch (FP 82 HT) durchgeführt und mit einer Nikon Coolpix 995-Digitalkamera dokumentiert.

Die experimentelle Anordnung für die elektrooptischen Untersuchungen wurde separat im Kapitel 4 dargestellt.

Am Institut für Physikalische Chemie der Universität wurden folgende Untersuchungen vorgenommen: Röntgenbeugungsexperimente wurden an einem GUINIER-Diffraktometer (Huber, Cu-K α_1 -Strahlung) durchgeführt und mit einer Filmkamera oder einem zweidimensionalen Detektor (HI-STAR, Siemens) aufgezeichnet. Dielektrische Untersuchungen erfolgten an einem Solartron Schlumberger Impedanz Analyzer Si 1260 und einem Chelsea Interface.

7.1.1. Chemikalien

Folgende Substanzen wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

Borsäuretrimethylester (Merck)
Bortribromid (Aldrich)
4-Brombut-1-en (Merck)
1-Bromdocosan (Aldrich)
1-Bromicosan (Aldrich)
4-Brom-2-fluorphenol (ABCR)
7-Bromhept-1-en (ABCR)
6-Bromhex-1-en (ABCR)
1-Bromoctadecan (Aldrich)
8-Bromoct-1-en (Aldrich)
3-Bromphenol (ABCR)
4-Bromphenol (Aldrich)
11-Brom-1-undecen (Synthon)
N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat (CMC, Fluka)
9-Decen-1-ol (Aldrich)
Dicyclohexylcarbodiimid (Merck)
Dimethylethylsilan (Aldrich)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan (ABCR)
1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan (ABCR)
1,6-Hexandiol (Merck)
4-Hydroxybenzaldehyd (Merck)
Karstedt's-Katalysator (Platindivinyltetramethylsiloxan-Komplex in Xylol, ABCR)
Methylhydrosiloxan-dimethylsiloxan-copolymer (6-7 % Si-H, Gelest)
Methylhydrosiloxan-dimethylsiloxan-copolymer (15-18 % Si-H, Gelest)
9-Nonen-1-ol (Aldrich)
1,1,1,3,3-Pentamethyldisiloxan (Aldrich)
Triethylamin (Merck)

Folgende Substanzen wurden im Rahmen anderer Projekte bereits dargestellt, waren im Arbeitskreis vorhanden oder die Darstellung ist an anderer Stelle beschrieben:

4-Benzyloxybenzoboronsäure
4-(4-Decyloxybenzoyloxy)benzoesäure
3,4'-Dihydroxybiphenyl
4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure
3-Fluor-4-undec-10-enyloxybenzoesäure
4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)benzoesäure
4-Hydroxybenzoesäuremethylester
4-Octadecyloxybenzoesäure

4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure

Folgende Chemikalien wurden von Herrn Professor Dr. H. Lang, TU Chemnitz zu Verfügung gestellt:

2,2,6,6,10,10-Hexamethyl-2,6,10-trisiladecan

2,2,6,6,10,10,14,14-Octamethyl-2,6,10,14-tetrasilapentadecan

1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisilanonan

1,1,5,9,9-Pentamethyl-5-(4,4-dimethyl-4-silabutyl)-1,5,9-trisilanonan

1,1,9,9-Tetramethyl-5-bis(4,4-dimethyl-4-silabutyl)-1,9-trisilanonan

Carbosilandendrimer, 6 Si-H

Carbosilandendrimer, 8 Si-H

Carbosilandendrimer, 16 Si-H

1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disilabutan

1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-1,4,7,10-tetrasiladecan

1,1,4,4,7,7,10,10,13,13,16,16-Dodecamethyl-1,4,7,10,13,16-hexasilahexadecan

1,1,5,5,9,9,13,13,17,17-Decamethyl-1,5,9,13,17-pentasilaheptadecan

1,1,4,4,7,7,10,10,13,13,16,16,19,19,22,22-Hexadecamethyl-1,4,7,10,13,16,19,22-octasiladocosan

1,1,5,5,9,9,13,13,17,17,21,21,25,25-Tetradecamethyl-1,5,9,13,17,21,25-heptasilapentacosan

2,2,6,6,10,10,14,14,18,18-Decamethyl-2,6,10,14,18-pentasilaoctadecan

7.1.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

7.1.2.1. AAV 1: Suzuki-Kupplung

In einer Argonatmosphäre werden die Kupplungspartner Bromid (1 Äqu.) und Boronsäure (1.1 Äqu.) in glyme (10 ml pro 1 mmol Boronsäure) gelöst. Nach Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (1 mol%) wird unter Argon am Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit H_2O gewaschen und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt chromatographisch gereinigt.

7.1.2.2. AAV 2: Tosylierung

Der entsprechende aliphatische Alkohol (1 Äqu.) wird unter Feuchtigkeitsausschluss in getrocknetem Pyridin (mind. 4 Äqu.) gelöst und auf einem Eisbad auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Man gibt Toluolsulfonsäurechlorid (2 Äqu.) in kleinen Portionen dazu und lässt bei dieser Temperatur noch 2 h rühren. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf den fünffachen Überschuss Eis gegossen und mehrfach mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit halbkonzentrierter HCl , gesättigter NaHCO_3 -Lösung, H_2O und gesättigter NaCl -Lösung

gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert wurde, wird das Produkt ohne weitere Reinigung umgesetzt.

7.1.2.3. AAV 3: Williamson-Ethersynthese

Unter Feuchtigkeitsausschluss werden das Phenol (1 Äqu.), das Bromid oder ein entsprechendes Tosylat (je 1.1 Äqu.), K_2CO_3 (2 Äqu.) und Tetrabutylammoniumiodid (1 Spatelspitze) in 2-Butanon unter Rühren am Rückfluss gehalten. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird das auf RT abgekühlte Reaktionsgemisch auf das doppelte Volumen mit H_2O verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dann mit H_2O und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt chromatographisch gereinigt.

7.1.2.4. AAV 4: Basische Hydrolyse der Benzoessäureester

Der zu hydrolysierende Benzoessäureester (1 Äqu.) wird in Ethanol gelöst und mit 10 %iger wässriger NaOH (2 Äqu.) versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt bis dünnschichtchromatographisch vollständiger Umsatz zu beobachten ist. Das auf RT abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit verdünnter HCl (5 %ig) auf $\text{pH} = 2$ angesäuert, das Rohprodukt abfiltriert mit H_2O gewaschen. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

7.1.2.5. AAV 5: Halogen-Metall-Austausch zur Synthese von Benzoessäuren

Unter einer Argonatmosphäre wird bei einer Temperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung des entsprechenden Bromids (1 Äqu.) in absolutem THF n-Butyllithium (1.6 molar in Hexan, 1.3 Äqu.) getropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt, dann wird Trockeneis in kleinen Stücken zur Reaktionsmischung gegeben (10 Äqu.). Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und engt dann die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck ein. Der Rückstand wird in H_2O aufgenommen, mit verdünnter HCl (5 %ig) auf $\text{pH} = 2$ angesäuert und mehrfach mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit H_2O und mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

7.1.2.6. AAV 6: Veresterung der Benzoessäurechloride mit Hydroxybenzaldehyd

Die entsprechende Alkoxybenzoessäure (1 Äqu.) wird mit Thionylchlorid (3 Äqu.) 2 h am Rückfluss erhitzt. Man destilliert das überschüssige Thionylchlorid ab und löst den Rückstand in absolutem CH_2Cl_2 . Nach Zugabe von Triethylamin (1.3 Äqu.), 4-Hydroxybenzaldehyd (1.3 Äqu.) und einer Spatelspitze DMAP wird die Reaktionsmischung am Rückfluss erhitzt. Der

Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird die auf RT abgekühlte Reaktionsmischung mit H₂O versetzt, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit HCl (5 %ig), NaHCO₃ (gesättigte Lösung) und mit H₂O gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird dann unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

7.1.2.7. AAV 7: Oxidation der Aldehyde mit CrO₃

Der zu oxidierende Aldehyd (1 Äqu.) wird in Essigsäure (90 %ig, 50 ml pro 10 mmol Aldehyd) gelöst und unter Rühren wird eine Lösung von CrO₃ (2 Äqu.) in Essigsäure (60 %ig, 10 ml pro 10 mmol CrO₃) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird nun bei 40 °C gerührt bis der Aldehyd vollständig zur Carbonsäure umgesetzt ist. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird das Reaktionsgemisch auf das doppelte Volumen mit H₂O aufgefüllt und die Carbonsäure abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit Wasser gewaschen und das Rohprodukt wird dann aus Ethanol umkristallisiert.

7.1.2.8. AAV 8 : Oxidation der Aldehyde mit NaClO₂

Der zu oxidierende Aldehyd (1 Äqu.) und Resorcin (1.3 Äqu.) werden in t-Butanol (10 ml pro 1 mmol Aldehyd) gelöst und unter Rühren wird eine Lösung von NaClO₂ (80 %ig, 5.8 Äqu.) und NaHPO₄·2 H₂O (3 Äqu.) in H₂O (1 ml pro 1 mmol NaClO₂) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird nun bei Raumtemperatur gerührt bis der Aldehyd vollständig zur Carbonsäure umgesetzt ist. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand in H₂O aufgenommen. Nach Ansäuern mit verdünnter HCl auf pH = 2 wird das Rohprodukt abfiltriert, mit H₂O und n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

7.1.2.9. AAV 9 : Veresterung nach der Carbodiimidmethode mit DCC

Unter Feuchtigkeitsausschluss werden die Benzoesäure (1.1 Äqu.), das Phenol (1 Äqu.), DCC (1.1 Äqu.) sowie eine Spatelspitze DMAP in absolutem CH₂Cl₂ gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand wird über flash-Kieselgel abgesaugt (Eluent CH₂Cl₂). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert oder chromatographisch gereinigt.

7.1.2.10. AAV 10: Veresterung nach der Carbodiimidmethode mit CMC

Unter Feuchtigkeitsausschluss werden die Benzoesäure (1.1 Äqu.), das Phenol (1 Äqu.), CMC (1.25 Äqu.) sowie eine Spatelspitze DMAP in absolutem CH_2Cl_2 gelöst und 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird die Reaktionsmischung mit H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird chromatographisch gereinigt und dann aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

7.1.2.11. AAV 11: Hydrogenolytische Spaltung der Benzylether

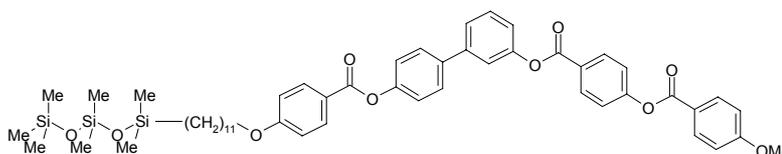
Der zu spaltende Benzylether wird in THF (10 ml pro 1 mmol) gelöst. In einer Argonatmosphäre wird der Hydrierkatalysator (Pd/C, 10% Pd, 10 mg pro 1 mmol) zugegeben und dann das Hydriergefäß mit Wasserstoff gespült. Die Reaktionsmischung wird dann 8 h bei einem Wasserstoffdruck von 2.7 bar und einer Temperatur von 40 °C geschüttelt. Nach dem Abkühlen wird der Hydrierkatalysator abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt.

7.1.2.12. AAV 12: Hydrosilylierung

In einer Argonatmosphäre werden das entsprechende Olefin (1 Äqu.) und das Hydrosiloxan/-carbosilan (1-2 Äqu.) in absolutem Toluol (3 ml pro 1 mmol Olefin) gelöst und mit 1 Tr. Karstedt's Katalysator versetzt. Die Reaktionsmischung wird dann 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingengt. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt.

7.2. Synthese der 3'-[4-(4-Alkoxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]}benzoyloxy}biphenyle Si_3 -11Bn

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen wurden mittels einer Hydrosilylierungsreaktion nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 12 dargestellt.

7.2.1. 3'-[4-(4-Methoxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]}benzoyloxy}biphenyl Si_3 -11B1**Ansatzgröße:**

3'-[4-(4-Methoxybenzoyloxy)benzoyloxy]-
4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl

0.25 g (0.35 mmol)

1,1,1,3,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.094 g (0.42 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 ; $R_f = 0.19$) gereinigt.

Ausbeute: 0.146 g (45 % d. Th.), farbloser Feststoff

Smp.: 130 °C

$\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{O}_{10}\text{Si}_3$

$M = 935.34 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 66.78; H, 7.11

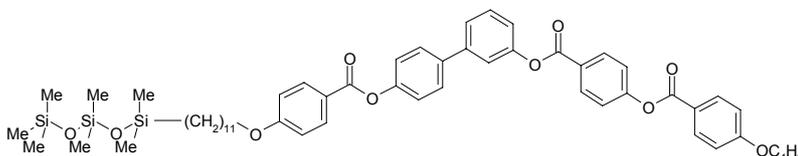
gefunden: C, 67.2; H, 7.15

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.29 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.15 (m, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (m, 4H, Ar-H), 4.03 (m, 4H, OCH_2), 3.90 (s, 3H, OCH_3), 1.83 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.27 (m, 14H, CH_2), 0.49 (m, 2H, SiCH_2), 0.07 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.04 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.005 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 164.75, 164.31, 164.11, 164.07, 163.48, 155.29, 151.24, 150.78, 142.08, 137.66, 132.35, 132.21 (4C), 131.74 (2C), 129.74, 128.14 (2C), 126.86, 124.59, 122.10 (2C), 122.10 (2C), 122.02, 121.45, 120.47, 120.34, 120.33, 114.28 (2C), 113.93, 68.37, 55.57, 33.50, 29.69, 29.64, 29.63, 29.45 (2C), 29.19, 26.07, 23.31, 18.39, 1.92 (3C), 1.38 (2C), 0.32 (2C).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ 7.48, 7.03, -21.06.

7.2.2. 3'-[4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si_3 -11B4



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.18 g (0.24 mmol)
1,1,1,3,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.05 g (0.24 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	3 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl_3 $R_f = 0.21$) gereinigt.

Ausbeute: 0.172 g (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 93 (10.9) SmCP_F^[*] 113 (17.1) Iso

$\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_{10}\text{Si}_3$

$M = 977.42 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 67.59; H, 7.42

gefunden: C, 65.65; H, 7.76

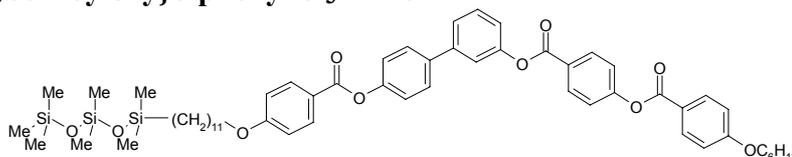
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.29 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.15 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.65 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.96 (d, 2H, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH_2), 1.82 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.49 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.27 (m, 12H, CH_2), 0.99 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 3H, CH_3),

0.51 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.04 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.004 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.73, 164.29, 164.13, 163.68, 163.45, 155.29, 151.21, 150.75, 142.05, 137.64, 132.31 (4C), 132.20 (2C), 131.72 (2C), 129.72, 128.13 (2C), 126.79, 124.57, 122.08 (2C), 122.02 (2C), 121.42, 120.93, 120.45, 120.33, 114.36 (2C), 114.26, 68.36, 68.08, 33.50, 31.20, 29.69, 29.65, 29.63, 29.46 (2C), 29.19, 26.08, 25.99, 23.32, 22.64, 19.28, 18.40, 13.90, 1.94 (3C), 1.40 (2C), 0.34 (2C).

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.48, 7.04, -21.06.

7.2.3. 3'-[4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisisloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B6



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.3 g (0.38 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisisloxan	0.085 g (0.38 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.08) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.145 g (38 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 100 (31.59) SmCP_F^[*] 118 (20.90) Iso

C₅₇H₇₆O₁₀Si₃

M = 1005.48 g/mol

berechnet: C, 68.09; H, 7.62

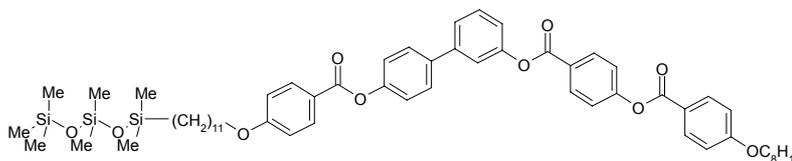
gefunden: C, 67.97; H, 7.64

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.03 (m, 4H, OCH₂), 1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.44 (m, 4H, CH₂), 1.31 (m, 1H, CH₂), 0.90 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 0.50 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.05 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.005 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.90, 164.45, 164.29, 163.80, 163.57, 155.40, 151.30, 150.83, 142.14, 137.73, 132.39, 132.28, 131.80, 129.81, 128.21, 126.84, 124.65, 122.15, 122.09, 121.43, 120.94, 120.51, 120.39, 114.40, 114.29, 68.36, 68.32, 33.41, 31.50, 29.59, 29.55, 29.53, 29.35, 29.08, 29.02, 25.96, 25.62, 23.19, 22.54, 18.26, 13.98, 1.78, 1.24, 0.17.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.48, 7.03, -21.06.

7.2.4. 3'-[4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B8



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.3 g (0.37 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.082 g (0.37 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.29) gereinigt.

Ausbeute: 0.12 g (31 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 94 (20.3) SmCP_F^[*] 117 (18.3) Iso

C₅₉H₈₀O₁₀Si₃

M = 1033.54 g/mol

berechnet: C, 68.57; H, 7.8

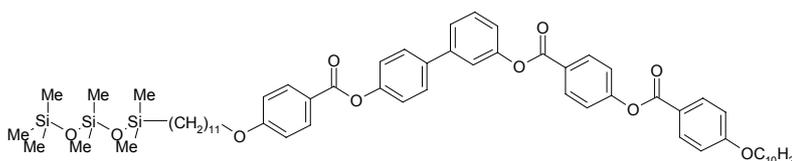
gefunden: C, 68.50; H, 8.30

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, 2H, ³J = 8.8 Hz, Ar-H), 6.96 (d, 2H, ³J = 8.7 Hz, Ar-H), 4.03 (m, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.25 (m, 20H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 0.51 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.04 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.003 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.93, 164.48, 164.33, 163.83, 163.60, 155.43, 151.33, 150.86, 142.17, 137.76, 132.42 (4C), 132.31 (2C), 131.83 (2C), 129.84, 128.24 (2C), 126.87, 124.68, 122.18 (2C), 122.13 (2C), 121.46, 120.96, 120.54, 120.42, 114.43 (2C), 114.32, 68.39, 68.35, 33.43, 31.78, 29.62, 29.56, 29.55, 29.37, 29.31, 29.20, 29.10, 29.08, 25.99, 25.97 (2C), 23.22, 22.64, 18.28, 14.08, 1.80 (3C), 1.26 (2C), 0.19 (2C).

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.48, 7.04, -21.06.

7.2.5. 3'-[4-(4-Decyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B10



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Decyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.2 g (0.24 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.056 g (0.25 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	3 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.37) gereinigt.

Ausbeute: 0.117 g (46 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 61 (12.5) SmCP_F^[*] 117 (22.3) Iso

C₆₁H₈₄O₁₀Si₃

M = 1061.59 g/mol

berechnet: C, 69.02; H, 7.98

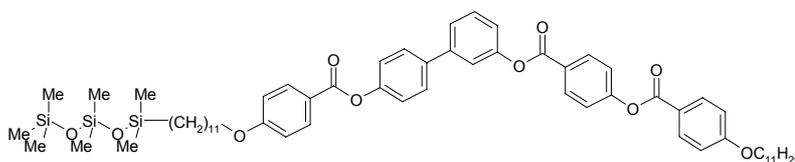
gefunden: C, 69.1; H, 7.85

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.48 (m, 8H, CH₂), 1.25 (m, 22H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 0.51 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.04 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.004 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.73, 164.28, 164.13, 163.64, 163.40, 155.23, 151.13, 150.66, 141.97, 137.56, 132.22, 132.11, 131.63, 129.64, 128.04, 126.68, 124.48, 121.97, 121.91, 121.26, 120.77, 120.34, 120.22, 114.23, 114.12, 68.20, 68.15, 33.23, 31.68, 29.37, 29.35, 29.18, 29.15, 29.10, 28.91, 28.88, 25.79, 25.77, 23.02, 22.47, 18.09, 13.89, 1.60, 1.07, 0.00.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.49, 7.03, -21.06.

7.2.6. 3'-[4-(4-Undecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisisloxan-1-yl)undec-1-yloxy]}benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B11



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Undecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-	0.2 g (0.23 mmol)
4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisisloxan	0.055 g (0.24 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	3 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.33) gereinigt.

Ausbeute: 0.11 g (44 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 63 (12.5) SmCP_F^[*] 113 (22.2) Iso

C₆₂H₈₆O₁₀Si₃

M = 1075.61 g/mol

berechnet: C, 69.23; H, 8.06

gefunden: C, 69.41; H, 8.40

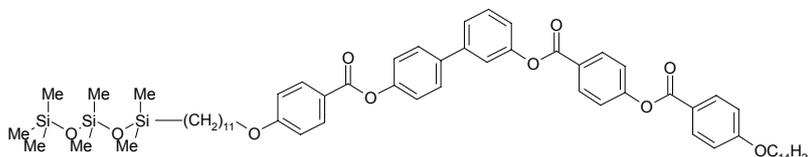
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.03 (m, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, CH₂), 1.25 (m, 28H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.49 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.05 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.01 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.73, 164.29, 164.13, 163.64, 163.41, 155.23, 151.13, 150.66, 141.98, 137.56, 132.22, 132.11, 131.63, 129.64, 128.04, 126.68, 124.49, 121.98,

121.92, 121.27, 120.77, 120.34, 120.22, 114.23, 114.12, 68.20, 68.16, 33.24, 31.70, 29.40, 29.38, 29.34, 29.19, 29.15, 29.13, 28.88, 25.77, 23.02, 22.48, 18.09, 13.90, 1.60, 1.07, 0.00.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.49, 7.03, -21.07.

7.2.7. 3'-[4-(4-Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B14



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.3 g (0.34 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.07 g (0.34 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.31) gereinigt.

Ausbeute: 0.198 g (52 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 61 (22.6) [SmX^[*] 60 (11.4)] SmCP_F^[*] 113 (20.4) Iso

C₆₅H₉₂O₁₀Si₃

M = 1117.6923 g/mol

berechnet: C, 69.85; H, 8.29

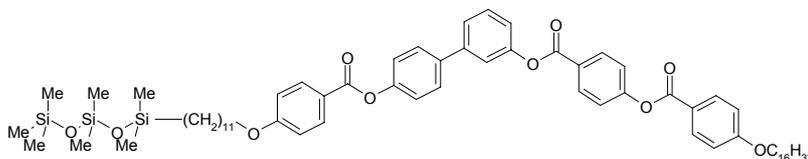
gefunden: C, 70.17; H, 8.04

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.03 (m, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.26 (m, 34H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.51 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.05 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.01 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.93, 164.49, 164.33, 163.84, 163.61, 155.44, 151.33, 150.86, 142.18, 137.77, 132.42 (4C), 132.32 (2C), 131.84 (2C), 129.85, 128.25 (2C), 126.88, 124.69, 122.18 (2C), 122.12 (2C), 121.47, 120.97, 120.55, 120.42, 114.43 (2C), 114.33, 68.40, 68.36, 33.44, 31.92, 29.68, 29.67 (2C), 29.65 (2C), 29.62, 29.58 (2C), 29.56, 29.55, 29.38, 29.35(2C), 29.11, 29.09, 25.99, 25.97, 23.23, 22.68, 18.29, 14.11, 1.81 (3C), 1.27 (2C), 0.20 (2C).

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.48, 7.04, -21.06.

7.2.8. 3'-[4-(4-Hexadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B16



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Hexadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(undec-10-enyloxy)-benzoyloxybiphenyl	0.25 g (0.27 mmol)
---	--------------------

1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.06 g (0.27 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.22$) gereinigt.

Ausbeute: 0.166 g (54 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 70 (23.9) $\text{SmCP}_F^{[*]}$ 111 (22.9) Iso

$\text{C}_{67}\text{H}_{96}\text{O}_{10}\text{Si}_3$

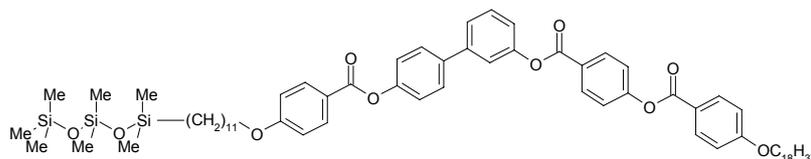
$M = 1145.75 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 70.24; H, 8.45

gefunden: C, 70.27; H, 8.16

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.29 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, 2H, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, Ar-H), 6.96 (d, 2H, $^3J = 8.8 \text{ Hz}$, Ar-H), 4.03 (m, 4H, OCH_2), 1.81 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.45 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.25 (m, 38H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 0.51 (m, 2H, SiCH_2), 0.07 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.05 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.01 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$].
 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 164.91, 164.47, 164.31, 163.83, 163.59, 155.42, 151.32, 150.85, 142.16, 137.74, 132.41 (4C), 132.29 (2C), 131.82 (2C), 129.83, 128.23 (2C), 126.86, 122.17 (2C), 122.10 (2C), 121.45, 120.96, 120.53, 120.41, 114.41 (2C), 114.31 (2C), 68.38, 68.33, 33.43, 31.91, 29.68 (4C), 29.66 (2C), 29.64 (2C), 29.61 (2C), 29.57, 29.54, 29.36 (2C), 29.34, 29.09, 29.07, 25.98, 25.96, 23.21, 22.67, 18.28, 14.09, 1.79 (3C), 1.26 (2C), 0.19 (2C).
 $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ 7.48, 7.04, -21.06.

7.2.9. 3'-[4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si_3 -11B18



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(undec-10-enyloxy)-benzoyloxybiphenyl	0.3 g (0.32 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.07 g (0.32 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent: CHCl_3 , $R_f = 0.46$) gereinigt.

Ausbeute: 0.168 g (45 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 87 (23.9) $\text{USmC}_3\text{P}_F'$ 96 (1.8) USmC_3P_F 109 (16.3) Iso

$\text{C}_{69}\text{H}_{100}\text{O}_{10}\text{Si}_3$

$M = 1173.80 \text{ g/mol}$

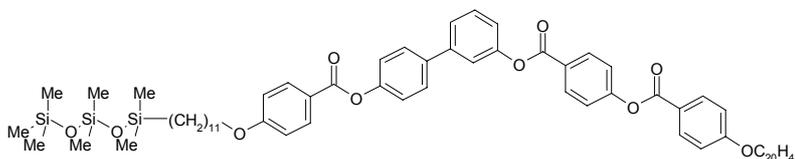
berechnet: C, 70.60; H, 7.50

gefunden: C, 70.64; H, 8.19

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.37

(d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.45 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.25 (m, 42H, CH₂), 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃), 0.51 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.05 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.01 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 164.94, 164.49, 164.34, 163.61, 155.43, 151.33, 150.86, 142.18, 137.77, 132.43 (4C), 132.31 (2C), 131.84 (2C), 129.85, 128.25 (2C), 126.87, 124.32, 122.18 (2C), 122.12 (2C), 121.46, 120.97, 120.42, 114.43 (2C), 114.33 (2C), 68.40, 68.36, 33.44, 31.92, 30.91, 29.69 (6C), 29.65 (4C), 29.62 (2C), 29.58(2C), 29.39 (2C), 29.35 (2C), 29.09, 25.98, 23.23, 22.68, 18.29, 14.11, 1.81 (3C), 1.27 (2C), 0.20 (2C).
²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.48, 7.04, -21.06.

7.2.10. 3'-[4-(4-Icosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisisloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B20



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Icosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.20 g (0.2 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisisloxan	0.045 g (0.2 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	3 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃ R_f = 0.24) gereinigt.

Ausbeute: 0.15 g (62 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 83 (22.4) USmC₃P_F 96 (-) Col_{ob}P_A 100 (17.3) Iso

C₇₁H₁₀₄O₁₀Si₃

M = 1201.85 g/mol

berechnet: C, 70.96; H, 8.72

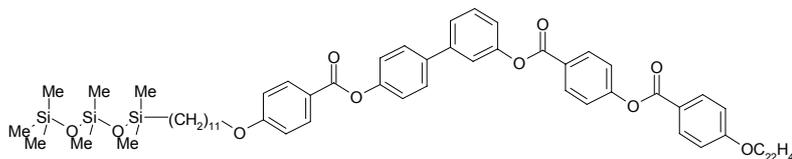
gefunden: C, 70.77; H, 8.77

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.26 (m, 46H, CH₂), 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃), 0.52 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.05 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.01 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 164.75, 164.32, 164.16, 163.74, 163.50, 155.36, 151.29, 150.82, 142.11, 137.69, 132.34, 132.22, 131.74, 129.74, 128.16, 126.87, 124.60, 122.10, 122.03, 121.51, 121.01, 120.47, 120.37, 120.54, 120.41, 114.42, 114.32, 68.42, 68.33, 33.52, 32.02, 29.79, 29.75, 29.72, 29.68, 29.48, 29.45, 29.23, 26.11, 23.35, 22.79, 18.44, 14.19, 1.95, 1.41, 0.36.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.47, 7.02, -21.07.

7.2.11. 3'-[4-(4-Docosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisisloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B22



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Docosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.20 g (0.2 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisisloxan	0.044g (0.2 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	3 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃ R_f = 0.33) gereinigt.

Ausbeute: 0.146 g (59 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 88 (28.8) Col_{ob}P_A 98 (13.1) Iso

C₇₃H₁₀₈O₁₀Si₃

M = 1229.91 g/mol

berechnet: C, 71.29; H, 8.85

gefunden: C, 71.56; H, 8.93

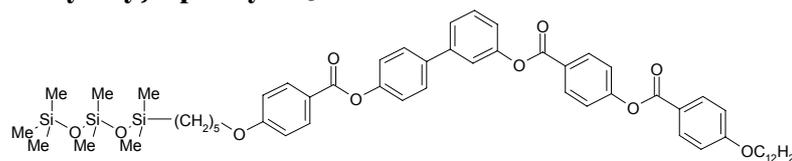
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.64 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 1.82 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.46 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.28 (m, 50H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 0.52 (m, 2H, SiCH₂), 0.08 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.05 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.01 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 164.90, 164.46, 164.30, 163.83, 163.60, 155.43, 151.33, 150.87, 142.16, 137.75, 132.41, 132.30, 131.82, 129.83, 129.01, 128.23, 126.86, 125.50, 125.28, 124.67, 122.17, 122.11, 121.47, 120.97, 120.54, 120.41, 114.42, 114.31, 68.38, 68.33, 33.43, 31.92, 30.31, 29.69, 29.65, 29.62, 29.57, 29.55, 29.37, 29.35, 29.10, 29.08, 25.99, 25.97, 23.22, 22.68, 18.29, 14.10, 1.80, 1.77, 1.56, 1.26, 1.13, 1.04, 0.97, 0.20.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.48, 7.03, -21.07.

7.3. Synthese der 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[ω-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisisloxan-1-yl)alkan-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyle Si₃-mB12

7.3.1. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{5-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisisloxan-1-yl)pent-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-5B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(hex-5-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.2 g (0.26 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisisloxan	0.057 g (0.26 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.

Toluol

3 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.15) gereinigt.

Ausbeute: 0.13 g (50 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C(-enthalpien/kJ mol⁻¹)Cr 105 [SmC₅P_F^[*/o] 83 (53.2)] IsoC₅₇H₇₆O₁₀Si₃

M = 1005.49 g/mol

berechnet: C, 68.09; H, 7.62

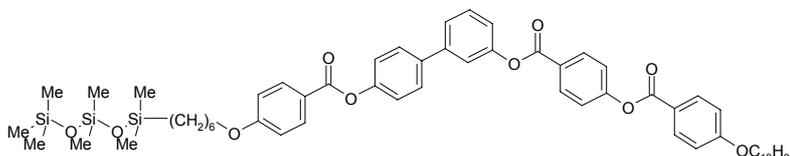
gefunden: C, 67.98; H, 7.65

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.64 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 1.82 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.45 (m, 4H, CH₂), 1.25 (m, 18H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.57 (m, 2H, SiCH₂), 0.08 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.07 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.01 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.93, 164.49, 164.33, 163.84, 163.60, 155.43, 151.33, 150.86, 142.17, 137.76, 132.42, 132.31, 131.83, 129.84, 128.24, 126.87, 124.69, 122.18, 122.12, 121.46, 120.97, 120.54, 120.42, 114.43, 114.32, 68.40, 68.31, 31.91, 29.65, 29.62, 29.58, 29.54, 29.34, 29.34, 29.08, 28.85, 25.97, 23.05, 22.68, 18.21, 14.10, 1.82, 1.28, 0.20.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.29, 7.12, -20.92.

7.3.2. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[6-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)hex-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-6B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(hex-5-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.2 g (0.25 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.056 g (0.25 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	3 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.14) gereinigt.

Ausbeute: 0.14 g (52 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)Cr 86 (18.1) SmC₅P_F^[*/o] 93 (14.8) IsoC₅₈H₇₈O₁₀Si₃

M = 1019.50 g/mol

berechnet: C, 68.3; H, 7.7

gefunden: C, 68.49; H, 7.8

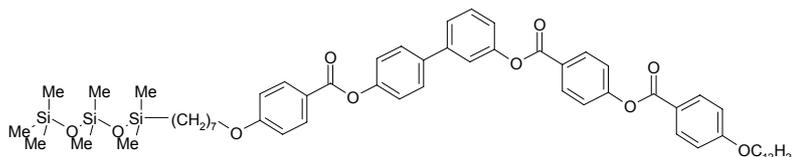
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.43-1.24 (m, 24H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 0.54 (m, 2H, SiCH₂), 0.08 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.06 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.01 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.93, 164.49, 164.33, 163.85, 163.61, 155.44, 151.34,

150.88, 142.18, 137.77, 132.43, 132.31, 131.84, 129.85, 128.25, 126.89, 124.69, 122.18, 122.12, 121.48, 120.98, 120.55, 120.43, 114.44, 114.33, 68.41, 68.36, 33.09, 31.9229.69, 29.65, 29.63, 29.58, 29.55, 29.35, 29.09, 29.05, 25.98, 25.71, 23.17, 22.68, 18.23, 14.11, 1.82, 1.28, 0.20.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ 7.48, 7.07, -21.06.

7.3.3. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[7-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyl-trisiloxan-1-yl)hept-1-yloxy]}benzoyloxy}biphenyl Si_3 -7B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-	0.2 g (0.25 mmol)
4-(hept-6-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.055 g (0.25 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	3 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.14$) gereinigt.

Ausbeute: 0.16 g (62 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 75 (21.3) $\text{SmC}_5\text{P}_F^{[*\text{/o}]}$ 104 (20.6) Iso

$\text{C}_{59}\text{H}_{80}\text{O}_{10}\text{Si}_3$

$M = 1033.53 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 68.56; H, 7.80

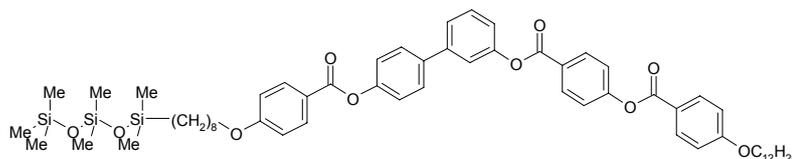
gefunden: C, 68.21; H, 7.90

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 5.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH_2), 1.81 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (m, 4H, CH_2), 1.29 (m, 22H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 0.53 (m, 2H, SiCH_2), 0.07 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.05 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.01 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 164.92, 164.49, 164.33, 163.84, 163.60, 155.44, 151.34, 150.87, 142.18, 137.76, 132.42, 132.31, 131.84, 129.84, 128.24, 126.88, 124.69, 122.18, 122.12, 121.47, 120.97, 120.55, 120.42, 114.43, 114.32, 68.40, 68.34, 33.30, 31.91, 29.65, 29.63, 29.58, 29.55, 29.35, 29.34, 29.14, 29.09, 25.97, 25.92, 23.16, 22.68, 18.27, 14.11, 1.81, 1.28, 0.20.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ 7.41, 7.05, -21.03.

7.3.4. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[8-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)oct-1-yloxy]}benzoyloxy}biphenyl Si₃-8B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-	0.2 g (0.24 mmol)
4-(oct-7-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.061 g (0.27 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	3 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.08) gereinigt.

Ausbeute: 0.12 g (48 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 71 (21.8) SmC₅Pf^[*/o] 102 (16.3) Iso

C₆₀H₈₂O₁₀Si₃

M = 1047.56 g/mol

berechnet: C, 68.79; H, 7.89

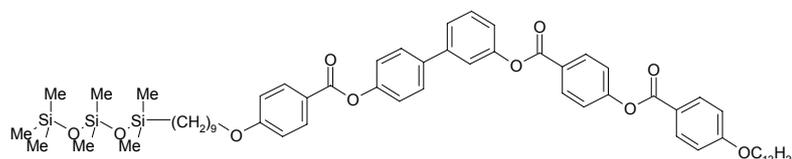
gefunden: C, 68.58; H, 8.08

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.52-1.26 (m, 28H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 0.52 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.05 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.01 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.92, 164.47, 164.31, 163.83, 163.60, 155.43, 151.32, 150.86, 142.16, 137.75, 132.41, 132.30, 131.83, 129.83, 128.23, 126.87, 124.67, 122.17, 122.11, 121.46, 120.96, 120.41, 114.42, 114.32, 68.39, 68.34, 68.26, 33.33, 31.90, 29.64, 9.62, 29.57, 29.54, 29.34, 29.33, 29.29, 29.27, 29.10, 29.08, 26.01, 25.96, 25.47, 23.20, 22.68, 18.27, 14.10, 1.81, 1.27, 0.20.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.45, 7.05, -21.03.

7.3.5. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[9-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)non-1-yloxy]}benzoyloxy}biphenyl Si₃-9B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-	0.2 g (0.24 mmol)
4-(non-8-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.058 g (0.26 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	3 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.25) gereinigt.

Ausbeute: 0.17 g (67 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr₁ 58 Cr₂ 68 [SmX^[*] 61 (11.9)] SmC₅P_F^[*] 108 (21.1) Iso

C₆₁H₈₄O₁₀Si₃

M = 1061.59 g/mol

berechnet: C, 69.02; H, 7.98

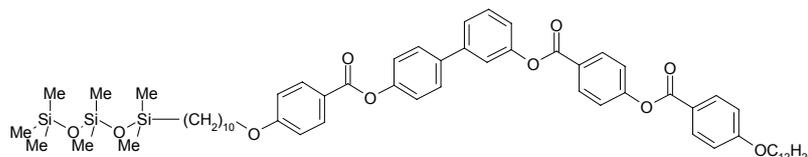
gefunden: C, 69.22; H, 8.03

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47-1.26 (m, 30H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.52 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.05 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.006 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.73, 164.29, 164.13, 163.64, 163.41, 155.23, 151.13, 150.66, 141.97, 137.56, 132.22, 132.11, 131.63, 129.64, 128.04, 126.67, 121.98, 121.92, 121.26, 120.76, 120.34, 120.22, 114.23, 114.12, 68.20, 68.15, 33.20, 31.71, 29.45, 29.42, 29.38, 29.35, 29.29, 29.20, 29.14, 29.11, 28.91, 28.88, 25.77, 23.02, 22.48, 18.09, 13.90, 1.61, 1.07, 0.00.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.46, 7.04, -21.03.

7.3.6. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[10-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)dec-1-yloxy]}benzoyloxy}biphenyl Si₃-9B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-	0.25 g (0.30 mmol)
4-(dec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.066 g (0.30 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.18) gereinigt.

Ausbeute: 0.15 g (46 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 63 (39.2) SmC₅P_F^[*] 115 (22.3) Iso

C₆₂H₈₆O₁₀Si₃

M = 1075.61 g/mol

berechnet: C, 69.23; H, 8.06

gefunden: C, 69.42; H, 8.10

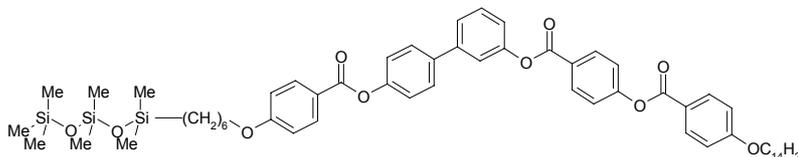
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, 2H, ³J = 8.9 Hz, Ar-H), 6.96 (d, 2H, ³J = 8.9 Hz, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.26 (m, 28H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.52 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.05 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.01 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.92, 164.48, 164.32, 163.84, 163.60, 155.43, 151.33, 150.86, 142.17, 137.76, 132.42, 132.31, 131.83, 129.84, 128.24, 126.87, 124.68, 122.18, 122.12, 121.47, 120.97, 120.55, 120.42, 114.43, 114.32, 68.40, 68.35, 33.42, 31.91, 29.64,

29.62, 29.59, 29.54, 29.52, 29.37, 29.35, 29.11, 29.08, 25.99, 25.97, 23.22, 22.68, 18.29, 14.10, 1.81, 1.27, 0.20.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ 7.47, 7.04, -21.06.

7.4. Synthese von 3'-[4-(4-Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[6-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)hex-1-yloxy]}benzoyloxy}biphenyl $\text{Si}_3\text{-6B14}$



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(hex-5-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.2 g (0.24 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.054 g (0.24 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent: CHCl_3 , $R_f = 0.23$) gereinigt.

Ausbeute: 0.082 g (33 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 92 (31.7) [Col 87 (15.3)] Iso

$\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{O}_{10}\text{Si}_3$

$M = 1047.56 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 68.80; H, 7.89

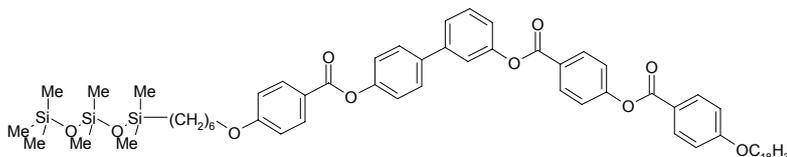
gefunden: C, 69.30; H, 7.88

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 5.4 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH_2), 1.81 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.45-1.25 (m, 28H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 0.53 (m, 2H, SiCH_2), 0.07 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.05 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.01 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 164.90, 164.45, 164.29, 163.80, 163.57, 155.40, 151.30, 150.83, 142.14, 137.73, 132.39, 132.28, 131.0, 129.81, 128.21, 126.84, 124.65, 122.14, 122.08, 121.43, 120.94, 120.51, 120.39, 114.39, 114.29, 68.37, 68.32, 33.05, 31.88, 29.65, 29.63, 29.61, 29.55, 29.51, 29.31, 29.05, 29.01, 25.94, 25.67, 23.12, 22.65, 18.18, 14.07, 1.78, 1.24, 0.16.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ 7.37, 7.08, -20.99.

7.5. Synthese von 3'-[4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[6-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)hex-1-yloxy]}benzoyloxy}biphenyl $\text{Si}_3\text{-6B18}$



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(Hex-5-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.17 g (0.19 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.043 g (0.19 mmol)

Karstedt-Katalysator 1 Tr.
Toluol 3 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃/MeOH 10:0.05, R_f = 0.45) gereinigt.

Ausbeute: 0.14 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 98 (48.4) [Col 90 (17.40)] Iso

C₆₄H₉₀O₁₀Si₃ M = 1103.67 g/mol

berechnet: C, 69.65; H, 8.22 gefunden: C, 69.90; H, 8.10

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.45 (m, 4H, CH₂), 1.34 (m, 32H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.54 (m, 2H, SiCH₂), 0.08 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.06 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.01 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

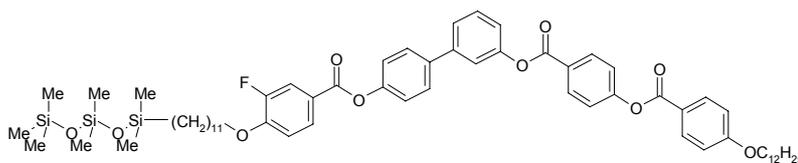
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.93, 164.49, 164.33, 163.84, 163.60, 155.44, 151.33, 150.87, 142.17, 137.76, 132.42, 132.31, 131.83, 129.84, 128.24, 126.87, 124.69, 122.18, 122.12, 121.47, 120.97, 120.55, 120.42, 114.29, 114.32, 68.40, 68.36, 33.09, 31.92, 31.54, 29.69, 29.67, 29.65, 29.58, 29.55, 29.6, 29.09, 29.05, 28.81, 25.98, 25.71, 25.66, 23.16, 22.68, 18.22, 14.11, 14.01, 1.82, 1.30, 1.01, 0.20.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.48, 7.07, -21.06.

7.6. Synthese der fluorsubstituierten bent-core Mesogene

7.6.1. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[3-fluor-4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undecyloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11FB12

Ansatzgröße:



3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[3-fluor-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy]biphenyl

0.3 g (0.34 mmol)

1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan

0.075 g (0.34 mmol)

Karstedt-Katalysator

1 Tr.

Toluol

5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.31) gereinigt.

Ausbeute: 0.19 g (50 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 69 (13.9) SmCP_F^[*] 121 (22.9) Iso

C₆₃H₈₇O₁₀Si₃F M = 1107.63 g/mol

berechnet: C, 68.32; H, 7.92 gefunden: C, 68.14; H, 8.08

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.89 (m, 1H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.49

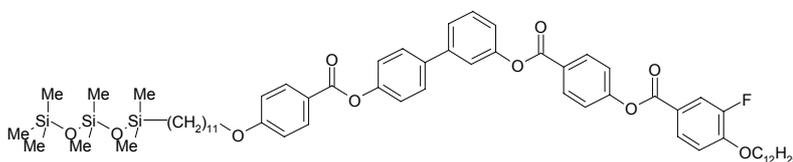
(m, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (m, 3H, Ar-H), 6.98 (m, 3H, Ar-H), 4.11 (m, 2H, OCH₂), 4.04 (m, 2H, OCH₂), 1.82 (m, 4H, CH₂), 1.52 (m, 4H, CH₂), 1.33 (m, 30H, CH₂), 0.87 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH₃), 0.51 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.05 [s, 6H, Si(CH₃)₂], 0.005 [s, 6H, Si(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.28, 164.12, 163.88, 163.86, 163.64, 155.24, 152.70, 151.86, 151.77, 151.14, 150.74, 150.44, 141.87, 137.77, 132.22, 131.63, 129.66, 128.10, 127.20, 126.66, 124.48, 121.92, 121.85, 121.60, 121.55, 120.76, 120.41, 120.24, 117.70, 117.54, 114.23, 113.24, 69.28, 68.20, 33.24, 31.71, 29.45, 29.43, 29.41, 29.38, 29.37, 29.35, 29.33, 29.18, 29.14, 28.88, 28.81, 25.77, 25.67, 23.02, 22.48, 18.09, 13.91, 1.60, 1.07, 0.00.

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ -134.1

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.48, 7.03, -21.06.

7.6.2. 3'-[4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11BF12



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.2 g (0.23 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.05 g (0.23 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	4 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.33) gereinigt.

Ausbeute: 0.15 g (57 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 75 (17.0) SmCP_F^[*/o] 121 (23.8) Iso

C₆₃H₈₇O₁₀Si₃F

M = 1107.63 g/mol

berechnet: C, 68.32; H, 7.92

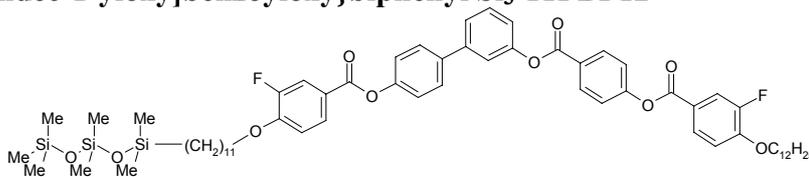
gefunden: C, 68.08; H, 8.2

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (m, 1H, Ar-H), 7.88 (m, 1H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 4.12 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH₂), 4.03 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH₂), 1.84 (m, 4H, CH₂), 1.48 (m, 4H, CH₂), 1.24 (m, 30H, CH₂), 0.87 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH₃), 0.50 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.05 [s, 6H, Si(CH₃)₂], 0.005 [s, 6H, Si(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.73, 164.21, 163.41, 163.29, 163.27, 154.95, 152.72, 152.12, 152.03, 151.10, 150.75, 150.67, 141.99, 137.54, 132.11, 131.68, 129.65, 128.04, 127.35, 126.90, 124.51, 121.98, 121.80, 121.26, 121.08, 121.02, 120.33, 120.20, 117.75, 117.59, 114.12, 113.30, 69.31, 68.15, 33.24, 31.71, 29.44, 29.42, 29.36, 29.32, 29.19, 29.11, 28.91, 28.78, 2.79, 25.65, 23.02, 22.48, 18.09, 13.90, 1.60, 1.07, 0.00.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.47, 7.03, -21.06.

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ -133.8 (t, J_{F,H} = 7.9 Hz).

7.6.3. 3'-[4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{3-fluor-4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11FBF12
**Ansatzgröße:**

3'-[4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]- 3-fluor-[4-(undec-10-enoxy)benzoyloxy]biphenyl	0.21 g (0.23 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.052 g (0.23 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	4 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.36) gereinigt.

Ausbeute: 0.16 g (62 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 85 (10.1) Col 121 (19.5) Iso

C₆₃H₈₆O₁₀Si₃F₂

M = 1125.62 g/mol

berechnet: C, 67.22; H, 7.7

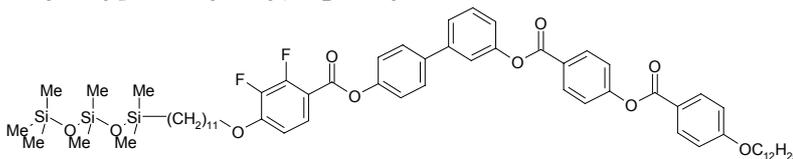
gefunden: C, 67.1; H, 7.71

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.89 (m, 2H, Ar-H), 7.64 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (m, 2H, Ar-H), 4.12 (m, 4H, OCH₂), 1.86 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.32 (m, 28H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 0.51 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.04 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.003 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ -133.6 (t, J_{F,H} = 9.9 Hz), -133.9 (t, J_{F,H} = 9.9 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.38, 164.05, 164.03, 163.47, 163.45 (2C), 155.15, 152.90, 152.89, 152.30 (d, J_{F,C} = 10.5 Hz), 152.01 (d, J_{F,C} = 10.5 Hz), 151.31, 150.93, 150.92, 150.64, 142.06, 137.93, 131.86, 129.86, 128.27, 127.53 (d, J_{F,C} = 3.75 Hz), 127.37 (d, J_{F,C} = 3.25 Hz), 127.07, 124.69, 122.04, 121.99, 121.75 (d, J_{F,C} = 6.4 Hz), 121.23 (d, J_{F,C} = 6.4 Hz), 120.58, 120.40, 117.89 (d, J_{F,C} = 5.5 Hz), 117.74 (d, J_{F,C} = 5.5 Hz), 113.46 (d, J_{F,C} = 5.5 Hz), 69.49, 69.46, 33.42, 31.89, 29.63, 29.61, 29.60, 29.55 (2C), 29.51, 29.50, 29.37, 29.32 (2C), 29.29, 28.99, 25.86, 25.84, 23.21, 22.67, 18.27, 14.09, 1.79 (3C), 1.25 (2C), 0.19 (2C).

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.48, 7.04, -21.06

7.6.4. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{2,3-difluor-4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undecyloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11F₂B12
**Ansatzgröße:**

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(2,3-difluor-4-undec-10-enoxy)benzoyloxybiphenyl	0.25 g (0.28 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.062 g (0.28 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.

Toluol

5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.23) gereinigt.

Ausbeute: 0.16 g (52 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)Cr₁ 50 (12.1) Cr₂ 76 (17.0) SmCP_F^[*] 114 (21.5) IsoC₆₃H₈₆O₁₀Si₃F₂

M = 1125.63 g/mol

berechnet: C, 67.22; H, 7.70

gefunden: C, 67.22; H, 8.05.

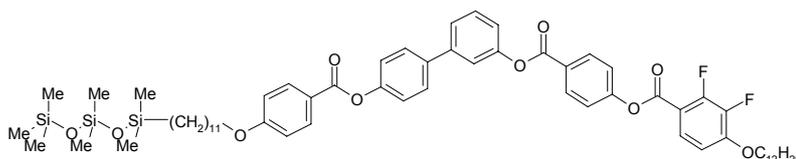
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (m, 1H, Ar-H), 7.64 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.83 (m, 1H, Ar-H), 4.12 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.83 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.26 (m, 30H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.52 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H, SiCH₂), 0.08 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.05 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.01 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 164.31, 164.16, 163.73, 161.84, 155.36, 153.12, 153.08, 153.04, 151.29, 150.55, 150.43, 150.29, 142.82, 142.68, 141.96, 140.36, 138.02, 132.33, 132.22, 131.74, 131.07, 129.77, 128.20, 126.94, 126.91, 126.83, 124.60, 122.04, 121.95, 121.74, 120.98, 120.57, 120.38, 114.42, 114.31, 111.36, 111.29, 108.51, 70.08, 68.46, 33.51, 32.01, 29.74, 29.72, 29.69, 29.68, 29.66, 29.64, 29.61, 29.48, 29.45, 29.43, 29.40, 29.20, 29.08, 26.09, 25.93, 23.34, 22.79, 18.43, 14.20, 1.95, 1.65, 1.40, 1.15, 0.35.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.47, 7.03, -21.07.

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ -132.5 (t, J_{F,H} = 7.2 Hz), -158.3 (t, J_{F,H} = 7.0 Hz).

7.6.5. 3'-[4-(2,3-Difluor-4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undecyloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11BF₂12



Ansatzgröße:

3'-[4-(2,3-Difluor-4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 0.20 g (0.22 mmol)

4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl

1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan 0.049 g (0.28 mmol)

Karstedt-Katalysator 1 Tr.

Toluol 5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.34) gereinigt.

Ausbeute: 0.12 g (56 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)Cr 41 (9.4) SmCP_F^[*] 125 (22.9) IsoC₆₃H₈₆O₁₀Si₃F₂

M = 1125.63 g/mol

berechnet: C, 67.22; H, 7.70

gefunden: C, 66.90; H, 7.31

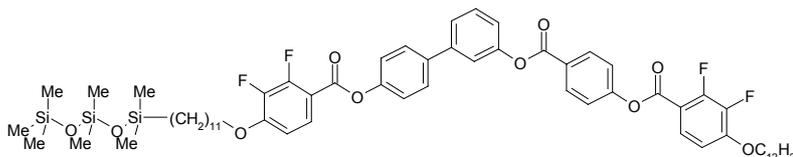
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (m, 1H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 1H,

Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.81 (m, 1H, Ar-H), 4.13 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, OCH₂), 4.03 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH₂), 1.84 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.49 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.26 (m, 30H, CH₂), 0.87 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH₃), 0.51 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.04 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.003 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.47, 7.03, -21.07.

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ -132.3 (t, $J_{F,H} = 7.5$ Hz), -158.2 (t, $J_{F,H} = 7.0$ Hz).

7.6.6. 3'-[4-(2,3-Difluor-4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{2,3-difluor-4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undecyloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11F₂BF₂12



Ansatzgröße:

3'-[4-(2,3-Difluor-4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-	0.20 g (0.22 mmol)
4-(2,3-difluor-4-undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.049 g (0.28 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, $R_f = 0.36$) gereinigt.

Ausbeute: 0.16 g (66 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 92 (17.1) SmCP_F^[*] 125 (17.6) Iso

C₆₃H₈₄O₁₀Si₃F₄

M = 1161.60g/mol

berechnet: C, 65.14; H, 7.29

gefunden: C, 64.83; H, 7.03

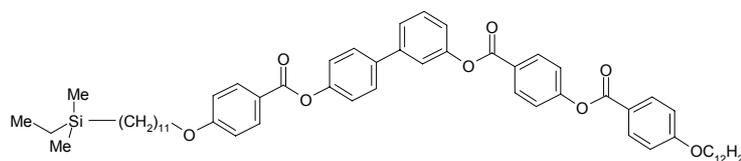
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.39 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (m, 1H, Ar-H), 6.81 (m, 2H, Ar-H), 4.12 (m, 4H, OCH₂), 1.86 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.52 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.25 (m, 30H, CH₂), 0.87 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, CH₃), 0.51 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 9H, Si-(CH₃)₃], 0.06 [s, 6H, Si-(CH₃)₂], 0.04 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.47, 7.03, -21.07.

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ -132.4 (t, $J_{F,H} = 7.5$ Hz), -158.3 (t, $J_{F,H} = 6.6$ Hz).

7.7. Synthese der bent-core Mesogene mit Carbosilaneinheiten

7.7.1. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[4-(12,12-dimethyl-12-sila)tetradec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si-11B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-	0.3 g (0.35mmol)
4-(undec-10-enyloxy)-benzoyloxybiphenyl	

Dimethylethylsilan	0.15 g (1.75 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.13$) gereinigt.

Ausbeute: 0.17 g (51 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 100 (23.1) $\text{SmC}_5\text{PF}^{[*\text{O}]}$ 114 (23.3) Iso

$\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{O}_8\text{Si}$

$M = 955.36 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 75.43; H 8.23

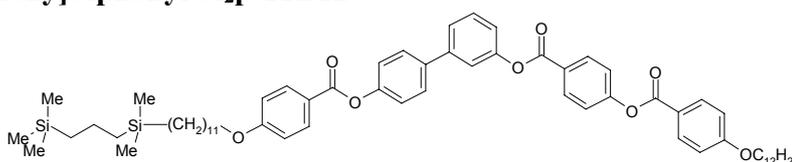
gefunden: C, 75.66; H, 8.15

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2, Ar-H), 7.63 d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49(m, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H) 7.27 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (m, 4H, Ar-H), 6.97 (d, 2H, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, Ar-H), 6.96 (d, 2H, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH_2), 1.81 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.27 (m, 26H, CH_2), 0.91 (m, 6H, CH_3), 0.44 [m, 4H, SiCH_2], -0.08 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 164.92, 164.48, 164.32, 163.84, 163.61, 155.44, 151.34, 150.87, 142.17, 137.76, 132.42, 132.31, 131.83, 129.84, 128.24, 126.88, 124.68, 122.18, 122.11, 121.47, 120.98, 120.54, 120.42, 114.43, 114.32, 110.05, 68.40, 68.35, 33.70, 31.91, 29.65, 29.62, 29.58, 29.55, 29.37, 29.34, 29.35, 29.08, 25.97, 23.88, 22.68, 14.85, 14.10, 7.36, 6.94, -3.88.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ 3.60.

7.7.2. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[4-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadec-1-yloxy)benzoyloxy]biphenyl $\text{Si}_2\text{p-11B12}$



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-	0.25 g (0.29 mmol)
4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	
2,2,6,6 -Tetramethyl-2,6-disilahexan	0.06 g (0.35 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.2$) gereinigt.

Ausbeute: 0.125 g (42 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 68 (20.3) $\text{SmCP}_F^{[*]}$ 111 (21.9) Iso

$\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{O}_8\text{Si}_2$

$M = 1041.56 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 73.80; H, 8.52

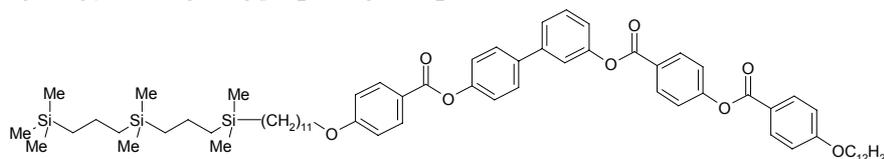
gefunden: C, 74.03; H, 8.48

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $J = 8.7$, 2H), 8.13 (d, $J = 8.9$, 4H), 7.63 (d, $J = 8.7$, 2H), 7.49 (d, $J = 5.2$, 2H), 7.44 (m, 1H), 7.36 (d, $J = 8.7$, 2H), 7.27 (d, $J = 8.7$, 2H), 7.20 (m,

¹H), 6.97 (d, $J = 9.1$, 2H), 6.96 (d, $J = 8.9$, 2H), 4.03 (m, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 1.31 (m, 32H), 0.87 (t, $J = 6.8$, 3H), 0.55 (m, 4H), 0.51 (m, 2H), -0.05 (s, 9H), -0.08 (s, 6H).
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.89, 164.45, 164.29, 163.80, 163.57, 155.40, 151.30, 150.83, 142.14, 137.73, 132.39, 132.28, 131.80, 129.81, 128.21, 126.84, 124.65, 122.14, 122.08, 121.43, 120.94, 120.51, 120.39, 114.40, 114.29, 68.37, 68.32, 33.65, 31.87, 29.61, 29.59, 29.55, 29.52, 29.51, 29.34, 29.31, 29.08, 29.05, 25.96, 5.94, 23.87, 22.65, 21.33, 19.89, 18.36, 15.33, 14.07, -1.57, -3.30.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 1.62, 0.58.

7.7.3. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[4-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicos-1-yloxy)benzoyloxy]biphenyl Si₃p-11B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.25 g (0.29 mmol)
2,2,6,6,10,10-Hexamethyl-2,6,10-trisiladecan	0.096 g (0.35 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl₃, $R_f = 0.2$) gereinigt.

Ausbeute: 0.063 g (19 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 63 (38.5) SmCP_F^[*] 110 (27.8) Iso

C₆₉H₁₀₀O₈Si₃

M = 1141.81 g/mol

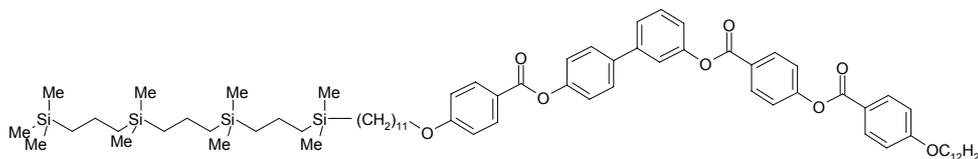
berechnet: C, 72.58; H, 8.83

gefunden: C, 73.08; H, 8.59

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, $J = 8.9$, 2H), 8.13 (d, $J = 8.9$, 4H), 7.63 (d, $J = 8.5$, 2H), 7.49 (d, $J = 4.9$, 2H), 7.44 (m, 1H), 7.37 (d, $J = 8.9$, 2H), 7.27 (d, $J = 8.7$, 2H), 7.20 (m, 1H), 6.97 (m, 4H), 4.03 (m, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 1.31 (m, 34H), 0.87 (t, $J = 6.8$, 3H), 0.55 (m, 9H), 0.51 (m, 2H), -0.04 (s, 12H), -0.07 (s, 9H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.93, 164.49, 164.33, 163.84, 163.61, 155.44, 151.33, 150.87, 142.18, 137.77, 132.42, 132.31, 131.84, 129.84, 128.25, 126.88, 124.69, 122.18, 122.12, 121.47, 120.97, 120.55, 120.43, 114.43, 114.33, 68.41, 68.36, 33.71, 31.92, 29.64, 29.63, 29.61, 29.58, 29.57, 29.55, 29.39, 29.34, 29.12, 29.09, 26.00, 25.97, 23.92, 22.68, 21.38, 20.18, 20.04, 20.02, 18.42, 15.39, 14.11, -1.53, -3.18, -3.26.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 1.60, 1.01, 0.59.

7.7.4. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[4-(12,12,16,16,20,20,-24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacos-1-yloxy)benzoyloxy]biphenyl Si₄p-11B12
**Ansatzgröße:**

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.30 g (0.35 mmol)
2,2,6,6,10,10,14,14-Octamethyl-2,6,10,14-tetra- silapentadecan	0.155 g (0.415 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.10) gereinigt.

Ausbeute: 0.038 g (9 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 66 (13.1) SmCP_F^[*] 107 (22.7) Iso

C₇₄H₁₁₂O₈Si₄

M = 1242.05 g/mol

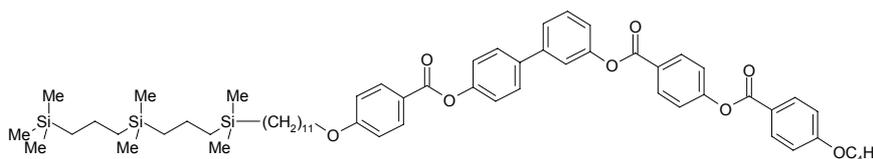
berechnet: C, 71.56; H, 9.09

gefunden: C, 71.85; H, 8.90

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, *J* = 8.5, 2H), 8.14 (d, *J* = 8.9, 4H), 7.63 (d, *J* = 8.5, 2H), 7.48 (m, 2H), 7.44 (m, 1H), 7.36 (d, *J* = 8.7, 2H), 7.27 (d, *J* = 8.5, 2H), 7.21 (m, 1H), 6.97 (m, 4H), 4.03 (m, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 1.29 (m, 38H), 0.87 (t, *J* = 6.8, 3H), 0.53 (m, 12H), 0.46 (m, 2H), -0.05 (s, 9H), -0.07 (s, 18H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.82, 164.38, 164.22, 163.78, 163.54, 155.39, 151.29, 150.84, 142.13, 137.72, 132.26, 131.78, 129.78, 128.19, 126.87, 124.63, 122.13, 122.07, 121.49, 120.99, 120.49, 120.38, 114.42, 114.31, 68.43, 68.39, 33.76, 31.96, 29.29, 29.67, 29.66, 29.63, 29.59, 29.44, 29.40, 29.39, 29.18, 29.15, 26.06, 26.03, 23.99, 22.73, 21.44, 20.21, 20.12, 20.09, 18.49, 15.48, 14.15, -1.45, -3.09, -3.16.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 1.59, 0.98, 0.57.

7.7.5. 3'-[4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[4-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicos-1-yloxy)benzoyloxy]biphenyl Si₃p-11B4
**Ansatzgröße:**

3'-[4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]- 4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.40 g (0.53 mmol)
2,2,6,6,10,10-Hexamethyl-2,6,10-trisiladecan	0.16 g (0.58 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.05$) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.13g (24 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 96 (13.3) SmCP_F^[*] 107 (18.5) Iso

$\text{C}_{61}\text{H}_{84}\text{O}_8\text{Si}_3$

$M = 1029.59 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 71.16; H, 8.22

gefunden: C, 71.46; H, 8.32

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 4.05 (m, 4H, OCH_2), 1.79 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.45 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.32 (m, 18H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 0.53 (m, 8H, SiCH_2), 0.46 (m, 2H, SiCH_2), -0.04 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.07 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

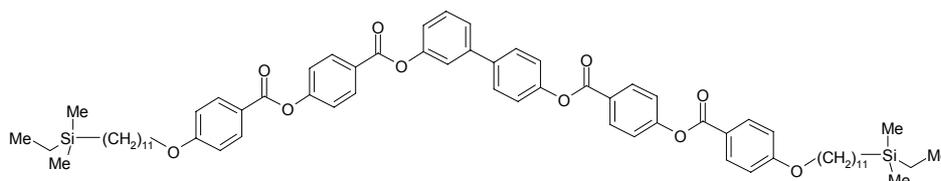
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 164.92, 164.48, 164.32, 163.84, 163.60, 155.43, 151.33, 150.86, 142.17, 137.76, 132.42, 132.31, 131.83, 129.84, 128.24, 126.87, 124.68, 122.18, 122.12, 121.46, 120.98, 120.54, 120.42, 114.42, 114.32, 68.35, 68.07, 33.71, 31.12, 29.64, 29.60, 29.56, 29.38, 29.11, 25.99, 23.92, 21.37, 20.11, 20.04, 20.01, 19.19, 18.42, 15.39, 13.80, -1.54, -3.18, -3.26.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ 1.59, 0.98, 0.57.

7.8. Synthese der symmetrisch substituierten bent-core Mesogene

Auch diese Mesogene wurden durch Hydrosilylierung nach der AAV 12 dargestellt.

7.8.1. 3, 4' Bis-4-[4-(12,12-dimethyl-12-sila)tetradec-1-yloxybenzoyloxy]benzoyloxy]-biphenyl Si-11B11-Si



Ansatzgröße:

3, 4' Bis-4-[4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy]-benzoyloxy}biphenyl	0.3 g (0.31 mmol)
Dimethylethylsilan	0.12 g (1.3 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.05$) gereinigt.

Ausbeute: 0.14 g (32 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 111 (46.2) SmCP_F^[*] 159 (29.9) Iso

$\text{C}_{70}\text{H}_{90}\text{O}_{10}\text{Si}_2$

$M = 1147.65 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 73.26, H, 7.90

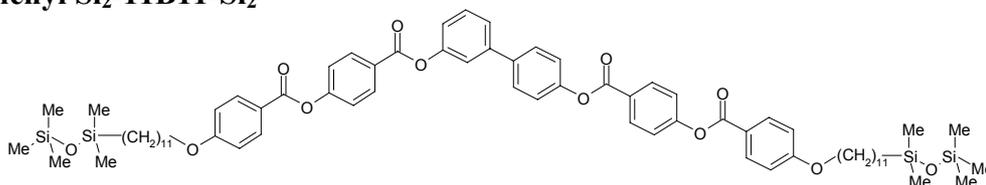
gefunden: C, 73.56; H, 7.82

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, 4H, ³J = 8.9 Hz, Ar-H), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, OCH₂), 1.82 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.45 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.25 (m, 30H, CH₂), 0.44 (m, 4H, SiCH₂), 0.05 [s, 36H, Si-(CH₃)₃], -0.02 (s, 6H, Si-CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.32 (4C), 164.18 (2C), 163.73 (2C), 155.36 (2C), 151.27, 150.59, 142.00, 137.96, 132.34 (4C), 131.75 (4C), 129.78, 128.25 (2C), 126.78 (2C), 124.62, 122.05 (4C), 122.01 (4C), 120.95, 120.55, 120.39, 114.40, 68.44 (2C), 33.29 (2C), 29.69 (2C), 29.65 (4C), 29.44 (4C), 29.19 (2C), 26.08 (2C), 23.16 (2C), 17.74 (2C), 1.97 (12C), -0.14 (2C).

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 3.6.

7.8.2. 3, 4' Bis-4-{4-[11-(1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}-benzoyloxy}biphenyl Si₂-11B11-Si₂



Ansatzgröße:

3, 4' Bis-4-[4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy]-benzoyloxy}biphenyl	0.25 g (0.26 mmol)
1,1,1,3,3-Pentamethyltrisiloxan	0.37 g (2.65 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fließkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.04) gereinigt.

Ausbeute: 0.095 g (29 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 80 (8.8) SmCP_F^[*] 162 (33.4) Iso

C₇₂H₉₈O₁₂Si₄

M = 1267.90 g/mol

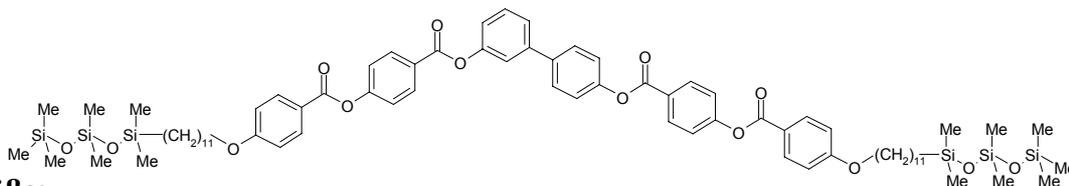
berechnet: C, 68.21; H, 7.79

gefunden: C, 68.67; H, 7.67

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.65 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, 4H, ³J = 9.1 Hz, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 1.82 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.45 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.25 (m, 28H, CH₂), 0.49 (m, 4H, SiCH₂), 0.05 [s, 18H, Si-(CH₃)₃], 0.02 [s, 12H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.47 (4C), 164.45, 164.31, 163.83, 155.44 (2C), 151.34, 150.65, 142.07, 138.02, 132.41, 131.83 (8C), 129.86, 128.32 (2C), 126.85, 126.82, 124.69, 122.11 (4C), 122.07 (4C), 120.96, 120.62, 120.44, 114.42, 68.39 (2C), 33.40 (2C), 29.61 (2C), 29.56 (2C), 29.55 (2C), 29.37 (2C), 29.09 (2C), 25.98 (2C), 23.26 (2C), 23.17 (2C), 18.37, 18.13, 1.97 (6C), 0.35 (4C).

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 6.16, 5.34.

7.8.3. 3, 4'-Bis-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yl)undec-1-yloxy]-benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B11-Si₃
**Ansatzgröße:**

3, 4' Bis-{4-[4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy]-benzoyloxy}biphenyl	0.2 g (0.21 mmol)
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.094 g (0.42 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fließkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl₃ R_f = 0.28) gereinigt.

Ausbeute: 0.061 g (21 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 81 (10.5) SmCP_F 126 (0.5) USmCP_A 143 (0.6) Col_{ob}P_A 147 (1.6) Col_{ob} 155 (20.7) Iso

C₇₆H₁₁₀O₁₄Si₆

M = 1416.21 g/mol

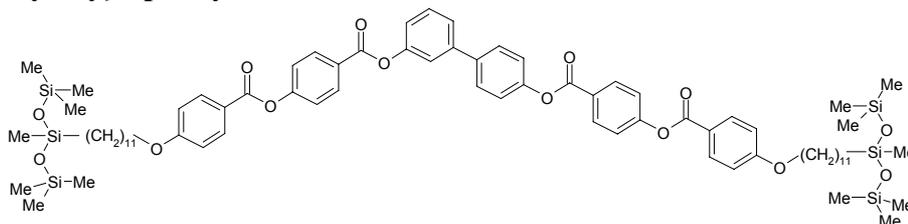
berechnet: C, 64.46; H, 7.83

gefunden: C, 64.29; H, 7.66

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.65 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, 4H, ³J = 8.9 Hz, Ar-H), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.27 (m, 28H, CH₂), 0.50 (m, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 18H, Si-(CH₃)₃], 0.04 [s, 12H, Si-(CH₃)₂], 0.02 [s, 12H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.49 (4C), 164.47, 164.33, 163.84, 155.45 (2C), 151.35, 150.66, 142.09, 138.04, 132.42, 131.84 (8C), 129.87, 128.33 (2C), 126.82 (2C), 124.71, 122.12 (4C), 122.08 (4C), 120.97, 120.63, 120.45, 114.43, 68.40 (2C), 33.44 (2C), 29.62 (2C), 29.58 (2C), 29.56 (2C), 29.39 (2C), 29.37 (2C), 29.09 (2C), 25.99 (2C), 23.23 (2C), 18.29 (2C), 1.81 (6C), 1.27 (4C), 0.20 (4C).

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.47, 7.03, -21.06.

7.8.4. 3, 4' Bis-4-{4-[11-(1,1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-3-yl)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl Si₃-11B11-Si₃
**Ansatzgröße:**

3, 4' Bis-{4-[4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy]-benzoyloxy}biphenyl	0.3 g (0.31 mmol)
---	-------------------

1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan	0.14 g (0.65 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.04$) gereinigt.

Ausbeute: 0.14 g (32 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 78 (12.7) USmCP_A 127 (1.3) Col_{ob}P_A 157 (24.0) Iso

$\text{C}_{76}\text{H}_{110}\text{O}_{14}\text{Si}_6$

$M = 1416.21 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 64.46; H, 7.83

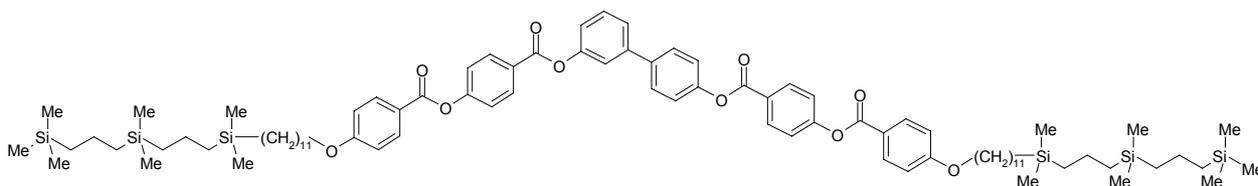
gefunden: C, 64.7; H, 7.65

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.29 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.15 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, 4H, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, Ar-H), 4.04 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, OCH_2), 1.82 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.45 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.25 (m, 30H, CH_2), 0.44 (m, 4H, SiCH_2), 0.05 [s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -0.02 (s, 6H, Si-CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 164.32 (4C), 164.18 (2C), 163.73 (2C), 155.36 (2C), 151.27, 150.59, 142.00, 137.96, 132.34 (4C), 131.75 (4C), 129.78, 128.25 (2C), 126.78 (2C), 124.62, 122.05 (4C), 122.01 (4C), 120.95, 120.55, 120.39, 114.40, 68.44 (2C), 33.29 (2C), 29.69 (2C), 29.65 (4C), 29.44 (4C), 29.19 (2C), 26.08 (2C), 23.16 (2C), 17.74 (2C), 1.97 (12C), -0.14 (2C).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ 6.81, -21.19.

7.8.5. 3, 4' Bis-4-[4-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicos-1-yloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}biphenyl $\text{Si}_3\text{p-11B11-Si}_3\text{p}$



Ansatzgröße:

3, 4' Bis-4-[4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy]-benzoyloxy}biphenyl	0.3 g (0.31 mmol)
2,2,6,6,10,10-Hexamethyl-2,6,10-trisiladecan	0.187 g (0.68 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	6 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.05$) gereinigt.

Ausbeute: 0.154 g (33 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 60 (7.2) SmCP_F 132 (-) USmCP_A 139 (1.7) Col_{ob}P_A 150 (17.0) Iso

$\text{C}_{88}\text{H}_{134}\text{O}_{10}\text{Si}_6$

$M = 1520.53 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 69.5; H, 8.88

gefunden: C, 70.05, H 8.86

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.65 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, 4H, ³J = 8.9 Hz, Ar-H), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.32 (m, 38H, CH₂), 0.53 (m, 16H, SiCH₂), 0.46 (m, 4H, SiCH₂), -0.04 [s, 18H, Si(CH₃)₃], -0.07 [s, 24H, Si(CH₃)₂].

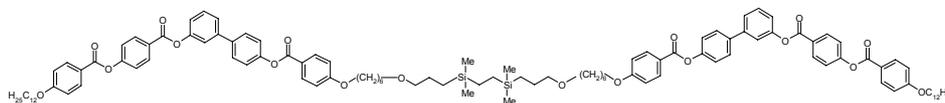
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.46 (4C), 164.43 (2C), 164.29, 163.83, 155.43 (2C), 151.34, 150.65, 142.06, 138.01, 132.41, 131.82 (4C), 131.57 (4C), 129.85, 128.31 (2C), 126.85, 126.81, 124.68, 124.61, 122.11 (2C), 122.07 (2C), 120.96, 120.62, 120.44, 114.42, 68.39 (2C), 33.70 (2C), 29.63(2C), 29.59 (2C), 29.55 (2C), 29.37 (2C), 29.29 (2C), 29.09 (2C), 25.98 (2C), 23.92 (2C), 21.36 (2C), 20.10 (2C), 20.03 (2C), 20.00 (2C), 18.41 (4C), 15.38 (2C), -1.54 (6C), -3.18 (4C), -3.26 (4C).

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 1.59, 0.99, 0.57.

7.9. Synthese der carbosilanverbrückten Dimere

Für die Synthese der carbosilanverbrückten Dimere wurde die Hydrosilylierungsreaktion wie in AAV 12 beschrieben durchgeführt. Dabei wurde das entsprechende bent-core Mesogen mit einer endständigen Doppelbindung im Überschuss eingesetzt.

7.9.1. 1,24-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}-phenoxy)-11,11,14,14-tetramethyl-7,18-dioxa-11,14-disilatetracosan Ban-Si₂e-Ban



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.40 g (0.47 mmol)
1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disilabutan	0.023 g (0.0158 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.11) gereinigt.

Ausbeute: 0.10 g (34 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 81 (51.2) SmCP_A 108 (37.2) Iso

C₁₁₄H₁₄₂O₁₈Si₂

M = 1856.55 g/mol

berechnet: C, 73.75; H, 7.71

gefunden: C, 73.73, H, 7.87

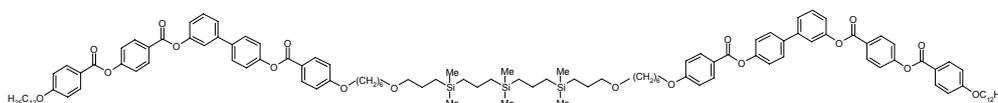
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.20 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, Ar-H), 4.04 (m,

8H, OCH₂), 3.41 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, OCH₂), 3.35 (t, ³J = 7.2 Hz, 4H, OCH₂), 1.82 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.61 (m, 4H, CH₂OCH₂), 1.47 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂), 1.26 (m, 36H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 0.46 (m, 4H, SiCH₂), 0.36 (s, 4H, SiCH₂), -0.06 (s, 12H, SiCH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.90, 164.48, 164.32, 163.83, 163.55, 155.43, 151.33, 150.85, 142.16, 137.76, 132.42, 132.31, 131.83, 129.84, 128.24, 126.87, 124.68, 122.17, 122.11, 121.50, 120.97, 120.54, 120.41, 114.43, 114.31, 74.03, 70.73, 68.40, 68.22, 31.91, 30.90, 29.75, 29.64, 29.62, 29.58, 29.54, 29.35, 29.33, 29.08, 26.02, 25.97, 29.90, 24.18, 22.68, 14.10, 10.67, 7.12, -3.99.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 4.53.

7.9.2. 1,29-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}-phenoxy)-11,11,15,15,19,19-hexamethyl-7,23-dioxa-11,15,19-trisilanonacosan Ban-Si₃p-Ban



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.40 g (0.48mmol)
1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisilanonan	0.041 g (0.16 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fließkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.03) gereinigt.

Ausbeute: 0.104 g (33 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 64 (35.0) SmCP_A 105 (33.3) Iso

C₁₂₀H₁₅₆O₁₈Si₃ M = 1970.80 g/mol

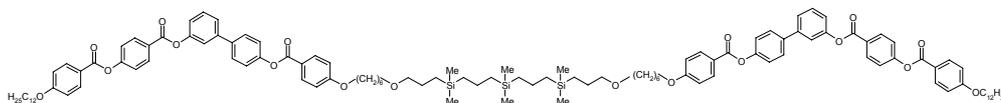
berechnet: C, 73.13; H, 7.98 gefunden: C, 73.34; H, 8.13

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 8H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.47 (d, ³J = 4.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.19 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.04 (m, 8H, OCH₂), 3.41 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, CH₂), 3.35 (t, ³J = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 1.81 (m, 8H, CH₂), 1.59 (m, 4H, CH₂), 1.44 (m, 16H, CH₂), 1.31 (m, 40H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 0.53 (m, 8H, SiCH₂), 0.45 (m, 4H, SiCH₂), -0.05 [s, 12H, Si-(CH₃)₂], -0.08 [s, 6H, Si-(CH₃)₂].

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.89, 164.47, 164.31, 163.82, 163.55, 155.42, 151.32, 150.85, 142.15, 137.75, 132.41, 131.83, 129.84, 128.24, 126.86, 124.68, 122.18, 122.11, 121.49, 120.96, 120.54, 120.41, 114.42, 114.30, 74.00, 70.71, 68.39, 68.21, 31.89, 29.74, 29.64, 29.62, 29.57, 29.54, 29.33, 29.07, 26.01, 25.96, 25.89, 24.15, 22.67, 20.10, 19.89, 18.37, 14.10, 11.27, -3.19, -3.36.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 2.21, 0.97.

7.9.3. 1,30-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}-phenoxy)-11,11,14,14,17,17,20,20-octamethyl-7,24-dioxa-11,14,17,20-tetrasilatriacontan Ban-Si₄e-Ban



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.40 g (0.47 mmol)
1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-1,4,7,10-tetrasiladecan	0.050 g (0.16 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.11) gereinigt.

Ausbeute: 0.11 g (34 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 68 (16.8) SmCP_F^[*] 103 (32.7) Iso

C₁₂₂H₁₆₂O₁₈Si₄

M = 2028.97 g/mol

berechnet: C, 72.22; H, 8.05

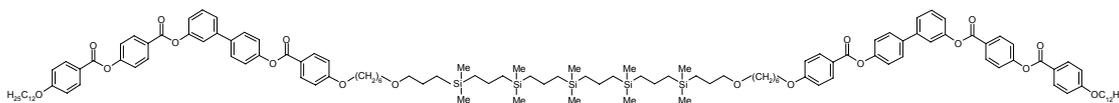
gefunden: C, 72.39, H, 8.08

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 8H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.21 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 6.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.04 (m, 8H, OCH₂), 3.42 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, OCH₂), 3.36 (t, ³J = 7.2 Hz, 4H, OCH₂), 1.83 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.65-1.45 (m, 20H, CH₂), 1.35-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 0.47 (m, 4H, SiCH₂), 0.35 (s, 8H, SiCH₂), 0.34 (s, 4H, SiCH₂), -0.05 (s, 12H, SiCH₃), -0.08 (s, 12H, SiCH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.88, 164.45, 164.29, 163.81, 163.53, 155.40, 151.30, 150.83, 142.14, 137.73, 132.39, 132.28, 131.80, 129.81, 128.42, 128.21, 126.84, 124.65, 122.14, 122.08, 121.47, 120.94, 120.51, 120.39, 115.67, 114.40, 114.28, 24.02, 70.70, 68.37, 68.19, 31.87, 29.72, 29.61, 29.59, 29.54, 29.51, 29.30, 29.05, 25.99, 25.94, 25.88, 25.81, 24.15, 22.64, 14.07, 10.65, 7.13, 6.56, -4.01, -4.49.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 5.64, 4.50.

7.9.4. 1,37-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}-phenoxy)-11,11,15,15,19,19,23,23,27,27-decamethyl-7,31-dioxa-11,15,19,23,27-pentasilaheptatriacontan Ban-Si₅p-Ban



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.25 g (0.29 mmol)
--	--------------------

1,1,5,5,9,9,13,13,17,17-Decamethyl-1,5,9,13,17-pentasilaheptadecan	0.055g (0.12 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.44$ für $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10:0.5) gereinigt.

Ausbeute: 0.12 g (46 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 68 (29.5) SmCP_F^[*] 97 (34.0) Iso

$\text{C}_{130}\text{H}_{180}\text{O}_{18}\text{Si}_5$

$M = 2172.29 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 71.91; H, 8.36

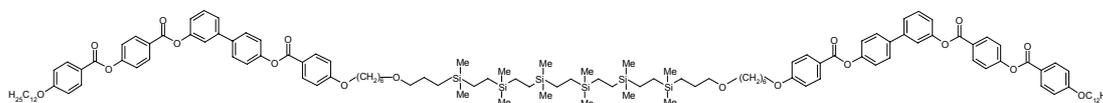
gefunden: C, 72.10 H; 8.38

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 8H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.20 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 4.04 (m, 8H, OCH_2), 3.41 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 4H, OCH_2), 3.35 (t, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 4H, OCH_2), 1.81 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.53-1.47 (m, 12H, CH_2), 1.26 (m, 44H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 0.55 (m, 12H, SiCH_2CH_2), 0.53 (m, 4H, SiCH_2), 0.35 (s, 8H, SiCH_2), -0.05 (s, 6H, SiCH_3), -0.07 (s, 12H, SiCH_3), -0.08 (s, 12H, SiCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 164.90, 164.48, 164.31, 163.83, 163.56, 155.43, 151.33, 150.86, 142.16, 137.75, 132.41, 132.03, 131.83, 129.83, 128.23, 126.87, 124.67, 122.17, 122.11, 121.50, 120.97, 120.54, 120.41, 114.42, 114.31, 74.02, 70.71, 68.40, 68.22, 31.91, 29.75, 29.64, 29.62, 29.57, 29.54, 29.34, 29.33, 29.08, 26.02, 25.97, 25.90, 24.15, 23.08, 22.68, 20.11, 19.90, 19.84, 18.37, 17.82, 14.1, 11.28, 0.515, -3.19, -3.22, -3.36.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ 2.21, 1.01.

7.9.5. 1,36-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}-phenoxy)-11,11,14,14,17,17,20,20,23,23,26,26-dodecamethyl-7,30-dioxa-11,14,17,20,-23,26-hexasilahexatricontan Ban-Si₆-Ban



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.40 g (0.47 mmol)
1,1,4,4,7,7,10,10,13,13,16,16-Dodecamethyl-1,4,7,10,13,16-hexasilahexadecan	0.077 g (0.16 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.1$) gereinigt.

Ausbeute: 0.115 g (33 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 67 (18.3) SmCP_F^[*] 100 (33.0) Iso

C₁₃₀H₁₈₂O₁₈Si₆

M = 2201.40 g/mol

berechnet: C, 70.93; H, 8.33

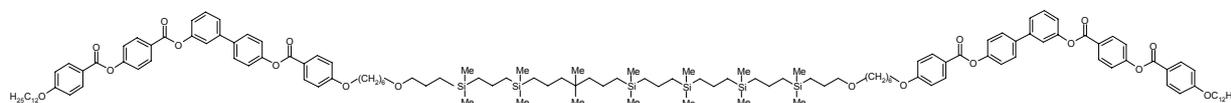
gefunden: C, 71.30; H, 8.34

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.44 (s, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.20 (m, 2H, Ar-H), 6.96 (m, 8H, Ar-H), 4.04 (m, 8H, OCH₂), 3.41 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 3.35 (t, ³J = 7.1 Hz, 4H, OCH₂), 1.83 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.62-1.41 (m, 20H, CH₂), 1.32 (m, 32H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 0.45 (m, 4H, SiCH₂), 0.35 (s, 8H, Si-CH₂), 0.35 (s, 8H, Si-CH₂), 0.34 (s, 12H, Si-CH₂), -0.06 (s, 12H, Si-CH₃), -0.08 (s, 24H, Si-CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.90, 164.48, 164.32, 163.84, 163.56, 155.43, 151.33, 150.86, 142.17, 137.76, 132.42, 132.31, 131.83, 129.84, 128.24, 126.87, 124.68, 122.17, 122.13, 121.51, 120.97, 120.55, 120.42, 115.70, 114.43, 114.3174.05, 70.73, 68.40, 68.22, 32.65, 31.91, 29.75, 29.64, 29.62, 29.57, 29.54, 29.33, 29.08, 26.03, 25.97, 25.91, 24.19, 22.68, 14.10, 10.68, 7.16, 6.60, -3.97, -4.42, -4.45.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 5.61, 4.49.

7.9.6. 1,45-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}-phenoxy)-11,11,15,15,19,19,23,23,27,27,31,31,35,35-tetradecamethyl-7,39-dioxo-11,15,19,23,27,31,35-heptasilapentatetracontan Ban-Si-p-Ban



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4- 0.25 g (0.29 mmol)

(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl

1,1,5,5,9,9,13,13,17,17,21,21,25,25-Tetradecamethyl- 0.07 g (0.11 mmol)

1,5,9,13,17,21,25-heptasilapentacosan

Karstedt-Katalysator 1 Tr.

Toluol 5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.03) gereinigt.

Ausbeute: 0.085 g (33 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 57 (16.3) SmCP_F^[*] 98 (33.4) Iso

C₁₄₀H₂₀₄O₁₈Si₇

M = 2371.73 g/mol

berechnet: C, 70.90; H, 8.67

gefunden: C, 70.77; H, 8.62

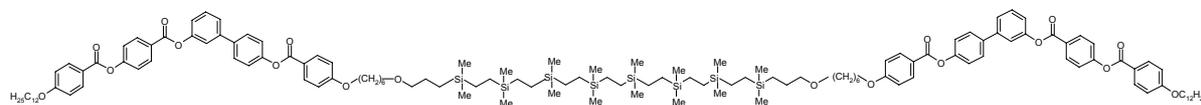
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 8H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.22 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.03 (m, 8H, OCH₂), 3.41 (t, ³J = 6.5 Hz,

4H, OCH₂), 3.35 (t, ³J = 7.1 Hz, 4H, OCH₂), 1.81 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.56 (m, 8H, CH₂), 1.48-1.27 (m, 44H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 0.55 (m, 24H, SiCH₂CH₂), 0.43 (m, 4H, SiCH₂), -0.05 (s, 12H, SiCH₃), -0.07 (s, 30H, SiCH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.92, 164.49, 164.33, 163.85, 163.57, 155.44, 151.34, 150.87, 142.18, 137.77, 132.43, 132.32, 131.84, 129.85, 128.25, 126.88, 124.69, 122.18, 122.12, 121.51, 120.98, 120.55, 120.42, 114.34, 114.32, 74.03, 70.73, 68.41, 68.23, 31.91, 30.91, 29.76, 29.65, 29.63, 29.58, 29.55, 29.34, 29.09, 26.03, 25.98, 25.92, 24.17, 22.68, 20.15, 19.92, 18.43, 18.38, 14.11, 11.29, -3.18, -3.35.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 0.97.

7.9.7. 1,42-Bis(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-carbonyl}-phenoxy)-11,11,14,14,17,17,20,20,23,23,26,26,29,29,32,32-hexadecamethyl-7,36-dioxa-11,14,17,20,23,26,29,32-octaasiladotetracontan Ban-Si₈e-Ban



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.40 g (0.47 mmol)
1,1,4,4,7,7,10,10,13,13,16,16,19,19,22,22-Hexadecamethyl-1,4,7,10,13,16,19,22-octasiladocosan	0.077 g (0.16 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.04) gereinigt.

Ausbeute: 0.095 g (24 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr₁ 66 (34.3) Cr₂ 98 (84.0) [SmCP_F^[*]] 94 (8.6) Iso

C₁₄₄H₂₀₂O₁₈Si₈

M = 2172.29 g/mol

berechnet: C, 70.71; H, 8.32

gefunden: C, 71.14 H; 8.62

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.44 (s, 2H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.20 (m, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 4.04 (m, 8H, OCH₂), 3.41 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 3.35 (t, ³J = 7.2 Hz, 4H, OCH₂), 1.83 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.61-1.26 (m, 52H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 0.47 (m, 4H, SiCH₂), 0.34 (m, 28H, SiCH₂), -0.05 (s, 12H, SiCH₃), -0.08 (s, 36H, SiCH₃).

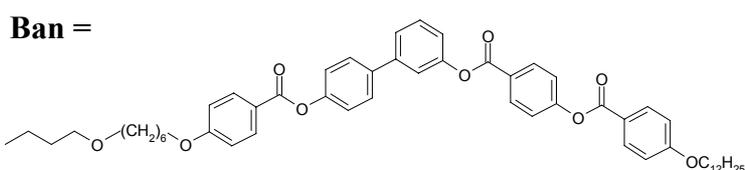
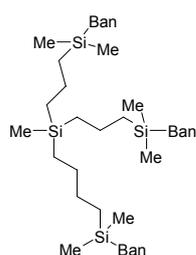
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.91, 164.49, 164.33, 163.84, 163.56, 155.44, 151.34, 137.77, 132.42, 132.31, 131.84, 128.24, 122.18, 122.12, 121.51, 120.97, 120.42, 114.43, 114.32, 74.06, 70.74, 68.41, 68.23, 31.91, 29.76, 29.65, 29.63, 29.58, 29.55, 29.34, 29.09, 26.03, 25.97, 25.92, 24.19, 22.68, 14.11, 10.68, 7.17, 6.61, -3.97, -4.42, -4.45.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 5.60, 4.49.

7.10. Synthese der Carbosilandendrimere

Bei der Synthese der Dendrimere mit einer Hydrosilylierungsreaktion nach AAV 12 wurde das als mesogene Einheit angeknüpfte bent-core Mesogen **En-1O6B12** mit einer endständigen Allyloxyfunktion im einem 20%igen Überschuss eingesetzt. Die Reaktionszeiten wurden gegenüber denen für die Hydrosilylierung der Siloxanderivate deutlich erhöht. Sie lagen bei durchschnittlich 72 h.

7.10.1. Den-3



Die mit **Ban** abgekürzte mesogene Einheit ist für alle hier dargestellten Dendrimere gleich.

Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.60 g (0.71 mmol)
1,1,5,9,9-Pentamethyl-5-(4,4-dimethyl-4-silabutyl)-1,5,9-trisilanonan	0.049 g (0.14 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.03$) gereinigt.

Ausbeute: 0.120 g (29 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$

Cr 66 SmCP_F^[*] 106 Iso

$\text{C}_{178}\text{H}_{228}\text{O}_{27}\text{Si}_4$

$M = 2912.09 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 73.42; H, 7.89

gefunden: C, 73.27; H, 7.92

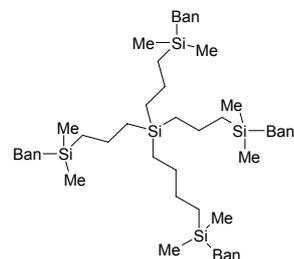
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 6H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 12H, Ar-H), 7.62 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 6H, Ar-H), 7.48 (d, $^3J = 4.8 \text{ Hz}$, 6H, Ar-H), 7.43 (s, 3H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 6H, Ar-H), 7.26 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 6H, Ar-H), 7.21 (m, 3H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 6H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 6H, Ar-H), 4.03 (m, 12H, OCH_2), 3.41 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 6H, CH_2), 3.35 (t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 6H, CH_2), 1.82 (m, 12H, CH_2), 1.65-1.23 (m, 78H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 9H, CH_3), 0.54 (m, 12H, SiCH_2), 0.44 (m, 6H, SiCH_2), -0.05 [s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -0.09 (s, 3H, Si-CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 164.82, 164.40, 164.25, 163.79, 163.50, 155.39, 151.30, 150.83, 142.12, 137.71, 132.37, 132.27, 131.78, 129.79, 128.19, 126.85, 124.63, 122.14, 122.07, 121.50, 120.96, 120.51, 120.38, 114.41, 114.29, 74.01, 70.72, 68.40, 68.23, 31.92,

29.78, 29.66, 29.64, 29.59, 29.56, 29.36, 29.35, 29.10, 26.05, 25.99, 25.93, 24.20, 22.69, 20.08, 18.86, 18.48, 14.12, 11.36, -3.30, -4.90.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ 2.19, 0.97.

7.10.2. Den-4



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-

0.40 g (0.47 mmol)

(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl

1,1,9,9-Tetramethyl-5-bis(4,4-dimethyl-4-silabutyl)-

0.034 g (0.08 mmol)

1,9-trisilanonan

Karstedt-Katalysator

1 Tr.

Toluol

5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.020$) gereinigt.

Ausbeute: 0.100 g (32 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$

Cr 68 SmCP_F^[*] 113 Iso

$\text{C}_{236}\text{H}_{300}\text{O}_{36}\text{Si}_5$

$M = 3853.37 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 73.56; H, 7.85

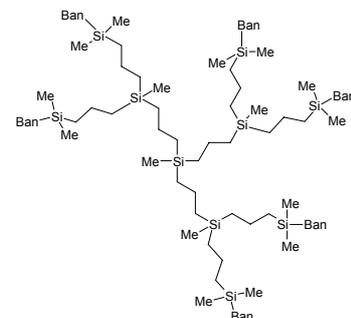
gefunden: C, 73.47; H, 8. 8.38

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 8H, Ar-H), 8.14 (m, 16H, Ar-H), 7.61 (m, 8H, Ar-H), 7.48 (m, 8H, Ar-H), 7.43 (s, 4H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 8H, Ar-H), 7.27 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (m, 8H, Ar-H), 6.95 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 16H, Ar-H), 4.03 (m, 16H, OCH_2), 3.35 (m, 16H, CH_2), 1.81 (m, 16H, CH_2), 1.53-1.26 (m, 104H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.3 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 0.54 (m, 12H, SiCH_2), 0.44 (m, 6H, SiCH_2), -0.05 [s, 24H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 164.79, 164.38, 164.22, 163.76, 163.48, 155.37, 151.28, 142.09, 137.69, 132.36, 132.25, 131.76, 129.78, 128.17, 126.83, 124.62, 122.12, 122.06, 121.49, 120.95, 120.49, 120.36, 114.28, 74.02, 70.74, 68.40, 68.23, 31.93, 29.79, 29.67, 29.65, 29.60, 29.57, 29.36, 29.11, 26.07, 26.00, 25.95, 24.22, 22.71, 20.25, 18.60, 17.61, 14.13, 11.39, -3.28.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ 2.23, 0.67.

7.10.3. Den-6



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-

0.35 g (0.34 mmol)

(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl

Carbosilandendrimer, 6 Si-H	0.051 g (0.056 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.01$) gereinigt.

Ausbeute: 0.095g (28 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$

Cr 65 SmCP_F^[*] 115 Iso

$\text{C}_{367}\text{H}_{480}\text{O}_{54}\text{Si}_{10}$

$M = 6036.65 \text{ g/mol}$

berechnet: C, 73.02; H, 8.01

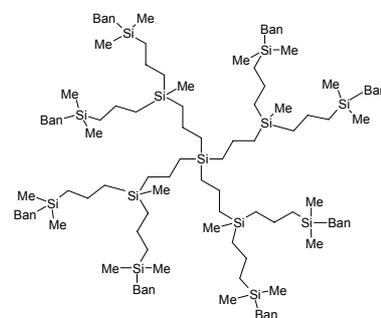
gefunden: C, 73.14; H, 8.8

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.27 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 12H, Ar-H), 8.14 (m, 24H, Ar-H), 7.61 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 12H, Ar-H), 7.47 (d, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, 12H, Ar-H), 7.42 (s, 6H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 12H, Ar-H), 7.26-7.19 (m, 12H, Ar-H), 7.17 (m, 6H, Ar-H), 6.96 (m, 24H, Ar-H), 4.01 (m, 24H, OCH_2), 3.40 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 12H, OCH_2), 3.34 (t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 12H, OCH_2), 1.79 (m, 26H, CH_2), 1.64-1.25 (m, 174H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 18H, CH_3), 0.54 (m, 36H, SiCH_2), 0.44 (m, 12H, SiCH_2), -0.04 [s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -0.09 (s, 12H, Si-CH_3).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 164.87, 164.31, 163.82, 163.53, 155.42, 151.32, 150.84, 142.13, 137.73, 132.41, 132.30, 131.82, 129.83, 128.22, 126.86, 124.66, 122.16, 122.11, 121.49, 120.96, 120.39, 114.42, 114.29, 74.04, 70.77, 68.39, 68.22, 31.90, 29.77, 29.64, 29.62, 29.57, 29.54, 29.33, 29.07, 26.05, 25.97, 24.17, 22.68, 20.08, 18.84, 18.47, 14.10, 11.33, -3.30, -4.92

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl_3): δ 2.24, 1.02.

7.10.4. Den-8



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.35 g (0.34 mmol)
Carbosilandendrimer, 8 Si-H	0.05 g (0.043 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels wiederholter fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.01$) gereinigt.

Ausbeute: 0.09g (26 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$

Cr 69 SmCP_F^[*] 114 Iso

berechnet: $\text{C}_{488}\text{H}_{636}\text{O}_{72}\text{Si}_{13}$

$M = 8019.4607 \text{ g/mol}$

gefunden: $M = 6063.703 \text{ g/mol}$ (MALDI-TOF); entspricht $\text{C}_{369}\text{H}_{483}\text{O}_{54}\text{Si}_{10}$ (Es ist aus den analytischen Befunden wahrscheinlich, dass durchschnittlich eine der Si-H-Gruppen pro

Dendrimer nicht mit dem bent-core Mesogen verknüpft wurde und während der Aufarbeitung und Reinigung mit einer Methoxygruppe substituiert wurde.)

berechnet für $C_{369}H_{483}O_{54}Si_{10}$: C, 73.09; H, 8.03

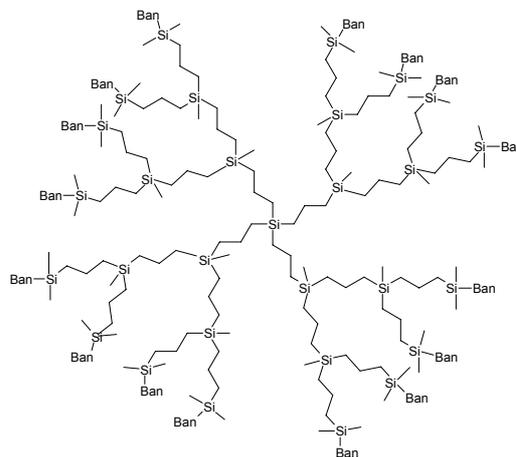
Gefunden: 73.15, 7.98

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.28 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 16H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 16H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 16H, Ar-H), 7.48 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 16H, Ar-H), 7.43 (s, 8H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 16H, Ar-H), 7.24 (m, 16H, Ar-H), 7.21 (m, 8H, Ar-H), 6.95 (m, 32H, Ar-H), 4.02 (q, $^3J = 6.6$ Hz, 32H, OCH_2), 3.36 (m, 32H, OCH_2), 2.25 (m, 32H, CH_2), 1.62 (m, 48H, CH_2), 1.42 (m, 176H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 32H, CH_3), 0.55 (m, 48H, $SiCH_2$), 0.45 (m, 16H, $SiCH_2$), -0.05 [s, 48H, $Si-(CH_3)_2$], -0.09 (s, 12H, $Si-CH_3$).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 164.69, 164.29, 164.133, 163.22, 163.43, 155.34, 151.27, 150.79, 142.06, 137.66, 132.32, 132.21, 131.72, 129.72, 128.13, 126.84, 124.57, 122.08, 122.01, 121.53, 120.99, 120.46, 120.33, 114.41, 114.29, 109.99, 74.03, 70.77, 68.46, 68.29, 31.99, 29.88, 29.73, 29.71, 29.66, 29.63, 29.44, 29.42, 29.20, 26.15, 26.08, 26.04, 24.31, 22.77, 20.21, 19.18, 18.99, 18.68, 18.60, 14.19, 11.53, -3.15, -4.75.

^{29}Si -NMR (99.3 MHz, $CDCl_3$): δ 2.19, 0.99.

7.10.5. Den-16



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.40 g (0.47 mmol)
Carbosilandendrimer, 16 Si-H	0.062 g (0.0158 mmol)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels wiederholter fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent $CHCl_3$, $R_f = 0.01$) gereinigt.

Ausbeute: 0.10 g (39 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}C$

Cr 73 SmCP_F^[*] 111 Iso

$C_{992}H_{1308}O_{144}Si_{29}$

M = 16351.64 g/mol

berechnet: C, 72.87; H, 8.06

gefunden: C, 72.93, H, 8.55

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.27 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 32H, Ar-H), 8.12 (m, 64H, Ar-H), 7.60 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 32H, Ar-H), 7.48 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 32H, Ar-H), 7.41 (s, 16H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 32H, Ar-H), 7.25 (m, 32H, Ar-H), 7.18 (m, 16H, Ar-H), 6.94 (m, 64H, Ar-H), 4.01 (m, 64H, OCH_2), 3.39 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 32H, OCH_2), 3.34 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 32H, OCH_2), 1.79

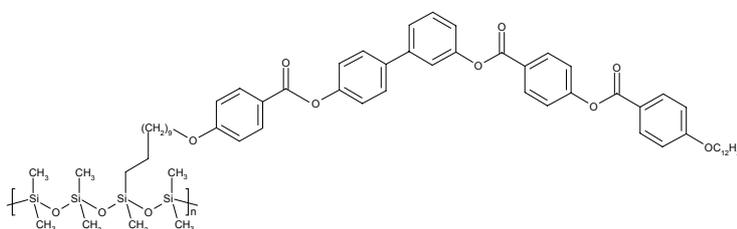
(m, 64H, CH₂), 1.58 (m, 32H, CH₂), 1.46 (m, 152H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 48H, CH₃), 0.55 (m, 112H, SiCH₂), 0.46 (m, 32H, SiCH₂), -0.05 [s, 96H, Si-(CH₃)₂], -0.09 (s, 36H, Si-CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.78, 164.38, 164.23, 163.78, 163.48, 155.38, 151.31, 150.82, 142.08, 137.68, 132.37, 132.26, 131.77, 129.78, 128.16, 126.85, 122.12, 122.06, 121.52, 120.98, 120.51, 120.35, 114.41, 114.28, 74.05, 70.80, 68.41, 68.24, 31.94, 29.83, 29.68, 29.66, 29.61, 29.58, 29.39, 29.37, 29.17, 29.13, 26.11, 26.01, 24.24, 22.71, 20.15, 18.90, 18.54, 14.13, 11.43, -3.21.

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 2.18, 0.99.

7.11. Synthese der Polymere mit Siloxanrückgrat

7.11.1. Poly[dimethylsiloxan-ran-11-(4-{3-[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4'-yloxycarbonyl}-phenoxy)-undecyloxy]methylsiloxan]¹ Poly 1



Ansatzgröße:

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-	0.22 g (0.25 mmol)
4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	
Methylhydrosiloxan-dimethylsiloxan-copolymer (6-7 %Si-H)	0.2 g (0.23 mmol Si-H)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels wiederholter flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃) vom Monomer gereinigt.

Ausbeute: 0.26 g (65 % d. Th.), beiger Feststoff

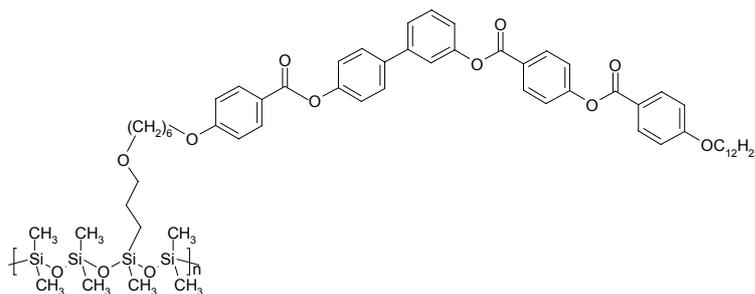
Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/J g⁻¹)

Cr 67 (13.9) SmCP_F^[*] 119 (11.9) Iso

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (m, 1H, Ar-H), 6.95 (m, 4H, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 1.83 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.26 (m, 32H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 0.51 (broad, 2H, SiCH₂), 0.07 [s, 78H, Si-(CH₃)₂], 0.05 [s, 12H, Si-(CH₃)₂], 0.01 [s, 3H, Si-CH₃].

²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ 7.28, -21.92.

¹ Nomenklatur der Siloxan Copolymere nach den Empfehlungen der IUPAC; „Compendium of Macromolecular Nomenclature“, Pergamon Press, Oxford, 1992.

7.11.2. Poly[dimethylsiloxan-ran-10-(4-{3-[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4'-yloxycarbonyl}-phenoxy)-7-oxadecyloxy]methylsiloxan] Poly 2
**Ansatzgröße:**

3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl	0.17 g (0.2 mmol)
Methylhydrosiloxan-dimethylsiloxan-copolymer (15-18 % Si-H)	0.06 g (0.18 mmol Si-H)
Karstedt-Katalysator	1 Tr.
Toluol	5 ml

Das Rohprodukt wurde mittels wiederholter flash-Chromatographie (Eluent CHCl_3) vom Monomer gereinigt.

Ausbeute: 0.06 g (28 % d. Th.), beiger Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ J g^{-1})

Cr 67 (9.2) SmCP_F^[*] 104 (10.1) Iso

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.64 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (m, 4H, OCH_2), 3.44 (m, 4H, OCH_2), 1.81 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.17 (m, 28H, CH_2), 1.26 (m, 32H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 3H, CH_3), 0.51 (m, 2H, SiCH_2), 0.05 [s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.01 [s, 3H, Si-CH_3].

8. Literaturverzeichnis

- [1] a) J. Valasek, *Phys. Rev.*, 1920, **15**, 537; b) J. Valasek, *Phys. Rev.*, 1921, **17**, 475.
- [2] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.*, 1923, **105**, 211.
- [3] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana*, 1977, **9**, 471.
- [4] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett.*, 1975, **36**, L 69.
- [5] N. Hiji, A. D. L. Chandani, S. Nishiyama, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Ferroelectrics*, 1988, **85**, 99.
- [6] J. Prost, *Comptes Rendus du Colloque Pierre Curie*, 1981, edited by N. Boccara, Symmetries and Broken Symmetries, (IDSET).
- [7] a) H. Bock, W. Helfrich, *Liq. Cryst.*, 1992, **12**, 697; b) H. Bock, W. Helfrich, *ibid.*, 1995, **18**, 387.
- [8] z. B. A. Jakli, M. Müller, D. Krüerke, G. Heppke, *Liq. Cryst.*, 1998, **24**, 3, 467.
- [9] a) J. Prost, R. Bruinsma, F. Tournilhac, *J. Phys. II France*, 1994, **4**, 169; b) F. Tournilhac, L. M. Blinov, J. Simon, S. V. Yablonsky, *Nature*, 1992, **359**, 621.
- [10] B. Xu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1159.
- [11] T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 1231.
- [12] a) D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 2831; b) D. Vorländer, A. Apel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1932, **65**, 1101.
- [13] Reviews: a) G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 707; b) C. Tschierske, G. Dantlgraber, *Pramana*, 2003, **61**, 455; c) R. A. Reddy, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2005, DOI: 10.1039/b504400f.
- [14] a) C. T. Imrie, P. A. Henderson, *Curr. Opin. Colloid Interface Sc.*, 7, 2002, **126**, 298; b) C. T. Imrie, G. R. Luckhurst: Liquid Crystal Dimers and Oligomers, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals Bd. 2B. Weinheim*, Wiley-VCH, 1998, **10**, 801.
- [15] D. Shen, *Dissertation*, Halle, 2000.
- [16] a) Workshop „Banana-Shaped Liquid Crystals: Chirality by Achiral Molecules“, 1997, Berlin; b) G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.*, 1997, **11**, 9, 707.
- [17] J. Szydłowska, J. Mieczkowski, J. Matraszek, D. W. Bruce, E. Gorecka, D. Pocięcha, D. Guillon, *Phys. Rev. E*, 2003, **67**, 031702.
- [18] Y. Takanishi, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi, A. Iida, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 816.
- [19] z. B. E. Gorecka, N. Vaupotič, D. Pocięcha, M. Čepič, J. Mieczkowski, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 1087.
- [20] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova, D. M. Walba, *Science*, 1997, **278**, 1924.
- [21] a) D. M. Walba, E. Körblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science*, 2000, **288**, 2181., b) M. Nakata, D. R. Link, F. Araoka, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**, 1301; c) J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen, M. F. Achard, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 2214; d) R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, *J. Mater.*

- Chem.*, 2002, **12**, 2627; e) R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, 2003, **30**, 1031; f) S. Rauch, P. Bault, H. Sawade, G. Heppke, G. G. Nair, A. Jakli, *Phys. Rev. E*, 2002, **66**, 021706; g) K. Kumuzawa, M. Nakata, F. Araoka, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 157; h) R. A. Reddy, V. A. Raghunathan, B. K. Sadashiva, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 274; i) H. Nadasi, W. Weissflog, A. Eremin, G. Pelzl, S. Diele, S. Das, S. Grande, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1316; j) J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, M. F. Achard, *Phys. Rev. E*, 2004, **69**, 061702.
- [22] G. Dantlgraber, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Commun.*, 2002, 2768.
- [23] G. Dantlgraber, U. Baumeister, S. Diele, H. Kresse, B. Lühmann, H. Lang, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14852.
- [24] C. Keith, R. A. Reddy, U. Baumeister, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 14312.
- [25] a) C. Keith, R. A. Reddy, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Chem. Commun.*, 2004, 1898; b) C. Keith, R. A. Reddy, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Chem. Commun.*, 2005, 871.
- [26] B₄-Phasen: a) J. Thisayukta, H. Takezoe, J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**, 3277; b) H. Niwano, M. Nakata, J. Thisayukta, D. R. Link, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 14889; c) F. Araoka, N. Y. Ha, Y. Kinoshita, B. Park, J. W. Wu, H. Takezoe, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 1.
- [27] D. J. Earl, M. A. Osipov, H. Takezoe, Y. Takanishi, M. R. Wilson, *Phys. Rev. E*, 2005, **71**, 021706.
- [28] D. Pocięcha, M. Čepič, E. Gorecka, J. Mieczkowski, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 185501.
- [29] a) G. Pelzl, S. Diele, A. Jakli, C. Lischka, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, 1999, **26**, 135; b) G. Heppke, D. D. Parghi, H. Sawade, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 313; c) A. Jakli, C. Lischka, W. Weissflog, G. Pelzl, A. Saupe, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 1405.
- [30] G. Dantlgraber, *Dissertation*, Halle, 2002.
- [31] a) J. Thisayukta, Y. Nakayama, S. Kawauchi, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7441; b) J. Thisayukta, H. Kamee, S. Kawauchi, J. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, **346**, 63; c) H. N. Shreenivasa Murthy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, 2002, **29**, 1223; d) J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxeberria, N. Gimeno, M. B. Ros, *Phys. Rev. E*, 2003, **68**, 011707; e) W. Weissflog, M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1606; f) M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, U. Dunemann, H. Kresse, W. Weissflog, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1877; g) M. W. Schröder, G. Pelzl, U. Dunemann, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, 2004, **31**, 633; h) W. Weissflog, S. Sokolowski, H. Dehne, B. Das, S. Grande, M. W. Schröder, A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, H. Kresse, *Liq. Cryst.*, 2004, **31**, 923.
- [32] E. Gorecka, N. Vaupotič, D. Pocięcha, M. Čepič, J. Mieczkowski, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 1087.
- [33] a) N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457; b) M. Hird, G. W. Gray, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **206**, 187.
- [34] J. F. W. McOmie, D. E. West, *Org. Synth., Coll. Vol. V*, 1973, 412.

- [35] a) B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, **17**, 552; b) J. C. Sheehan, J. J. Hlavka, *J. Org. Chem.*, 1956, **21**, 439; c) C. Tschierske, H. Zschke, *J. Prakt. Chem.*, 1989, **331**, 365.
- [36] C. H. Heathcock, R. Ratcliffe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1746.
- [37] R. Achten, A. Koudijs, M. Giesbers, A. T. Marcelis, E. J. R. Sudhölter, *Liq. Cryst.*, 2005, **32**, 3, 277.
- [38] [38] a) B. D. Karstedt, *U.S. Patent 3775452*, 1973; b) G. H. Mehl, J. W. Goodby, *Chem. Ber.*, 1996, **129**, 521.
- [39] a) Übersichtsartikel: C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2647; b) H. J. Coles, H. Owen, J. Newton, P. Hodge, *Liq. Cryst.*, 1993, **15**, 739; c) J. Newton, H. J. Coles, P. Hodge, *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**, 869; d) K. W. Robinson, C. Carboni, P. Kloess, P. Perkins, H. J. Coles, *Liq. Cryst.*, 1998, **25**, 301; e) F. Hardouin, H. Richard, M. F. Achard, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 971; f) D. Guillon, M. A. Osipov, S. Mery, M. Siffert, J.-F. Nicoud, C. Bourbogne, P. Sebastiao, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2700; g) A. Kaeding, P. Zugenmeier, *Liq. Cryst.*, 1998, **25**, 449; h) E. Nishikawa, E. Samulski, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 1463; i) M. Ibn-Elhaj, A. Skoulios, D. Guillon, J. Newton, P. Hodge, H. J. Coles, *Liq. Cryst.*, 1995, **19**, 373; j) J. W. Goodby, G. H. Mehl, I. M. Saez, R. P. Tuffin, G. Mackenzie, R. Auzelie-Velty, B. Benvegna, D. Plusquellec, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 2057; k) I. M. Saez, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.*, 1999, **26**, 1101; l) T. E. Mann, D. Lacey, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 299.
- [40] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics-A Concise Introduction*, VCH Weinheim, 1992.
- [41] B. Marciniak, J. Guliński, W. Urbaniak, Z. W. Kornetka, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, 1990.
- [42] F. Faglioni, M. Blanco, W. A. Goddard, III, D. Saunders, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1714.
- [43] Toivonen, H., *Acta Chem. Scand. Ser. B EN 38*, 1984, **1**, 37.
- [44] Eine Möglichkeit besteht darin, dass die ferroelektrischen Schichten in kleinere ferroelektrische Domänen zerfallen, die sich mit zufälliger Ordnung verteilen und so einer makroskopischen Polarisierung ausweichen. Dieses Modell ähnelt dem für superparaelektrisches Schalten vorgeschlagenen Modell von ACHARD et al.: M. F. Achard, J. Ph. Bedel, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, J. C. Rouillon, *Eur. Phys. J. E.*, 2003, **10**, 129-1.
- [45] S. Rauch, C. Selbmann, P. Bault, H. Sawade, G. Heppke, O. Morales-Saavedra, M. Y. M. Huang, A. Jakli, 2004, *Phys. Rev. E*, **69**, 021707.
- [46] a) M. Zennyoji, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Thisayukta, J. Watanabe, H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, **366**, 2545; b) E. Gorecka, M. Nakata, J. Mieczkowski, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, S. H. Eichhorn, T. M. Swager, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 2526.
- [47] a) V. Vill, H. M. von Minden, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 893; b) M. Langner, K. Praefcke, D. Krüerke, G. Heppke, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 693; c) M. Kaspar, E. Gorecka, H. Sverenyak, V. Hamplova, M. Glagorova, S. A. Pakhomov, *Liq. Cryst.*, 1995, **19**, 589; d) C. Loubser, P. L. Wessels, P. Styring, J. W. Goodby, *J.*

- Mater. Chem.*, 1994, **4**, 71.
- [48] W. Weissflog, U. Dunemann, M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, H. Kresse, S. Grande, *J. Mater. Chem.*, 2005, **9**, 939.
- [49] L. E. Hough, N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 107802.
- [50] Clark, N. A. et al. Poster Presented at the *20th International Liquid Crystal Conference*, Ljubljana, July 4-9, 2004, Book of Abstracts, SYN-P026.
- [51] C. Keith, R. Amaranatha Reddy, A. Hauser, U. Baumeister, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9, 3051.
- [52] R. Strey, J. Winkler, L. Magid, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 7502.
- [53] a) T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S. W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**, 6455; b) H. Kurosu, M. Kawasaki, M. Hirose, M. Yamada, S. Kang, J. Thisayukta, H. Sone, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 4674.
- [54] a) M. Zennoji, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Thisayukta, J. Watanabe, H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, **366**, 693; b) J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3354.
- [55] a) T. Imase, S. Kawauchi, J. Watanabe, *J. Mol. Struct.*, 2001, **560**, 275; b) K. Fodor-Csorba, A. Vajda, G. Galli, A. Jakli, D. Demus, S. Holly, E. Gacs-Baitz, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**, 1556; c) V. Domenici, L. A. Madson, E. J. Choi, E. T. Samulski, C. A. Veracini, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **402**, 318; d) R. Y. Dong, K. Fodor-Csorba, J. Xu, V. Domenici, G. Prampolini, C. A. Veracini, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 7694; e) J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, N. Gimeno and M. B. Ros, *Phys. Rev. E*, 2003, **68**, 011707.
- [56] a) M. A. Osipov, H. G. Kuball, *Eur. Phys. J. E*, 2001, **5**, 589; b) M. Nakata, Y. Takanishi, J. Watanabe, H. Takezoe, *Phys. Rev. E*, 2003, **68**, 041710; c) E. Gorecka, M. Čepič, J. Mieczkowski, M. Nakata, H. Takezoe, B. Zenks, *Phys. Rev. E* 2003, **67**, 061704; d) D. J. Earl, M. A. Osipov, H. Takezoe, Y. Takanishi, M. R. Wilson, *Phys. Rev. E*, 2005, **71**, 021706.
- [57] a) R. Amaranatha Reddy, B. K. Sadashiva, V. A. Raghunathan, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4050; b) R. Amaranatha Reddy, V. A. Raghunathan, B. K. Sadashiva, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 274.
- [58] a) C. L. Folcia, J. Ortega, J. Etxebarria, *Liq. Cryst.*, 2003, **30**, 1189; b) P. Pyc, J. Mieczkowski, D. Pocięcha, E. Gorecka, B. Donnio, D. Guillon, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 2374.
- [59] K. Pelz, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle, 2005.
- [60] S. K. Lee, S. Heo, J. G. Lee, K.-T. Kang, K. Kumazawa, K. Nishida, Y. Shimbo, Y. Takanishi, J. Watanabe, T. Doi, T. Takahashi, H. Takezoe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11085.
- [61] a) W. K. Robinson, P. S. Kloess, C. Carboni, H. J. Coles, *Liq. Cryst.*, 1997, **23**, 309; b) P. Lehmann, W. K. Robinson, H. J. Coles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, **328**, 221; c) M. J. Duer, C. Roper, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 3034; d) J.-I. Jin, J.-H. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, **110**, 293; e) V. Prasad, D. S. Shankar Rao, S. Krishna Prasad, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 585.

- [62] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, 1. Auflage, Weinheim, 1996.
- [63] a) G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P.-C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.*, 2001, **113**, 1878; b) D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2991.
- [64] a) C. Bienharz in: J. Swarbrick, J. C. Boylan (Hrsg.) *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*, Marcel Dekker Verlag, 1999, Bd. 18, **55**; b) W. Krause, N. Hackmann-Schlichter, F. K. Maier, R. Müller, in: F. Vögtle (Hrsg.) *Dendrimers II - Architecture, Nanostructure und Supramolekulare Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000, 261.
- [65] a) M. W. P. L. Baars, S. H. M. Söntjens, H. M. Fischer, H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 2456; b) J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 398; c) V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1539.
- [66] S. Ponomarenko, N. Boiko, V. Shibaev, R. Richardson, I. Whitehouse, E. Rebrov, A. Muzafarov, *Macromol.*, 2000, **33**, 5549.
- [67] X.-M. Zhu, N. Boiko, E. Rebrov, A. Muzafarov, M. Kozlovsky, R. Richardson, V. Shibaev, *Liq. Cryst.*, 2002, **28**, 1259.
- [68] D. Kardas, M. Prehm, U. Baumeister, D. Pocięcha, R. Amaranatha Reddy, G. H. Mehl, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2005, **17**, 1722.
- [69] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, **vol. 3**.
- [70] S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [71] C.-D. Keum, A. Kanazawa, T. Ikeda, *Adv. Mat.*, 2001, **13**, 321.
- [72] A. C. Sentman, D.L. Gin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **42**, 1815.
- [73] E.-J. Choi, J.-C. Ahn, L.-C. Chien, C.-K. Lee, W.-C. Zin, D.-C. Kim, S.-T. Shin, *Macromol.*, 2004, **37**, 71.
- [74] J. Barbera, N. Gimeno, L. Monreal, R. Pinol, M. B. Ros, J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 7190.
- [75] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 20. Auflage, 1996.

Anhang

Inhaltsverzeichnis-Anhang

A 1	Synthese der bent-core Mesogene mit endständiger Doppelbindung	A1
A 1.1.	3'-[4-(4-Methoxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9B1	A1
A 1.2.	3'-[4-(4-Butylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-9B4	A1
A 1.3.	3'-[4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9B6	A2
A 1.4.	3'-[4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9B18	A2
A 1.5.	3'-[4-(4-Decyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9B10	A3
A 1.6.	3'-[4-(4-Undecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9B11	A3
A 1.7.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9B12	A4
A 1.8.	3'-[4-(4-Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy- biphenyl En-9B14	A5
A 1.9.	3'-[4-(4-Hexadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy- biphenyl En-9B16	A5
A 1.10.	3'-[4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9B18	A6
A 1.11.	3'-[4-(4-Icosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9B20	A7
A 1.12.	3'-[4-(4-Docosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9B22	A7
A 1.13.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(pent-4-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-3B12	A8
A 1.14.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(hex-5-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-4B12	A8
A 1.15.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(hept-6-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-5B12	A9
A 1.16.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(oct-7-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-6B12	A9
A 1.17.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(non-8-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-7B12	A10
A 1.18.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(dec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-8B12	A11
A 1.19.	3'-[4-(4-Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(hex-5-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-4B14	A11
A 1.20.	3'-[4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(hex-5-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-4B18	A12

Inhaltsverzeichnis-Anhang

A 1.21.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[3-fluor-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy]biphenyl En-9FB12	A12
A 1.22.	3'-[4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9BF12	A13
A 1.23.	3'-[4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-3-fluor-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9FBB12	A13
A 1.24.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(2,3-difluor-undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9F₂B12	A14
A 1.25.	3'-[4-(2,3-Difluor-4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9BF₂12	A15
A 1.26.	3'-[4-(2,3-Difluor-4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(2,3-difluor-4-undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9F₂BF₂12	A15
A 1.27.	3,4'-Bis-[4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy]biphenyl En-9B9-En	A16
A 1.28.	3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-106B12	A16
A 2	Synthese der Vorstufen	A17
A 2.1.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(methoxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	A17
A 2.1.2.	3'-[4-(Methoxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A18
A 2.2.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(tetroxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	A18
A 2.2.2.	3'-[4-(Butyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A18
A 2.3.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(hexyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	A19
A 2.3.2.	3'-[4-(Hexyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A19
A 2.4.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(octyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	A20
A 2.4.2.	3'-[4-(Octyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A20
A 2.5.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(decyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	A21
A 2.5.2.	3'-[4-(Decyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A21
A 2.6.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-undecyloxybenzoyloxy]benzoyloxy]biphenyl	A22
A 2.6.2.	3'-[4-(Undecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A22
A 2.7.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	A22
A 2.7.2.	3'-[4-(Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A23
A 2.8.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	A23
A 2.8.2.	3'-[4-(Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A24
A 2.9.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(hexadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	A24
A 2.9.2.	3'-[4-(Hexadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A25
A 2.10.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	A25
A 2.10.2.	3'-[4-(Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A26
A 2.11.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(icosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	A26
A 2.11.2.	3'-[4-(Icosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A26
A 2.12.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(docosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	A27
A 2.12.2.	3'-[4-(Docosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A27

Inhaltsverzeichnis-Anhang

A 2.13.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	A28
A 2.13.2.	3'-[4-(Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A28
A 2.14.1.	4'-Benzyloxy-3-[4-(dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl	A29
A 2.14.2.	3'-[4-(Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	A29
A 3	Synthese der Vorstufen für die modifizierte Seitenkette mit einer endständigen Allylfunktion	A30
A 3.1.	7-Oxadec-9-enol 6-(2-Propenyloxy)-1-hexanol	A30
A 3.2.	7-Oxadec-9-enyloxytoluolsulfonat	A30
A 3.3.	4-(7-Oxadec-9-enyloxy)benzoesäureethylester	A30
A 3.4.	4-(7-Oxadec-9-enyloxy)benzoesäure	A31
A 4	Synthese der als Seitenketten verwendeten Benzoesäurederivate	A31
A 4.1.1.	4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)benzaldehyd	A31
A 4.1.2.	4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)benzoesäure	A32
A 4.2.1.	4-Hexadecyloxybenzoesäure	A32
A 4.2.2.	4-(4-Hexadecyloxybenzoyloxy)benzaldehyd	A32
A 4.2.3.	4-(4-Hexadecyloxybenzoyloxy)benzoesäure	A33
A 4.3.1.	4-Octadecyloxybenzoesäureethylester	A33
A 4.3.2.	4-Octadecyloxybenzoesäure	A34
A 4.3.3.	4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzaldehyd	A34
A 4.3.4.	4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoesäure	A34
A 4.4.1.	4-Icosyloxybenzoesäureethylester	A35
A 4.4.	2. 4-Icosyloxybenzoesäure	A35
A 4.4.3.	4-(4-Icosyloxybenzoyloxy)benzaldehyd	A35
A 4.4.4.	4-(4-Icosyloxybenzoyloxy)benzoesäure	A36
A 4.5.1.	4-Docosyloxybenzoesäureethylester	A36
A 4.5.2.	4-Docosyloxybenzoesäure	A37
A 4.5.3.	4-(4-Docosyloxybenzoyloxy)benzaldehyd	A37
A 4.5.4.	4-(4-Docosyloxybenzoyloxy)benzoesäure	A37
A 5	Synthese der 4-(Alk- ω -enyloxy)benzoesäuren	A38
A 5.1.1.	4-But-3-enyloxybenzoesäureethylester	A38
A 5.1.2.	4-But-3-enyloxybenzoesäure	A38
A 5.2.1.	4-Hex-5-enyloxybenzoesäureethylester	A38
A 5.2.2.	4-Hex-5-enyloxybenzoesäure	A39
A 5.3.1.	4-Pent-4-enyloxybenzoesäureethylester	A39
A 5.3.2.	4-Pent-4-enyloxybenzoesäure	A39
A 5.4.1.	4-Hept-6-enyloxybenzoesäureethylester	A40
A 5.4.2.	4-Hept-6-enyloxybenzoesäure	A40
A 5.5.1.	4-Oct-7-enyloxybenzoesäureethylester	A40
A 5.5.2.	4-Oct-7-enyloxybenzoesäure	A41
A 5.6.1.	4-Non-8-enyloxytoluolsulfonat	A41
A 5.6.2.	4-Non-8-enyloxybenzoesäureethylester	A41

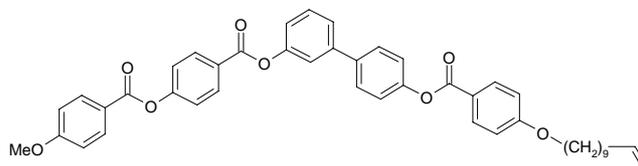
Inhaltsverzeichnis-Anhang

A 5.6.3.	4-Non-8-enyloxybenzoesäure	A42
A 5.7.1.	4-Dec-9-enyloxytoluolsulfonat	A42
A 5.7.2.	4-Dec-9-enyloxybenzoesäureethylester	A42
A 5.7.3.	4-Dec-9-enyloxybenzoesäure	A43
A 5.8.1.	4-Undec-10-enyloxybenzoesäureethylester	A43
A 5.8.2.	4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	A44
A 5.8.3.	4-(4-Undec-10-enyloxybenzoyloxy)benzaldehyd	A44
A 5.8.4.	4-(4-Undec-10-enyloxybenzoyloxy)benzoesäure	A44
A 6	Synthese der fluorsubstituierten 4-(Alk- ω -enyloxy)benzoesäuren	A45
A 6.1.1.	3-Fluor-4-undec-10-enyloxybrombenzol	A45
A 6.1.2.	3-Fluor-4-undec-10-enyloxybenzoesäure	A45

A 1 Synthese der bent-core Mesogene mit endständiger Doppelbindung

Die nachstehend aufgeführten Mesogene wurden nach der in AAV 9 (mit DCC) bzw. AAV 10 (mit CMC) beschriebenen Veresterung nach der Carbodiimidmethode dargestellt.

A 1.1. 3'-[4-(4-Methoxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-9B1



Ansatzgröße:

3'-[4-(Methoxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.5 g (1.14 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	0.43 g (1.5 mmol)
DCC	0.35 g (1.7 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	30 ml

Das Rohprodukt wurde durch flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.12) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

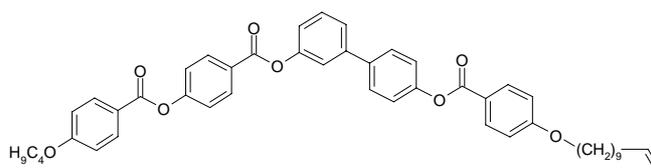
Ausbeute: 0.46 g (57 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 124 °C

C₄₅H₄₄O₈

M = 712.84 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96 (m, 2H, CH=CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 2.03 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, CH₂), 1.29 (m, 10H, CH₂).

A 1.2. 3'-[4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-9B4



Ansatzgröße:

3'-[4-(Butyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.5 g (1.04 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	0.33 g (1.14 mmol)
DCC	0.23 g (1.3 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Das Rohprodukt wurde durch fließkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.24) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.65 g (83 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

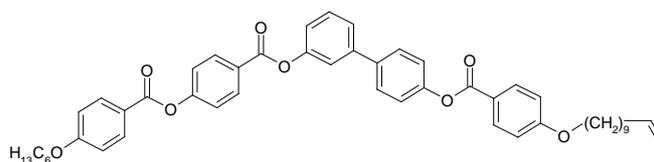
Cr 104 (12.8) [Col_r 102 (14.0)] Iso

C₄₈H₅₀O₈

M = 754.92 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (m, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (m, 4H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 4.95 (m, 2H, CH=CH₂), 4.03 (m, 4H, OCH₂), 2.02 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, CH₂), 1.32 (m, 12H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

A 1.3. 3'-[4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol En-9B6



Ansatzgröße :

3'-[4-(Hexyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	1.0 g (1.96 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	0.62 g (2.16 mmol)
DCC	0.44 g (2.16 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	100 ml

Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.21) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.93 g (61 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

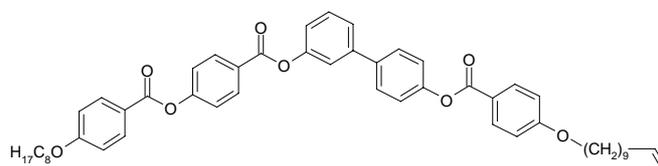
Cr 107 (52.3) [Col_r 97 (15.2)] Iso

C₅₀H₅₄O₈

M = 782.97 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.99 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 4.93 (m, 2H, CH=CH₂), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 2.03 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.48 (m, 4H, CH₂), 1.37-1.19 (m, 17H, CH₂), 0.91 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

A 1.4. 3'-[4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol En-9B18



Ansatzgröße:

3'-[4-(Octyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	1.5 g (2.8 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	0.97 g (3.4 mmol)
CMC	1.40 g (1.5 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Das Rohprodukt wurde durch flash-Chromatographie (Eluent CH₂Cl₂, R_f = 0.26) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 1.4 g (62 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

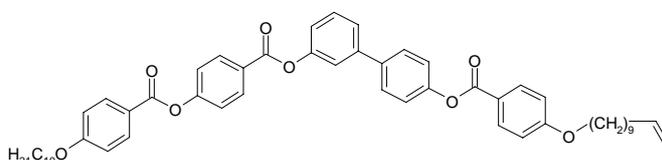
Cr₁ 67 (15.5) Cr₂ 82 (14.5) Col_r 105 (17.3) Iso

C₅₂H₅₈O₈

M = 811.03 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (m, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (m, 4H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.95 (m, 2H, CH=CH₂), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 2.03 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.24-1.58 (m, 14H, CH₂), 1.32 (m, 30H, CH₂), 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

A 1.5. 3'-[4-(4-Decyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-9B10



Ansatzgröße:

3'-[4-(Decyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.7 g (1.2 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	0.39 g (1.35 mmol)
CMC	0.56 g (1.35 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.33) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.40 g (39 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

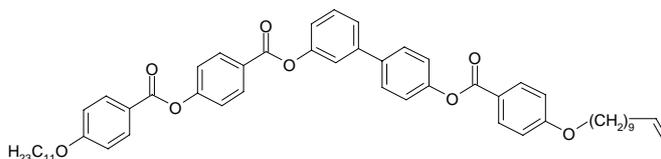
Cr 106 (52.0) [SmCP_A 96 (19.2)] Iso

C₅₄H₆₂O₈

M = 839.08 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.99 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.78 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96 (m, 2H, CH=CH₂), 4.03 (m, 4H, OCH₂), 2.04 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, CH₂), 1.29 (m, 22H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

A 1.6. 3'-[4-(4-Undecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-9B11



Ansatzgröße:

3'-[4-(Undecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.7 g (1.2 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	0.38 g (1.3 mmol)

CMC	0.56 g (1.3 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.24) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.41 g (39 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

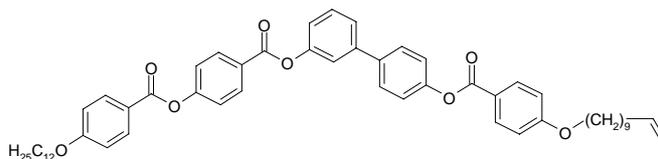
Cr₁ 91 (21.0) Cr₂ 100 (12.1) Cr₃ 106 (16.8) [SmCP_A 93 (18.4)] Iso

C₅₅H₆₄O₈

M = 853.11 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96 (m, 2H, CH=CH₂), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 2.03 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, CH₂), 1.29 (m, 24H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

A 1.7. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-9B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	2.0 g (3.4 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	1.08 g (3.7 mmol)
DCC	0.88 g (4.25 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	60 ml

Das Rohprodukt wurde durch flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃ R_f = 0.27) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 2.12 g (73 % d. Th.), farbloser Feststoff

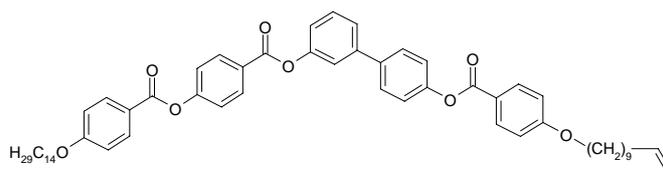
Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 108 (SmCP_A 98) Iso

C₅₆H₆₆O₈

M = 867.13 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 9.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 1H, Ar-H), 6.96 (m, 4H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.93 (m, 2H, CH=CH₂), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 2.02 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.48 (m, 4H, CH₂), 1.29 (m, 26H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 1.8. 3'-[4-(4-Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-9B14

Ansatzgröße:

3'-[4-(Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4-ol	2.0 g (3.2 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	1.03 g (3.52 mmol)
DCC	0.82 g (4.0 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Das Rohprodukt wurde durch fließkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.27) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 2.1 g (73 % d. Th.), farbloser Feststoff

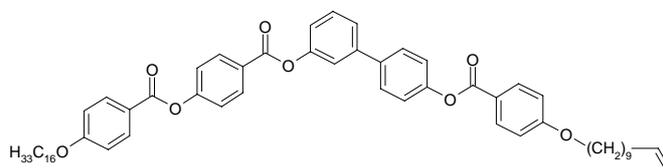
Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 106 (56.7) [SmCP_A 101 (19.9)] Iso

C₅₈H₇₀O₈ M = 895.18 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (m, 4H, Ar-H), 5.82 (m, 1H, CH=CH₂), 4.95 (m, 2H, CH=CH₂), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 2.03 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.32 (m, 30H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 164.73, 164.30, 164.14, 163.69, 163.44, 155.31, 151.23, 150.76, 142.06, 139.05, 137.65, 132.31, 132.20, 131.72, 129.72, 128.13, 126.81, 124.58, 122.08, 122.02, 121.45, 120.93, 120.45, 120.34, 114.38, 114.27, 114.06, 68.44, 68.37, 33.86, 32.00, 29.77, 29.75, 29.73, 29.66, 29.63, 29.56, 29.48, 29.43, 29.42, 29.19, 29.01, 26.07, 22.78, 14.20.

A 1.9. 3'-[4-(4-Hexadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-9B16

Ansatzgröße:

3'-[4-(Hexadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4-ol	1.0 g (1.5 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	0.49 g (1.7 mmol)
CMC	0.81 g (1.95 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Das Rohprodukt wurde durch fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.41$) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.53 g (37 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

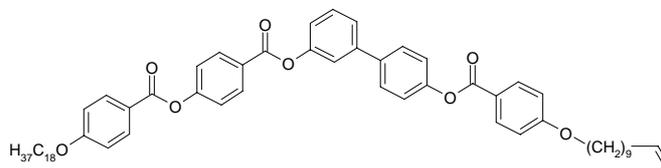
Cr 89 (43.5) SmCP_A 105 (19.6) Iso

$\text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{O}_8$

$M = 923.24 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.29 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.14 (m, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.28 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (m, 4H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.95 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.03 (m, 4H, OCH_2), 2.02 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), 1.81 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (m, 4H, CH_2), 1.32 (m, 34H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, CH_3).

A 1. 10. 3'-[4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-9B18



Ansatzgröße:

3'-[4-(Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4-ol	1.0 g (1.47 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	0.47 g (1.62 mmol)
DCC	0.38 g (1.8 mmol)
DMAP	0.03 g
CH_2Cl_2	50 ml

Das Rohprodukt wurde mittels fliehkraftvermittelter präparativer Dünnschichtchromatographie (Eluent: CHCl_3 , $R_f = 0.21$) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 1.23 g (88 % d. Th.), farbloser Feststoff

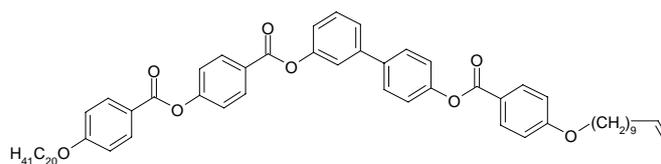
$\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{O}_8$

$M = 951.29 \text{ g/mol}$

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 94 (52.1) SmCP_A 104 (18.4) Iso

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (m, 4H, Ar-H), 5.75 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.95 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.04 (m, 4H, OCH_2), 2.02 (q, $^3J = 5.6 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), 1.79 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.32 (m, 42H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3).

A 1.11. 3'-[4-(4-Icosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-9B20

Ansatzgröße:

3'-[4-(Icosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.85 g (1.24 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	0.40 g (1.36 mmol)
DCC	0.31g (1.5 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	80 ml

Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.26) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.4 g (33 % d. Th.), farbloser Feststoff

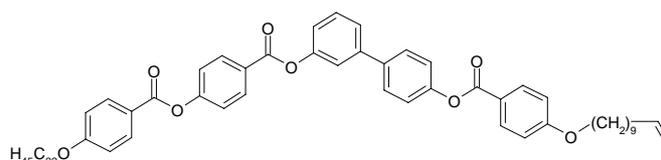
Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 98 (77.4) [SmCP_A 91 (11.3)] Iso

C₆₄H₈₂O₈

M = 979.35 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96 (m, 2H, CH=CH₂), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 2.04 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, CH₂), 1.29 (m, 42H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 1.12. 3'-[4-(4-Docosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-9B22

Ansatzgröße:

3'-[4-(Docosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.59 g (0.8 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	0.26 g (0.88 mmol)
DCC	0.20 g (1.0 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	60 ml

Das Rohprodukt wurde durch flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.15) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.6 g (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 98 (86.2) [SmCP_A 90 (15.7)] Iso

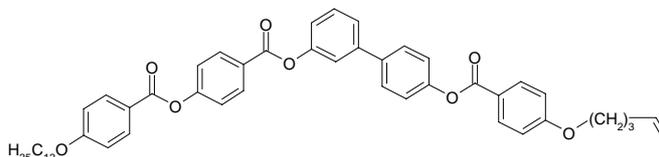
C₆₆H₈₆O₈

M = 1007.33 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36

(d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, $CH=CH_2$), 4.95 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.04 (m, 4H, OCH_2), 2.04 (m, 2H, $CH_2-CH=CH_2$), 1.81 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (m, 4H, CH_2), 1.29 (m, 46H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH_3).

A 1.13. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(pent-4-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-3B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.5 g (0.84 mmol)
4-Pent-4-enyloxybenzoesäure	0.19 g (0.93 mmol)
DCC	0.19 g (0.93 mmol)
DMAP	0.03 g
CH_2Cl_2	50 ml

Das Rohprodukt wurde durch flash-Chromatographie (Eluent $CHCl_3$, $R_f = 0.07$) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

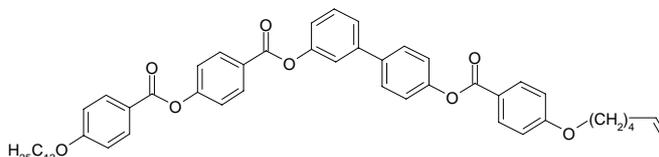
Ausbeute: 0.52 g (79 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 132 °C

$C_{50}H_{54}O_8$

$M = 782.97$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.28 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 5.84 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.05 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.04 (m, 4H, OCH_2), 2.25 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 1.92 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.81 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.61 (m, 2H, CH_2), 1.45 (m, 2H, CH_2), 1.26 (m, 18H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3).

A 1.14. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(hex-5-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-4B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.5 g (0.88 mmol)
4-Hex-5-enyloxybenzoesäure	0.21 g (0.97 mmol)
DCC	0.2 g (0.97 mmol)
DMAP	0.03 g
CH_2Cl_2	50 ml

Das Rohprodukt wurde durch flash-Chromatographie (Eluent $CHCl_3$, $R_f = 0.4$) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

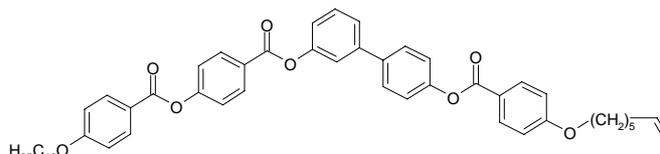
Ausbeute: 0.46 g (66 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 124 °C

$C_{51}H_{56}O_8$

$M = 797.00$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 5.01 (m, 2H, CH=CH₂), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 2.14 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.82 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.59 (m, 2H, CH₂), 1.46 (m, 2H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 1.15. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(hept-6-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-5B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.5 g (0.84 mmol)
4-Hept-6-enyloxybenzoesäure	0.20 g (0.84 mmol)
DCC	0.19 g (0.93 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Das Rohprodukt wurde durch flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.27) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.30 g (44 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

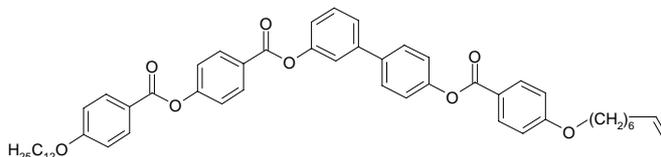
Cr 112 (39.5) [SmCP_A 87 (13.0)] Iso

C₅₂H₅₈O₈

M = 811.03 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (m, 4H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96 (m, 2H, CH=CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, OCH₂), 2.01 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.29 (m, 18H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H, CH₃).

A 1.16. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(oct-7-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-6B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.5 g (0.84 mmol)
4-Oct-7-enyloxybenzoesäure	0.23 g (0.93 mmol)
DCC	0.19 g (0.93 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Das Rohprodukt wurde durch flash-Chromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.33$) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.47 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

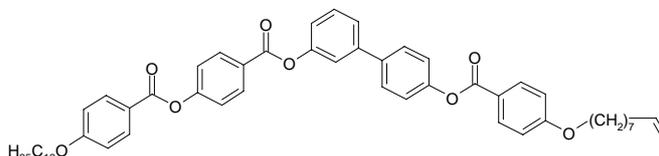
Cr 102 (45.8) [SmCP_A 86 (15.5)] Iso

$\text{C}_{53}\text{H}_{60}\text{O}_8$

$M = 825.05 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 4.99 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.95 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.04 (m, 4H, OCH_2), 2.06 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.82 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.49-1.23 (m, 24H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3).

A 1.17. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(non-8-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-7B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.8 g (1.35 mmol)
4-Non-8-enyloxybenzoesäure	0.39 g (1.48 mmol)
CMC	0.71 g (1.68 mmol)
DMAP	0.05 g
CH_2Cl_2	50 ml

Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.28$) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.4 g (35 % d. Th.), farbloser Feststoff

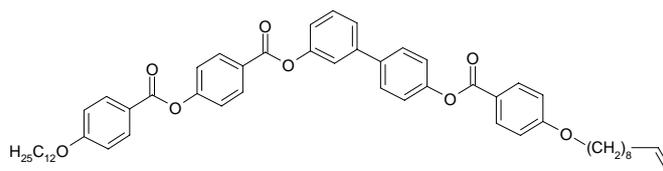
Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

Cr 111 (52.7) [SmCP_A 93 (17.9)] Iso

$\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{O}_8$

$M = 839.08 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 5.2 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.95 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.04 (m, 4H, OCH_2), 2.04 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.81 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (m, 4H, CH_2), 1.32 (m, 22H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, CH_3).

A 1.18. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(dec-9-enyloxy)benzoyloxy-biphenyl En-8B12

Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.8 g (1.36 mmol)
4-Dec-9-enyloxybenzoesäure	0.41 g (1.5 mmol)
DCC	0.35 g (1.7 mmol)
DMAP	0.03 g
CH ₂ Cl ₂	30 ml

Das Rohprodukt wurde durch flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.26) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.87 g (76 % d. Th.), farbloser Feststoff

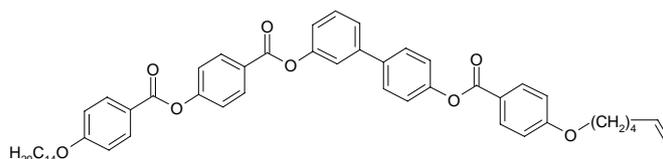
Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 75 (29.3) SmCP_A 109 (17.6) Iso

C₅₅H₆₄O₈

M = 853.16g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 1H, Ar-H), 6.96 (m, 4H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.94 (m, 2H, CH=CH₂), 4.04 (m, 4H, OCH₂), 2.02 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.48 (m, 4H, CH₂), 1.29 (m, 24H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 1.19. 3'-[4-(4-Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(hex-5-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-4B14

Ansatzgröße:

3'-[4-(Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4-ol	0.5 g (0.8 mmol)
4-Hex-5-enyloxybenzoesäure	0.19 g (0.84 mmol)
DCC	0.18 g (0.88 mmol)
DMAP	0.05 g
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.36) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 0.44 g (67 % d. Th.), farbloser Feststoff; Smp.: 124 °C

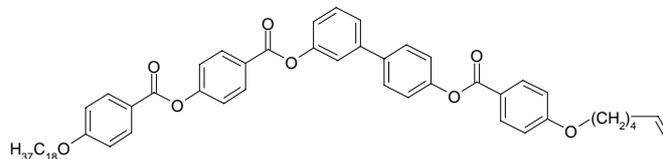
C₅₃H₆₀O₈

M = 825.05 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d,

$^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, $CH=CH_2$), 4.99 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.04 (m, 4H, OCH_2), 2.13 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 1.83 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.59 (m, 2H, CH_2), 1.48 (m, 2H, CH_2), 1.33 (m, 20H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3).

A 1.20. 3'-[4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(hex-5-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-4B18



Ansatzgröße:

3'-[4-(Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4-ol	0.5 g (0.74 mmol)
4-Hex-5-enyloxybenzoesäure	0.19 g (0.84 mmol)
DCC	0.17 g (0.84 mmol)
DMAP	0.03 g
CH_2Cl_2	50 ml

Das Rohprodukt wurde durch flash-Chromatographie (Eluent $CHCl_3$, $R_f = 0.13$) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

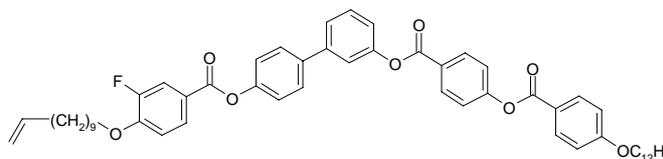
Ausbeute: 0.34 g (52 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 123 °C

$C_{57}H_{68}O_8$

$M = 881.16$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.28 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.01 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.04 (m, 4H, OCH_2), 2.13 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 1.81 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.61 (m, 2H, CH_2), 1.47 (m, 2H, CH_2), 1.25 (m, 28H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3).

A 1.21. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[3-fluor-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy]biphenyl En-9FB12



Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	1.0 g (1.7 mmol)
3-Fluor-4-undec-10-enyloxybenzoesäure	0.62 g (2.04 mmol)
DCC	0.42 g (2.04 mmol)
DMAP	0.05 mg
CH_2Cl_2	50 ml

Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluent $CHCl_3$, $R_f = 0.51$) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester.

Ausbeute: 0.86 g (57 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

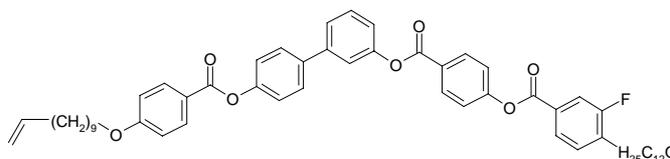
Cr 82 (26.6) SmCP_A 105 (15.7) Iso

C₅₆H₆₅O₈F

M = 885.12 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 9.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.89 (m, 1H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 7.02 (t, ³J = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96 (m, 2H, CH=CH₂), 4.11 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.03 (q, ³J = 6.9 Hz, 2H, CH₂), 1.84 (m, 4H, CH₂), 1.48 (m, 4H, CH₂), 1.29 (m, 27H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

A 1.22. 3'-[4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)-benzoyloxybiphenyl En-9BF12



Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4-ol	0.4 g (0.65 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	0.23 g (0.78 mmol)
DCC	0.16 g (0.78 mmol)
DMAP	0.02 mg
CH ₂ Cl ₂	30 ml

Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.52) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester.

Ausbeute: 0.32 g (56 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

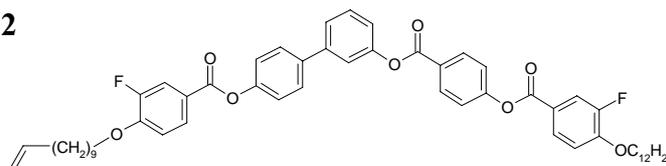
Cr 92 (28.4) SmCP_A 105 (14.7) Iso

C₅₆H₆₅O₈F

M = 885.12 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.89 (m, 1H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (t, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96 (m, 2H, CH=CH₂), 4.12 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.03 (t, ³J = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 1.83 (m, 4H, CH₂), 1.49 (m, 4H, CH₂), 1.36 (m, 27H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

A 1.23. 3'-[4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-3-fluor-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9FBF12



Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4-ol	0.6 g (0.98 mmol)
---	-------------------

3-Fluor-4-undec-10-enyloxybenzoesäure	0.33 g (1.08 mmol)
DCC	0.25 g (1.22 mmol)
DMAP	20 mg
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.35) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester.

Ausbeute: 0.67 g (76 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 95 (35.6) SmCP_A 116 (20.1) Iso

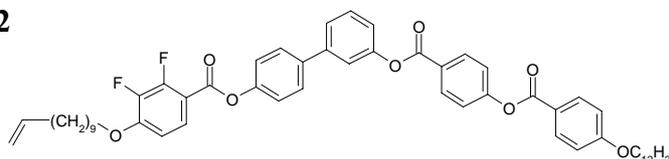
C₅₆H₆₄O₈F₂

M = 903.11 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.88 (m, 2H, Ar-H), 7.64 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 7.04 (m, 2H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96 (m, 2H, CH=CH₂), 4.11 (m, 4H, OCH₂), 2.02 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.84 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.29 (m, 28H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 164.24, 163.89, 163.34, 155.05, 153.07, 152.22, 152.11, 151.95, 151.84, 151.23, 150.63, 150.56, 141.99, 139.07, 137.87, 131.79, 129.78, 128.21, 127.47, 127.43, 127.28, 127.04, 124.63, 121.97, 121.93, 121.21, 120.52, 120.36, 117.93, 117.88, 117.72, 117.68, 114.07, 113.49, 69.58, 69.54, 63.63, 34.87, 33.86, 31.99, 29.73, 29.71, 29.66, 29.61, 29.54, 29.47, 29.42, 29.4, 29.38, 29.18, 29.09, 29.01, 25.96, 22.78, 14.21.

A 1.24. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(2,3-difluor-undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9F₂B12



Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol	0.8 g (1.35 mmol)
2,3-Difluor-4-undec-10-enyloxybenzoesäure	0.48 g (1.48 mmol)
CMC	0.71 g (1.68 mmol)
DMAP	20 mg
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.22) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester.

Ausbeute: 0.30 g (25 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 93 (26.4) SmCP_A 112 (21.2) Iso

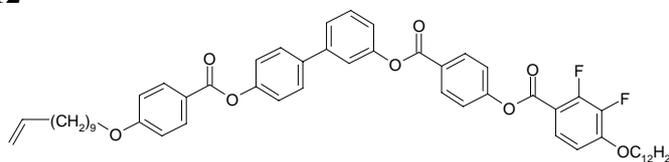
C₅₆H₆₄O₈F₂

M = 903.11 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (m, 1H, Ar-H), 7.64 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.81 (m, 1H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 4.98 (m,

2H, CH=CH₂), 4.12 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 2.02 (m, 2H, CH₂), 1.82 (m, 2H, CH₂), 1.48 (m, 4H, CH₂), 1.29 (m, 26H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 1.25. 3'-[4-(2, 3-Difluor-4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9BF₂12



Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4-ol	0.6 g (0.95 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	0.33 g (1.1 mmol)
DCC	0.23 g (1.1 mmol)
DMAP	0.02 mg
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Reinigung durch fliehkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.19) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester.

Ausbeute: 0.29 g (34 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/ kJ/mol)

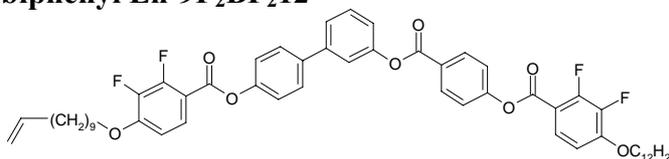
Cr 95 (35.6) SmCP_A 116 (20.1) Iso

C₅₆H₆₄O₈F₂

M = 903.11 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (m, 1H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.82 (t, ³J = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.97 (m, 2H, CH=CH₂), 4.13 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.03 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.84 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 4H, CH₂), 1.26 (m, 26H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

A 1.26. 3'-[4-(2,3-Difluor-4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(2,3-difluor-4-undec-10-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-9F₂BF₂12



Ansatzgröße:

3'-[4-(Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4-ol	0.6 g (0.95 mmol)
2,3-Difluor-4-undec-10-enyloxybenzoesäure	0.37 g (1.1 mmol)
DCC	0.23 g (1.1 mmol)
DMAP	0.02 mg
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Reinigung durch fließkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.25$) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester.

Ausbeute: 0.31 g (37 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

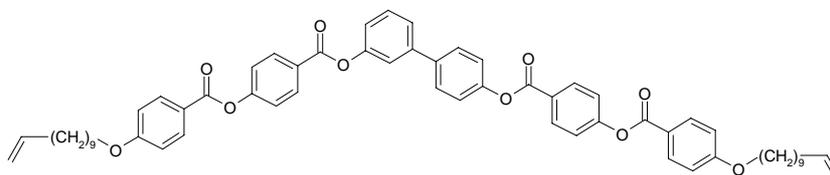
Cr 127 (51.3) [M_x 111 (13.3)] Iso

$\text{C}_{56}\text{H}_{62}\text{O}_8\text{F}_4$

$M = 939.10 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.29 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.84 (m, 2H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 5.2 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.29 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.81 (m, 2H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.96 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.13 (m, 4H, OCH_2), 2.04 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.84 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.48 (m, 4H, CH_2), 1.29 (m, 26H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3).

A 1.27. 3,4'-Bis-[4-[4-(undec-10-enyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy]biphenyl En-9B9-En



Ansatzgröße:

3,4'-Bis-(4-hydroxybenzoyloxy)biphenyl	1.98 g (4.5 mmol)
4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	2.97 g (10.2 mmol)
DCC	2.31 g (11.25 mmol)
DMAP	0.05 g
CH_2Cl_2	100 ml

Das Rohprodukt wurde durch flash-Kieselgel-Chromatographie (Eluent CH_2Cl_2 , $R_f = 0.22$) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 2.4 g (55 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}\text{C}$ (-enthalpien/ kJ mol^{-1})

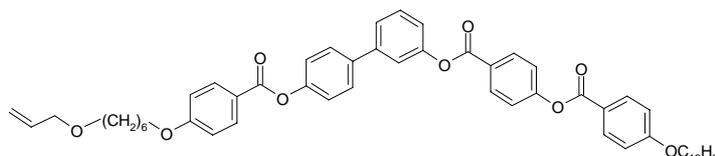
Cr 99 (43.6) Col_r 146 (18.8) Iso

$\text{C}_{62}\text{H}_{66}\text{O}_{10}$

$M = 971.19 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.29 (m, 4H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.65 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (m, 4H, Ar-H), 7.31 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 5.81 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.95 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 4H, OCH_2), 2.02 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.81 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.33 (m, 20H, CH_2).

A 1.28. 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(7-oxadec-9-enyloxy)benzoyloxybiphenyl En-106B12



Ansatzgröße:

4'-Hydroxy-3-[4-(dodecyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]biphenyl	8.0 g (13.5 mmol)
--	-------------------

4-(7-Oxadec-9-enyloxy)benzoesäure	4.5 g (16.2 mmol)
DCC	3.3 g (16.2 mmol)
DMAP	0.05 g
CH ₂ Cl ₂	150 ml

Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.11) und Kristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 7.6 g (66 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/kJ mol⁻¹)

Cr 92 (56.0) [SmCP_A 74 (14.7)] Iso

C₅₄H₈₆O₉

M = 855.08 g/mol

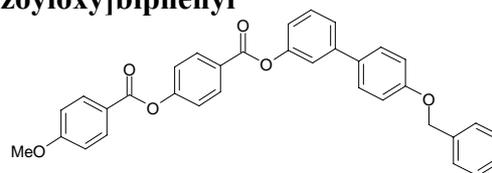
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.89 (m, 1H, CH=CH₂), 5.24 (m, 2H, CH=CH₂), 4.04 (t, ³J = 5.6 Hz, 4 H, OCH₂), 3.95 (d, ³J = 5.6 Hz, 2H, OCH₂), 3.43 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 1.81 (m, 4H, CH₂), 1.62 (q, ³J = 6.9 Hz, 2H, CH₂), 1.46 (q, ³J = 6.0 Hz, 2H, CH₂), 1.25 (m, 18 H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 2 Synthese der Vorstufen

In diesem Abschnitte werden jeweils die Anknüpfung einer Seitenkette durch eine Veresterung nach der Carbodiimidmethode sowie die hydrogenolytische Abspaltung der Schutzgruppe an diesen Verbindungen zusammengefasst.

A 2.1.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(methoxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl

(nach AAV 9)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol	1.5 g (5.4 mmol)
4-(4-Methoxybenzoyloxy)benzoesäure	1.6 g (6.0 mmol)
DCC	1.4 g (6.75 mmol)
DMAP	30 mg
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Reinigung: Flash-Chromatographie (Eluent CH₂Cl₂, R_f = 0.16), danach umkristallisiert aus Essigsäureethylester, Ausbeute: 1.72 g (61 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 174-175 °C

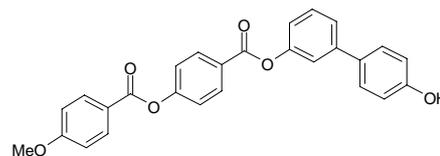
C₃₄H₂₆O₆

M = 530.58 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (m, 6H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.02 (m, 4H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH₂Bn), 3.89 (s, 3H, OCH₃).

A 2.1.2. 3'-[4-(Methoxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol

(nach AAV 11)

**Ansatzgröße:**4'-Benzyloxy-3-[4-(methoxybenzoyloxy)-
benzoyloxy]biphenyl

1.7 g (7.97 mmol)

Pd/C (10 % Pd)

0.05 g

THF

60 ml

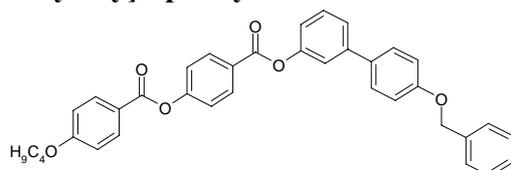
Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 1.1 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 144-145 °C

 $C_{27}H_{20}O_6$

M = 440.45 g/mol

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (m, 3H, Ar-H), 7.14 (m, 1H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.83 (s, 1H, OH), 3.89 (s, 3H, OCH_3).**A 2.2.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(butyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl**

(nach AAV 10)

**Ansatzgröße:**

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol

1.0 g (3.62 mmol)

4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzoesäure

1.25 g (3.9 mmol)

CMC

1.9 g (4.5 mmol)

DMAP

0.05 g

 CH_2Cl_2

50 ml

Reinigung durch Flash-Chromatographie (Eluent CHCl_3 , $R_f = 0.29$) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester.

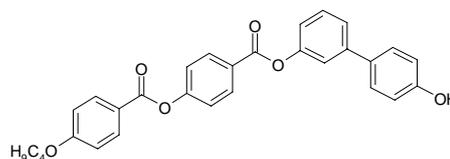
Ausbeute: 1.1 g (53 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 126-127 °C

 $C_{37}H_{32}O_6$

M = 572.65 g/mol

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (m, 6H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH_2Bn), 4.05 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 1.81 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.52 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.88 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3).**A 2.2.2. 3'-[4-(Butyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol**

(nach AAV 11)

**Ansatzgröße:**4'-Benzyloxy-3-[4-(butyloxybenzoyloxy)-
benzoyloxy]biphenyl

1.0 g (1.75 mmol)

Pd/C (10 % Pd) 0.03 g
THF 50 ml

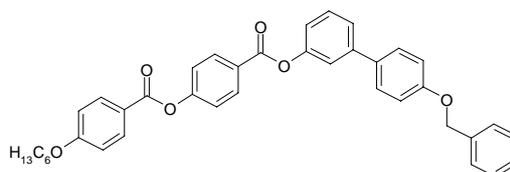
Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 0.62 g (74 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 133-134 °C

$C_{30}H_{30}O_6$ $M = 486.56$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.28 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (m, 3H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.81 (s, 1H, OH), 4.05 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 1.81 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.52 (m, 2H, $OCH_2CH_2CH_2$), 0.99 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3).

A 2.3.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(hexyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl

(nach AAV 9)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol 2.0 g (7.25 mmol)
4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)benzoesäure 2.7 g (7.97 mmol)
DCC 1.9 g (9.0 mmol)
DMAP 30 mg
Absolutes CH_2Cl_2 100 ml

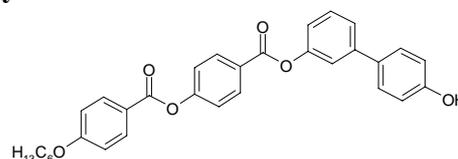
Reinigung: Flash-Chromatographie (Eluent $CHCl_3$ $R_f = 0.45$), danach umkristallisiert aus Essigsäureethylester, Ausbeute: 3.37 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 128-130 °C

$C_{39}H_{36}O_6$ $M = 600.71$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.28 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.34 (m, 6H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.04 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH_2Bn), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 1.82 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.48 (m, 2H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.35 (m, 4H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3).

A 2.3.2. 3'-[4-(Hexyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol

(nach AAV 11)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxy-3-[4-(hexyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]biphenyl 3.3 g (5.5 mmol)
Pd/C (10 % Pd) 0.05 g
THF 50 ml

Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 2.4 g (85 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 130 °C

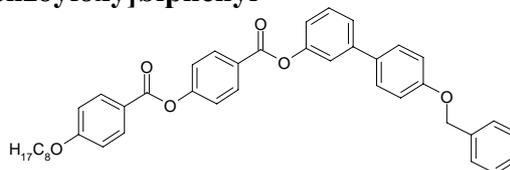
$C_{32}H_{30}O_6$ $M = 510.59$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.28 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (m, 3H, Ar-H), 7.14 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H,

Ar-H), 6.87 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH₂), 1.82 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35 (m, 4H, CH₂), 0.86 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, CH₃).

A 2.4.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(octyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl

(nach AAV 9)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol	3.0 g (10.9 mmol)
4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure	4.4 g (11.9 mmol)
DCC	2.8 g (13.6 mmol)
DMAP	0.05 g
CH ₂ Cl ₂	150 ml

Reinigung durch Flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.38) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester.

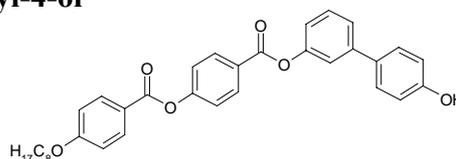
Ausbeute: 3.7 g (54 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 119-121 °C

C₄₁H₄₀O₆ M = 628.76 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (m, 6H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH₂Bn), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH₂), 1.82 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.31 (m, 8H, CH₂), 0.88 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃).

A 2.4.2. 3'-[4-(Octyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol

(nach AAV 11)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxy-3-[4-(octyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]biphenyl	3.6 g (5.7 mmol)
Pd/C (10 % Pd)	0.05 g
THF	50 ml

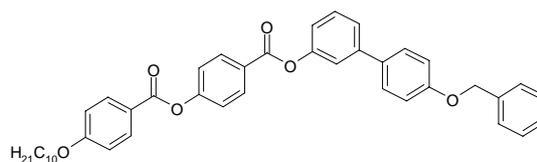
Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 2.3 g (75 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 137-138 °C

C₃₄H₃₄O₆ M = 538.64 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (m, 4H, Ar-H), 7.41 (m, 3H, Ar-H), 7.14 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 5.07 (s, 1H, OH), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH₂), 1.82 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.48 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.34 (m, 6H, CH₂), 0.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH₃).

A 2.5.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(decyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl

(nach AAV 9)

**Ansatzgröße:**

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol	0.94 g (3.42 mmol)
4-(4-Decyloxybenzoyloxy)benzoesäure	1.5 g (3.8 mmol)
DCC	0.78 g (3.8 mmol)
DMAP	0.05 g
CH ₂ Cl ₂	100 ml

Reinigung durch Flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.38) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester.

Ausbeute: 1.8 g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 123 °C

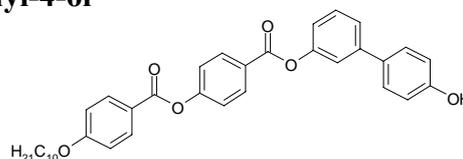
C₄₃H₄₄O₆

M = 656.82g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (m, 6H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.10 (s, 2H, OCH₂), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.82 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 2H, CH₂), 1.25 (m, 12H, CH₂), 0.88 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H, CH₃).

A 2.5.2. 3'-[4-(Decyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol

(nach AAV 11)

**Ansatzgröße:**

4'-Benzyloxy-3-[4-(decyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]biphenyl	1.8 g (2.7 mmol)
Pd/C (10 % Pd)	0.05 g
THF	50 ml

Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 1.5 g (96 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 130-131 °C

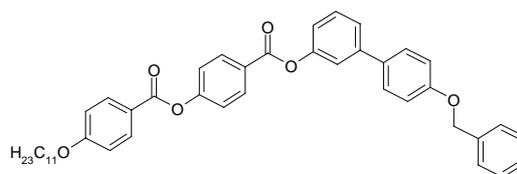
C₃₆H₃₈O₆

M = 566.69 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 3H, Ar-H), 7.24 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 4.89 (b, 1H, OH), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.42 (m, 2H, CH₂), 1.27 (m, 12H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H, CH₃).

A 2.6.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(undecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl

(nach AAV 9)

**Ansatzgröße:**

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol

1.5 g (5.43 mmol)

4-(4-Undecyloxybenzoyloxy)benzoesäure

2.46 g (5.98 mmol)

DCC

1.4 g (6.8 mmol)

DMAP

30 mg

Absolutes CH₂Cl₂

100 ml

Reinigung: Flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃ R_f = 0.47), danach umkristallisiert aus Essigsäureethylester, Ausbeute: 3.02 g (82 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 122-123 °C

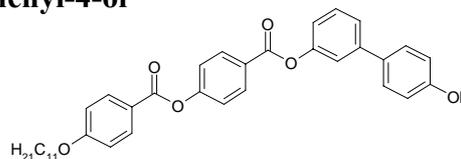
C₄₄H₅₀O₆

M = 674.88 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (m, 6H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH₂Bn), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.82 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.48 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35 (m, 14H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 2.6.2. 3'-[4-(Undecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol

(nach AAV 11)

**Ansatzgröße:**

4'-Benzyloxy-3-[4-(undecyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]biphenyl

3.0 g (4.5 mmol)

Pd/C (10 % Pd)

0.05 g

THF

50 ml

Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 2.4 g (92 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 130-132 °C

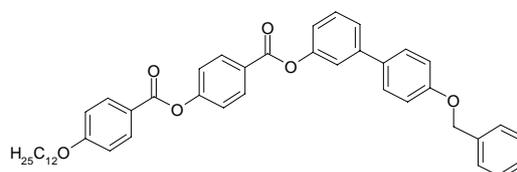
C₃₇H₄₀O₆

M = 580.72 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 3H, Ar-H), 7.24 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 4.89 (b, 1H, OH), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.42 (m, 2H, CH₂), 1.27 (m, 14H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H, CH₃).

A 2.7.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl

(nach AAV 9)

**Ansatzgröße:**

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol

2.5 g (9.06 mmol)

4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure	4.24 g (9.9 mmol)
DCC	2.33 g (11.3 mmol)
DMAP	30 mg
Absolutes CH ₂ Cl ₂	100 ml

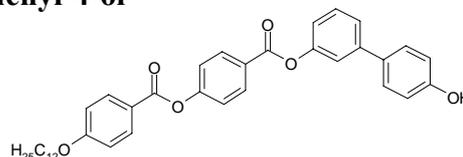
Reinigung: Flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.48), danach umkristallisiert aus Essigsäureethylester, Ausbeute: 5.5 g (83 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 129-130 °C

C₄₅H₄₈O₆ M = 684.87 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH₂Bn), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.82 (q, ³J = 7 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.29 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

A 2.7.2. 3'-[4-(Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol

(nach AAV 11)



Ansatzgröße:

4'-Benzoyloxy-3-[4-(dodecyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]biphenyl	5.4 g (7.97 mmol)
Pd/C (10 % Pd)	0.05 g
THF	60 ml

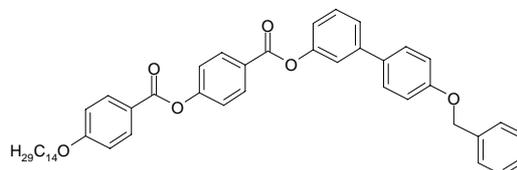
Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 4.42 g (94 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 133-134 °C

C₃₈H₄₂O₆ M = 594.75 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (m, 7H, Ar-H), 7.23 (m, 1H, Ar-H), 7.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.15 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 1.82 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.49 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CH₃).

A 2.8.1. 4'-Benzoyloxy-3-[4-(tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl

(nach AAV 9)



Ansatzgröße:

4'-Benzoyloxybiphenyl-3-ol	3.0 g (10.9 mmol)
4-(4-Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoesäure	5.4 g (11.9 mmol)
DCC	2.8 g (13.6 mmol)
DMAP	0.05 g
CH ₂ Cl ₂	150 ml

Reinigung durch Flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.26) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester.

Ausbeute: 5.9 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 119-120 °C

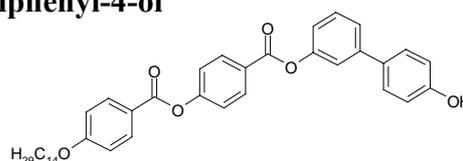
C₄₇H₅₂O₆

M = 712.92 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (m, 6H, Ar-H), 7.16 (m, 1H, Ar-H), 7.04 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH₂Bn), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.83 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35 (m, 20H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 2.8.2. 3'-[4-(Tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol

(nach AAV 11)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxy-3-[4-(tetradecyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]biphenyl 5.8 g (8.15 mmol)

Pd/C (10 % Pd) 0.05 g

THF 50 ml

Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 4.3 g (84 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 136-138 °C

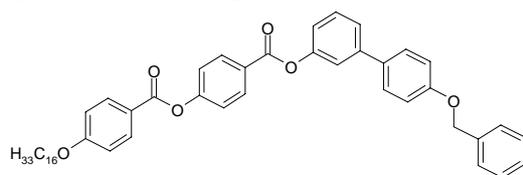
C₄₀H₄₆O₆

M = 622.80 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (m, 3H, Ar-H), 7.14 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.96 (s, 1H, OH), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.82 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.43 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.32 (m, 20H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 2.9.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(hexadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl

(nach AAV 9)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol 1.15 g (4.2 mmol)

4-(4-Hexadecyloxybenzoyloxy)benzoesäure 2.2 g (4.6 mmol)

DCC 1.08 g (5.25 mmol)

DMAP 30 mg

Absolutes CH₂Cl₂ 60 ml

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.5), danach umkristallisiert aus Essigsäureethylester, Ausbeute: 2.4 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 112-113 °C

C₄₉H₅₆O₆

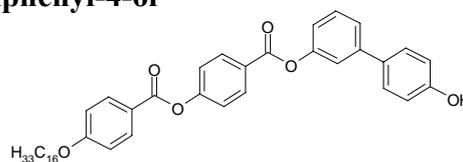
M = 741.0 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 3H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.38 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (s, 1H, Ar-H), 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH₂Bn), 4.04 (t, ³J = 6.7 Hz, 2H, OCH₂),

1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.49 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.27 (m, 24H, CH₂), 0.88 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 2.9.2. 3'-[4-(Hexadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol

(nach AAV 11)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxy-3-[4-(hexadecyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]biphenyl 2.35 g (3.17 mmol)

Pd/C (10 % Pd) 0.05 g

THF 50 ml

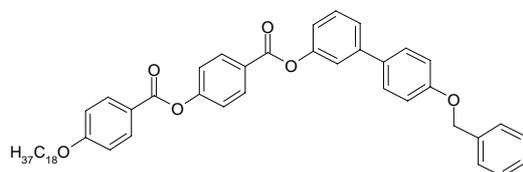
Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 2.0 g (97 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 139-140 °C

C₄₂H₅₀O₆ M = 650.85g/mol

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ 8.29 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (m, 7H, Ar-H), 7.23 (m, 1H, Ar-H), 7.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.14 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.87 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.29 (m, 24H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 2.10.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl

(nach AAV 9)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol 2.0 g (7.2 mmol)

4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoesäure 4.06 g (7.9 mmol)

DCC 1.85 g (9.0 mmol)

DMAP 0.05 g

CH₂Cl₂ 100 ml

Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.47) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester.

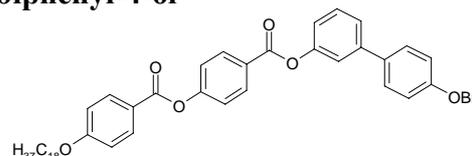
Ausbeute: 4.43 g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 114-115 °C

C₅₁H₆₀O₆ M = 769.03 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH₂Bn), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.82 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35 (m, 28H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 2.10.2. 3'-[4-(Octadecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol

(nach AAV 11)

**Ansatzgröße:**

4'-Benzyloxy-3-[4-(octadecyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]biphenyl	4.4 g (5.7 mmol)
Pd/C (10 % Pd)	0.05 g
THF	50 ml

Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 3.6 g (93 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 125-127 °C

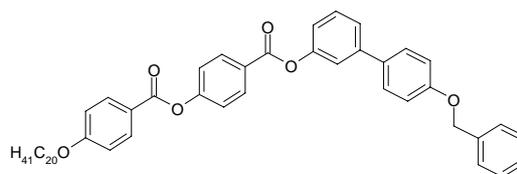
C₄₄H₅₄O₆

M = 678.91 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (m, 3H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.88 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.46 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.25 (m, 28H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 2.11.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(icosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl

(nach AAV 9)

**Ansatzgröße:**

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol	0.44 g (1.58 mmol)
4-(4-Icosyloxybenzoyloxy)benzoesäure	0.85 g (1.58 mmol)
DCC	0.41 g (1.98 mmol)
DMAP	20 mg
CH ₂ Cl ₂	50 ml

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃ R_f = 0.36), danach umkristallisiert aus Essigsäureethylester, Ausbeute: 0.6 g (48 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 122-123 °C

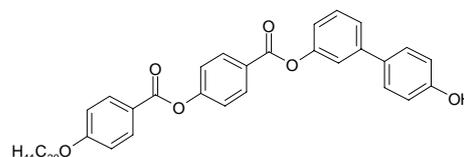
C₅₃H₆₄O₆

M = 797.09 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (m, 6H, Ar-H), 7.14 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH₂Bn), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51 (m, 2H, CH₂), 1.24 (m, 32H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

A 2.11.2. 3'-[4-(Icosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol

(nach AAV 11)

**Ansatzgröße:**

4'-Benzyloxy-3-[4-(icosyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]biphenyl	0.59 g (0.74 mmol)
---	--------------------

Pd/C (10 % Pd) 0.05 g
THF 30 ml

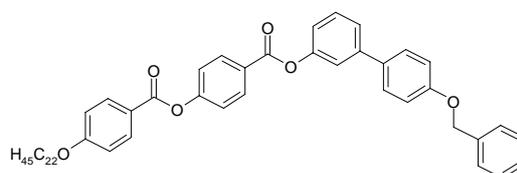
Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 0.49 g (94 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 119-120 °C

$C_{46}H_{58}O_6$ $M = 706.96$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.28 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (m, 3H, Ar-H), 7.14 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.89 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 4.89 (s, 1H, OH), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 1.85 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.44 (m, 2H, CH_2), 1.24 (m, 32H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3).

A 2.12.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(docosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl

(nach AAV 9)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol 0.63 g (2.3 mmol)
4-(4-Docosyloxybenzoyloxy)benzoesäure 1.3 g (2.3 mmol)
DCC 0.59 g (2.88 mmol)
DMAP 20 mg
 CH_2Cl_2 80 ml

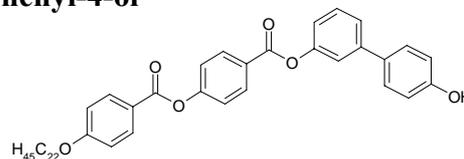
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent $CHCl_3$ $R_f = 0.40$), danach umkristallisiert aus Essigsäureethylester, Ausbeute: 0.89 g (47 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 120-121 °C

$C_{55}H_{68}O_6$ $M = 825.14$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.28 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.12 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 5.10 (s, 2H, OCH_2Bn), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 1.81 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.51 (m, 2H, CH_2), 1.24 (m, 36H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH_3).

A 2.12.2. 3'-[4-(Docosyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol

(nach AAV 11)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxy-3-[4-(docosyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]biphenyl 0.88 g (1.06 mmol)
Pd/C (10 % Pd) 0.05 g
THF 30 ml

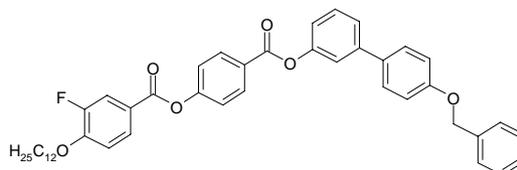
Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 0.62 g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 128-130 °C

$C_{48}H_{62}O_6$ $M = 735.01$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.35 (m, 3H, Ar-H), 7.14 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.88 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.94 (s, 1H, OH), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.84 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.44 (m, 2H, CH₂), 1.24 (m, 36H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

A 2.13.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl

(nach AAV 9)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol	1.0 g (3.6 mmol)
4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure	1.77 g (3.9 mmol)
DCC	0.93 g (4.5 mmol)
DMAP	30 mg
Absolutes CH ₂ Cl ₂	50 ml

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.19), umkristallisiert aus Essigsäureethylester, Ausbeute: 1.2 g (47.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 108-109 °C

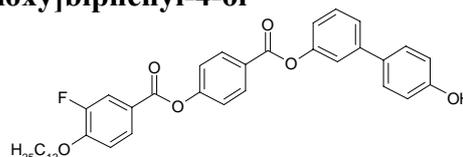
C₄₅H₄₇O₆F

M = 702.86 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (m, 1H, Ar-H), 7.88 (m, 1H, Ar-H), 7.54 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (m, 6H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.04 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH₂Bn), 4.12 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.86 (q, ³J = 7 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.48 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.26 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

A 2.13.2. 3'-[4-(Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol

(nach AAV 11)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxy-3-[4-(dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)-benzoyloxy]biphenyl	1.1 g (1.6 mmol)
Pd/C (10 % Pd)	30 mg
THF	30 ml

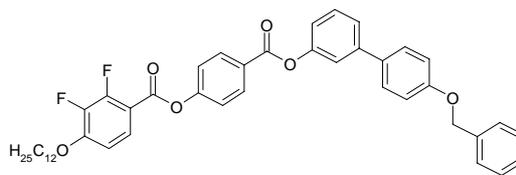
Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 0.93 g (95 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 128-130 °C

C₃₈H₄₁O₆F

M = 612.74 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (m, 1H, Ar-H), 7.89 (m, 1H, Ar-H), 7.54 (m, 7H, Ar-H), 7.35 (t, ³J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (m, 1H, Ar-H), 6.95 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 4.24 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.82 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.38 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 2.14.1. 4'-Benzyloxy-3-[4-(dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl
(nach AAV 10)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol	1.09 g (3.9 mmol)
4-(4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoesäure	2.0 g (4.3 mmol)
CMC	2.06 g (4.9 mmol)
DMAP	20 mg
CH ₂ Cl ₂	80 ml

Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.36) und anschließende Kristallisation aus Essigsäureethylester.

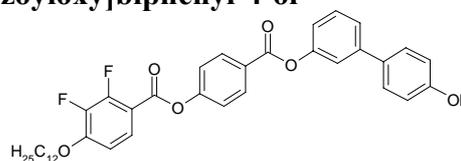
Ausbeute: 1.5 g (53 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 117-118 °C

C₄₅H₄₆O₆F₂

M = 720.85 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.82 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH₂Bn), 4.13 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.85 (m, 2H, CH₂), 1.49 (m, 2H, CH₂), 1.28 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

A 2.14.2. 3'-[4-(Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol
(nach AAV 11)



Ansatzgröße:

4'-Benzyloxy-3-[4-(dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl	1.5 g (2.1 mmol)
Pd/C (10 % Pd)	30 mg
THF	50 ml

Reinigung durch Kristallisation aus Methanol, Ausbeute: 1.3 g (95 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 136-138 °C

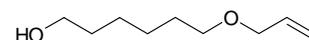
C₃₈H₄₀O₆F₂

M = 630.73 g/mol

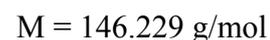
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.83 (m, 1H, Ar-H), 7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.39 (m, 3H, Ar-H), 7.14 (m, 1H, Ar-H), 6.86 (m, 2H, Ar-H), 6.82 (m, 1H, Ar-H), 4.98 (s, 1H, OH), 4.13 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.86 (q, ³J = 7.0 Hz, 2H, OCH₂), 1.48 (m, 2H, CH₂), 1.26 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

A 3 Synthese der Vorstufen für die modifizierte Seitenkette mit einer endständigen Allylfunktion

A 3.1. 7-Oxadec-9-enol

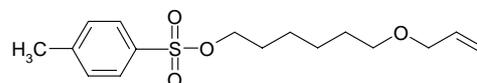


1,6-Hexandiol (30.0 g, 0.25 mol) und KOH (14.2 g, 0.25 mol) werden in 100 ml absolutem THF suspendiert und die Reaktionsmischung wird zum Sieden erhitzt. Dann werden 30g (0.25 mol) Allylbromid innerhalb 1h zu der siedenden Mischung getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 30 min. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von den festen Bestandteilen abfiltriert, der Filterkuchen wird noch mehrmals mit THF gewaschen und dann wird überschüssiges Allylbromid und das Lösungsmittel vom Filtrat abdestilliert. Der Rückstand wird in n-Pentan (150 ml) aufgenommen und dreimal mit je 50 ml H₂O gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden dann mit CHCl₃ extrahiert. Die Chloroformphase wird dann mit H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über NaSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. Ausbeute: 13.0 g (36 % d. Th.)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 5.95-5.85 (m, 1H, CH=CH₂), 5.28-5.13 (m, 2H, CH=CH₂), 3.94 (m, 2H, OCH₂), 3.69 (m, 2H, HOCH₂), 3.47 (m, 2H, OCH₂), 1.59 (m, 4H, CH₂), 1.38 (m, 4H, CH₂).

A 3.2. 7-Oxadec-9-enyloxytoluolsulfonat (nach AAV 2)



Ansatzgröße:

7-Oxadec-10-enol

7.4 g (47 mmol)

Toluolsulfonsäurechlorid

17.85 g (94 mmol)

Pyridin

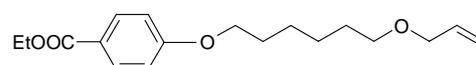
60 ml

Ausbeute: 14.4 g (97 % d. Th.), leicht gelbes Öl



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.77 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 5.88 (m, 1H, CH=CH₂), 5.21 (m, 2H, CH=CH₂), 4.00 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 3.93 (m, 2H, OCH₂), 3.36 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.43 (s, 3H, CH₃), 1.51 (m, 2H, CH₂), 1.27 (m, 4H, CH₂).

A 3.3. 4-(7-Oxadec-9-enyloxy)benzoesäureethylester (nach AAV 3)



Ansatzgröße:

7-Oxadec-9-enyloxytoluolsulfonat

14.3 g (46 mmol)

4-Hydroxybenzoesäureethylester

7.0 g (42.5 mmol)

K₂CO₃

11.73 g (85 mmol)

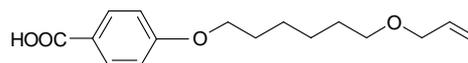
2-Butanon	200 ml
TBAI	0.05 g

Ausbeute: 13.0 g (99 % d. Th.), farbloses Öl

$C_{17}H_{26}O_4$ M = 306.39 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 5.89 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.23 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.29 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2), 3.94 (m, 4H, OCH_2), 3.43 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 1.79 (q, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, CH_2), 1.61 (q, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, CH_2), 1.45 (m, 4H, CH_2), 1.36 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3).

A 3.4. 4-(7-Oxadec-9-enyloxy)benzoesäure (nach AAV 4)



Ansatzgröße:

4-(7-Oxadec-9-enyloxy)benzoesäureethylester	12.9 g (42 mmol)
NaOH in 30 ml H_2O	3.36 g (84 mmol)
Ethanol	150 ml
HCl, 5 %ig	30 ml

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol,

Ausbeute: 7.4 g (63 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}C$ (-enthalpien/ kJ/mol)

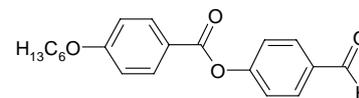
Cr 67 (29.65) SmA 84 (1.28) N 105 (1.59) Iso

$C_{16}H_{22}O_4$ M = 278.3474 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.03 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 5.89 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.16 (m, 2H, $CH=CH_2$), 3.99 (m, 4H, OCH_2), 3.96 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 2H, OCH_2), 3.43 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 1.81 (q, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, CH_2), 1.62 (q, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, CH_2), 1.46 (m, 4H, CH_2).

A 4 Synthese der als Seitenketten verwendeten Benzoesäurederivate

A 4.1.1. 4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)benzaldehyd (nach AAV 10)



Ansatzgröße:

4-Hexyloxybenzoesäure	4.0 g (18.0 mmol)
4-Hydroxybenzaldehyd	2.41 g (19.8 mmol)
CMC	9.5 g (22.5 mmol)
DMAP	50 mg
CH_2Cl_2	150 ml

Das Rohprodukt wird durch flash-Chromatographie (Eluent $CHCl_3$ $R_f = 0.19$) und Kristallisation aus Methanol gereinigt.

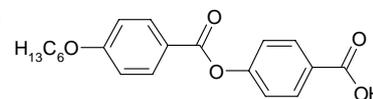
Ausbeute: 4.8 g (82 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/ $^{\circ}C$: Cr 58 N 60 Iso

$C_{20}H_{22}O_4$ M = 326.39 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.00 (s, 1H, CHO), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.46 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.26 (m, 28H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

A 4.1.2. 4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)benzoesäure (nach AAV 7)



Ansatzgröße:

4-(4-Hexyloxybenzoyloxy)benzaldehyd	4.8 g (14.7 mmol)
CrO ₃	2.9 g (29.4 mmol)
Essigsäure (90 %ig)	120 ml
Essigsäure (60 %ig)	30 ml

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol,

Ausbeute: 4.04 g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff

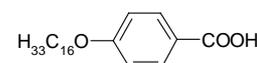
Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 171 N 247 Iso

C₂₀H₂₂O₅

M = 342.39 g/mol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.16 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.34 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 0.86 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, CH₃).

A 4.2.1. 4-Hexadecyloxybenzoesäure (nach AAV 4)



Ansatzgröße:

4-Hexadecyloxybenzoesäureethylester	20.0 g (50 mmol)
NaOH in 25 ml H ₂ O	4.0 g (0.1 mol)
Ethanol	150 ml
HCl, 5 %ig	20 ml

Ausbeute: 17.6 g (97 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen:

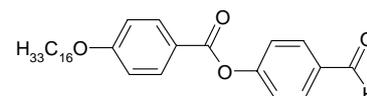
Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 101 SmC 132 Iso

C₂₃H₃₈O₃

M = 362.55 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.01 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.00 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.79 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.45 (m, 2H, CH₂), 1.25 (m, 24H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

A 4.2.2. 4-(4-Hexadecyloxybenzoyloxy)benzaldehyd (nach AAV 6)



Ansatzgröße:

4-Hexadecyloxybenzoesäure	8.0 g (22.1 mmol)
Thionylchlorid	20 ml
4-Hydroxybenzaldehyd	3.3 g (27.0 mmol)

Triethylamin	2.7 g (27.0 mmol)
DMAP	50 mg
CH ₂ Cl ₂	100 ml

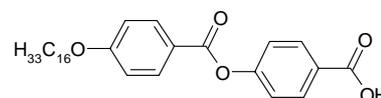
Reinigung durch Umkristallisation aus Methanol,
Ausbeute: 9.8 g (95 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 79 (SmA 74) Iso

C₃₀H₄₂O₄ M = 466.66 g/mol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 10.00 (s, 1H, CHO), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.24 (m, 26H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H, CH₃).

A 4.2.3. 4-(4-Hexadecyloxybenzoyloxy)benzoesäure (nach AAV 7)



Ansatzgröße:

4-[4-(Hexadecyloxy)benzoyloxy]benzaldehyd	9.5 g (20.3 mmol)
CrO ₃	4.1 g (40.6 mmol)
Essigsäure (90 %ig)	200 ml
Essigsäure (60 %ig)	50 ml

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol,

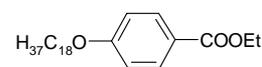
Ausbeute: 7.6 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 117 SmA 196 Iso

C₃₀H₄₂O₅ M = 482.66 g/mol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 8.17 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.79 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.45 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.25 (m, 24H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

A 4.3.1. 4-Octadecyloxybenzoesäureethylester (nach AAV 3)



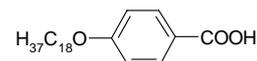
Ansatzgröße:

4-Hydroxybenzoesäureethylester	20.0 g (0.12 mol)
1-Bromooctadecan	40.0 g (0.14 mol)
K ₂ CO ₃	33.0 g (0.24 mol)
2-Butanon	250 ml
TBAI	50 mg

Ausbeute: 47.0 g (94 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 55-57 °C

C₂₇H₄₆O₃ M = 418.66 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.32 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, COOCH₂), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.44 (m, 2H, CH₂), 1.36 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.29 (m, 25H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

A 4.3.2. 4-Octadecyloxybenzoesäure (nach AAV 4)**Ansatzgröße:**

4-Octadecyloxybenzoesäureethylester	46.0 g (0.11 mol)
NaOH in 50 ml H ₂ O	8.0 g (0.2 mol)
Ethanol	250 ml
HCl, 5 %ig	20 ml

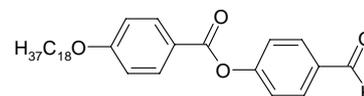
Ausbeute: 41.0 g (91 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 102 SmA 125 Iso

C₂₅H₄₂O₃

M = 390.61 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.01 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.00 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.79 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.45 (m, 2H, CH₂), 1.25 (m, 28H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

A 4.3.3. 4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzaldehyd
(nach AAV 6)**Ansatzgröße:**

4-Octadecyloxybenzoesäure	15.0 g (37.2 mmol)
Thionylchlorid	50 ml
4-Hydroxybenzaldehyd	5.85 g (48.0 mmol)
Triethylamin	4.8 g (48.0 mmol)
DMAP	50 mg
CH ₂ Cl ₂	200 ml

Reinigung durch Umkristallisation aus Methanol,

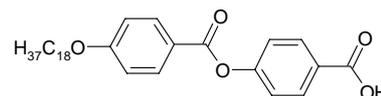
Ausbeute: 14.8 g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 78 (SmA 74) Iso

C₃₂H₄₆O₄

M = 494.71 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.00 (s, 1H, CHO), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.46 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.26 (m, 28H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃).

A 4.3.4. 4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzoesäure
(nach AAV 7)**Ansatzgröße:**

4-(4-Octadecyloxybenzoyloxy)benzaldehyd	14.7 g (30 mmol)
CrO ₃	6.0 g (60 mmol)
Essigsäure (90 %ig)	250 ml
Essigsäure (60 %ig)	60 ml

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol,

Ausbeute: 11.6 g (76 % d. Th.), farbloser Feststoff

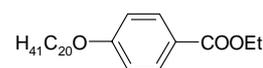
Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 107 SmA 206 Iso

$C_{32}H_{46}O_5$

$M = 510.71 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.17 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.31 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 4.03 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, OCH_2), 1.81 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.46 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.26 (m, 28H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 3H, CH_3).

A 4.4.1. 4-Icosyloxybenzoesäureethylester (nach AAV 3)



Ansatzgröße:

4-Hydroxybenzoesäureethylester	2.5 g (15.1 mmol)
1-Bromicosan	6.0 g (16.6 mol)
K_2CO_3	4.16 g (30.0 mol)
2-Butanon	80 ml
TBAI	50 mg

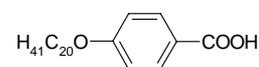
Ausbeute: 6.3g (91 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 54-55 °C

$C_{30}H_{50}O_3$

$M = 458.72 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.96 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.87 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 4.32 (q, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, COOCH_2), 3.99 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, OCH_2), 1.78 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.44 (m, 2H, CH_2), 1.36 (t, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.29 (m, 32H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, CH_3).

A 4.4.2. 4-Icosyloxybenzoesäure (nach AAV 4)



Ansatzgröße:

4-Icosyloxybenzoesäureethylester	6.3 g (13.7 mmol)
NaOH in 10 ml H_2O	1.1 g (27.4 mmol)
Ethanol	50 ml
HCl, 5 %ig	20 ml

Ausbeute: 6.0 g (99 % d. Th.), farbloser Feststoff

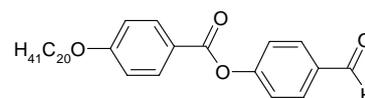
Phasenumwandlungstemperaturen: Cr 96 SmA 123 Iso

$C_{28}H_{46}O_3$

$M = 430.67 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.99 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.88 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 3.99 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, OCH_2), 1.77 (m, 2H, CH_2), 1.49 (m, 2H, CH_2), 1.23 (m, 32H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, CH_3).

A 4.4.3. 4-(4-Icosyloxybenzoyloxy)benzaldehyd (nach AAV 9)



Ansatzgröße:

4-Icosyloxybenzoesäure	3.0 g (7.2 mmol)
4-Hydroxybenzaldehyd	0.96 g (7.9 mmol)

DCC	1.85 g (8.9 mmol)
DMAP	50 mg
CH ₂ Cl ₂	100 ml

Das Rohprodukt wird durch flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.38) und Kristallisation aus Methanol gereinigt.

Ausbeute: 3.18 g (85 % d. Th.), farbloser Feststoff

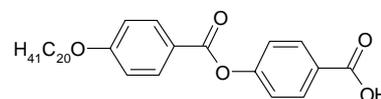
Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 86 (SmA 78) Iso

C₃₄H₅₀O₄ M = 522.77 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.00 (s, 1H, CHO), 8.12 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.03 (m, 2H, OCH₂), 1.82 (m, 2H, CH₂), 1.55 (m, 2H, CH₂), 1.35 (m, 2H, CH₂), 1.26 (m, 32H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.4 Hz, 3H, CH₃).

A 4.4.4. 4-(4-Icosyloxybenzoyloxy)benzoesäure

(nach AAV 7)



Ansatzgröße:

4-(4-Icosyloxybenzoyloxy)benzaldehyd	3.2 g (6.17 mmol)
CrO ₃	1.85 g (18.5 mmol)
Essigsäure (90 %ig)	100 ml
Essigsäure (60 %ig)	30 ml

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol,

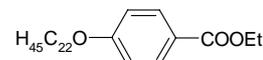
Ausbeute: 2.5 g (76 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 111 SmC 189 Iso

C₃₄H₅₀O₅ M = 538.77 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.12 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.41 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.14 (m, 2H, OCH₂), 2.35 (m, 2H, CH₂), 1.72 (m, 2H, CH₂), 1.28 (m, 32H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H, CH₃).

A 4.5.1. 4-Docosyloxybenzoesäureethylester (nach AAV 3)



Ansatzgröße:

4-Hydroxybenzoesäureethylester	2.32 g (14.0 mmol)
1-Bromdocosan	6.0 g (15.0 mmol)
K ₂ CO ₃	4.16 g (30.0 mmol)
2-Butanon	80 ml
TBAI	50 mg

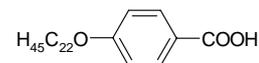
Ausbeute: 6.7 g (98 % d. Th.), farbloser Feststoff, Smp.: 55-56 °C

C₃₂H₅₄O₃ M = 486.78 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.32 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, COOCH₂), 3.99 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.78 (m, 2H,

OCH₂CH₂), 1.44 (m, 2H, CH₂), 1.36 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.29 (m, 36H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

A 4.5.2. 4-Docosyloxybenzoesäure (nach AAV 4)



4-Docosyloxybenzoesäureethylester	6.7 g (13.8 mmol)
NaOH in 10 ml H ₂ O	1.1 g (27.6 mol)
Ethanol	50 ml
HCl, 5 %ig	20 ml

Ausbeute: 6.2 g (98 % d. Th.), farbloser Feststoff

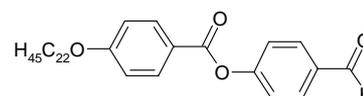
Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 108 SmA 121 Iso

C₃₀H₅₀O₃

M = 458.72 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.99 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.89 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 3.99 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.78 (m, 2H, CH₂), 1.49 (m, 2H, CH₂), 1.24 (m, 36H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

A 4.5.3. 4-(4-Docosyloxybenzoyloxy)benzaldehyd (nach AAV 9)



Ansatzgröße:

4-Docosyloxybenzoesäure	3.0 g (6.7 mmol)
4-Hydroxybenzaldehyd	0.90 g (7.4 mmol)
DCC	1.70 g (8.4 mmol)
DMAP	50 mg
CH ₂ Cl ₂	100 ml

Das Rohprodukt wird durch flash-Chromatographie (Eluent CHCl₃, R_f = 0.38) und Kristallisation aus Methanol gereinigt.

Ausbeute: 1.6 g (43 % d. Th.), farbloser Feststoff

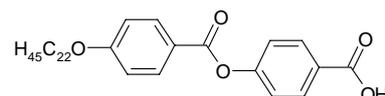
Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 83 (SmA 76) Iso

C₃₆H₅₄O₄

M = 550.82 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.00 (s, 1H, CHO), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 1.82 (m, 2H, CH₂), 1.55 (m, 2H, CH₂), 1.44 (m, 2H, CH₂), 1.28 (m, 36H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

A 4.5.4. 4-(4-Docosyloxybenzoyloxy)benzoesäure (nach AAV 7)



Ansatzgröße:

4-(4-Docosyloxybenzoyloxy)benzaldehyd	1.6 g (2.9 mmol)
CrO ₃	1.02 g (10.2 mmol)
Essigsäure (90 %ig)	100 ml
Essigsäure (60 %ig)	30 ml

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol,

Ausbeute: 1.48 g (90 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 110 SmC 189 Iso

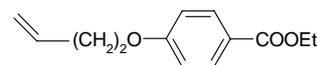
$C_{36}H_{54}O_5$

M = 566.82g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.13 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 4H, Ar-H), 7.41 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 4.14 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 2.35 (m, 2H, CH_2), 1.72 (m, 2H, CH_2), 1.28 (m, 34H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3).

A 5 Synthese der 4-(Alk- ω -enyloxy)benzoesäuren

A 5.1.1. 4-But-3-enyloxybenzoesäureethylester (nach AAV 3)



Ansatzgröße:

4-Hydroxybenzoesäureethylester	6.1 g (36.8 mmol)
4-Brombut-1-en	5.0 g (36.8 mmol)
K_2CO_3	10.0 g (73.6 mmol)
2-Butanon	150 ml
TBAI	0.05 g

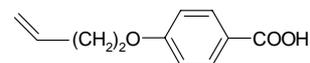
Ausbeute: 5.02 g (63 % d. Th.), farbloses Öl

$C_{13}H_{14}O_3$

M = 218.25 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.88 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 5.89 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.14 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.34 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, $COOCH_2$), 4.05 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, OCH_2), 2.56 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 1.36 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3).

A 5.1.2. 4-But-3-enyloxybenzoesäure (nach AAV 4)



Ansatzgröße:

4-But-3-enyloxybenzoesäureethylester	5.0 g (23mmol)
NaOH in 10 ml H_2O	1.8 g (46 mmol)
Ethanol	100 ml
HCl, 5 %ig	20 ml

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol,

Ausbeute: 4.2 g (95 % d. Th.), farbloser Feststoff

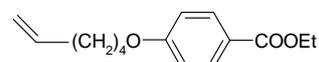
Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 116 N 142 Iso

$C_{11}H_{12}O_3$

M = 192.19 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.03 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.92 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 5.89 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.14 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.07 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 2.55 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$).

A 5.2.1. 4-Hex-5-enyloxybenzoesäureethylester (nach AAV 3)



Ansatzgröße:

4-Hydroxybenzoesäureethylester	1.52 g (9.2 mmol)
--------------------------------	-------------------

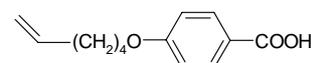
6-Brom-1-hexen	1.5 g (9.0 mmol)
K ₂ CO ₃	2.54 g (18.0 mol)
2-Butanon	50 ml
TBAI	0.02 g

Ausbeute: 2.0 g (96 % d. Th.), farbloses Öl

C₁₃H₂₀O₃ M = 224.30 g/mol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 10.00 (s, 1H, CHO), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.93 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.37 (m, 6H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H, CH₃).

A 5.2.2. 4-Hex-5-enyloxybenzoesäure (nach AAV 4)



Ansatzgröße:

4-Hex-5-enyloxybenzoesäureethylester	2.2 g (8.9 mmol)
KOH in 10 ml H ₂ O	1.0 g (17.8 mmol)
Ethanol	50 ml

Reinigung des Rohproduktes durch Kristallisation aus Ethanol

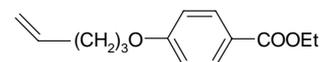
Ausbeute: 1.7 g (86 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 100 N 140 Iso

C₁₃H₁₆O₃ M = 220.27 g/mol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.85 (m, 1H, CH=CH₂), 4.94 (m, 2H, CH=CH₂), 4.09 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 2.14 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.57 (m, 2H, CH₂).

A 5.3.1. 4-Pent-4-enyloxybenzoesäureethylester (nach AAV 3)



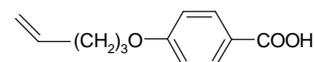
Ansatzgröße:

4-Hydroxybenzoesäureethylester	10.6 g (67 mmol)
1-Brompenten	10.0 g (64 mmol)
K ₂ CO ₃	17.6 g (130 mmol)
2-Butanon	150 ml
TBAI	0.05 g

Ausbeute: 12.4 g (80 % d. Th.), farbloses Öl, so weiter umgesetzt

C₁₄H₁₆O₃ M = 232.28 g/mol

A 5.3.2. 4-Pent-4-enyloxybenzoesäure (nach AAV 4)



Ansatzgröße:

4-Pent-4-enyloxybenzoesäureethylester	12.4 g (53.4 mmol)
NaOH in 30 ml H ₂ O	4.27 g (106.8 mmol)
Ethanol	200 ml
HCl, 5 %ig	20 ml

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol,

Ausbeute: 10.8 g (98 % d. Th.), farbloser Feststoff

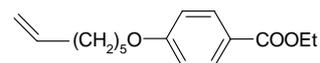
Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 125 N 154 Iso

$C_{12}H_{14}O_3$

M = 206.24 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.03(d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 5.84 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.04 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2), 2.23 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 1.91 (qu, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, OCH_2CH_2).

A 5.4.1. 4-Hept-6-enyloxybenzoesäureethylester (nach AAV 3)



Ansatzgröße:

4-Hydroxybenzoesäureethylester	1.7 g (11.3 mmol)
7-Bromhept-1-en	2.0 g (10.3 mmol)
K_2CO_3	2.8 g (20.6 mmol)
2-Butanon	50 ml
TBAI	0.02 g

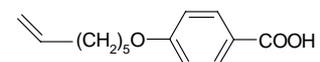
Ausbeute: 2.46 g (91 % d. Th.), farbloses Öl

$C_{16}H_{22}O_3$

M = 262.34 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, $CH=CH_2$), 4.95 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.32 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, $COOCH_2$), 3.99 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 2.08 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 1.79 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47 (m, 4H, CH_2), 1.36 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3).

A 5.4.2. 4-Hept-6-enyloxybenzoesäure (nach AAV 4)



Ansatzgröße:

4-Hept-6-enyloxybenzoesäureethylester	2.4 g (9.1 mmol)
NaOH in 10 ml H_2O	0.73 g (18.2 mmol)
Ethanol	50 ml
HCl, 5 %ig	20 ml

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol,

Ausbeute: 2.15 g (98 % d. Th.), farbloser Feststoff

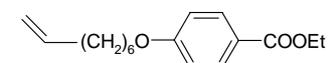
$C_{14}H_{18}O_3$

M = 234.29 g/mol

Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 105 N 148 Iso

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.01 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, $CH=CH_2$), 4.96 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.01 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 2.09 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 1.80 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47 (m, 4H, CH_2).

A 5.5.1. 4-Oct-7-enyloxybenzoesäureethylester (nach AAV 3)



Ansatzgröße:

4-Hydroxybenzoesäureethylester	2.6 g (15.7 mmol)
8-Bromooct-1-en	3.0 g (5.7 mmol)

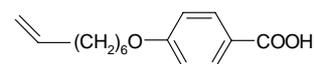
K ₂ CO ₃	4.3 g (31.4 mmol)
2-Butanon	150 ml
TBAI	0.05 g

Ausbeute: 4.1 g (95 % d. Th.), farbloses Öl

C₁₇H₂₄O₃ M = 276.38 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.96 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96 (m, 2H, CH=CH₂), 4.32 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, COOCH₂), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.04 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.44 (m, 6H, CH₂), 1.36 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, CH₃).

A 5.5.2. 4-Oct-7-enyloxybenzoesäure (nach AAV 4)



Ansatzgröße:

4-Hept-6-enyloxybenzoesäureethylester	4.1 g (14.8 mmol)
NaOH in 10 ml H ₂ O	1.2 g (30.0 mmol)
Ethanol	50 ml
HCl, 5 %ig	20 ml

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol,

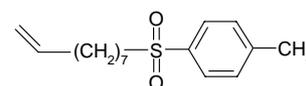
Ausbeute: 3.6 g (98 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 77 Sm 88 N 136 Iso

C₁₅H₂₀O₃ M = 248.32 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.01 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96 (m, 2H, CH=CH₂), 4.01 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.09 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.80 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.47 (m, 6H, CH₂).

A 5.6.1. 4-Non-8-enyloxytoluolsulfonat (nach AAV 3)



Ansatzgröße:

9-Nonen-1-ol	2.0 g (14 mmol)
Toluolsulfonsäurechlorid	5.36 g (28 mmol)
Pyridin	20 ml

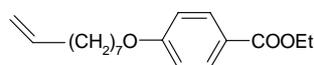
Ausbeute: 4.03 g (97 % d. Th.), leicht gelbes Öl

C₁₆H₂₄SO₃ M = 296.42 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.77 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 5.78 (m, 1H, CH=CH₂), 4.94 (m, 2H, CH=CH₂), 4.00 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.43 (s, 3H, CH₃), 1.99 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.62 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.26 (m, 8H, CH₂).

A 5.6.2. 4-Non-8-enyloxybenzoesäureethylester

(nach AAV 3)



Ansatzgröße:

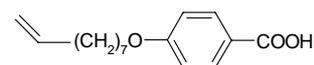
4-Hydroxybenzoesäureethylester	2.32 g (14 mmol)
4-Dec-9-enyloxytoluolsulfonat	4.03 g (13.6 mmol)

K ₂ CO ₃	3.86 g (28 mmol)
2-Butanon	100 ml
TBAI	0.05 g

Ausbeute: 3.8 g (96 % d. Th.), farbloses Öl

C₁₈H₂₆O₃ M = 290.4016 g/mol
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.88 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.93 (m, 2H, CH=CH₂), 4.32 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, COOCH₂), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.01 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.34 (m, 11H, CH₂, CH₃).

A 5.6.3. 4-Non-8-enyloxybenzoesäure (nach AAV 4)



Ansatzgröße:

4-Non-8-enyloxybenzoesäureethylester	3.8 g (13.1 mmol)
NaOH in 10 ml H ₂ O	1.05 g (26.2 mmol)
Ethanol	100 ml
HCl, 5 %ig	20 ml

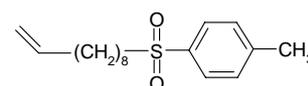
Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol,

Ausbeute: 2.77 g (77 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr₁ 65 Cr₂ 90 SmA 104 N 140 Iso

C₁₆H₂₂O₃ M = 262.35 g/mol
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.02 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.89 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.80 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96 (m, 2H, CH=CH₂), 4.00 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.05 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.42 (m, 8H, CH₂).

A 5.7.1. 4-Dec-9-enyloxytoluolsulfonat (nach AAV 2)



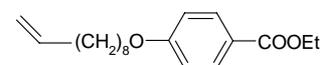
Ansatzgröße:

9-Decen-1-ol	10.0 g (64 mmol)
Toluolsulfonsäurechlorid	24.3 g (128 mmol)
Pyridin	60 ml

Ausbeute: 17.0 g (86 % d. Th.), leicht gelbes Öl

C₁₇H₂₆SO₃ M = 310.47 g/mol
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.77 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 5.77 (m, 1H, CH=CH₂), 4.91 (m, 2H, CH=CH₂), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.43 (s, 3H, CH₃), 2.01 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.61 (q, ³J = 6.9 Hz, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.27 (m, 10H, CH₂).

A 5.7.2. 4-Dec-9-enyloxybenzoesäureethylester (nach AAV 3)



Ansatzgröße:

4-Hydroxybenzoesäureethylester	8.3 g (50 mmol)
4-Dec-9-enyloxytoluolsulfonat	17.0 g (55 mmol)

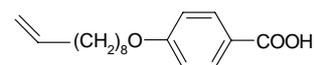
K ₂ CO ₃	13.8 g (100 mmol)
2-Butanon	200 ml
TBAI	0.05 g

Ausbeute: 14.7 g (97 % d. Th.), farbloses Öl

C₁₉H₂₈O₃ M = 304.43 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 4.92 (m, 2H, CH=CH₂), 4.32 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, COOCH₂), 3.98 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 2.02 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.78 (q, ³J = 7 Hz, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.31-1.63 (m, 13H, CH₂).

A 5.7.3. 4-Dec-9-enyloxybenzoesäure (nach AAV 4)



Ansatzgröße:

4-Dec-9-enyloxybenzoesäureethylester	14.7 g (48 mmol)
KOH in 30 ml H ₂ O	5.4 g (96 mmol)
Ethanol	200 ml
HCl, 5 %ig	20 ml

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol,

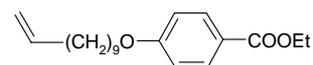
Ausbeute: 11.9 g (90 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 78 SmA 116 N 137 Iso

C₁₇H₂₄O₃ M = 276.38 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ 7.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.82 (m, 1H, CH=CH₂), 4.95 (m, 2H, CH=CH₂), 4.08 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.04 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.79 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.45 (m, 2H, CH₂), 1.32 (m, 8H, CH₂).

A 5.8.1. 4-Undec-10-enyloxybenzoesäureethylester (nach AAV 3)



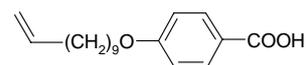
Ansatzgröße:

4-Hydroxybenzoesäureethylester	20.0 g (0.12 mol)
11-Brom-1-undecen	28.1 g (0.12 mol)
K ₂ CO ₃	33.12 g (0.24 mol)
2-Butanon	300 ml
TBAI	0.05 g

Ausbeute: 35.9 g (94 % d. Th.), farbloses Öl

C₂₀H₃₀O₃ M = 318.4552 g/mol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.94 (m, 2H, CH=CH₂), 4.32 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, COOCH₂CH₃), 2.09 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.36 (m, 15H, CH₂), 1.04 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CH₃).

A 5.8.2. 4-Undec-10-enyloxybenzoesäure (nach AAV 4)**Ansatzgröße:**

4-Undec-10-enyloxybenzoesäureethylester	35 g (0.11 mol)
NaOH in 20 ml H ₂ O	8.8 g (0.22 mol)
Ethanol	250 ml
HCl, 5 %ig	20 ml

Reinigung des Rohproduktes durch Kristallisation aus Ethanol

Ausbeute: 28.0 g (87 % d. Th.), farbloser Feststoff

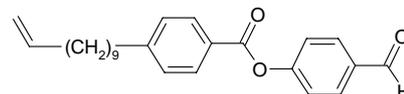
Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/ kJ/mol)

Cr 83 (30.01) SmA 118 (0.65) N 135 (2.17) Iso

C₁₈H₂₈O₃

M = 292.4174 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ 7.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 4.94 (m, 2H, CH=CH₂), 4.08 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.04 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.79 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.45 (m, 2H, CH₂), 1.32 (m, 10H, CH₂).

A 5.8.3. 4-(4-Undec-10-enyloxybenzoyloxy)benzaldehyd
(nach AAV 9)

4-Undec-10-enyloxybenzoesäure	9.0 g (30.0 mmol)
4-Hydroxybenzaldehyd	4.2 g (34.0 mmol)
DCC	6.9 g (34.0 mmol)
DMAP	0.1 g

Ausbeute: 5.2 g (42 % d. Th.), farbloser Feststoff

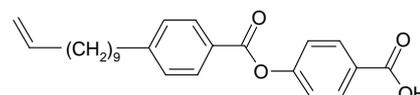
Phasenumwandlungstemperaturen/°C (-enthalpien/ kJ/mol)

Cr 55 (42.8) N 62 (0.4) Iso

C₂₅H₃₀O₄

M = 394.51 g/mol

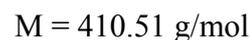
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.00 (s, 1H, CHO), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.80 (m, 1H, CH=CH₂), 4.93 (m, 2H, CH=CH₂), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 2.02 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.45 (m, 2H, CH₂), 1.34 (m, 10H, CH₂).

A 5.8.4. 4-(4-Undec-10-enyloxybenzoyloxy)benzoesäure
(nach AAV 8)**Ansatzgröße:**

4-[4-(Undec-10-enyloxy)benzoyloxy]benzaldehyd	5.0 g (12.7 mmol)
Natriumchlorit	6.7 g (73.7 mmol)
1,3-Dihydroxybenzol	1.81 g (16.5 mmol)
NaH ₂ PO ₄ * 2 H ₂ O	5.26 g (38.1 mmol)
t-Butanol	250 ml

Ausbeute: 4.7 g (96 % d. Th.), farbloser Feststoff

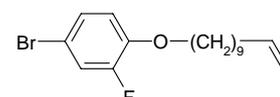
Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 117 SmC 185 N 212 Iso



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.16 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96 (m, 2H, CH=CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.02 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.45 (m, 2H, CH₂), 1.29 (m, 10H, CH₂).

A 6 Synthese der fluorsubstituierten 4-(Alk-ω-enyloxy)benzoesäuren

A 6.1.1. 3-Fluor-4-undec-10-enyloxybrombenzol



4-Brom-2-fluorphenol (20.0 g, 0.1 mol), 11-Brom-1-undecen (24.0 g, 0.1 mol) und KOH (6.16 g, 0.11 mol) werden unter Feuchtheitsausschluss in Ethanol (200 ml, 99 %ig) gelöst und unter Rühren am Rückfluss gehalten. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird in H₂O aufgenommen und dreimal mit je 100 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit verdünnter HCl, H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt mittels Vakuumdestillation gereinigt.

Ausbeute: 26.5 g (77.3 % d. Th.)

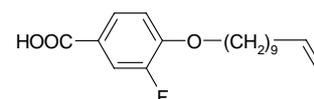
Farblose Flüssigkeit, Sdp: 145-150 °C (1.2 * 10⁻² mbar)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.22-7.13 (m, 2H, Ar-H), 6.81 (t, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.93 (m, 2H, CH=CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 2.03 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.80 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.39 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.29 (m, 10H, CH₂).

A 6.1.2. 3-Fluor-4-undec-10-enyloxybenzoesäure

(nach AAV 5)

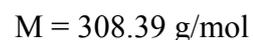


Ansatzgröße:

3-Fluor-4-undec-10-enyloxybrombenzol	20.0 g (58 mmol)
n-Butyllithium (1.6 molar in Hexan)	40.3 ml (64 mmol)
CO ₂ , fest	25.0 g (0.58 mol)
THF	200 ml

Ausbeute: 10.4 g (58 % d. Th.), farbloser Feststoff

Phasenumwandlungstemperaturen/°C: Cr 96 N 108 Iso



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.85 (m, 1H, Ar-H), 7.78 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (t, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 4.93 (m, 2H, CH=CH₂), 4.07 (m, 2H, OCH₂), 2.02 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.84 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.46 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.32 (m, 10H, CH₂).

Danksagung

Mein erster Dank gebührt Professor Dr. C. Tschierske für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis an diesem hochaktuellen und interessanten Thema arbeiten zu können. Für die dabei stets gewährte Unterstützung, zahlreiche Diskussionen und Anregungen möchte ich mich herzlich bedanken.

Herrn Professor Dr. H. Lang und Herrn Dr. H. Hahn, Technische Universität Chemnitz, danke ich für die zur Verfügung gestellten Carbosilanderivate, die einen großen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Durchführung von Röntgenuntersuchungen sowie für die Diskussion der Ergebnisse geht mein besonderer Dank an Frau Dr. U. Baumeister am Institut für Physikalische Chemie. Herrn Dr. R. A. Reddy danke ich für die Hilfe auf dem Gebiet der elektrooptischen Untersuchungen sowie für die Durchführung von röntgenografischen Untersuchungen. Auch Herr M. Prehm hat mit der Durchführung von Röntgenuntersuchungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Danke dafür.

An Herrn Professor Dr. H. Kresse und Frau J. Lorenzo Chao am Institut für Physikalische Chemie geht mein Dank für die Durchführung dielektrischer Untersuchungen und für die Erklärungen der Methode und der Ergebnisse.

Allen Mitarbeitern des Fachbereiches Chemie, die durch die Durchführung von Analysen einem großen Anteil an dieser Arbeit haben, sei hiermit gedankt.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe um Professor Dr. C. Tschierske danke ich für die stets gewährte Unterstützung und Hilfe bei nicht nur fachlichen Problemen.

Meinen Eltern, Großeltern sowie meiner ganzen Familie möchte ich für die Unterstützung auf meinem bisherigen Weg herzlich danken. Besonderer Dank gilt meinem Mann Steffen für seine unendliche Geduld und Hilfsbereitschaft.

All jenen, die – in welcher Form auch immer – einen Anteil an dieser Arbeit haben und nicht erwähnt wurden, sei ebenso herzlich gedankt.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Keith, geb. Dauer
Vorname: Christina
Geburtsdatum: 25.01.1979
Geburtsort: Merseburg
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

Schulische Ausbildung:

09/85-07/90 Polytechnische Oberschule „Otto Grotewohl“, Halle
09/90-06/97 „Albert-Schweitzer-Gymnasium“, Halle;
Abitur 06/97, „sehr gut“

Studium:

09/97-07/02 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle
Chemie, Diplom; 07/2002 Diplom, „sehr gut“
seit 09/2002 Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-
Wittenberg, Institut für Organische Chemie,
Forschungsgruppe Prof. Dr. C. Tschierske

Berufliche Tätigkeit:

seit 09/2002 Angestellt als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Martin-
Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische
Chemie, Forschungsgruppe Prof. Dr. C. Tschierske

Praktikum:

08/00-09/00 Arbeitsgruppe Dr. H. Hailes, University College, London

Halle, den 05.07.2006

Christina Keith

Publikationsliste

“Banana-Shaped Liquid Crystals with Two Oligosiloxane End-Groups: Field-Induced Switching of Supramolecular Chirality”; C. Keith, R. A. Reddy, U. Baumeister, C. Tschierske; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14312-14313.

“The carbosilane unit as a stable building block for liquid crystal design: a new class of ferroelectric switching banana-shaped mesogens”; C. Keith, R. A. Reddy, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske; *Chem. Commun.*, **2004**, 1898-1899.

“The first example of a liquid crystalline side-chain polymer with bent core mesogenic units: ferroelectric switching and spontaneous achiral symmetry breaking in an achiral polymer”; C. Keith, R. A. Reddy, C. Tschierske; *Chem. Commun.*, **2005**, 871–873.

„Silicon Containing Polyphilic Bent-core Molecules: The Importance of Nano-segregation for the Development of Chirality and Polar Order in Liquid Crystalline Phases Formed by Achiral Molecules”; C. Keith, R. A. Reddy, Anton Hauser, U. Baumeister, C. Tschierske; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128 (9); 3051-3066.

Novel biphenyl based bent-core liquid crystals”; C. Keith, G. Dantlgraber, S. Diele, C. Tschierske; *Poster P96, 9th International Liquid Crystal Conference*, Dublin, **2003**, 24.-29. August

“Silicon Containing bent core Mesogens-Molecules with two Oligosiloxane or Carbosilane end groups”; C. Keith, R. A. Reddy, M. Prehm, U. Baumeister, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske; *Poster Syn P023, 20th International Liquid Crystal Conference Ljubljana*, **2004**, 04.-09. Juli.

“Polysiloxane based side-chain polymers with bent-core mesogenic units”; C. Keith, R. A. Reddy, C. Tschierske; *Poster P40, 33. Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Paderborn, **2005**, 16.-18. März.

“Big size liquid crystals - bent-core mesogens as part of huge molecules”; C. Keith, R. A. Reddy, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske; *Poster P17, 10th Conference on Ferroelectric Liquid Crystals*, Stare Jablonki, **2005**, 12.-17. September.

“Liquid Crystal Design based on Siloxanes and Carbosilanes-from Low Molecular Weight Bent-Core Mesogens via Dimers to Dendrimers and Polymers”; C. Keith, R. A. Reddy, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske; *Vortrag 17, 34. Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, **2006**, 29.-31. März.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

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

Halle (Saale), den 05.07.2006

Christina Keith