

SYNTHESE VON UNSYMMETRISCHEN BENT-CORE
MESOGENEN UND UNTERSUCHUNG IHRER PHYSIKALISCHEN
EIGENSCHAFTEN

Dissertation

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

vorgelegt der

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

von Frau Diplomchemikerin

Zinaida Vakhovskaya

geboren am 02.02.1977 in Vologda, Russland

Gutachter:

1. Prof. H. Kresse
2. Prof. R. Zentel

Halle (Saale)

Verteidigungsdatum: 09.11.2007

urn:nbn:de:gbv:3-000012615

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000012615>]

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie/Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg unter der Leitung von **Professor H. Kresse** und **Professor W. Weissflog** in der Zeit April 2004 bis September 2007 angefertigt. Für die sprachliche Überarbeitung des Textes danke ich meinen beiden Betreuern und **Dr. U. Baumeister**.

Mein Dank gilt allen, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben:

- Mein besonderer Dank gebührt **Professor H. Kresse**, der meine Arbeit betreute und für seine vielseitiger Unterstützung.
- **Professor W. Weissflog** für Vorschläge und Diskussionen zur Synthese.
- Für die dielektrische Messungen in Hochfrequenzbereich danke ich **Professor J. Jadzyn** (Institute of Molecular Physics, PAN Poznan) und **Professor A. Alegria** (Departamento de Fisica de Materiales, San-Sabastian)
- **Professor G. Pelzl** danke ich sehr für die zahlreichen produktiven Diskussionen über elektrooptischen Eigenschaften.
- Für die Fluoreszenzuntersuchungen danke ich **Professor G. Israel**
- Für die Durchführung von Röntgenuntersuchungen sowie für die Diskussion der Ergebnisse gilt mein besonderer Dank an **Frau Dr. U. Baumeister** und **J.L. Chao**.
- Für AFM Messungen danke ich **Dr. A. Hauser**,
- für die Vorschläge zur Reinigung der Substanzen **Dr. R. Kluge** und
- für die Hilfe bei der elektrooptischen Untersuchungen **Dr. M.W. Schröder** und **Dr. K. Pelz**.
- Mein herzlichster Dank gilt weiterhin dem technischen Personal des Instituts, insbesondere **Frau Fölting** für die DSC Messungen, **Frau Gottschlich** für Guinieraufnahmen und **Frau Naumann** für die Unterstützung bei synthetischen Arbeiten.
- Weiterhin danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima, die Zusammenarbeit und die Hilfsbereitschaft, insbesondere den Doktorandinnen **M.-G.Tamba** und **U. Bernasch**
- Allen **Mitarbeitern des Fachbereiches Chemie**, die durch die Durchführung von Analysen an dieser Arbeit haben, sei hiermit gedankt.
- Der **DFG** danke ich für finanzielle Unterschützung

Meinen Eltern, meinem Sohn **Sergei** und meiner ganzen Familie möchte ich für die Unterstützung auf meinem bisherigen Weg herzlich danken.

INHALTSVERZEICHNIS:

| | |
|--|----|
| SYMBOLS UND ABKÜRZUNGEN | 5 |
| KAPITEL 1 | 6 |
| EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG | 6 |
| 1.1 Der flüssigkristalline Zustand..... | 6 |
| 1.2 Calamitische flüssige Kristalle | 6 |
| 1.3 Bananenförmige Flüssigkristalle | 7 |
| 1.3.1 Chemische Struktur und Phasentypen | 7 |
| 1.3.2 Bananenphasen aus dynamischer Sicht | 10 |
| 1.3.3 Strukturvariationen | 11 |
| 1.4 Zielstellung | 13 |
| KAPITEL 2 | 14 |
| PHYSIKALISCHE METHODEN ZUR SUBSTANZCHARAKTERISIERUNG | 14 |
| 2.1 Differentialkalorimetrische Messungen | 14 |
| 2.2 Polarisationsmikroskopie | 14 |
| 2.3 Elektrooptische Untersuchungen | 14 |
| 2.4 Röntgenbeugungsuntersuchungen | 16 |
| 2.4.1 Allgemeine Grundlagen | 16 |
| 2.4.2 Messtechnik und Auswertung | 16 |
| 2.5 Dielektrische Spektroskopie | 19 |
| 2.5.1 Allgemeine Grundlagen zu Dielektrika | 19 |
| 2.5.2 Relaxationsmodelle | 20 |
| 2.5.3 Messtechnik und Auswertung | 20 |
| KAPITEL 3 | 23 |
| DIELEKTRISCHE UNTERSUCHUNGEN | 23 |
| 3.1 Vergleichende dielektrische Messungen an isomeren Substanzen mit unterschiedlicher Richtung der COO-Verbindungsgruppen | 23 |
| 3.1.1 Dielektrische Messungen | 23 |
| 3.1.2 Diskussion und Eigenschaften | 28 |
| 3.2 Dielektrische Untersuchungen im erweiterten Frequenzbereich | 32 |
| 3.2.1 Eine smektische Phase | 32 |
| 3.2.2 Eine columnare Phase | 35 |
| 3.2.3 Vergleichende Diskussion der SmCP _A und columnaren Phase | 37 |
| KAPITEL 4 | 39 |
| SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN | 39 |
| 4.1 Allgemeine strukturelle Merkmale bananenförmiger Flüssigkristalle | 39 |
| 4.2 Allgemeine Synthese der lateral substituierten 4-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate (Verbindungen 1 bis 7) | 40 |
| 4.2.1 Untersuchungen an 2-Methoxy-4-[4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)-benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoaten | 41 |
| 4.2.2 Der Einfluß einer Substitution am zentralen Phenylring auf die Polymorphie von Verbindungen mit N=CH - Verbindungsgruppen | 54 |
| 4.3 Allgemeine Synthese der lateral substituierten 4-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyloxy-4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzoate (Verbindungen 9 bis 13) | 65 |

| | | |
|----------------------------|--|-----|
| 4.3.1 | Der Einfluss einer Substitution am zentralen Phenylring auf die Polymorphie von Verbindungen mit COO – Verknüpfungsgruppen mit terminalen Dodecyloxyalkylketten (Verbindungen 9 - 10)..... | 66 |
| 4.3.2 | Der Einfluss einer Substitution am zentralen Phenylring auf die Polymorphie von Verbindungen mit COO – Verknüpfungsgruppen mit terminalen Hexadecyloxyketten (Verbindungen 12 - 13)..... | 70 |
| 4.4 | Der Einfluß einer lateralen Substitution an den äußerem Phenylringen | 76 |
| 4.5.1 | Synthese von unsymmetrischen Fünfkern-Verbindungen mit flexible Mittelteil mit COO – Verknüpfungsgruppen..... | 78 |
| 4.5.2 | Der Einfluss eines Spacers zwischen den mesogenen Fragmenten auf die Polymorphie | 79 |
| 4.5.3 | Synthese von unsymmetrische Fünfkern-Verbindungen mit flexible Mittelteil mit N=CH – Verknüpfungsgruppen | 89 |
| 4.5.4 | Der Einfluss eines Spacers zwischen mesogenen Fragmenten auf die Polymorphie..... | 90 |
| 4.6.1 | Synthese unsymmetrischen bent-core Mesogenen mit sechs Phenylringen..... | 91 |
| 4.6.2 | Eigenschaften von unsymmetrischen Sechskern-Verbindungen..... | 92 |
| KAPITEL 5 | | 94 |
| ZUSAMMENFASSUNG | | 94 |
| KAPITEL 6 | | 99 |
| EXPERIMENTELLER TEIL..... | | 99 |
| 6.1 | Allgemeine Bemerkungen..... | 99 |
| 6.2 | Chemikalien..... | 99 |
| 6.3 | Allgemeine Arbeitsvorschriften | 100 |
| 6.3.1 | Veretherung nach Williamson..... | 100 |
| 6.3.2 | Veresterung nach Steglich mit DCC | 101 |
| 6.3.3 | Veresterung mit Säurechloriden | 101 |
| 6.3.4 | Hydrierung (Reduktion von Nitrogruppen (Herstellung der Verbindung E1) und Benzyl- oder Benzylester- Schutzgruppenabspaltung (Herstellung der Verbindungen B1 – B3, G1, G2))..... | 102 |
| 6.3.5 | Oxidation eines substituierten Benzaldehyds mit H ₂ O ₂ (Herstellung der Verbindung K)..... | 102 |
| 6.3.6 | Reduktion des substituierten Benzaldehyds mit NaBH ₄ (Herstellung der Verbindungen A1 – A4)..... | 102 |
| 6.3.7 | Darstellung von Schiffschen Basen (Herstellung der Verbindungen 1e, 6, 3b)..... | 102 |
| 6.4 | Vorstufen | 103 |
| 6.5 | Endprodukte | 110 |
| LITERATURVERZEICHNIS:..... | | 124 |
| PUBLIKATIONSLISTE | | 132 |
| LEBENS LAUF..... | | 133 |

SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN

- DCM Dichlormethan
- DMSO Dimethylsulfoxid
- DMF N,N-Dimethylformamid
- DCC Dicyclohexylcarbodiimid
- DMAP 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin
- EtOH Ethanol
- THF Tetrahydrofuran
- MeOH Methanol
- AcOH Essigsäure
- Et₃N Triethylamin
- d Dublett
- dd doppeltes Dublett
- t Triplet
- m Multiplett
- *J* Kopplungskonstante (NMR)
- *f* Frequenz
- *E* elektrische Feldstärke
- AFE antiferroelektrischer Zustand
- Col columnare Phase
- Sm smektische Phase
- N nematische Phase
- Cr kristalliner Aggregatzustand
- EA Elementaranalyse
- ML Moleküllänge
- ITO Indium Zinn Oxid (als leitende transparente Schicht auf Glas)
- τ Relaxationzeit
- E_A Aktivierungsenergie
- P Polarisation

KAPITEL 1

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1.1 Der flüssigkristalline Zustand

Seit der Entdeckung der Flüssigkristalle durch Friedrich Reinitzer sind mehr als 100 Jahre vergangen [1]. Flüssigkristalle sind faszinierende Substanzen, die durch unterschiedliche Ordnung und Dynamik gekennzeichnet sind. Sie sind zum einen fließfähig und zum anderen anisotrop in ihren Eigenschaften [2]. Die flüssigkristallinen Phasen werden auch als mesomorph (von griechisch "mesos" - zwischen) gekennzeichnet, weil sie sich zwischen dem festen kristallinen und dem isotropen flüssigen Zustand ausbilden. Das Entstehen der Mesophasen kann man als einen Prozess von Selbstorganisation ansehen. Die Besonderheiten der Hochtemperaturphasen insbesondere die Dynamik führen zu vielen technischen Anwendungen wie z.B. Anzeigeelemente, optische Speichermedien, thermochrome Farben, Lichtmodulatoren u.a. [3, 4]. Flüssigkristalle tragen wegen ihrer Besonderheiten auch zur Erweiterung unserer Vorstellungen über die Materie bei und bieten in Form ihrer polarisationsmikroskopischen Texturbilder oft eine außergewöhnliche Ästhetik [5-7].

Mesophasen, die beim Aufheizen oder Abkühlen einer Substanz auftreten, werden, als „*thermotrop*“ bezeichnet [8]. Thermotrope Phasen werden von Molekülen unterschiedlicher Form gebildet. Stäbchenförmige Mesogene können nematische und unterschiedliche smektischen Phasen formen. Aus scheibchenförmigen Mesogenen können verschiedene columnare Phase und selten auch die nematische Phase entstehen.

Bei der anderen große Gruppe von Substanzen, den „*lyotropen*“ Flüssigkristallen, tritt der mesomorphe Zustand durch Lösungsmittelzugabe auf [9]. Derartige Mesophasen kommen in biologischen Systemen, z.B. in Zellmembranen und in der DNA vor [10-12].

1.2 Calamitische flüssige Kristalle

Die ersten flüssigkristallinen Phasen wurden an stäbchenförmigen - sogenannten calamitischen (von griechisch "calamis" - Schilf) Molekülen entdeckt. Stäbchenförmige Moleküle bilden nematische und ebenso auch verschiedene smektische Phasen mit Schichtstruktur. Je nach Anordnung der Moleküle können sie verschiedene flüssigkristalline Phasen ausbilden. Die Nomenklatur und Klassifizierung wird im „Handbook of Liquid Crystals“ [13] detailliert beschrieben.

In der *nematische* (N) Phasen besitzen die Moleküle keine Positionsfernordnung, lediglich die Moleküllängsachsen zeigen eine Orientierungsfernordnung. Die Schwankungen der einzelnen

Moleküllängsachsen θ um ihre mittlere Richtung, dem Direktor \mathbf{n} , kann man durch den Ordnungsparameter ausdrücken

$$S_2 = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2(\Theta) - 1 \rangle \quad (\text{Gl.1.1})$$

Der Ordnungsparameter S_2 kann theoretisch Werte zwischen 1 und -0.5 haben. Der Wert $S_2 = 0$ entspricht einer isotropen Phase (keine Ordnung), bei $S_2 = 1$ liegt eine vollständige Ausrichtung aller Moleküle in Richtung des Direktors vor. Typische Werte von S_2 liegen im Bereich von 0.3 am Phasenübergang isotrop/nematisch und 0.7 bei tieferen Temperaturen. Die niedrige Viskosität und die damit verbundenen kurzen Schaltzeiten (Millisekunden) sind der Grund dafür, dass nematische Flüssigkristalle zur Herstellung von Displays eingesetzt werden.

In *smektischen* (Sm) Phasen bilden die Moleküle eine mehr oder minder ausgeprägte Schichtenstruktur. Die beiden Hochtemperaturphasen SmA und SmC sind durch eine orthogonale Anordnung beziehungsweise durch eine Neigung der Moleküllängsachsen zur Schichtnormalen gekennzeichnet. Bei vorgelagerter nematischer Phase ist der Ordnungsparameter in den smektischen Modifikationen höher als in der nematischen Phase. SmC Phasen, die aus chiralen Molekülen bestehen, zeigen aufgrund der erniedrigten Symmetrie ferroelektrisches Verhalten. Je nach der Ordnung innerhalb der Schichten unterscheidet man verschiedene smektische Phasen [14]. Die Bezeichnung der einzelnen Phasen mit Buchstaben erfolgte nach dem Zeitpunkt ihrer Entdeckung [15].

Spezielle sterische Wechselwirkungen können vorkommen, wenn die molekulare Form stark von der klassischen Stäbchenform abweicht. Solche Verbindungen können nicht nur nematische oder smektische Phasen ausbilden, sondern auch Mesophasen mit einer 2D oder 3D Superstruktur, wie z. B. bananenförmige Moleküle [16, 17].

1.3 Bananenförmige Flüssigkristalle

1.3.1 Chemische Struktur und Phasentypen

Flüssigkristalle, die aus gebogenen Molekülen bestehen, wurden erstmals von Vorländer [18] 1932 beschrieben. Im Jahre 1994 publizierten Akutagawa et al. [19] einige homologe Reihen von Fünfkernverbindungen mit gebogener Molekülgestalt. Doch erst ab 1996 begann mit der Veröffentlichung von Niori et al. [20] eine intensive Arbeit auf diesem Gebiet. Ein neues Kapitel in der Geschichte der Flüssigkristalle wurde damit eröffnet.

Es wurde gezeigt, dass die gebogenen Moleküle sich so packen können, dass eine weitreichende Korrelation der lateralen Dipolmomente entsteht, die zu einer makroskopischen Polarisierung in smektischen Phasen führt [20, 21]. In der SmAP (P bedeutet polar) Phase, sind die Moleküle senkrecht zu den Schichten wie in der SmA Phase angeordnet, sie besitzen aber eine polare Packung innerhalb der Schicht. Abhängig von der Richtung der polaren Achse in der angrenzenden Schicht kann die SmAP Phase ferroelektrisch (polare Achsen parallel) oder antiferroelektrisch sein (polare Achsen antiparallel). Das wird durch die Indices F oder den A angezeigt (SmAP_F or SmAP_A).

In den meisten Fällen sind die Moleküle in den Schichten geneigt und bilden die SmC Phase. Die polare Variante wird mit SmCP bezeichnet und analog zum vorangegangenen Beispiel kann eine ferroelektrische (SmCP_F) oder antiferroelektrische (SmCP_A) Anordnung ausgebildet werden. Zusätzlich müssen in diesem Fall auch die Richtungen der Neigung benachbarter Schichten betrachtet werden. Sie können synklin oder antiklin sein, was durch die Indices S oder A gekennzeichnet wird. Das bedeutet, es gibt vier mögliche strukturelle Untergruppen: SmC_SP_A, SmC_AP_A, SmC_SP_F, SmC_AP_F (Abbildung 1.1). Die Kombination der Direktorneigung und polaren Ordnung führt zur Phasenchiralität von smektischen Schichten, obwohl die einzelnen Moleküle achiral sind. Im sogenannten racemischen Zustand (SmC_SP_A, SmC_AP_F) variiert die Chiralität von Schicht zu Schicht. In den "homochiralen" Fällen (SmC_AP_A, SmC_SP_F) ist die Schichtchiralität innerhalb einer makroskopischen Domäne gleichförmig [21, 22].

Strukturmodelle von einigen Phasentypen, abgeleitet aus Röntgenuntersuchungen und elektrooptischen Messungen wurden von Pelzl et al. erarbeitet [23]. Es ist hier noch die sogenannte „B-Klassifikation“ verwendet, bei der die Phasen in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Entdeckung nummeriert wurden. Dabei wurde der Workshop über bananenförmige Flüssigkristalle, „Chirality by Achiral Molecules“, im Dezember 1997 in Berlin zugrunde gelegt. In unserer Arbeit wird weitgehend die modernere Klassifikation auf Grundlage struktureller Merkmale angewendet. So werden die B₂ Phase als polare smektische C Phase SmCP und die B₁ Modifikation als columnar (Col) gekennzeichnet. Bestehen Unklarheiten über die Struktur, so wird die alte „B“ Nomenklatur verwendet.

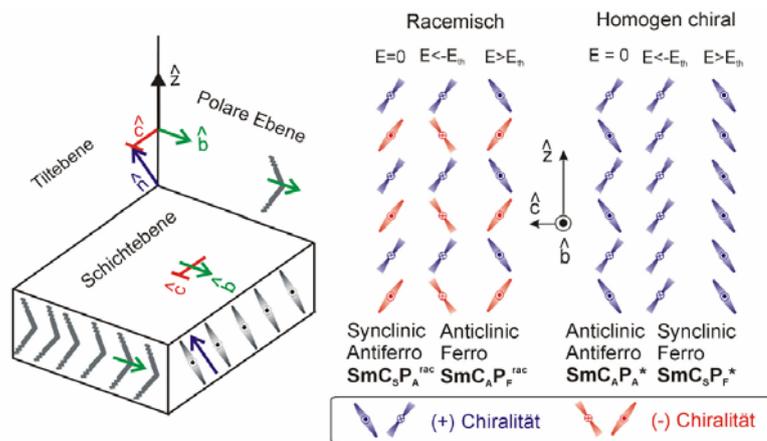


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Anordnung von „bananenförmigen“ Molekülen; links Schichtnormale (z), Direktor (n), Polaritätsrichtung (b), Neigungswinkelrichtung (c); und rechts die Anordnung der geeigneten Moleküle in den Schichten nach Link und Mitarbeitern [21].

Die schaltbare B_2 oder SmCP Phase hat vier möglichen Konfigurationen (Abb. 1.1). Unterscheidungsmerkmale sind die Polarisationsrichtungen (Ferroelektrisch oder Antiferroelektrisch) und die Neigung der Moleküle (Synklin oder Antiklin) in benachbarten Schichten. Daraus resultiert auch die Chiralität der Phasen. Normalerweise haben SmCP-Phasen einen antiferroelektrischen Grundzustand, da dieser in der Regel energieärmer als der ferroelektrische ist. SmCP-Phasen mit ferroelektrischem Grundzustand sind deutlich seltener [24, 25].

Eine zweidimensionale kolumnare Phase mit wenigen Molekülen in der Elementarzelle (B_1 -Phase) schaltet normalerweise nicht. Röntgenographische Untersuchungen und die theoretische Deutung der Befunde durch Pelz et al. [26] lassen sich nur durch unterschiedliche Strukturmodelle erklären.

Die B_5 Phase ist schaltbar, ähnlich wie die B_2 Modifikationen. Sie besitzt eine Schichtstruktur mit Dichtemodulation innerhalb der Schichten [23, 27, 28].

Eine interkalierte nicht schaltbare Variante der SmC Phase ist die B_6 -Phase, im weiteren als SmC_C-Phase bezeichnet.

Die B_3 [23] und B_4 Modifikationen [29] sind hoch geordnete, nicht schaltbare, kristallähnliche Phasen.

In der Literatur ist die Abgrenzung zwischen undulierten SmCP und den B_7 Phasen nicht immer klar. Das liegt an der spektakulären mikroskopischen Textur in Form von geflochtenen Spiralen (*Filamenten*), die an der ersten und originalen B_7 Phase an der isotrop/ B_7 Umwandlung beobachtet wurde [23]. Diese Textur ist aber kein ausreichende Beweis für die B_7 Phase. Aktuell kann man

zwischen mindestens zwei verschiedenen Mesophasen des B_7 Typs unterscheiden [30]. Die Originalphase zeigt mehrere incommensurable Röntgenreflexe im Klein- und Weitwinkelbereich, die noch nicht zugeordnet werden konnten. Wahrscheinlich liegt eine komplizierte columnare Struktur vor [23]. Die zweite Modifikation ist eine geneigte polare smektische Phase mit undulierten Schichten [31-34].

Interessant ist auch die nematische Phase von bananenförmigen Molekülen, die von kurzem synthetisiert wurde [35, 36]. Diese Substanz hat eine hohe Viskosität, zeigt smektische Cluster und spricht auf elektrische Felder an [37].

1.3.2 Bananenphasen aus dynamischer Sicht

Für die nachfolgenden einfachen Betrachtungen nach Kresse et al. [38] gehen wir von einem Molekül aus, das um seine Längsachse rotiert. Der Rotationswinkel ist φ . Die Rotationshinderung bei einem stäbchenförmigen Molekül soll als Vergleichswert dienen. Das linke gebogene Molekül befindet sich im Feld der Nachbarn, dargestellt durch ein mittleres Potential. Das rechte Molekül ist in der energieärmsten Lage ($\varphi = 0$) gezeichnet. Während der Rotation wird die sterisch ungünstige Position bei $\varphi = \pi$ erreicht. Für die Ausbildung von „Bananenphasen“ ist es wichtig, dass der Betrag von U_0 hinreichend groß ist, damit die Moleküle längere Zeit im Bereich des Energieminimums verbleiben.

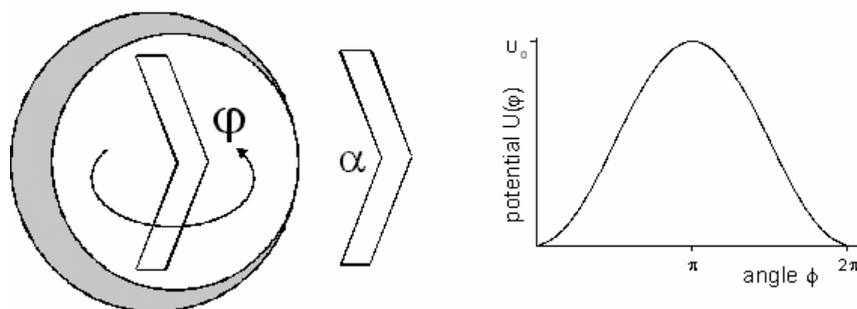


Abb.1.2: Schematische Darstellung der Rotationshinderung und des Hinderungspotentials in Abhängigkeit vom Rotationswinkel φ nach Kresse [38]. Zur Vereinfachung wurde der Direktor in Richtung der Schichtnormalen gelegt.

Für die Größe des Hinderungspotentials U_0 ist der Biegungswinkel α entscheidend. Der optimale Wert von α liegt bei etwa 120° . Synthetisch können der Biegungswinkel und die Flexibilität des Moleküls verändert werden. Weiterhin zeigen reale gebogene Moleküle mehr oder weniger starke Abweichungen von der in Abb. 1.2 skizzierten Molekülgestalt.

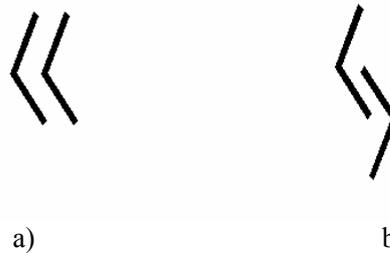


Abb. 1.3: Optimale Packungen von gebogenen Molekülen nach Kresse [38].

Nach Abbildung 1.3 gibt es zwei optimale Packungen für die Moleküle. Im Fall a) erzeugen die Ouerdipolmomente ferroelektrisches Verhalten im Nahordnungsbereich, im Fall b) sind die Dipolmomente kompensiert. Beide gezeigten Packungen sind Grundformen der Struktur von bananenförmigen Flüssigkristallen. In dieser Arbeit wird für Phasen, die die in Abbildung 1.3 gezeigte Grundstruktur aufweisen, der Begriff „Bananenphasen“ angewendet.

Aus den Abbildungen 1.2 und 1.3 kann abgeleitet werden, dass an der Phasenumwandlung isotrop/B-Phase eine sprunghafte Erhöhung der Relaxationszeit für die Reorientierung um die lange Achse erfolgen muss. Weiterhin sollten die beiden Packungen sich in einer positiven bzw. negativen Dipolkorrelation äußern. Das sollte als Anstieg oder Abfall der Dielektrizitätskonstante sichtbar sein. Bereits aus diesem einfachen Beispiel ist ersichtlich, dass dielektrische Untersuchungen eine wertvolle Hilfe für die Charakterisierung derartiger Flüssigkristalle sind.

Natürlich ist die polare Ordnung aus Sicht der Entropie nicht vorteilhaft. Daher versuchen Systeme mit potentiell hoher spontaner Polarisation diese zu verkleinern. Die hauptsächlichen Möglichkeiten sind antiferroelektrische Anordnungen benachbarter Schichten, die Ausbildung von helikalen Überstrukturen und das Auftreten von sinusförmigen (undulierten) Schichten.

1.3.3 Strukturvariationen

In dem Niori-Artikel [20] werden verschiedene gebogene Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturen vorgestellt. Die gebogenen Mesogene setzen sich aus verschiedenen Einheiten zusammen: terminalen Gruppen, den mesogenen Fragmenten und dem zentralen Teil. Man kann

jedes Fragment variieren und damit die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Molekülen verändern.

Die Länge der terminalen Alkylketten spielt eine wichtige Rolle beim Phasenverhalten. Für homologe bananenförmige Moleküle beobachtet man oft bei kurzer Kettenlänge ein Interkalieren der Ketten, wie bei B_6 Phasen [23, 39]. Bei Verlängerung der Alkylketten entstehen B_1 (Col_r) Modifikationen und bei weiterer Verlängerung B_2 ($SmCP$) Phasen. Daher kann die Phasenfolge SmC_C-Col_r-SmCP normalerweise in der homologen Reihe beobachtet werden [40-44]. Bei den einzelnen Substanzen hingegen wird in den meisten Fällen entweder nur die Col_r oder die $SmCP$ Phase ausgebildet. Oft beobachtet man mit Verlängerung der Alkylketten auch ein Absinken der Schmelztemperatur. Mit Verlängerung der terminalen Ketten werden die Wechselwirkungen der aromatischen Teile gestört und deshalb werden Schichtstrukturen aufgebaut.

Die Variationen der mesogenen Fragmente bestehen in den Veränderungen der Verknüpfungsgruppen sowie in Modifikationen der Benzenringe. Die Benzenringe kann man durch Heterocyclen ersetzen oder verschiedene Substituenten in lateraler Position anbringen. Auf diese Weise können neue Phasen und Phasenfolgen entstehen [45, 46].

Den zentralen Benzenring kann man in verschiedenen Positionen substituieren, oder durch Heterocyclen bzw. Naphthalin ersetzen. Dadurch wird der Winkel zwischen mesogenen Fragmenten verändert [47, 48]. Über den Einfluss von Strukturvariationen auf die Polymorphie ist in einigen Übersichtsarbeiten berichtet [23, 49, 50].

Von besonderem Interesse sind *Zwillingsmesogene mit flexiblen Spacern (Dimere)*, die gebogene Mesogene bilden. Zwillingsmesogene setzen sich aus drei verschiedenen Einheiten zusammen: terminalen Gruppen, den mesogenen Fragmenten und dem Spacer. Bei Dimeren ist es wichtig, den sogenannte „odd-even“ Effekt zu beachten (Abb.1.4).

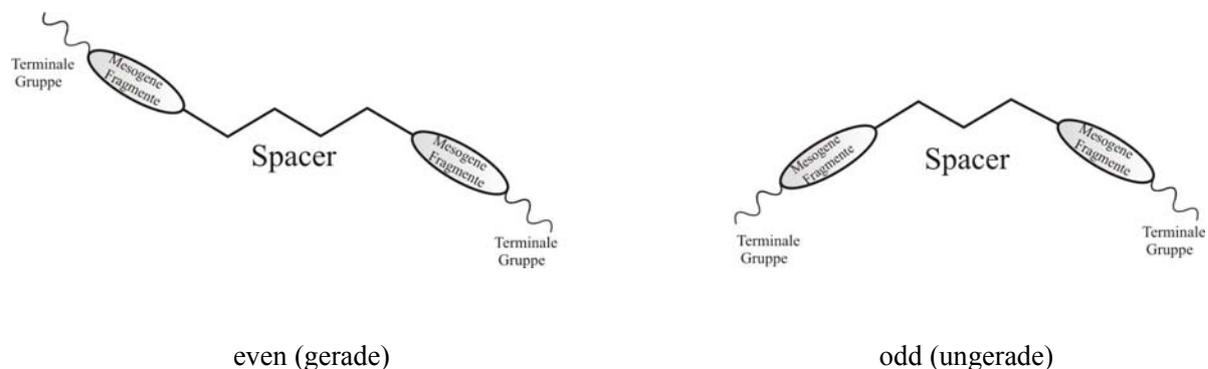


Abb. 1.4: Beeinflussung der Molekülstruktur durch einen geradzahligen oder ungeradzahligen Spacer.

Diese Art von Substanzen wurden erstmals auch von Vorländer synthetisiert und 1927 [51] vorgestellt. An einigen Verbindungen wurde ein ungewöhnliches Phasenverhalten beobachtet. Zwillingsmesogene gelten auch als Modellsubstanzen für flüssigkristalle Hauptkettenpolymere [52-54].

Die Konformation und damit das Mesophasenverhalten der Zwillingsverbindungen werden durch die Struktur und Länge des Spacers sowie Art und Position der Verknüpfungsgruppen in den mesogenen Einheiten bestimmt. Dimere mit calamitischen mesogenen Einheiten, die durch einen ungeradzahligen Spacer [55, 56] verbunden sind, kann man auch als gebogene Mesogene bezeichnen. Es zeigte sich, daß die Struktur der ausgebildeten Mesophasen sensibel gegenüber kleinsten Veränderungen der Molekülstruktur ist.

1.4 Zielstellung

Ziel der Arbeit ist es, neue Flüssigkristalle aus bananenförmigen Molekülen herzustellen. Dabei werden möglichst Phasen mit neuen Eigenschaften aber auch Substanzen mit ungewöhnlicher Polymorphie, wie das Auftreten von „klassischen“ (N, SmA, SmC) und polaren Phasen an einer Substanz, angestrebt. Das Ziel soll entsprechend den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Vorstellungen durch Variation wichtiger Molekülparameter erreicht werden. Die Veränderung der Molekülgestalt und der Wechselwirkung sollen durch Substitutionen im zentralen Teil der Bananenmoleküle, durch Veränderung der Flexibilität im Mittelteil und durch Variation der terminalen Alkylketten erreicht werden. Da die Zusammenhänge zwischen dem Molekülbau und dem Phasenverhalten nur ungenügend bekannt sind, wird dabei auch das Auftreten von neuen Phasen und Polymorphievarianten erwartet. Wir wollen auch versuchen zu verstehen, welche Struktur Voraussetzung für ein gebogenes Molekül ist, das bestimmte Phasen mit polaren Strukturen oder polaren Strukturfragmenten (Bananenphasen) bildet.

Die Realisierung des Konzeptes setzt synthetische und diagnostische Verfahren wie NMR, DSC, Polarisationsmikroskopie, Röntgenuntersuchung, dielektrische Spektroskopie, elektrooptische Untersuchungen und die AFM voraus.

Die Arbeit besteht aus zwei Teilen. Im ersten kürzeren Teil besprechen wir die Relaxationsmechanismen und diskutieren insbesondere in Kapitel 3 dynamische Aspekte der Bananenphasen am Beispiel isomerer Verbindungen im Detail. In zweiten Teil stellen wir die Synthese von unsymmetrischen Bananenmolekülen vor und untersuchen deren Eigenschaften.

KAPITEL 2

PHYSIKALISCHE METHODEN ZUR SUBSTANZCHARAKTERISIERUNG

Im folgenden Kapitel sind die Methoden, die wir für Substanzcharakterisierung angewendet haben, kurz dargestellt. Die dielektrische Methode ist detaillierter beschrieben.

2.1 Differentialkalorimetrische Messungen

Die „*differential scanning calorimetry*“ (DSC) ist eine bequeme Methode zur Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen und Enthalpien dieser Phasenübergänge. Zweier Tiegel, einer mit einer abgewogenen Masse einer Substanz und ein zweiter zum Vergleich, werden durch Heizelemente mit konstanter Geschwindigkeit während des Experimentes erwärmt. Bei auftretenden Temperaturunterschieden, wie z.B. bei Phasenumwandlungen, wird dem Tiegel mit der Substanz zusätzlich Energie zugeführt. Trägt man diese zusätzliche Energie (y-Achse) gegen die Temperatur (x-Achse) auf, erhält man ein Thermogramm. Über die Integration der Peakfläche kann man die Phasenumwandlungsenthalpie ΔH bestimmen. Die Temperatur im Maximum wird als die Temperatur des Phasenübergangs angegeben. [57]. Als Gerät wurde ein Pyris 1 DSC von Perkin-Elmer benutzt.

2.2 Polarisationsmikroskopie

Das Polarisationsmikroskop hilft Phasenübergänge zu sehen und Besonderheiten der Textur der Flüssigkristalle zu erkennen. Damit sind erste Vermutungen über die Struktur möglich. Die zu untersuchende Probe wird zwischen zwei Objektträger auf einem programmierbaren Heiztisch angeordnet und unter gekreuzten Polarisatoren beobachtet. Für die Mesophasen werden dabei häufig typische Texturen beobachtet, die einen ersten Hinweis auf den Phasentyp geben. [5].

Die optischen Texturen wurden mit einem Polarisationsmikroskop (Leitz Laborlux), ausgestattet mit einer Linkam Heiztisch (Mettler FP80, regelt die Temperatur auf ± 0.05 K), untersucht. Zur Dokumentation der Texturen wurde eine Nikon digitale Kamera verwendet.

2.3 Elektrooptische Untersuchungen

Für die Untersuchung der polaren Eigenschaften der Flüssigkristalle messen wird die Stromantwort auf eine angelegte elektrische Spannung. Normalerweise wird eine Dreiecksspannung verwendet [58].

Für die Messung der spontanen Polarisation wird die Probe in eine genormte Indium-Zinn-Oxid (ITO) Zelle gefüllt. Die elektrooptischen Messungen wurden in kommerziellen ITO Zellen (E.H.C. Corp.) mit einem Abstand von $6\ \mu\text{m}$ bei planarer Orientierung ausgeführt. Es wird eine symmetrische Dreiecksspannung an die Probe gelegt. Um den Strom zu messen, der durch die ITO-Zelle fließt oder durch Umorientierung von polaren Gebieten entsteht, wird über einen bekannten Vorwiderstand der Spannungsabfall mit einem Oszilloskop in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet [58]. Das beobachtete Signal I_{total} setzt sich dabei aus drei Teilen zusammen (Abbildung 2.1). Der ohmsche Anteil I_R zeigt nach $U = RI$ den gleichen Verlauf wie die angelegte Spannung. Die Kondensatorantwort I_C ergibt sich aus $Q = CU$, d.h. I_C ist proportional der Steigung der Dreiecksspannung und zeigt somit einen Rechteckverlauf. Da sich die ferroelektrischen Bereiche im elektrischen Feld umorientieren, beobachtet man nach einer bestimmten Zeit nach dem Nulldurchgang der Dreiecksspannung einen Umladestrom I_p . Aus der Schaltpeakfläche ($I \cdot t$) rechnet man die spontane Polarisation aus. Der Wert für die spontane Polarisation wird in nC/cm^2 angegeben.

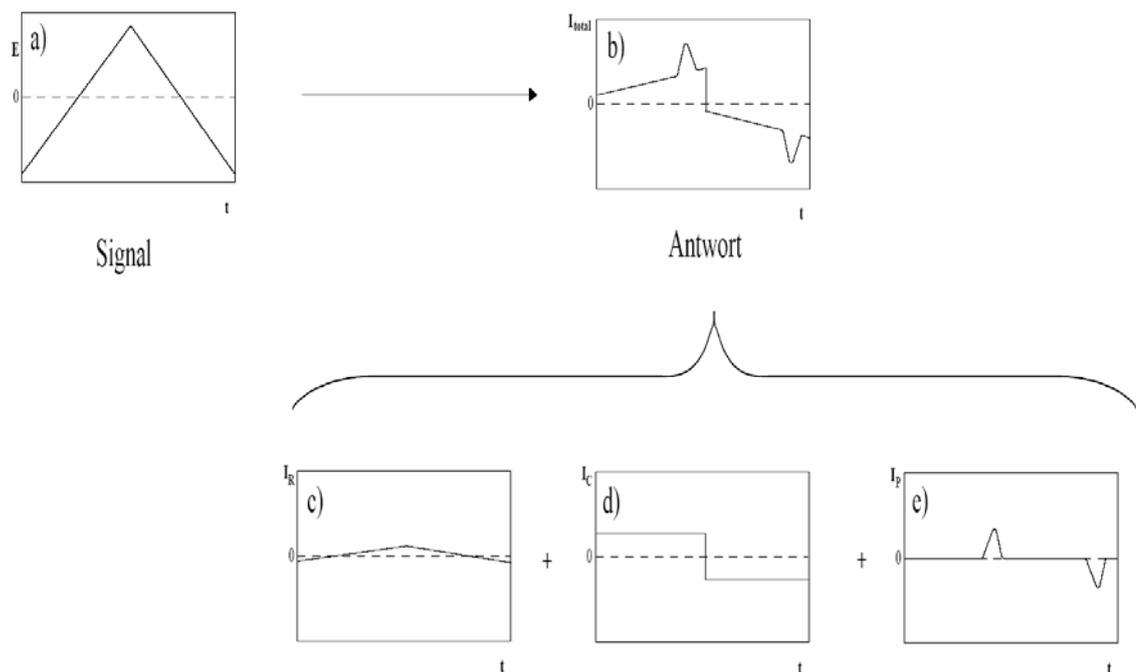


Abb. 2.1: Schema zur Zusammensetzung der Stromantwort bei Verwendung der Dreiecksmethode am Beispiel einer ferroelektrischen Substanz [58] die Antwort c) ohmscher- d) kapazitiver- und e) ferroelektrischer Anteil.

2.4 Röntgenbeugungsuntersuchungen

2.4.1 Allgemeine Grundlagen

Da die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie an der Elektronenhülle stattfindet, können daraus Aussagen zur Elektronendichteverteilung des untersuchten Materials gewonnen werden. Fällt ein Röntgenstrahl auf eine Substanz, so können die Elektronenhüllen als Quellen von Kugelwellen angesehen werden, die miteinander interferieren. Aus dem so entstehenden Beugungsbild kann man Informationen über die Anordnung der Streuzentren erhalten.

Periodisch geordnete Systeme wie Kristallgitter wirken als konstruktive Streugitter. Sie erzeugen eine konstruktive Interferenz der Streustrahlung nur in ausgewählten Raumrichtungen als räumlich scharf begrenzte sogenannte *Bragg*-Reflexe. Das Intensitätsprofil der Bragg-Reflexe gehorcht einer Gauß-Verteilung. Die Netzebenenabstände des streuenden Gitters können nach *Bragg* berechnet werden:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad (\text{Gl.2.1})$$

d – Netzebenenabstand, λ – Wellenlänge der Röntgenstrahlung und n – die Ordnung der Interferenz [59].

Systeme, die nur eine Nahordnung aufweisen, erzeugen diffuse Streumaxima, deren Intensitätsverteilung einer Lorenz-Funktion folgt.

Flüssigkristalle zeigen Merkmale beider Ordnungszustände, Orientierung und Position der Moleküle sind in bestimmten Raumrichtungen ferngeordnet und in den anderen ist nur eine Nahordnung ausgebildet. In den Röntgenbeugungsbildern finden diese beiden Arten der Ordnung ihren Ausdruck als wenige scharfe *Bragg*-Reflexe, die aus den ferngeordneten Anteilen der Strukturen (Schichten, Säulen u.a.) resultieren und diffuse Halos, die z.B. charakteristisch sind für die nahgeordneten seitlichen Abstände der Moleküle in nematischen oder fluidem smektischen Phasen.

2.4.2 Messtechnik und Auswertung

Die hier vorgestellten Röntgenuntersuchungen wurden entweder von Frau Dr. Baumeister oder von Frau Jessie Lorenzo unter ihrer Anleitung durchgeführt. Die Guinier Messungen wurden von Frau Gottschlich vorgenommen. Daher werden im Text nur die wichtigsten Ergebnisse diskutiert.

Für die Röntgenuntersuchungen wurde mit CuK_α -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) verwendet.

Pulveranalog Guinier –Verfahren

Röntgenbeugungen von pulverartigen Proben in Glaskapillaren (Durchmesser 1 mm) wurden mit einer Guinier-Filmkamera (Huber, Deutschland, mit einem Quarz-Monochromator) als Standardkamera zur genauen Bestimmungen von Gitterabständen durchgeführt. Die Kapillaren wurden temperiert. Für das Kalibrieren wurde das Beugungsbild von Bleinitratpulver verwendet. Beim Guinier-Goniometer wird die Apparatur mit einem Szintillationszählrohr zur Registrierung der gebeugten Strahlung ergänzt, so dass auch die diffuse Streuung analysiert werden kann. Die kommerzielle Kamera ist so ausgelegt, dass 8 mm für den Abstand $2l$ zwischen äquivalenten Reflexen rechts und links von der Spur des Primärstrahls auf dem Film 1° in θ ergeben.

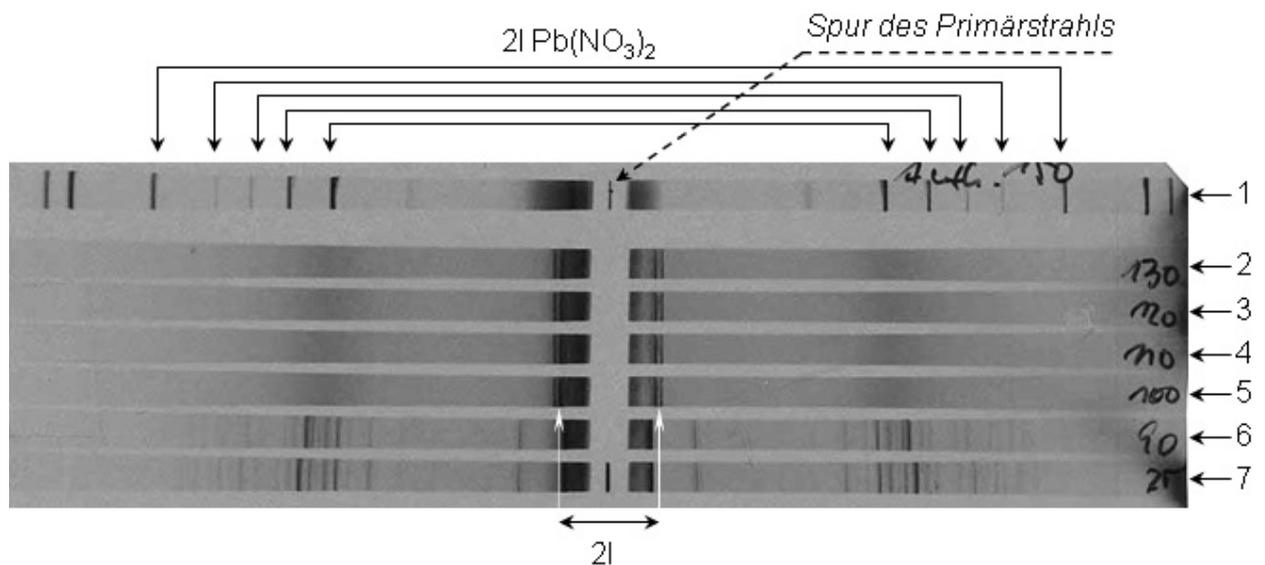


Abb. 2.2 Guinier Filmaufnahme von Substanz **16a** als Beispiel.

Für die verwendete Kamera berechnen sich der experimentelle Beugungswinkel $\theta_{hkl}(\text{exp})$, mit dem Korrekturfaktor F für die Kalibrierung der θ -Werte und der entsprechende Netzebenenabstand d_{hkl} nach:

$$\theta_{hkl}(\text{exp}) = \frac{2l}{8} F \quad F = \frac{\theta_{hkl}(\text{calc})}{\theta_{hkl}(\text{exp})} \quad \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (\text{Gl 2.2})$$

Die Ermittlung der Abstände ist in Abbildung 2.2 erläutert. Oben in der ersten Zeile sind die Reflexe des Bleinitrats. Die angegebenen fünf Linien wurden für die Ermittlung des Korrekturfaktor F verwendet. In den weiteren Zeilen sind die Röntgenreflexe für Substanz **16a** bei den Temperaturen 130, 120, 110, 100 und 90 °C sowie Raumtemperatur angegeben. In den Zeilen 2 bis 5 sieht man zwei scharfe Bragg Reflexe bei niedrigen θ -Werten und die diffuse äußere Streuung der Mesophase.

Bei weiterem Abkühlen (Zeile 6 und 7) kristallisiert die Substanz. Misst man die 2l-Abstände (in mm) mit einem Lupe aus, so erhält man z.B. bei 130 °C für 2l 13.2 mm und 15.1 mm. Daraus ergeben sich θ -Werte von 1.65° und 1.89° bzw. d-Werte von 26.8 \AA und 23.4 \AA .

Verfahren zur Untersuchung von orientierten Proben

Ein Flächendetektor HI-Star (Siemens) unter Verwendung von Ni-gefilterter CuK_α Strahlung wurde zur Registrierung zweidimensionaler Röntgenbeugungsbilder verwendet. Teilweise oder vollständig orientierte Proben wurden erhalten, indem ein Tropfen der Substanz langsam auf einer Glasplatte aus der isotropen Flüssigkeit abgekühlt wurde. Beispiele für 2D-Streubilder und Integrationsvarianten, die in der mitgelieferten Software enthalten sind, zeigt Abbildung 2.2.

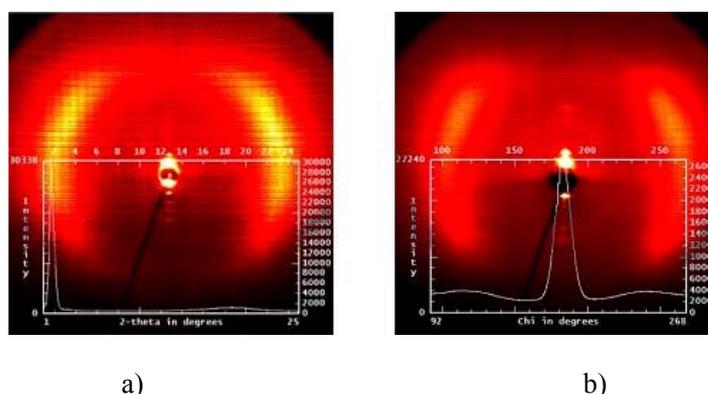


Abb. 2.2: Integrationsvarianten erhalten mit der Meß- und Auswertesoftware SAXS [60]; a) Integration über 2Θ Verbindung **1e**, b) Integration über χ , Verbindung **1d**

Folgende Integrationen sind möglich:

a) Integration der Intensitäten innerhalb eines kleinen Intervalls $\Delta(2\Theta)$ über χ . Als Ergebnis erhält man die Darstellung der Intensitätswerte als Funktion von 2Θ (Bild 2.2a), auch als Θ -Scan bezeichnet.

b) Integration der Intensitäten innerhalb eines kleinen Intervalls $\Delta\chi$ über 2Θ . Die Intensitätswerte werden als Funktion von χ dargestellt. Diese Variante wird auch als χ -Scan bezeichnet (Bild 2.3b) [61].

Aus den Röntgenbildern smektischer Phasen mit geneigter Molekulanordnung konnte mit Hilfe des χ -Scans der Neigungswinkel ermittelt werden.

Für den Vergleich erhaltenen Röntgenergebnisse mit Molekülparametern und zur Ermittlung möglicher Molekulanordnungen wurden Moleküllängen aus Molekülmodellen bestimmt. Dabei

wurden maßstabsgetreue Kalottenmodelle (oder CPK - Modelle nach Corey, Pauling und Koltum) oder das Computerprogramm Chem3D verwendet.

2.5 Dielektrische Spektroskopie

Die dielektrische Spektroskopie hat sich zur Untersuchung von Relaxationsprozessen in dielektrischen Medien etabliert. Die Relaxation ist dabei eine verspätete Reaktion der Polarisierung auf einen stimulierenden Vorgang (elektrisches Feld) [62]. Die Anwendung dieser Methode ermöglicht es, Information über die Dynamik der Moleküle zu bekommen.

2.5.1 Allgemeine Grundlagen zu Dielektrika

Bringt man ein Dielektrikum zwischen zwei Kondensatorplatten, so erhöht sich die Kapazität des Kondensators. Als Dielektrizitätskonstante ε des Dielektrikum bezeichnet man das Verhältnis der Kapazität des Kondensators mit Dielektrikum C zu der Kapazität des leeren Plattenkondensators C_{vak} . Somit ist die (relative) Dielektrizitätskonstante ε dimensionslos. Die Kapazität eines materiefüllten planparallelen Kondensators ergibt sich zu

$$C = \varepsilon^0 \varepsilon \frac{A}{d} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Mit A – Fläche und d - Plattenabstand des Kondensators; $\varepsilon^0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ist die absolute Dielektrizitätskonstante im Vakuum ε^0 . Wirkt ein elektrisches Feld auf ein nicht leitendes Dielektrikum ein, so wird das Dielektrikum polarisiert. Das Dipolmoment pro Flächeneinheit wird Polarisation P genannt. Die Polarisation setzt sich dabei aus drei Teilen zusammen: Beiträgen der Elektronen P_{elek} , der molekulare Dipole P_{μ} und der Atomkerne und Bindungen P_{AB} . Die Beiträge P_{elek} und P_{AB} lassen sich als molekularer Polarisierbarkeitsanteil zu P_{α} zusammenfassen. Die elektrische Polarisation P besitzt eine herausragende Bedeutung für die technisch wichtigen elektrooptischen Effekte und ist im einfachsten Fall linear mit dem angelegten elektrischen Feld E verknüpft:

$$P = (\varepsilon - 1) \varepsilon^0 E \quad (\text{Gl.2.4})$$

Die sogenannte Dielektrizitätskonstante ε stellt dabei eine komplexe Größe dar, die mittels dielektrischer Spektroskopie gemessen werden kann. Legt man an die Elektroden eines

Kondensators eine Wechselfeldspannung mit variabler Frequenz f an, so können einige Polarisationsmechanismen oberhalb bestimmter Frequenzen, den sogenannten Relaxationsfrequenzen f_R , der Änderung der elektrischen Feldrichtung nicht mehr folgen. Dies nutzt man bei der dielektrischen Spektroskopie aus.

Bei dieser Methode werden die Kapazität C und der elektrische Leitwert G der Probe in Abhängigkeit von der Frequenz des angelegten elektrischen Wechselfeldes und der Temperatur ermittelt. Aus Kapazität und Leitwert lassen sich dann Realteil ε' und Imaginärteil ε'' der dielektrischen Konstanten bestimmen ($\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon''$). Durch die Anpassung der über einen großen Frequenzbereich gemessenen ε^* -Werte an sogenannte Relaxationsfunktionen ist man in der Lage, die spezifischen Relaxationsfrequenzen und Relaxationsstärken der verschiedenen Polarisationsmechanismen, die zum dielektrischen Spektrum beitragen, zu berechnen [63].

2.5.2 Relaxationsmodelle

Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten wird bei der angegebenen Zelle hauptsächlich durch die Probe verursacht. Nur bei Frequenzen oberhalb von 1 MHz kann es zu Verfälschungen durch Resonanz kommen. Können polare Moleküle der Frequenz des äußeren Wechselfeldes nicht mehr folgen, so sinkt der Realteil der komplexen Dielektrizitätskonstante ab, während der Imaginärteil einen Maximalwert zeigt. Derartige Einzelrelaxationen kann man im einfachsten Fall durch einen Debye-Mechanismus beschreiben. In den meisten Fällen muss man jedoch das auf semi-empirische Funktionen basierende Modell von Cole und Cole für symmetrisch verbreiterte Mechanismen anwenden [64]. Für unsymmetrische Relaxationsmechanismen kann das Modell von Havriliak und Negami eingesetzt werden [65, 66]. Eine sehr gute Darstellung der Modelle und der Auswerterverfahren ist unter [63] nachzulesen.

2.5.3 Messtechnik und Auswertung

Wir benutzen den Impedanz Analysator Si 1260 der Firma Solartron-Schlumberger zur Messung der Kapazitäten und Leitwerte. Diese Technik erlaubt es, ein zusätzliches elektrisches Gleichfeld (DC-BIAS) an den Meßkondensator zu legen. Die Temperatur wird mit einem Eurotherm-Kontrollsystem auf ± 0.2 °C geregelt. Ein schematischer Aufbau ist in Abb.2.3 dargestellt. Zur Probenorientierung kann ein Elektromagnet ($H \approx 0.7$ T) verwendet werden.

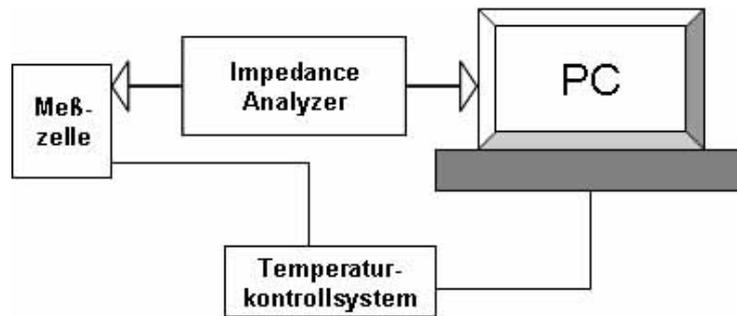


Abb. 2.3 Schematischer Aufbau der dielektrischen Spektroskopie.

Technische Daten der Messanordnung:

Der Frequenzbereich beträgt 0.001 Hz bis 10 MHz und die Amplitude der sinusförmigen Messspannung kann von 5 mV bis 1.1 V variiert werden. Normalerweise wurde mit 1V gemessen. Maximal kann ein DC-BIAS von 35V verwendet werden. Die Messanordnung arbeitet im Temperaturbereich von + 20 °C bis + 180 °C. Bei Verwendung von Trockeneis kaum von - 30 °C bis + 20 °C gearbeitet werden.

Ein vergoldeter Doppelplattenkondensator aus Messing wird als Messzelle verwendet (Abb. 2.4). Die Entfernung zwischen den Elektroden ist von $d = 0.05 \div 3.0$ mm einstellbar. Fläche $A = 2.0 \text{ cm}^2$. Der Kondensator wird mit Luft und mit Cyclohexan kalibriert.

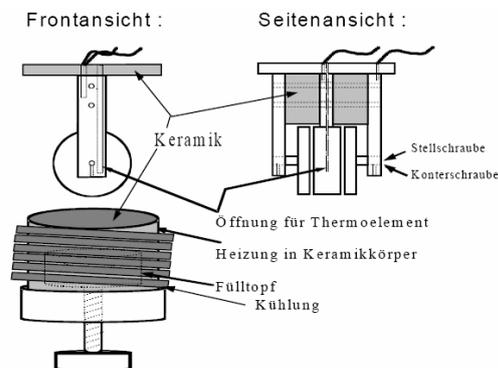


Abb. 2.4 Schematische Darstellung der verwendeten Messzelle [67]
(Die Kühlung wurde nicht verwendet).

Zur Analyse der Messwerte wurden die dielektrischen Spektren mit Hilfe der verallgemeinerten COLE-COLE Gleichung (erster und zweiter Term in Gleichung 2.5) gefittet. Die charakteristischen Parameter aller Relaxationsmoden wurden aus den experimentellen Daten berechnet. Dazu wurde ein Computerprogramm basierend auf Origin Software verwendet. Das Ergebnis des Fittprozesses muss in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Kurve sein. Im praktischen Fall müssen auch

der Einfluss der Leitfähigkeit (dritter Term in Gleichung 2.5) und der durch sie gebildeten elektrischen Doppelschicht (vierter Term) berücksichtigt werden. Außerdem kann das Spektrum mehrere Mechanismen aufweisen.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_2 + \sum_i \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{1 + (j\omega\tau_i)^{1-\alpha_i}} - \frac{jA}{f^M} + \frac{B}{f^N} \quad (\text{Gl.2.5})$$

ε_i tief- und hochfrequente Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten

$\omega = 2\pi f$, f - Frequenz,

τ_i - Relaxationzeit des i-ten Relaxationsgebietes beginnend mit tiefen Frequenzen

α_i - COLE-COLE Verteilungsparameter, bei $\alpha = 0$ liegt ein DEBYE-Mechanismus vor

A - Leitfähigkeitsterm ($\kappa = 2A\pi\varepsilon^0$, wenn $N = 1$)

M, B and N sind Fitparameter für Leitfähigkeit und Kapazität der Doppelschicht.

Aus den Relaxationzeiten bei unterschiedlichen Temperaturen kann nach der Arrheniusdarstellung die Aktivierungsenergie ΔE_A berechnet werden.

$$\Delta E_A = R(\partial \ln \tau / \partial \ln T^{-1}) \quad (\text{Gl.2.6})$$

Es sollte angemerkt werden, dass die Bezeichnungen erstes und zweites Relaxationsgebiet eine formelle Beschreibung verbunden mit der Gleichung (2.5) in unserem Zeitfenster ist. Dabei tritt das erste Relaxationsgebiet immer bei tieferen Frequenzen auf. Es muss folglich keine Gleichwertigkeit zwischen der Bezeichnung der Relaxationsgebiete und der Ursache der Relaxationserscheinung in den verschiedenen Phasen geben. Die Ursache der Relaxationserscheinungen wird daher im Einzelfall diskutiert.

Wenn der Fehler des Fits für ε_i mehr als 30 % beträgt, wurden keine Daten zum Relaxationsprozess angegeben. Das ist in einigen Fällen bei tieffrequenten Relaxationsgebieten der Fall, die durch Leitfähigkeitseinflüsse überlagert werden.

KAPITEL 3

DIELEKTRISCHE UNTERSUCHUNGEN

Im ersten Teil dieses Kapitels werden Untersuchungen an isomeren Substanzen vorgestellt. Das hat den Vorteil, dass kleine Variationen in der Molekülstruktur zu systematischen Änderungen von Eigenschaften in der Volumenphase korreliert werden können. In weiteren Kapiteln beschreiben wir Ergebnisse, die in einem erweiterten Frequenzbereich erhalten wurden.

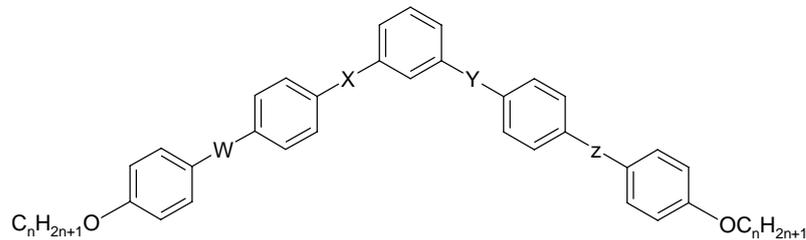
Alle in diesem Kapitel genannten Verbindungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Weissflog synthetisiert und haben Buchstabenbezeichnungen: **D** - Dodecyloxy Verbindung, **O** - Octyloxy Verbindung, **S** - Verbindung mit einer SmCP_A Phase, **C** - Verbindung mit einer columnare Phase. Im Unterschied dazu sind die selbst hergestellten Verbindungen numeriert.

3.1 Vergleichende dielektrische Messungen an isomeren Substanzen mit unterschiedlicher Richtung der COO-Verbindungsgruppen

3.1.1 Dielektrische Messungen

Die in Tabelle 3.1 angegebenen Substanzen wurden bereits mittels DSC, unterschiedlichen Röntgenmethoden, Polarisationsmikroskopie und elektro-optischen Methoden charakterisiert [68]. Weiterhin wurden DFT und MD Simulationen durchgeführt, um die beobachteten Effekte aus der Molekülstruktur zu erklären. [69]. Ergebnisse dielektrischer Messungen, die ein Bindeglied zwischen den Eigenschaften der Moleküle und Volumenphase bilden, sind eine weitere Möglichkeit, das Verständnis über „Bananenphasen“ zu erweitern. Uns kommt es darauf an, auf diesem Wege die unterschiedlichen Relaxationsmechanismen besser zu verstehen. Es wurden daher fünfkernige Ester mit unterschiedenen Richtungen der polaren Carboxyl-Verknüpfungsgruppen untersucht. Außerdem wurde die Länge der terminalen Dodecyloxy- zu Octyloxygruppen variiert. Die nachfolgend in Tabelle 3.1 zusammengestellten Phasenübergangstemperaturen wurden vom Maximum der DSC-Kurven (Heizrate 5 Kmin⁻¹, erste Aufheizkurve) genommen. Sie können teilweise ein wenig höher, als die Umwandlungstemperaturen sein, die bei den dielektrischen Messungen gefunden werden, da im letzten Fall die Proben während des Abkühlens gemessen wurden. Die Zuordnung der Phasen wurde ebenfalls der Arbeit [68] entnommen.

Tabelle 3.1: Fünfkernige bananenförmige Ester.



| | Richtung der Estergruppe* | | | | Phasenumwandlungstemperaturen (°C) | | | | | |
|-----------|---------------------------|------------|------------|------------|------------------------------------|-----|---------------------|------|-------------------|-------|
| | W | X | Y | Z | | | | | | |
| D1 | COO | COO | OOC | COO | Cr | 110 | SmCP _A | 133 | I | |
| D2 | COO | COO | COO | OOC | Cr | 120 | (SmCP _A | 112) | I | |
| D3 | COO | COO | OOC | OOC | Cr | 109 | SmCP _A | 119 | I | |
| D4 | COO | OOC | COO | COO | Cr | 142 | SmCP _A | 158 | Col _{ob} | **168 |
| D5 | COO | COO | COO | COO | Cr | 105 | Col _{ob} | 140 | I | |
| D6 | OOC | COO | COO | COO | Cr | 138 | Col _{ob} | 168 | I | |
| D7 | OOC | COO | OOC | COO | Cr | 152 | Col | 162 | I | |
| O2 | COO | COO | COO | OOC | Cr | 131 | (Col _{rec} | 124) | I | |
| O3 | COO | COO | OOC | OOC | Cr | 125 | (Col _{ob} | 121) | I | |
| O5 | COO | COO | COO | COO | Cr | 126 | Col _{ob} | 138 | I | |

*Substanzen, die nur einen Cr/I Übergang oder hohe Klärtemperaturen [68] aufweisen, wurden nicht untersucht.

**Die Phasenumwandlung SmCP_A/Col_{ob} wurde nur bei Röntgenuntersuchungen, nicht aber bei DSC Messungen beobachtet [70].

Dielektrische Messungen erfolgten während des langsamen Abkühlens. Die komplexen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ ($j^2 = -1$) der Substanzen **D1** und **D5** und die nach Gleichung 2.5 im Kapitel 2 angepassten Kurven zeigen die Abbildungen 3.1 und 3.4. Bei tiefen Frequenzen und hohen Temperaturen dominieren der Beiträge der Leitfähigkeit zu ϵ'' und der der elektrischen Doppelschicht zu ϵ' das Spektrum. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Leitfähigkeit von allen untersuchten Substanzen trotz der hohen Messtemperaturen relativ niedrig ist. Dennoch kann eine geringe chemische Zersetzung bei hohen Temperaturen nicht ausgeschlossen werden. Das ist auch der Grund, weil nicht so viele Messtemperaturen gewählt wurden. Man sieht in den Abbildungen 3.1a und 3.4a, dass der reale Teil der dielektrischen Funktion ϵ' sich der "statischen" dielektrischen Konstante ϵ_1 in der isotropen Phase ab Frequenzen $f > 1$ kHz annähert. Bei Frequenzen um 1 MHz wird der Anfang einer Absorptionsstufe sichtbar, die zur Reorientierung des

Zentralteils der Moleküle um die lange Achse gehört [38]. Diese unerwartet tiefe Relaxationsfrequenz bei relativ hohen Temperaturen ist das Ergebnis der gebogenen Form des Zentralteils der Moleküle. Die molekulare Form ist auch der Grund dafür, dass die Proben oft ohne Kristallisation deutlich unter der Schmelztemperatur abgekühlt werden können. Gemeinsamkeiten und Besonderheiten im Verhalten von den Substanzen **D1** und **D5** können im flüssigkristallinen Zustand klar erkannt werden, wie aus den Abbildungen 3.1 bis 3.6 hervorgeht. Eine zusätzliche Absorptionsstufe bei tiefen Frequenzen, die die Dielektrizitätskonstante von ϵ_0 zu ϵ_1 vermindert, tritt bei beiden Substanzen auf. Die Trennung des tieffrequenten Mechanismus von der Leitfähigkeit ist teilweise schwierig. Das ist auch der Grund dafür, dass der Fehler von ϵ_0 maximal 30 % und der von τ_1 den Faktor 2 erreichen kann. Die Unsicherheiten von ϵ_1 und τ_2 sind mit 3 % beziehungsweise 5 % deutlich geringer. Das Dielektrizitätskonstante ϵ_1 vergrößert sich am Übergang I/SmCP (Abbildung 3.2) und verkleinert sich am I/Col Übergang (Abbildung 3.5). Das ist ein klares Zeichen für den Strukturunterschied beider Phasen und die damit verbundene Ausbildung einer weitreichenden Dipol-Dipol-Korrelation im Fall der SmCP Phasen und eine teilweise Kompensation der Dipolmomente im Nahordnungsbereich für die columnaren Modifikationen.

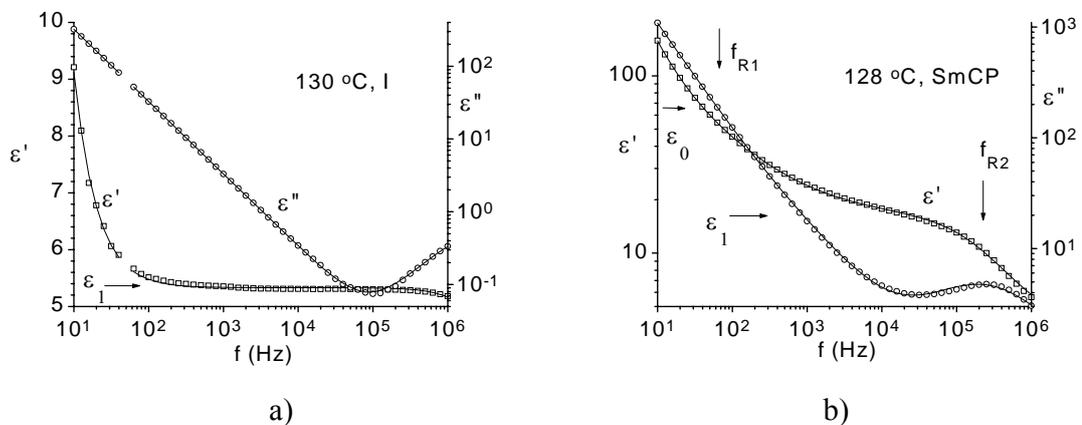


Abb. 3.1: Messwerte der komplexe Dielektrizitätskonstante von Substanz **D1** in der isotropen (a) und SmCP (b) Phase. Die gefitteten Kurven und einige Konstanten sind angegeben.

Aus Abbildung 3.1 geht hervor, dass die experimentellen Daten gut mit einem oder zwei COLE-COLE-Mechanismen gefittet werden können. Die Änderungen der Dielektrizitätskonstanten und Relaxationszeiten an den Phasenübergängen sieht man besser an den gefitteten Werten in den Abbildungen 3.2 und 3.3 sowie 3.5 und 3.6.

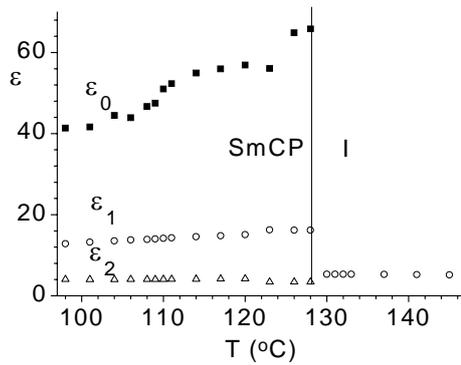


Abb. 3.2: Gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten für Substanz **D1**.

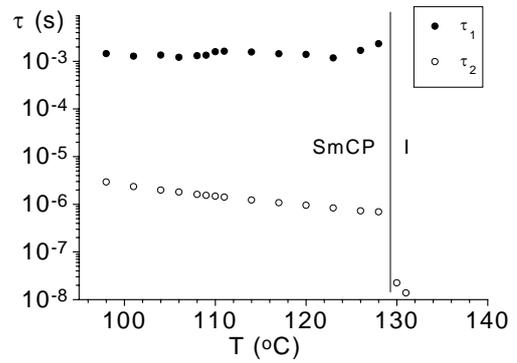
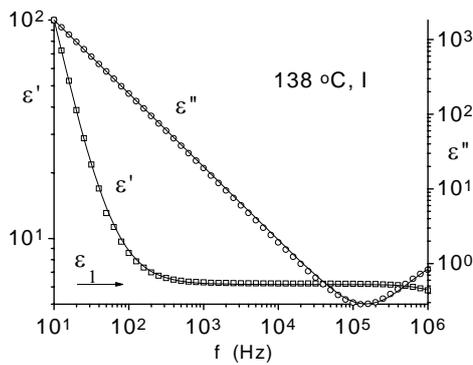
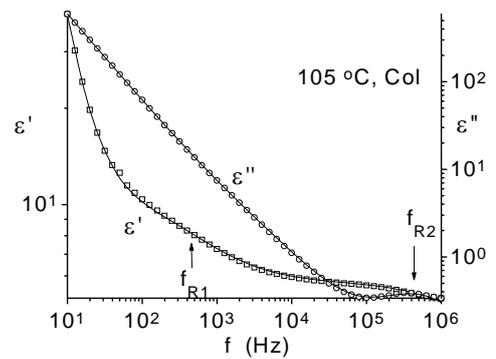


Abb. 3.3: Relaxationzeiten von Substanz **D1**. Der Fehler von τ_2 in isotroper Phase beträgt etwa den Faktor 2.



a)



b)

Abb. 3.4: Messwerte der komplexen Dielektrizitätskonstante von Substanz **D5** in der isotropen (a) und columnaren (b) Phase. Die gefitteten Kurven gemäß der Gleichung 2.5 sind gegeben.

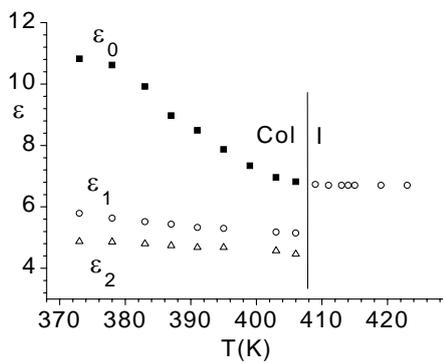


Abb. 3.5: Gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten für die Substanz **D5**.

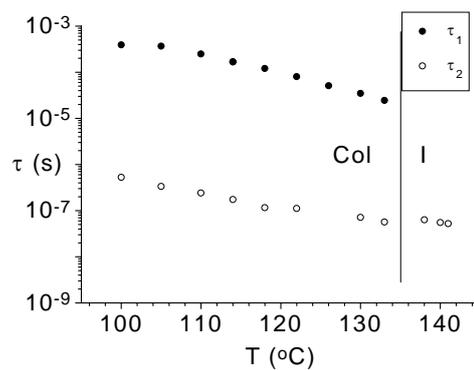


Abb. 3.6: Relaxationzeiten von Substanz **D5**. Der Fehler von τ_2 in isotroper beträgt etwa den Faktor 2.

Substanz **D4** ist die einzige der Reihe, die die ungewöhnlich Phasenfolge (SmCP_A/Col_{ob}) zeigt. Sie ist daher besonders interessant. Von ihr sind die Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten und die Relaxationszeiten in den Abbildungen 3.7 – 3.9 dargestellt. Die Relaxationsstufe bei hohen Frequenzen kann in der columnaren Phase nicht ausgewertet werden. Sie erscheint erst bei tieferen Temperaturen und vermindert die Dielektrizitätskonstanten in der SmCP Phase in Abbildung 3.7b von $\epsilon_1 = 8$ auf ungefähr $\epsilon_2 = 4.5$. Erstaunlicherweise wird weder eine Abnahme von ϵ_1 noch eine Änderung in der Relaxationsfrequenz am SmCP_A/Col_{ob} Übergang beobachtet. Dieser ungewöhnlichen Effekt im Vergleich zu Messungen von Wrobel und Koautoren [71] kann signalisieren, dass die columnare Phase von Substanz **D4** starker Vorumwandlungseffekte zeigt oder eine zur Substanz in Arbeit [71] unterschiedliche Struktur besitzt.

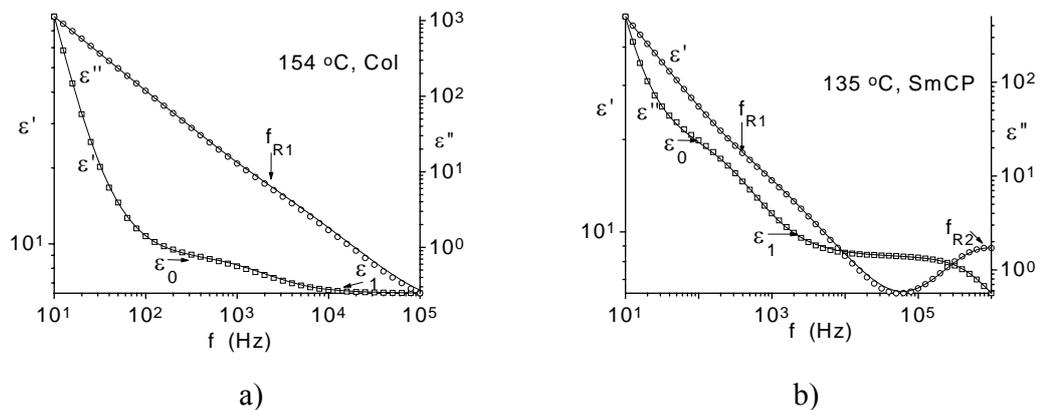


Abb. 3.7: Messwerte der komplexen Dielektrizitätskonstante und die gefitteten Kurven in columnarer (a) und SmCP (b) Phase von Substanz **D4**.

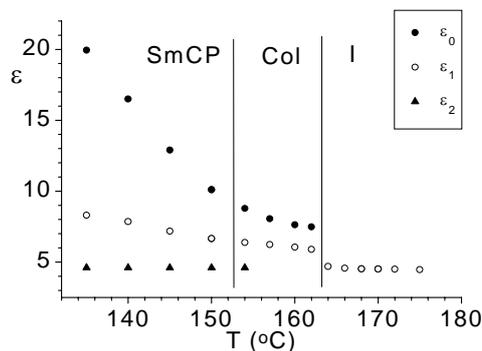


Abb. 3.8: Gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten von Substanz **D4**.

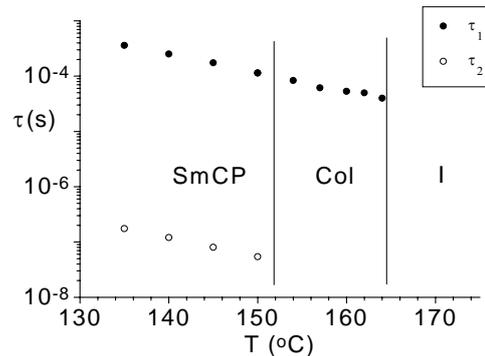


Abb. 3.9: Relaxationszeiten für Substanz **D4**.

Der Vergleich des dielektrischen Verhaltens einer Substanz mit einer strukturell bedingten Kompensation der Längsdipolmomente (**D3**) und einer Probe, bei der die Komponenten der Längsdipolmomente in die gleiche Richtung zeigen (**D5**), ist für das Verständnis der molekularen Ursache der beobachteten Relaxationseffekte von Interesse. Deshalb sind die Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten und die Relaxationzeiten von Substanz **D3** in den Abbildungen 3.10 und 3.11 angegeben. Die entsprechenden Vergleichswerte sind bereits in den Abbildungen 3.5 und 3.6 dargestellt.

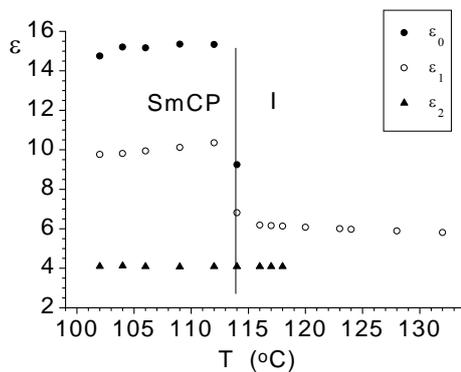


Abb. 3.10: Gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten für die Substanz **D3**.

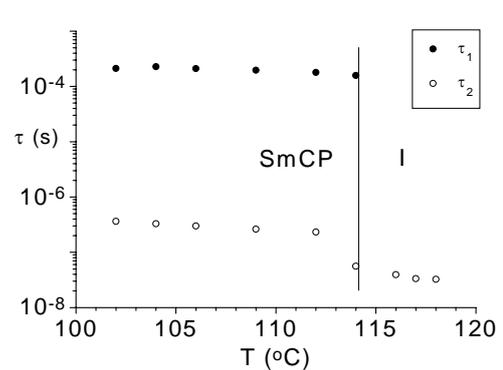


Abb. 3.11: Relaxationszeiten für Substanz **D3**.

Ein Vergleich der statischen Dielektrizitätskonstanten in der isotropen Phase bei 137 °C ergibt für Substanz **D5** $\epsilon = 6.70$ und für **D3** $\epsilon = 5.67$ sowie für **O5** $\epsilon = 7.5$ und für **O3** $\epsilon = 6.4$. Es tritt die erwartete Verkleinerung der Dielektrizitätskonstanten mit sinkendem Längsdipolmoment auf. Die isotrope Phase wurde gewählt, um Orientierungseffekte auszuschließen. Aus DFT Berechnungen [69] wurde erwartet, dass die Dielektrizitätskonstante von Substanz **D3** mit einer Kompensation der Längsdipolmomente noch kleiner sein sollte. Es kann sein, dass diese Problematik mit dem Einfluss der polaren Umgebungen auf das betrachtete Molekül zusammenhängt, der in den DFD Rechnungen nicht berücksichtigt wurde.

3.1.2. Diskussion und Eigenschaften

Zuerst sollte die Ursache der beobachteten Relaxationsprozesse besprochen werden. Der Vergleich der Substanzen **D5** und **D3** in den Abb. 3.5 und 3.10 zeigt, dass beide Verbindungen vergleichbares dielektrisches Verhalten haben. Es ist bekannt, dass flüssigkristalline Phasen von stäbchenförmigen

Molekülen ein tieffrequentes Relaxationsgebiet zeigen, das durch die Reorientierung der Längsdipolmomente (Rotation um die kurzen Molekülachse [72]) entsteht. Dieser Prozess wird auch für die Substanz **D5** erwartet und sollte nicht in der symmetrischen Substanz **D3** auftreten. Überraschenderweise zeigt Substanz **D3** ohne ein Längsdipolmoment auch bei tiefen Frequenzen eine dielektrische Absorption mit vergleichsweise hoher Intensität. Das ist der Grund dafür, dass wir den tieffrequenten Prozess nicht als Umorientierung der Moleküle um ihre kurze Achse interpretieren können. Auch wegen seiner hohen Intensität betrachten wir ihn als eine kollektive Bewegung von größeren ferroelektrischen Einheiten.

In Übereinstimmung mit Experimenten an einer orientierten Probe [38] müssen wir den Hochfrequenzmechanismus der Dynamik des bananenförmigen Zentralteils zuordnen. Auch dieser Prozess ist nicht rein molekularer Natur, da in ihn die in Kapitel 1.3.2 diskutierte Verstärkung der Querdipolmomente durch den Einfluss der speziellen Packung der Moleküle in den „Bananaphasen“ eingeht. Der relativ hohe Wert der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_2 = 5$, in den die diskutierten nieder- und hochfrequenten Mechanismen nicht mehr enthalten sind, zeigt an, dass bei noch höheren Frequenzen ein weiteres dielektrisches Relaxationsgebiet bestehen muss, welches die Dielektrizitätskonstanten auf weniger als 3 reduziert. Dieser dritte Mechanismus sollte durch die Dynamik der terminalen Alkyloxygruppen erzeugt werden. Es ist möglich, dass auch Schwankungen in den Richtungen der transversalen COO-Dipolmomente in diesem Relaxationsgebiet enthalten sind. Hinweise dazu wurden beim Unterkühlen von niedrig schmelzenden bananenförmigen Molekülen [73] erhalten, welche eine Tendenz zum Glasübergang [74] zeigen. Dieser Mechanismus wird im nachfolgenden Teil dieses Kapitels detaillierter diskutiert.

Die Natur der beiden gefundenen Relaxationsprozesse, die kollektive Dynamik und die Reorientierung um die Längsachse, sollen nun genauer betrachtet werden. Zuerst diskutieren wir den hochfrequenten Prozess, der mit höherer Genauigkeit gemessen werden konnte. Gehen wir von dem Modell in Kapitel 1.3.2 aus, so sollte die Ausbildung aller „Bananenphasen“ mit einer starken sprunghaften Abnahme der Relaxationzeit τ_2 am Phasenübergang von der isotropen zu einer „Bananenphase“ gekoppelt sein, da dieser Prozess die Reorientierung des zentralen Molekülteils beschreibt. Das kann in allen untersuchten Fällen bestätigt werden, wie an dieser Substanzklasse aus den Abbildungen 3.3, 3.6 und 3.11 hervorgeht. Gehen wir nun davon aus, dass die zugehörige dielektrische Relaxationsstärke $\Delta_2 = \epsilon_1 - \epsilon_2$ die molekularen und kollektiven Anteile des Querdipolmomentes an dieser Bewegung enthält, lässt sich ein zweiter Zusammenhang vermuten. Je

stärker der kollektive Charakter der Dynamik ist, desto stärker sollte die Reorientierung des Mittelteils gehindert sein. Bei isomeren Molekülen sollte daher die Relaxationsstärke $\Delta_2 = \epsilon_1 - \epsilon_2$ mit der Relaxationszeit τ_2 ansteigen. Ursache dafür ist, dass die Intensität der Dipolkorrelation vom Biegungswinkel der Moleküle abhängt und die senkrechte Dipolkomponente bei isomeren Substanzen nahezu konstant ist. Natürlich konnten die Proben nicht orientiert werden, aber die Messwerte dieser homologen Reihe sollten uns erlauben, mindestens eine Korrelation zu sehen. Daten für eine Temperatur $10\text{ }^\circ\text{C}$ unter dem Phaseübergang (I/SmCP oder I/Col) sind in der Abbildung 3.12 gezeigt.

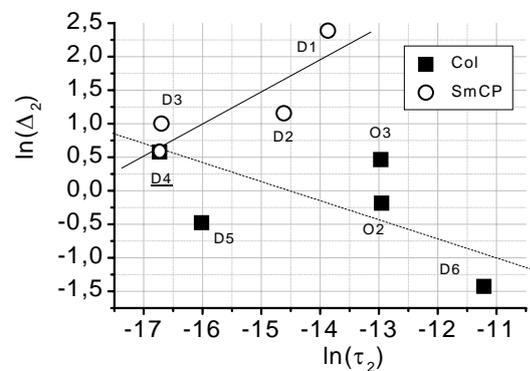


Abb. 3.12: Die dielektrische Inkrement $\Delta_2 = \epsilon_1 - \epsilon_2$ als Funktion der Relaxationszeit τ_2 der untersuchende Substanzen $10\text{ }^\circ\text{C}$ unter der Phaseumwandlungstemperatur.

Die experimentellen Punkte zeigen zwei Tendenzen, welche in Abbildung 3.12 mit verschiedene Linien dargestellt sind. Im Falle der SmCP Phase beweisen die Daten, dass die oben diskutierte Vermutung zutrifft: je größer die Relaxationsstärke ist, desto langsamer die Dynamik. Die zweite Linie ist eine Korrelation für die columnare Phase. Sie verhält sich in entgegengesetzter Weise: mit größerer werdender dielektrischen Relaxationsstärke wird die Dynamik schneller. Das bedeutet, dass in der columnaren Phase durch die antiparallele Packung der Ouerdipole Aggregate entstehen. Mit steigender Aggregatgröße (langsamer Dynamik) muss daher das Relaxationsstärke Δ_2 sinken. Zufällig ist der Punkt für die Substanz **D4**, die einen SmCP_A/Col_{ob} Übergang zeigt, gerade am Kreuzungspunkt von beiden Linien gelegen. Das kann auch das unerwartete dielektrische und elektro-optische Verhalten dieser Substanz erklären.

Ein anderer Gesichtspunkt ist die Änderung der Relaxationsstärke Δ_2 mit der Temperatur (Abbildungen: 3.2, 3.5, 3.8, 3.10). Sie enthält zwei entgegengesetzte Effekte: einerseits ein Absinken

des effektiven Dipolmomentes in senkrechter Richtung, da das "Hinderungspotenzial" die effektive Zahl der rotierenden Dipole verkleinert [38] und andererseits die steigende positive Dipolkorrelation mit sinkender Temperatur. Auf diese Weise kann die Relaxationsstärke Δ_2 mit fallender Temperatur sowohl sinken als auch ansteigen.

Die Korrelation zwischen der Relaxationsstärke $\Delta_1 = \epsilon_0 - \epsilon_1$ und τ_1 zeigt Abbildung 3.13. Generell ist der Fehler von Δ_1 größer als der von Δ_2 , da immer die Leitfähigkeit und der Einfluss der Doppelschicht abgetrennt werden müssen. Aber auch in Extremfall von Substanzen **D7** und **D8** mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit gehen wir davon aus, dass die gefittete Vergrößerung der Relaxationsstärke Δ_1 und der Relaxationszeit τ_1 realistisch sind. Auch in diesem Fall unterscheidet sich das Verhalten der Substanzen mit polaren smektischen C Phase von dem der mit columnaren Phasen. Für Substanzen mit SmCP Phasen steigt die Relaxationszeit τ_1 mit steigendem Inkrement. Das beweist, dass die Dynamik von größeren ferroelektrischen Einheiten innerhalb der SmCP Phase reduziert ist. Der praktisch unveränderte Wert Δ_1 bei unterschiedlichen τ_1 -Werten in der columnaren Phase zeigt, dass die Molekülpackung in der columnaren Phase den Aufbau größerer ferroelektrischer Cluster auf eine Dimension beschränkt.

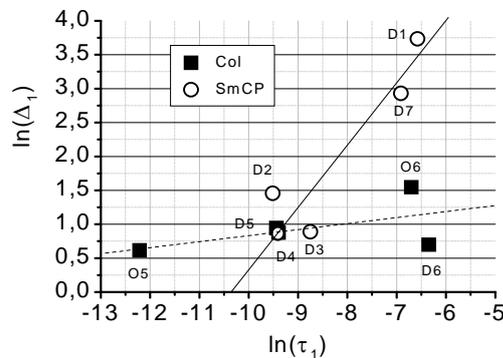


Abb. 3.13: Die Relaxationsstärke $\Delta_1 = \epsilon_0 - \epsilon_1$ gegen die Relaxationszeit τ_1 der untersuchten Substanzen 10 °C unter der Klärtemperatur. Die experimentelle Situation von Substanz **O5** ist nicht völlig klar, weil nur eine Relaxationsstufe gefunden wurde.

Wenn wir annehmen, dass die größeren ferroelektrischen Einheiten in der SmCP Phase die Ursache für den elektro-optischen Schaltprozess sind, sollten die Abklingzeiten des Schaltprozesses und die Relaxationszeit τ_1 in gleicher Größenordnung sein. Abbildung 3.14 zeigt die Stromantwort von Substanz **D4** bei Anwendung einer Dreiecksspannung in einer 6 μm ITO Zelle. Der Doppelpack zeigt einen antiferroelektrischen Schaltprozess mit einer spontanen Polarisation von 330 nCcm^{-2} an.

Von der Breite des Polarisationspeaks in halber Höhe kann eine Schaltzeit von ungefähr 5 ms berechnet werden, die über eine Größenordnung über der dielektrischen Relaxationszeit $\tau_1 = 0.58$ ms bei 130 °C liegt. Es kann sein, dass die schnellere dielektrische Antwort mit dem dynamischen Verhalten unterhalb der Schwellspannung zusammenhängt, wie es kürzlich von Blinov und Mitarbeitern [75] beschrieben wurde.

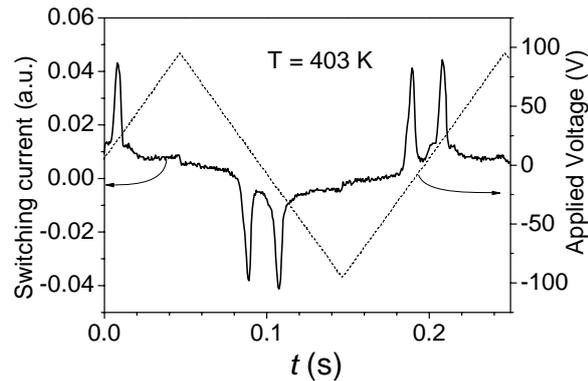


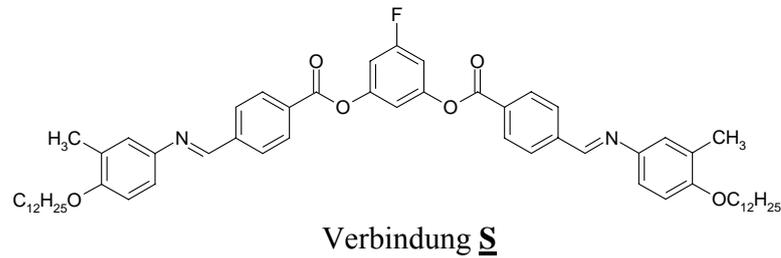
Abb. 3.14: Schaltprozess von Substanz **D4**.

3.2 Dielektrische Untersuchungen im erweiterten Frequenzbereich

Um Unklarheiten bei der Zuordnung von experimentell gefundenen Relaxationsbereichen und der Struktur der Moleküle zu vermindern, wurden zusätzlich Messungen bei hohen Frequenzen durchgeführt.

3.2.1 Eine smektische Phase

Die Messungen an einer smektische Phase wurden im Frequenzbereich von 300 kHz - 100 MHz mit einem HP 4194A Phasenanalysator an dem Institut für Molekularphysik in Poznan (Polnische Akademie der Wissenschaften) mit Prof. J. Jazdzin vorgenommen. Die eingesetzte Substanz ist symmetrisch bezüglich der Längsdipolmomente (Verbindung **S**). Sie weist eine Schmelztemperatur von 90°C auf; eine monotrope SmCP_A Phase wird beim Abkühlen unter 86°C beobachtet. Experimentelle Details sind in der Arbeit [76] gegeben, die Synthese ist in [77] beschrieben.



Dielektrische Absorptionskurven, die aus Messungen bis 10^6 Hz in Halle und den Hochfrequenzmessungen in Poznan zusammengesetzt wurden, zeigt Abbildung 3.15.

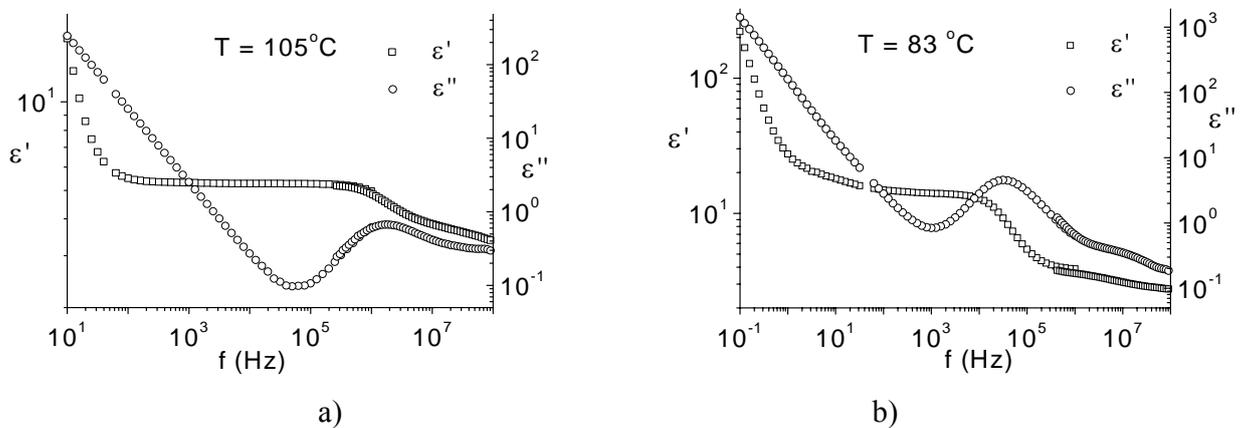


Abb. 3.15: Rohdaten von dielektrische Absorptionsspektren in der isotropen (a) und SmCP_A (b) Phase, zusammengesetzt aus zwei Messungen.

Die Daten in isotroper Phase wurden in zwei COLE-COLE Mechanismen zerlegt, wobei wir den tieffrequenten der Reorientierung der Moleküle um die Längsachse und den hochfrequenten hauptsächlich der separaten Dynamik der Dodecyloxygruppen zuordneten. In der SmCP_A Phase waren beide Relaxationsgebiete erwartungsgemäß besser getrennt und die Intensität der Dynamik für die Reorientierung der Moleküle um die Längsachse stieg deutlich an. Weiterhin tritt die im vorangegangenen Kapitel diskutierte kollektive Absorptionsstufe bei tiefen Frequenzen zusätzlich auf. Um eine bessere Auswertung zu ermöglichen, wurden zunächst die beiden Relaxationsgebiete bei tiefen Frequenzen gemeinsam ausgewertet und anschließend die des hochfrequenten Gebietes oberhalb von Frequenzen ab 10^5 Hz. Dabei wurde der Verteilungsparameter für den zweiten Mechanismus vom vorangegangenen Fit übernommen. Dieses Verfahren erwies sich als vorteilhaft, da der dielektrische Verlust sich über 3 Dekaden ändert und daher das sehr intensitätsschwache

hochfrequente dritte Relaxationsgebiet vom Computer leicht ignoriert werden kann. Die so ermittelten Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten und die entsprechenden Relaxationszeiten sind in Abbildungen 3.16 und 3.17 als eine Funktion der Temperatur gezeigt.

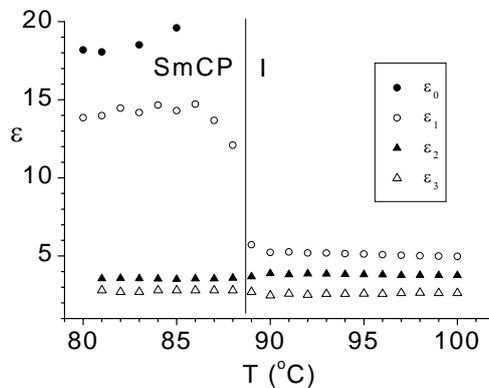


Abb. 3.16: Gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten für die Verbindung S.

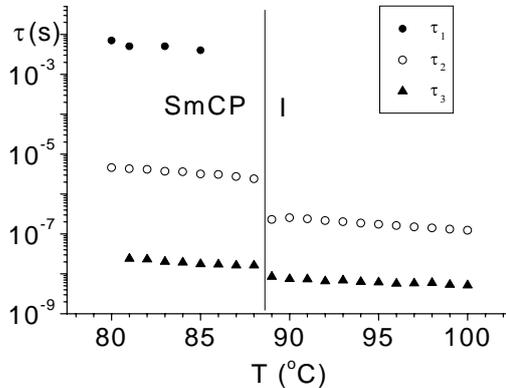


Abb.3.17: Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Relaxationszeiten von Verbindung S.

Der erste Relaxationsprozess, den man in der SmCP_A Phase sieht, reduziert die Dielektrizitätskonstante von ϵ_0 zu ϵ_1 und ist der erwähnten kollektive Dynamik der ferroelektrischen Einheiten zuzurechnen. Wegen beträchtlicher Schwierigkeiten in der Trennung dieses Relaxationsgebietes von der Doppelschicht und der Leitfähigkeit kann der Fehler von ϵ_0 ungefähr 30 % und der für die Relaxationszeit bis zum Faktor zwei erreichen. Für die Relaxationszeit τ_1 wurde eine Aktivierungsenergie von $E_A(1) = (97 \pm 50) \text{ kJmol}^{-1}$ berechnet.

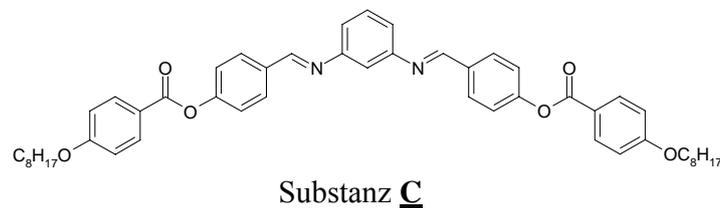
Der zweite Relaxationsprozess ist die Umorientierung der Moleküle um ihre lange Achse. Dieser Prozess erscheint sowohl in der SmCP_A als auch der isotropen Phase. Aus den Abbildungen 3.2 und 3.3 ist wiederum der Sprung im der Relaxationstärke $\epsilon_1 - \epsilon_2$ und der Relaxationszeit τ_2 am I/SmCP_A Übergang sichtbar. Überraschenderweise steigt die Aktivierungsenergie für die Umorientierung des zentraler Teil der Moleküle um die lange Achse nicht deutlich an der I/SmCP_A Umwandlung ($E_A(2, I) = (82 \pm 2) \text{ kJmol}^{-1}$, $E_A(2, \text{SmCP}_A) = (82 \pm 6) \text{ kJ/mol}^{-1}$). Der unerwartet hohe Wert von E_A im isotropen Zustand kann Ergebnis der Zerstörung von ferroelektrischen Clustern oberhalb der Klärtemperatur [44] sein.

Der beobachtete hochfrequente Relaxationsprozess reduziert die Dielektrizitätskonstante auf ϵ_3 zu ungefähr 2.8. Die Aktivierungsenergie von diesem Prozess in der SmCP_A Phase, $E_A(3, \text{SmCP}_A) = (71 \pm 9) \text{ kJmol}^{-1}$, ist viel höher als die in der isotropen Flüssigkeit mit $E_A(3, I) = (39 \pm 7) \text{ kJ/mol}^{-1}$.

Das zeigt an, dass die Dynamik der polaren Alkyloxygruppen auch stark von der Packung in der SmCP_A Phase beeinflusst wird.

3.2.2 Eine columnare Phase

Die Messungen an einer columnare Phase wurden im Hochfrequenzbereich von 10^6 - 10^9 Hz mit einem Agilent 4291B Impedance Analyzer an dem Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, Unidad de Física de Materiales in Dielectric Spectroscopy Laboratory San-Sebastian (Spain) bei Prof. A. Alegria durchgeführt. Die eingesetzte Substanz ist symmetrisch bezüglich der kurzen Achse, so dass die Reorientierung um diese Achse mit dielektrischen Methoden nicht sichtbar ist.



Die Substanz wurde bereits publiziert [44], dielektrische Messungen erfolgten an ihr nicht. Die Verbindung bildet eine enantiotropische B₁ (Col) Phase. Beim Abkühlen existiert die flüssig kristalline Phase von 131 °C bis 96 °C (DSC Kurve, 10 °/min Abkühlgeschwindigkeit).

Die in Abbildung 3.18 gezeigten dielektrische Spektren wurden aus Messungen in Halle (bis 10^6 Hz) und in San-Sebastian (bis 10^8 Hz) zusammengesetzt.

In der isotropen Phase gibt es nur einen Relaxationsprozess in Hochfrequenzbereich (Abb. 3.18a). Kurz nach dem I/Col Übergang sieht man drei Relaxationsmoden: eine schlecht erkennbare bei ungefähr 10^3 Hz und zwei weitere bei 10^5 und 10^7 Hz. Den ersten tieffrequenten Relaxationsprozess (τ_1) in der columnare Phase sieht man nur in einem kleinen Temperaturbereich nach dem I/Col Übergang. Bei weiterer Abkühlung sinkt die Intensität unter die Nachweisgrenze (siehe Abbildung 3.19) Dieser Mechanismus, der mit der Überstruktur zusammenhängt, wird mit sinkender Temperatur immer stärker eingeschränkt.

Zwischen hoch- und tieffrequenten Messwerten war ein kleiner Unterschied, der in der columnaren Phase größer wurde. Es lagen wahrscheinlich unterschiedliche Orientierungen bei den Messungen vor. Deswegen haben wir die Rohdaten getrennt gefittet und danach nur die Relaxationsstärken ($\Delta_1 =$

$\epsilon_0 - \epsilon_1$ usw.) in Abbildung 3.20a dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass die in Abbildung 3.20b gezeigten Relaxationsfrequenzen nicht von der Orientierung der Probe abhängen.

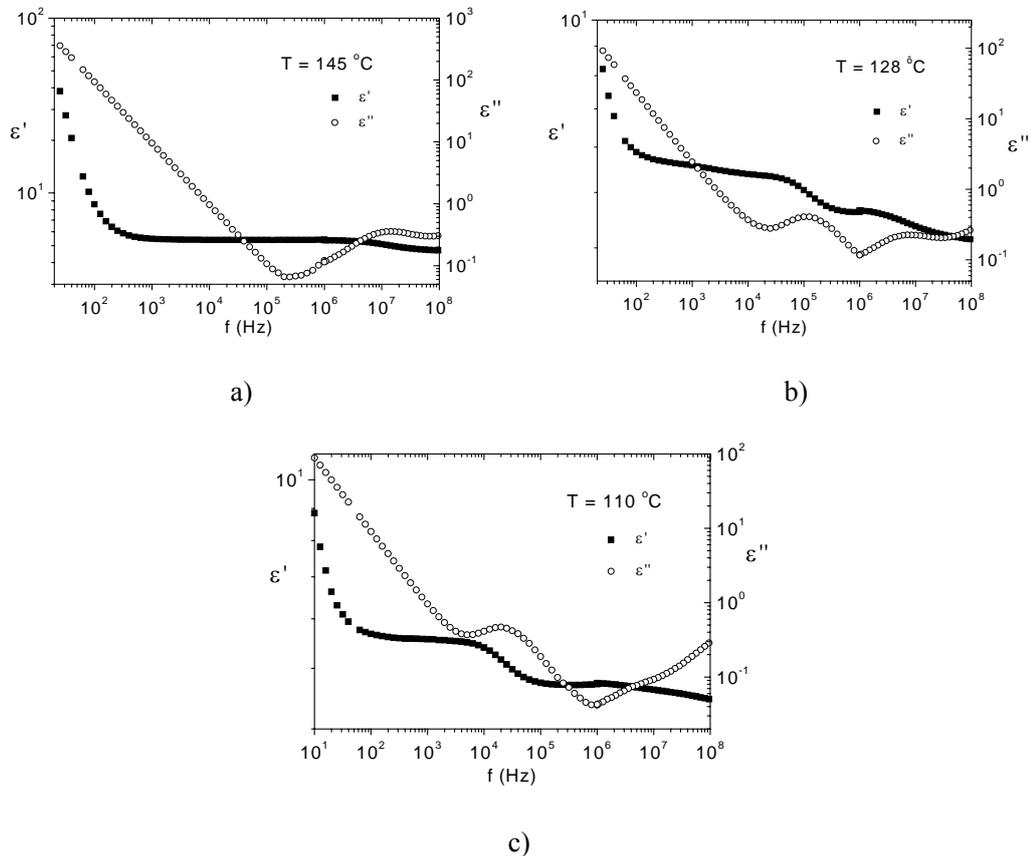


Abb. 3.18: Rohdaten von dielektrische Absorptionsspektren zusammengesetzt aus zwei Messungen: a) in der isotropen; b) in der columnare Phase kurz nach dem Umwandlung; c) in der columnare Phase.

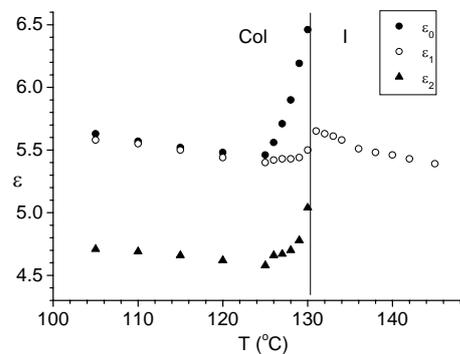


Abb. 3.19: Gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten (Nur Halle Messung)

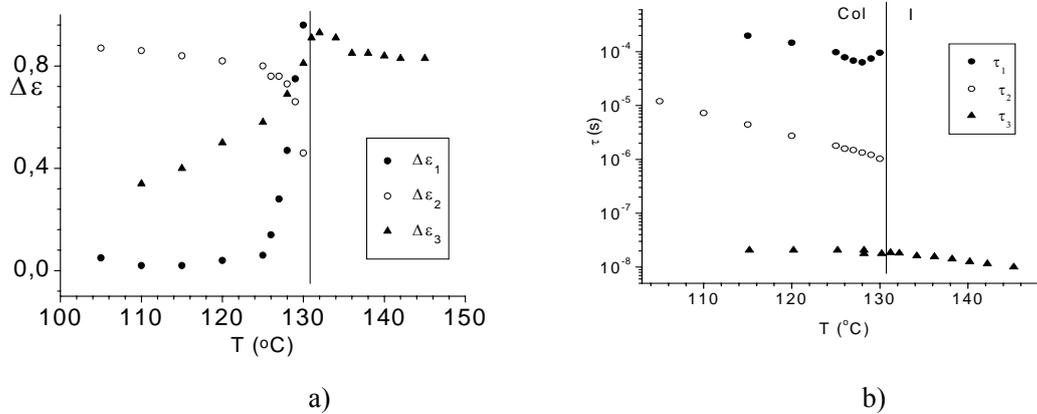


Abb. 3.20: Substanz C a) Relaxationsstärken und b) Relaxationsfrequenzen.

Der zweite Relaxationsprozess (τ_2) in der columnaren Phase mit einer Relaxationsstärke von etwa 0,8 entsteht durch die Reorientierung der Moleküle um die Längsachsen. In diesem Fall steigt die Intensität mit sinkender Temperatur (Abb. 3.20a). Das gegenläufige Verhalten der ersten beiden Mechanismen zeigt, dass keine Kopplung zwischen ihnen besteht. Für die Relaxationszeit τ_2 wurde eine Aktivierungsenergie von $E_A(2) = (120 \pm 3) \text{ kJmol}^{-1}$ berechnet.

Der dritte Relaxationsprozess (τ_3) entsteht in der isotropen Phase durch die Rotation der Moleküle um die lange Achse. In diesem Prozess ist die Reorientierung der terminalen Gruppen enthalten. Die Frequenz für diesen Prozess liegt bei ungefähr 10^7 Hz. Am I/Col Übergang verkleinert sich nur Intensität, nicht aber die Frequenz. Wir gehen davon aus, dass der komplexe Mechanismus sich in der columnaren Phase aufspaltet und die Reorientierung des bananenförmigen Mittelteils sprunghaft langsamer wird und den Mechanismus mit τ_2 erzeugt. Als schneller Mechanismus verbleiben die lokale Dynamik der Endgruppen und eventuelle Fluktuationen im Mittelteil. Für dessen Relaxationszeit τ_3 in isotropen Phase wurde eine Aktivierungsenergie von $E_A(3, I) = (62 \pm 4) \text{ kJmol}^{-1}$ berechnet. Die Aktivierungsenergie für diesen Mechanismus in der columnaren Phase wurde nicht berechnet, weil zu wenig Punkte gemessen wurden.

3.2.3 Vergleichende Diskussion der SmCP_A und columnaren Phase

In Kapitel 3.2 haben wir zwei Substanzen mit unterschiedlichen Strukturen in einem breiten Frequenzbereich gemessen. Bei den Relaxationszeiten besteht kein Unterschied: in beiden

Verbindungen tritt eine kollektive Dynamik bei tiefen Frequenzen auf (τ_1), die Rotation des starren Mittelteils um die lange Achse (τ_2) wird beim Phasenübergang I/Mesophase sprunghaft verlangsamt und eine schnelle lokale Bewegung (τ_3 - Reorientierung der Alkylgruppen und Fluktuationen von Dipolmomenten in den mesogenen Fragmenten) bleibt übrig. Das ist in beiden Fällen mit dem Modellen in Kapitel 1.3.2 zu erklären. Die SmCP_A Phase hat Schichtstruktur mit positiver (paralleler) Dipolkorrelation. Die Dielektrizitätskonstante vergrößert sich bis auf ungefähr 20 nach der I/ SmCP_A Umwandlung. Die columnare Phase hat eine Struktur mit antiparalleler Dipolkorrelation, weil die Dielektrizitätskonstante in columnarer Phase geringer als in isotropen Phase ist weniger als 6 sinkt.

KAPITEL 4

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN

4.1 Allgemeine strukturelle Merkmale bananenförmiger Flüssigkristalle

Bananenförmige Moleküle bestehen aus dem gebogenen zentralen Teil, zwei mehr oder weniger starren mesogenen Fragmenten sowie den terminalen Gruppen. Die mesogenen Fragmente enthalten normalerweise Benzenringe, die über Verknüpfungsgruppen mit dem zentralen Teil und untereinander verknüpft sind. Die chemische Variation jedes einzelnen Teiles beeinflusst die Eigenschaften der Mesophasen sehr empfindlich, da dadurch der Biegungswinkel und die zwischenmolekulare Wechselwirkung geändert werden können. Es ist zur Zeit nicht möglich, aus der chemischen Struktur Vorhersagen über das Phasenverhalten und die Eigenschaften der Phasen zu treffen. Andererseits liegt darin der Reiz der Arbeiten, weil einfache strukturelle Variationen zum Auffinden neuer Phasentypen führen können.

In dieser Arbeit wurden bananenförmige (gebogene) Moleküle der folgenden allgemeinen Formel synthetisiert und untersucht (Abb. 4.1):

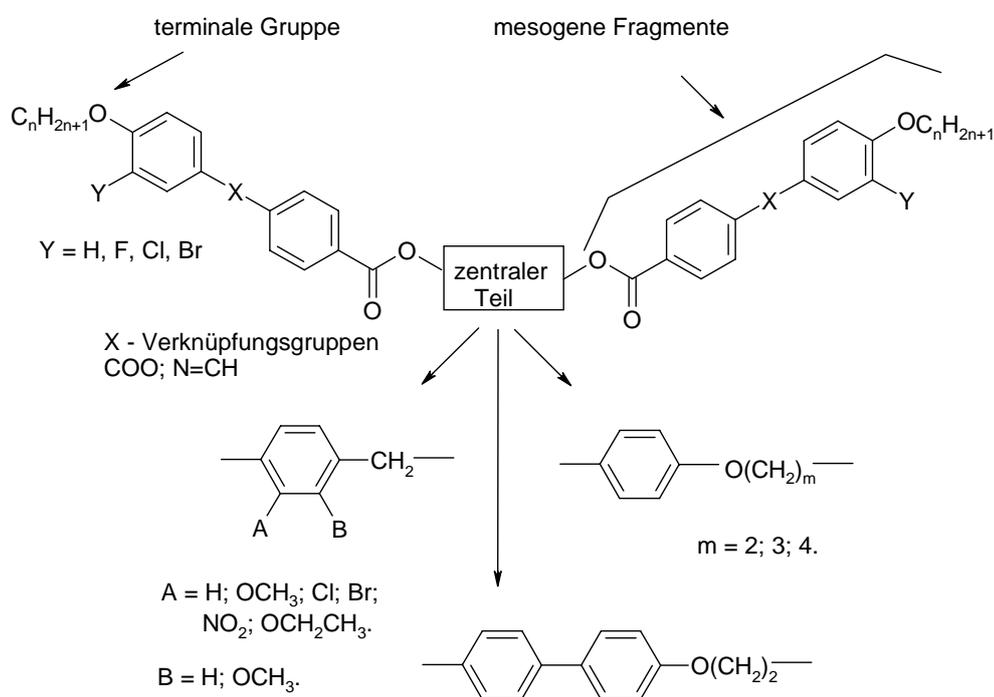
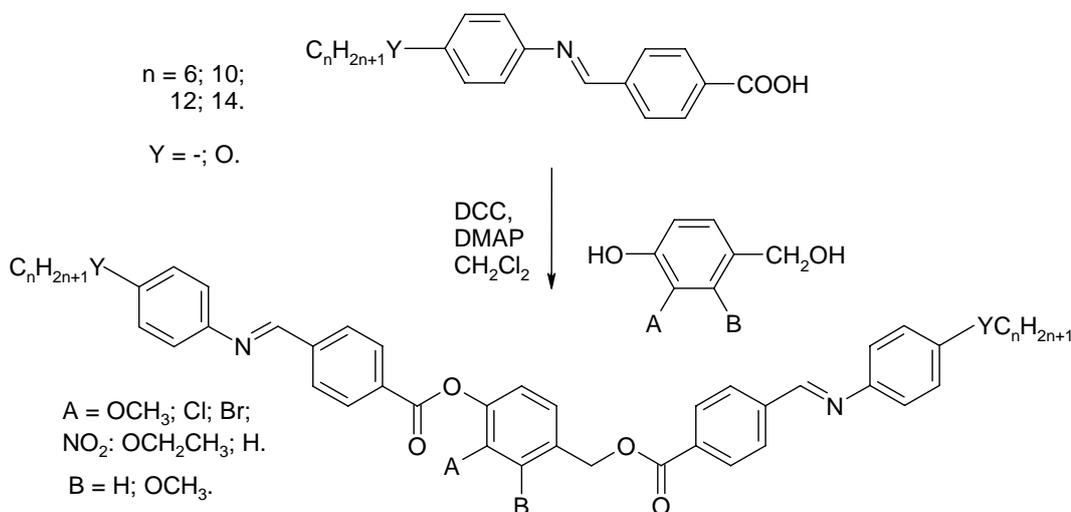


Abb. 4.1 Allgemeine Formel für die von uns synthetisierten bananenförmigen Moleküle.

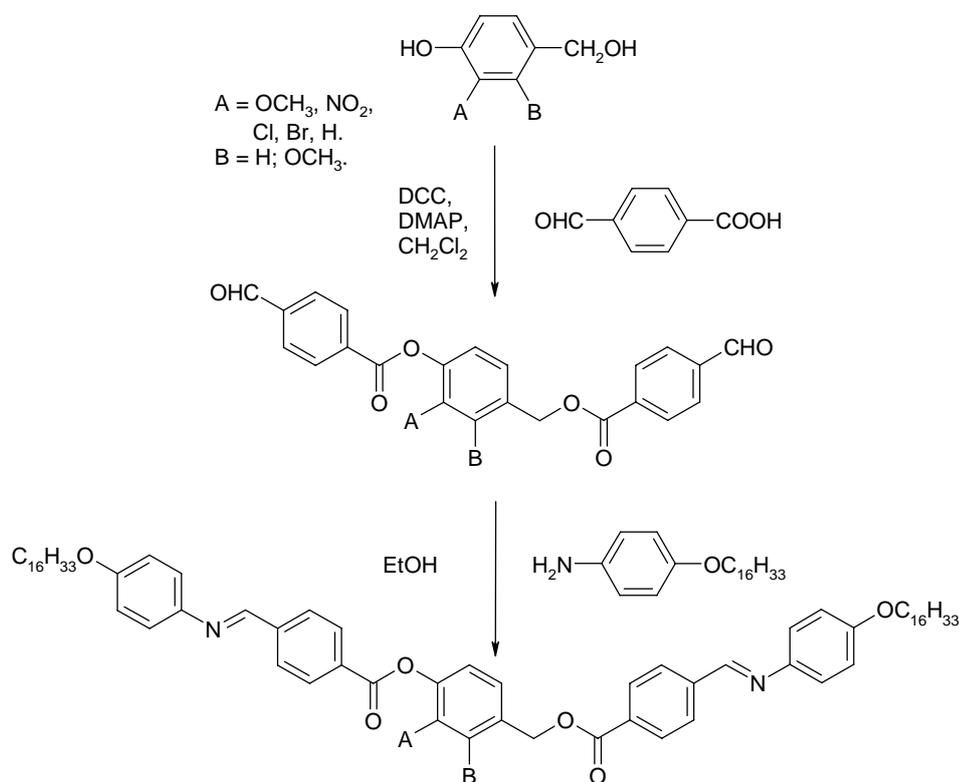
4.2 Allgemeine Synthese der lateral substituierten 4-[4-(4-*n*-Alkyloxyphenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate (Verbindungen **1** bis **7**)

Die meisten lateral substituierten 4-[4-(4-*n*-Alkyloxyphenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate wurden mit Hilfe der Veresterung nach Steglich hergestellt, wie im Schema 4.1 gezeigt. Die als Ausgangssubstanzen benötigten (4-*n*-Alkyloxyphenyliminomethyl)benzoesäuren wurden in unserem Arbeitskreis nach bekannten Methoden hergestellt [78] und aus DMF/Ethanol oder Ethylacetat/Ethanol umkristallisiert. Die gekauften 3-Methoxy- und 3-Nitro-4-hydroxy-benzylalkohole wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Dagegen mussten die in 3 Positionen substituierten 4-Hydroxybenzylalkohole (A = Br; Cl; OCH₂CH₃) erst aus den entsprechenden Aldehyden durch Reduktion mit Natriumborhydrid (NaBH₄) gewonnen werden. Auch 4-Hydroxy-2-methoxy-benzylalkohol (B = OCH₃) wurde aus dem Aldehyd durch Reduktion mit Natriumborhydrid (NaBH₄) erhalten. Alle so hergestellten Alkohole wurden aus MeOH/Wasser umkristallisiert.



Schema 4.1: Der letzte Schritt der Synthese von substituierten 4-[4-(4-*n*-Alkyloxyphenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoaten.

Die Substanzen mit terminalen Hexadecyloxyketten (zum Beispiel Substanz **1e**) konnten nicht nach dieser Methode in hinreichender Reinheit erhalten werden. Sie wurde nach dem unten gegebenen Schema 4.2 hergestellt.



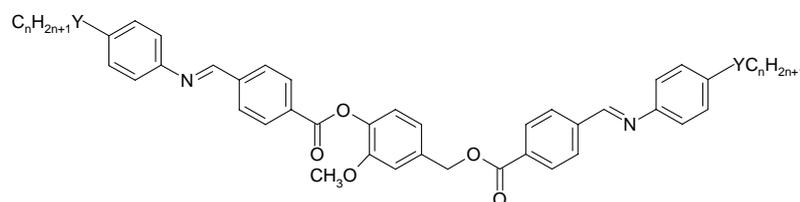
Schema 4.2: Synthese der substituierten 4-[4-(4-*n*-Hexadecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-hexadecyloxy-phenyliminomethyl)benzoate **1e**, **3**, **4b**, **5b**, **6**, **7b**.

Im ersten Schritt wurden die benötigten Aldehyde durch Veresterung der substituierten 4-Hydroxybenzalalkohole mit Terephthalaldehydsäure nach Steglich erhalten. Sie wurden aus Ethanol umkristallisiert und anschließend mit 4-*n*-Hexadecyloxy-anilin zu den SCHIFFSchen Basen umgesetzt, die mit Ethanol/Ethylacetat umkristallisiert wurden. 4-*n*-Hexadecyloxy-anilin wurde aus Hexadecyl-(4-nitro-phenyl)ether durch Reduktion der Nitrogruppe mit Wasserstoff hergestellt.

4.2.1 Untersuchungen an 2-Methoxy-4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)-benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoaten

Das Phasenverhalten der neu synthetisierten 2-Methoxy-4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate mit unterschiedlich langen terminalen Gruppen ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Chemische Formel, Phasenumwandlungstemperaturen ($^{\circ}\text{C}$) und -enthalpien [kJmol^{-1}] in eckigen Klammern von Serie **1** und Substanz **2** beim ersten Aufheizen.



| Nr | n | Y | Cr | | Col | | SmCP _A ² | | SmCP _A ¹ | | Iso |
|------------|----|---|----|---------------|-----|-----|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|-----|
| 1a | 6 | O | • | 134 [15.7] | • | - | - | - | - | 152 [49.6] | • |
| 1b* | 8 | O | • | - | • | 145 | - | - | • | 139) | • |
| 1c | 10 | O | • | 122 [54.0] | - | - | • | 132 [0.7] | • | 140 [21.7] | • |
| 1d | 12 | O | • | 131 [43.3] | - | - | • | 141 [23.9] | - | - | • |
| 1e | 16 | O | • | 132 [54.1] | - | - | • | 141 [25.4] | - | - | • |
| 2 | 14 | - | • | 118 [35.7] | - | - | • | 125 [20.4] | - | - | • |

* Verbindung und Eigenschaften (ohne dielektrische Ergebnisse) wurden der Dissertation Pelz [79] entnommen.

Die Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien in Tabelle 4.1 wurden aus den DSC-Kurven beim ersten Aufheizen (Rate 10 Kmin^{-1}) erhalten. Substanz **1a** mit der Alkylkettenlänge $n = 6$ zeigt eine columnare Phase, die anderen Substanzen **1b** – **1e** und Verbindung **2** weisen polare smektische Phasen auf. Eine Zuordnung zu den unterschiedlichen SmCP_A Phasen erfolgte hauptsächlich durch die deutlichen Unterschiede im dielektrischen Verhalten. Dabei nimmt Substanz **1c** eine Schlüsselposition ein, weil eine Umwandlung zwischen zwei SmCP_A Phasen mit sehr kleiner Übergangsenthalpie von $\Delta H = 0.07 \text{ kJmole}^{-1}$ bei ungefähr $126 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (beim ersten Abkühlen) auftritt. Die entsprechende DSC-Kurve, die beim Abkühlen erhalten wurde, ist in der Abbildung 4.2 wieder gegeben. Der interessante Teil wurde vergrößert.

Es konnte gezeigt werden, dass die Hochtemperaturphase (SmCP_A¹) sich reversibel in die Niedrigtemperaturphase (SmCP_A²) umwandelt. Es soll hier erwähnt werden, dass polymorphe SmCP Phasen bereits in der Literatur bekannt sind [80, 81].

Die Verbindung **1a** mit monotropen columnaren Phase wurde zwar mit der Guinier Methode untersucht, aber wegen der kleineren Abkühlungsgeschwindigkeit wurden nur Reflexe der

inzwischen kristallisierten Probe gefunden. Für die andere Substanzen **1b** – **1e** und **2** konnten mittels der Guinier Methode die Schichtreflexe erhalten werden.

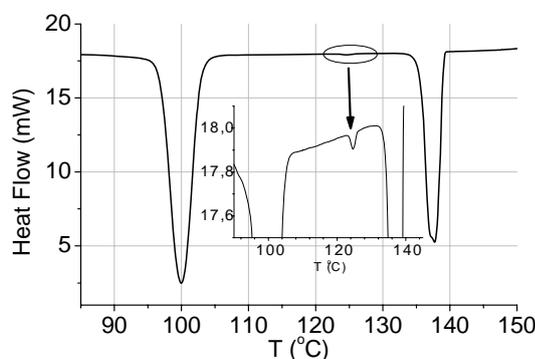


Abb. 4.2. DSC- Kurve von Substanz **1c** bei einer Abkühlgeschwindigkeit 10 K min^{-1} . Der eingefügte Abschnitt zeigt einen Teil der DSC- Kurve mit höherer Vergrößerung.

Röntgenuntersuchungen von Pelz [79] an einer orientierten Probe von Substanz **1b** in der SmCP_A^1 Phase ergaben eine Schichtstruktur mit einem Schichtabstand von $d = 42.6 \text{ \AA}$ und einem Neigungswinkel der Moleküle in Bezug auf die Schichtnormale von etwa 27 Grad. Aus der Neigung und dem Schichtabstand kann die effektive Moleküllänge zu 47.8 \AA abgeschätzt werden, wenn kein Interkalieren der Moleküle benachbarter Schichten auftritt.

Für die Abschätzung der Moleküllänge wurde das Rechenprogramm Chem3D eingesetzt. Die Energie wurde mit Hilfe von MM2 minimiert, wobei lokale Minima nach eingestellter Ausgangskonformation erhalten wurden. Für die Ketten wurden die all-trans Ausgangskonformation mit zwei Orientierungen planar zum angrenzenden Phenylring verwendet. In Abbildung 4.3 sind als Beispiel zwei extreme Konformationen für das Molekül von Substanz **1b** gezeigt. Die Ergebnisse von 47.1 \AA (ML1) und 54.7 \AA (ML2) schließen den experimentellen Wert von 47.8 \AA ein. Über die Problematik des Zusammenhanges zwischen berechneten Konformationen bei Berücksichtigung der Dynamik im Molekül, daraus ermittelten Dipolmomenten und experimentell gefundenen Dielektrizitätskonstanten an vergleichbaren bananenförmigen Molekülen haben wir in Zusammenarbeit mit der AG von PD Dr. Friedemann an anderer Stelle berichtet [69].

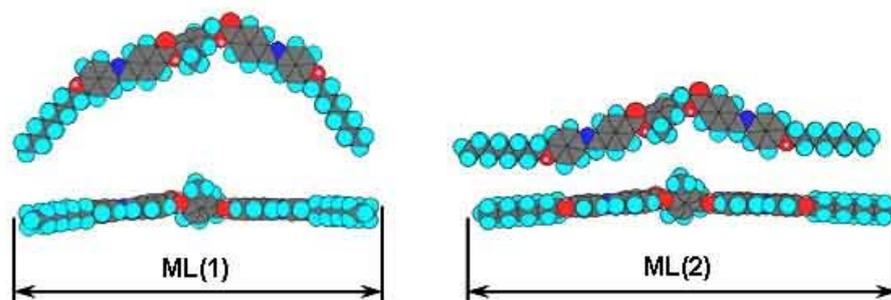


Abb. 4.3. Zwei extreme Konformationen von **1b**, die für die Abschätzung der Moleküllängen verwendet wurden.

2D Röntgen-Diagramme für eine oberflächenorientierte Probe von Verbindung **1c** sind in Abbildung 4.4 gezeigt. Die inneren Reflexe beweisen Schichtstrukturen für die Hoch- und die Tieftemperaturphase. Die Neigungswinkel der Moleküle zur Schichtnormalen können aus den 2D - Beugungsbildern in Abbildung 4.4 zu etwa 25° für die SmCP_A^2 - Tieftemperaturphase und 20° für die SmCP_A^1 - Phase ermittelt werden. Dazu war es erforderlich, die Streuintensität auf einem Kreis mit dem Radius des äußeren diffusen Reflexes zu vermessen (χ -scan). Die Ergebnisse in der isotropen Phase bei 143°C sind zum Vergleich mit in die Abbildungen 4.4 und 4.5 eingezeichnet. Die Messungen erfolgten während des Abkühlens.

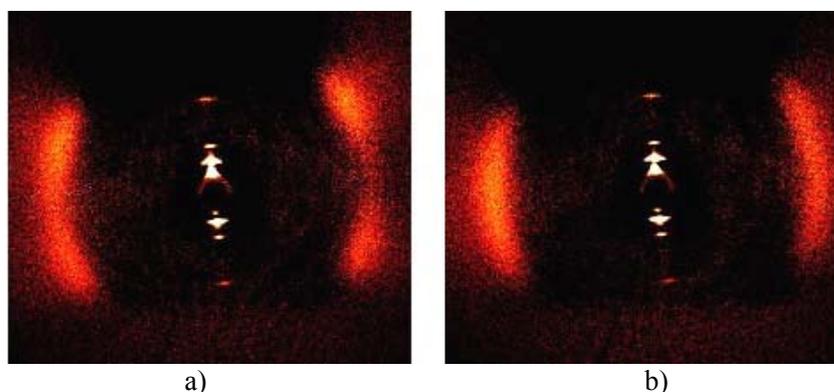


Abb. 4.4. 2D-Röntgenbeugungsbild für eine oberflächenorientierte Probe von Substanz **1c**, a) in der SmCP_A^1 - Phase bei 135°C ; b) in der SmCP_A^2 - Phase bei 129°C beim Abkühlen. Die Streuung der isotropen Flüssigkeit bei 143°C wurde in beiden Fällen abgezogen, um die Erkennbarkeit des anisotropen Teils der diffusen Weitwinkelstreuung zu verbessern.

Die Auswertung einer Serie von Guinier - Aufnahmen ergab Schichtabstände von 45.9 \AA und 45.6 \AA für die SmCP_A^1 beziehungsweise SmCP_A^2 Modifikation. Mit Hilfe der oben gegebenen Neigungswinkel können daraus effektive Moleküllängen von 50.6 \AA (SmCP_A^1) und 48.5 \AA (SmCP_A^2) berechnet werden. Analog zu Abbildung 4.3 wurden für die Substanz **1c** Moleküllängen

von 49.8 Å (ML(1)) und 59.7 Å (ML(2)) abgeschätzt. Unsere oben angegebenen experimentellen Werte lassen eine Bevorzugung der Konformation 1 erkennen, wenn wir eine Interkalation der Moleküle ausschließen. Zur genaueren Bestimmung der Änderung des Schichtabstandes beim Übergang zwischen beiden SmCP_A Phasen wurden Kleinwinkelmessungen mit der modifizierten Kratky Kamera eingesetzt. Abbildung 4.6 zeigt die Ergebnisse einer Messreihe.

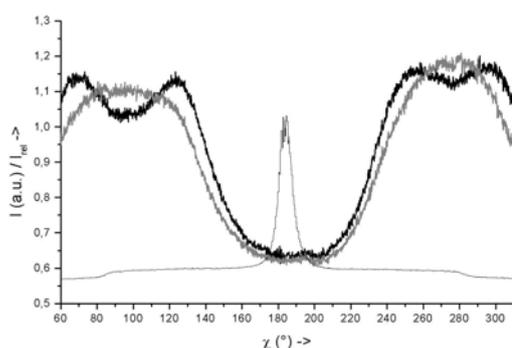


Abb. 4.5. χ - Scan für die diffuse Streuung von der oberflächenorientierten Substanz **1c** in der SmCP_A^1 Phase bei 135°C (schwarze Line) und in SmCP_A^2 bei 129°C (graue Line) aus den Aufnahmen von Abb. 3.4. Zum Vergleich ist die Position der Schichtreflexe bei 180° mit angegeben.

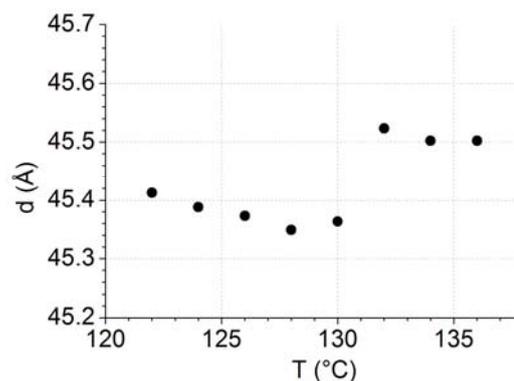


Abb. 4.6: Schichtdicke der Substanz **1c** aus Kleinwinkelmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Verschiebung in der $\text{SmCP}_A^1 / \text{SmCP}_A^2$ Übergangstemperatur von 126°C auf ungefähr 130°C (Tabelle 4.1), ist durch die niedrigere Abkühlgeschwindigkeit bedingt.

Die geringen Differenzen zwischen den d - Werte der beiden Phasen liegen innerhalb der Fehlergrenze der Methode (ungefähr 0.1 Å am Phasenübergang), deuten aber auf geringe strukturelle Änderungen beim Phasenübergang $\text{SmCP}_A^1 / \text{SmCP}_A^2$ hin. Die Beugungsbilder widerspiegeln damit den geringen Unterschied beider SmCP_A Phasen, der bereits bei den DSC-Messungen auftrat. Die etwas geringeren Werte im Vergleich zum Guinier-Verfahren liegen innerhalb des absoluten Fehlers beider Methoden.

Aus 2D - Streubildern von Verbindung **1e** konnte ein Neigungswinkel zur Schichtnormalen von 26° bei 130 °C ermittelt werden. Mit dem d - Wert aus Guinier-Aufnahmen von 53.5 Å ergibt sich daraus die effektive Moleküllänge (ML) von 60 Å.

Texturuntersuchungen und das Schaltverhalten von Verbindung **1a** sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die columnare Mesophasen von Substanz **1a** schaltet antiferroelektrisch, wie an der Stromantwort mit zwei Peaks für Schaltprozesse ($\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ und $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$) zu erkennen ist. Das Schalten wurde erst oberhalb 42 V beobachtet. Wir gehen davon aus, dass nach Anlegen der Spannung von $E_{pp} = \pm$

42 V/ μm die Struktur sich von Col nach SmCP_A umwandelt. Dieser Fall ist aus der Literatur bekannt [70, 82]. Als Beweis dafür sind die Textur vor und nach Einwirkung eines elektrischen Feld in Abbildung 4.7a und b gezeigt. Die spontane Polarisierung des gesamten Schaltvorganges beträgt $P_S = 300 \text{ nCcm}^{-2}$.

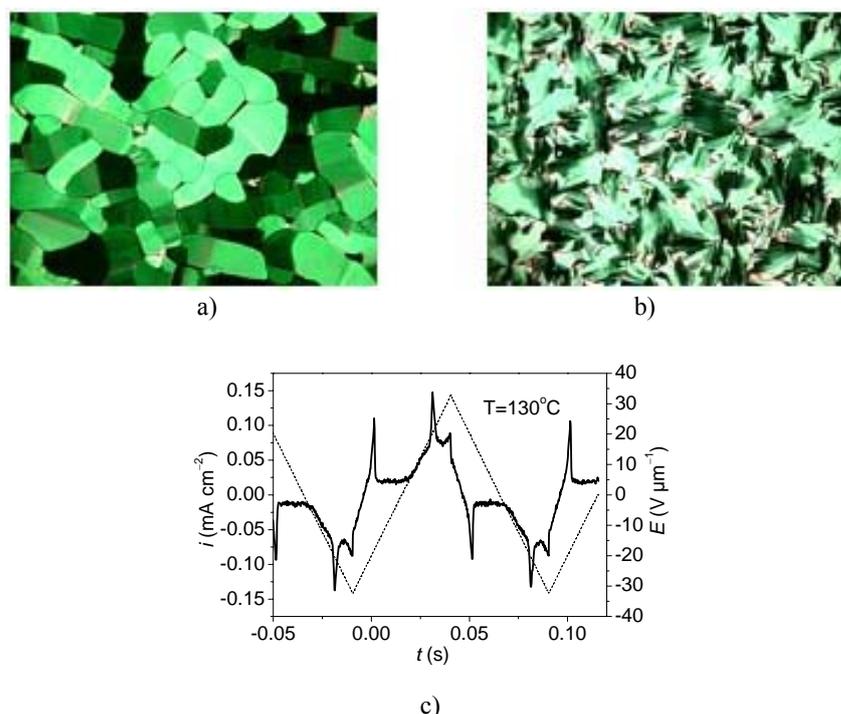


Abb. 4.7. Texturen von Substanz **1a** ohne elektrisches Feld a) bei 130 °C, Mosaiktextur, b) nach angelegtem elektrischen Feld, bei 128 °C, gebrochene Fächertextur, c) die Stromantwort auf die gestrichelt gezeichnete Feldstärke bei $f = 5 \text{ Hz}$, $E_{pp} = \pm 64 \text{ V}/\mu\text{m}$.

In den nachfolgenden Untersuchungen werden speziell die Substanzen **1b** bis **1d** miteinander verglichen, um Unterschiede und Gemeinsamkeiten der beiden SmCP_A Phasen zu demonstrieren. Texturen von Substanz **1c** sind in Abbildung 4.8 zu sehen. Abbildung 4.8a zeigt die gebrochene Fächertextur der SmCP_A^1 Phase bei 118 °C. Bei Anlegen einer positiven oder negativen elektrischen Spannung von 30 V werden optisch gleichwertige Texturen erhalten. (Abbildung 4.8b). Das weist auf einen antiferroelektrischen Grundzustand mit anticlinarer Anordnung der geneigten Moleküle (SmC_AP_A) hin. Bereits ohne ein elektrisches Feld verändern die blauen Gebiete mit Temperaturerhöhung ihre Farbe und werden rosa nach dem Phasenübergang $\text{SmCP}_A^1 / \text{SmCP}_A^2$ (Abbildung 4.8c).

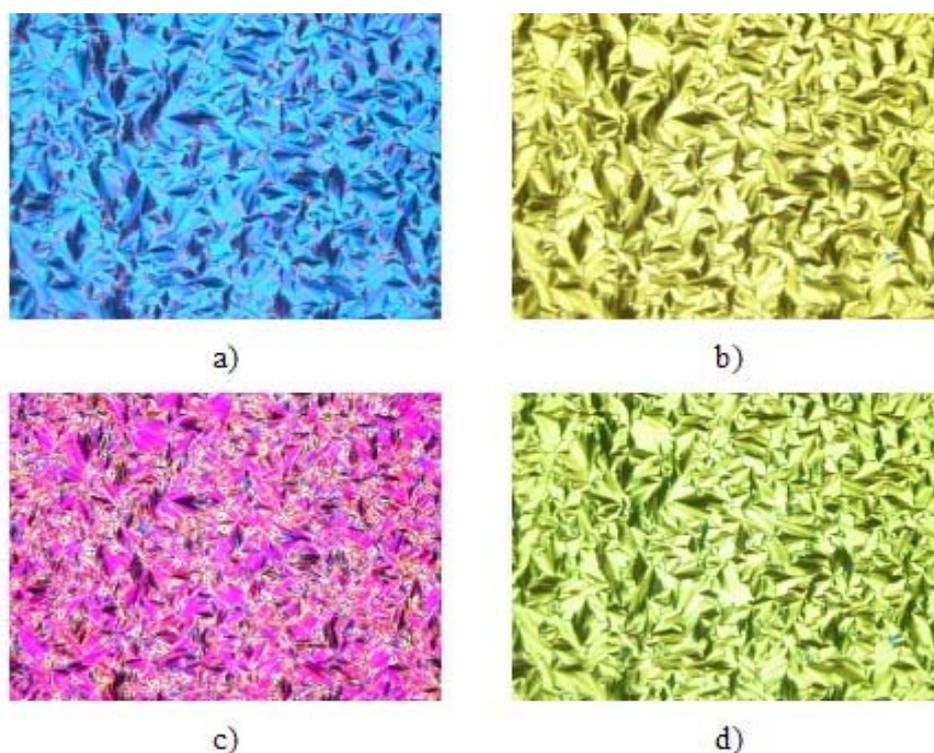


Abb. 4.8. Mikrophotografien der Texturen von Substanz **1c**, ITO Zelle, 6 μm Dicke, Tieftemperaturphase (bei 118 °C, a, b) und Hochtemperaturphase (bei 130 °C, c, d), ohne (a, c) und mit (b, d) angelegtem elektrischen Feld unter gekreuzten Polarisatoren. b) $E_{pp} = \pm 10 \text{ V}/\mu\text{m}$, d) $E_{pp} = \pm 13 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Die Stromantwort auf eine angelegte Dreiecksspannung für die Substanzen **1b** bis **1d** ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Nur für Verbindung **1d** wird eine klarer Doppelpeak (Abbildung 4.9c) beobachtet, der auf antiferroelektrisches Schalten hinweist. Bei den Substanzen, **1b** und **1c** sind die Strompeaks sehr breit. Die Form der Stromantwort weist jedoch eindeutig auf Doppelpeaks hin. Wir gehen daher davon aus, dass in allen Fällen ein antiferroelektrisches Schalten vorliegt. Die spontane Polarisierung P_s für die diskutierten Substanzen ist ziemlich hoch. So wurden für Substanz **1b** 950 nCcm^{-2} (130°C), für **1c** 900 nCcm^{-2} (130°C, SmCP_A^1) und 800 nCcm^{-2} (118°C, SmCP_A^2) sowie für **1d** 600 nCcm^{-2} (128°C), für **1e** $P_s = 500 \text{ nCcm}^{-2}$ (133°C) ermittelt. Die spontane Polarisierung hat den höchsten Wert für das Homologe mit den kürzesten Alkyloxyketten. Diesen Effekt kann man so erklären, dass lange Alkyloxyketten die Rotation der Moleküle erschweren [83] sowie das Molvolumen und die vom Molekül eingenommene Fläche vergrößern ($P_s = Q/A$, siehe Kapitel 2.3).

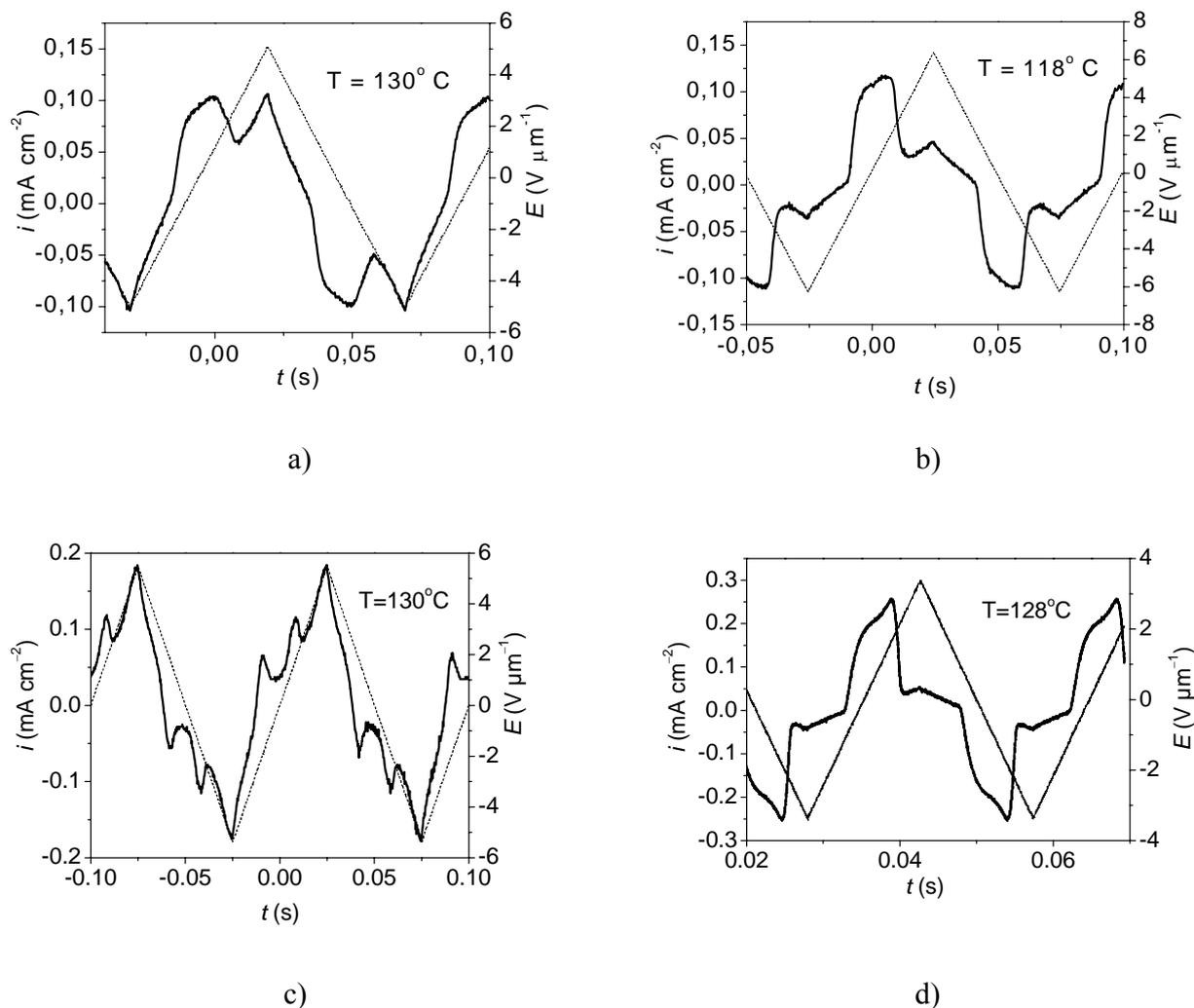


Abb. 4.9: Die Stromantwort beim Anlegen einer Dreiecksspannung an eine $6 \mu\text{m}$ ITO Zelle: Substanz **1c** a) SmCP_A^1 , $f = 10 \text{ Hz}$, $E_{pp} = \pm 13 \text{ V}/\mu\text{m}$; b) SmCP_A^2 Phase, $f = 10 \text{ Hz}$, $E_{pp} = \pm 10 \text{ V}/\mu\text{m}$; c) Substanz **1d**, $f = 10 \text{ Hz}$, $E_{pp} = \pm 10 \text{ V}/\mu\text{m}$; d) Substanz **1b**, $f = 34 \text{ Hz}$, $E_{pp} = \pm 7 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Verbindung **2** mit terminalen Tetradecylgruppen zeigt ein mit **1d** vergleichbares Phasenverhalten, jedoch sind die Umwandlungstemperaturen um ungefähr 20 K niedriger. Wie in Abbildung 4.10 gezeigt, tritt antiferroelektrisches Schalten verbunden mit deutlichen Texturänderungen auf. Die spontane Polarisation nimmt mit Temperaturerhöhung ab. Aus der Guinier Aufnahme für Verbindung **2** wurden Schichtreflexe erhalten, deren Abstand d mit der Temperatur von $d = 50.7 \text{ \AA}$ bei 120°C auf 52.0 \AA bei 110°C abnimmt. Der Neigungswinkel der Moleküle zur Schichtnormalen wurde nach der Formel $\cos\alpha = d / ML$ abgeschätzt. Für die effektive Moleküllänge der Verbindung

2 wurde die an CPK – Modellen ermittelt mittlere Moleküllänge von etwa 61.5 Å angenommen. Daraus berechnet sich nach der oben angegebenen Formel der Neigungswinkel zu 32 - 34°.

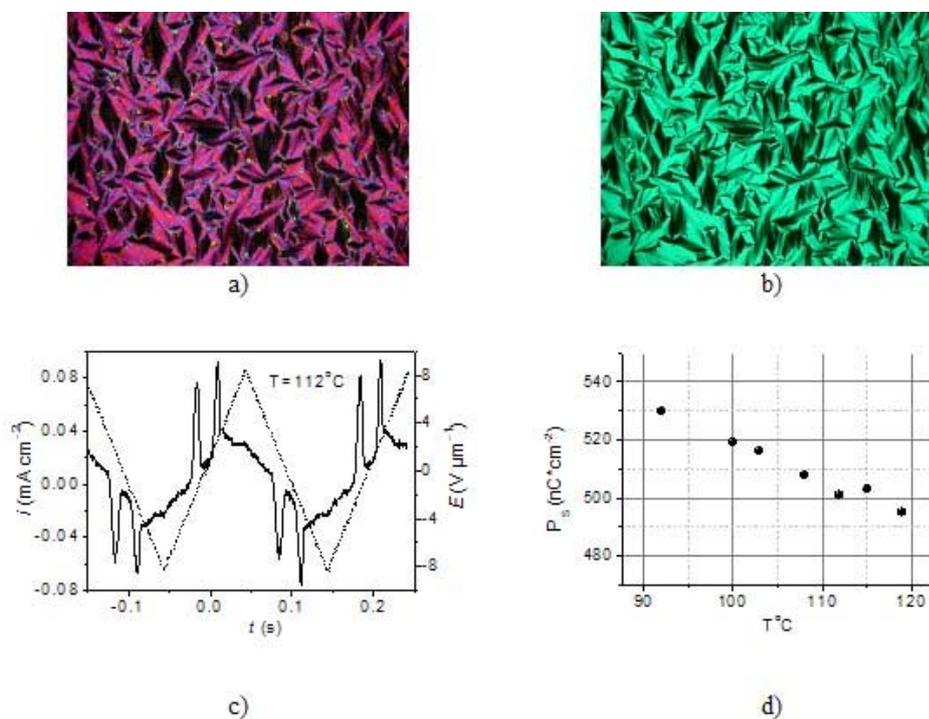


Abb. 4.10: Das Schaltverhalten von Substanz **2** a, b) SmCP_A Phase mit durchbrochener Fächertextur bei 112 °C; a) ohne elektrische Feld und b) bei einer Gleichspannung von $U_{pp} = \pm 16.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ in einer 6 μm Dicke ITO-Zelle. c) Stromantwort, $f = 5 \text{ Hz}$, $U_{pp} = \pm 16.7 \text{ V}/\mu\text{m}$; d) die spontane Polarisation bei unterschiedlichen Temperaturen.

Dielektrische Messungen in der Mesophase waren an Substanz **1a** wegen der hohen Tendenz zur Kristallisation nicht möglich. Um spätere Diskussionen über Störungen der Messungen durch zu hohe Leitfähigkeiten auszuschließen, sind in Abbildung 4.11 Messwerte der komplexen Dielektrizitätskonstante von Substanz **1c** in isotroper Phase gezeigt. Es lässt sich nur der Doppelschichteinfluss bei tiefen Frequenzen und eine beginnende Relaxationsstufe bei 10^6 Hz erkennen. Vergleichbares Verhalten wurde für die Substanz **1b** gefunden.

Die gemessenen komplexen Dielektrizitätskonstanten der drei Substanzen **1b** bis **1d** sind in der Abbildung 4.12 zusammengefasst. Die mit anderen Methoden schwer unterscheidbaren Phasen SmCP_A² und SmCP_A¹ geben in der dielektrischen Antwort klare Unterschiede: während der SmCP_A² - Zustand eine statische Dielektrizitätskonstante von ungefähr 30 zeigt, werden Werte von ungefähr 1000 für die "weiche" Hochtemperaturphase SmCP_A¹ gefunden. Die Änderung des dielektrischen

Verhaltens von dem in den Abbildung 4.11 gezeigtem zu dem in Abbildung 4.12a erfolgt sprunghaft bei der Klärtemperatur.

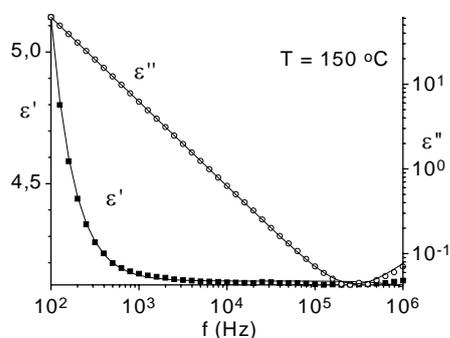
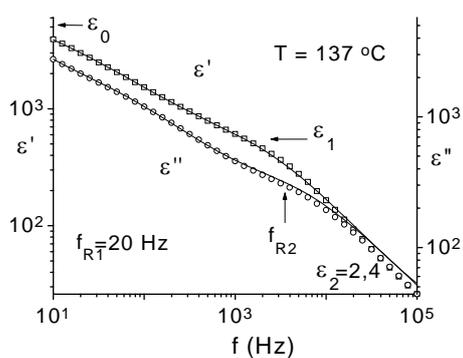
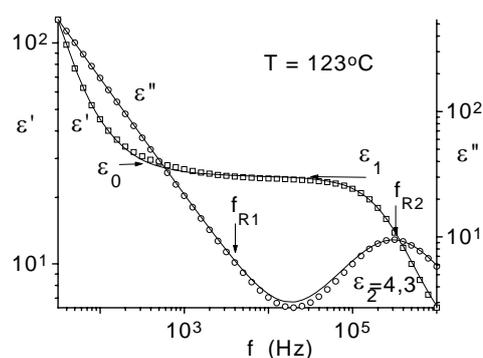


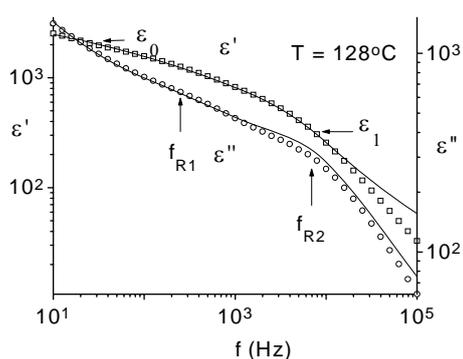
Abb. 4.11: Messwerte der komplexe Dielektrizitätskonstante von Substanz **1c** bei 150 °C in isotroper Phase.



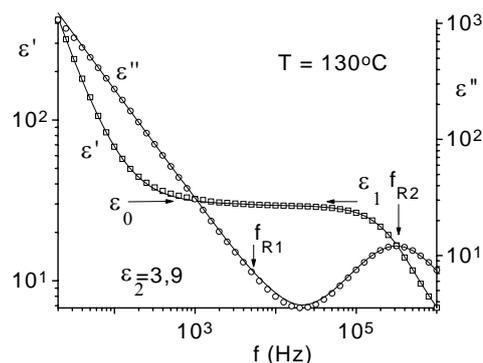
a)



b)



c)



d)

Abb. 4.12: Die komplexe dielektrische Funktion und Fitkurven für die drei Substanzen: a) Hochtemperaturphase (SmCP_A^1) b) Tieftemperaturphase von Substanz (SmCP_A^2) **1c**; c) **1b** (SmCP_A^1); d) **1d** (SmCP_A^2).

Zur genaueren Auswertung der Messkurven wurden alle Temperaturen herangezogen und die Messwerte mit zwei COLE-COLE Mechanismen in der Mesophase nach Gleichung 2.5 gefittet. Die tieffrequente Relaxationsstufe tritt in isotroper Phase nicht auf. Die Rohdaten der Substanzen **1d** und **1c** in der Tieftemperaturphase SmCP_A^2 konnten sehr gut angepasst werden, wie an den eingezeichneten Kurven in den Abbildungen 4.12b und 4.12d zu erkennen ist. Für die Substanzen **1b** und die Hochtemperaturphase SmCP_A^1 von **1c** war die Anpassung nicht sehr gut. Es ist möglich, dass in den letzten Fällen wegen der sehr hohen Dielektrizitätskonstanten nichtlineare Effekte auftreten. [84]. Die Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten, die aus dem Fit erhalten wurden, sind in den Abbildungen 4.13 und 4.14 zusammengefasst. Hier ist besonders deutlich der Sprung von ϵ_0 und ϵ_1 an der Phasenumwandlung $\text{SmCP}_A^1 / \text{SmCP}_A^2$ in Abbildung 4.14 sichtbar. Deutlich ist auch aus dem Vergleich der Abbildungen 4.13a,b zu sehen, dass Substanz **1b** eine SmCP_A^1 aufweist. Aus den Abbildungen 4.14 und 4.15 erkennt man dagegen, dass Substanz **1d** eine SmCP_A^2 Phase zeigt. Vergleichbar hohe Dielektrizitätskonstanten wurden an bananenförmigen Substanzen bisher nur als Vorumwandlungseffekte bei SmC/SmCP Übergängen gefunden [85, 86], nicht aber als Eigenschaft einer Phase.

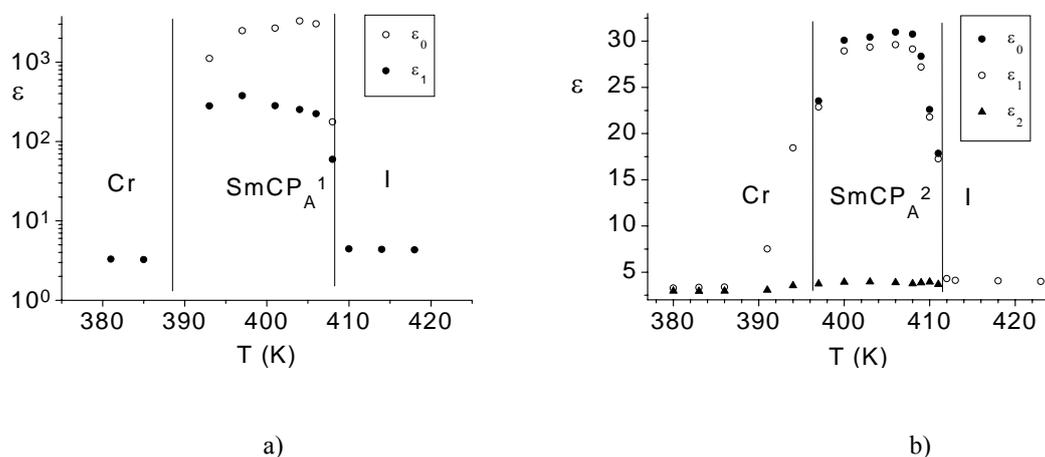


Abb. 4.13: Gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten für die Substanzen a) **1b**; b) **1d**.

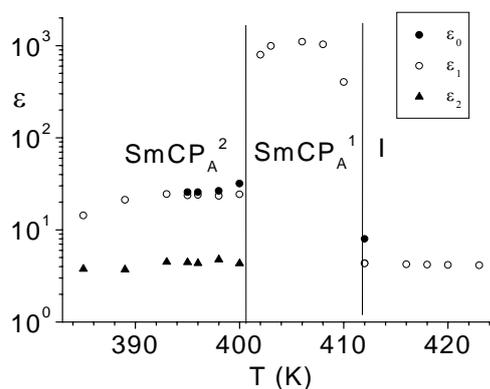


Abb. 4.14: Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten von Substanz **1c**.
Wegen der starken Streuung wurde für die SmCP_A^1 Phase ϵ_0 nicht angegeben.

In den Abbildungen 4.15 und 4.16 sind die Relaxationszeiten τ dargestellt. Wegen des kleinen Temperaturintervalls und der Aufspaltung der Mechanismen sind die Fehler sehr groß. Aus ihnen konnten Aktivierungsenergien für den hochfrequenten Mechanismus in den unterschiedlichen flüssig-kristallinen Phasen von $E_A = (80 \pm 10) \text{ kJmol}^{-1}$ für Substanz **1b** (SmCP_A^1), $E_A = (76 \pm 15) \text{ kJmol}^{-1}$ für **1c** (SmCP_A^2) und $E_A = (49 \pm 10) \text{ kJmol}^{-1}$ (SmCP_A^2) für **1d** berechnet werden. Die beiden SmCP_A Phasen unterscheiden sich nicht klar in der Aktivierungsenergien für die hochfrequente Relaxationsstufe. Substanz **1e** zeigt etwa ein dielektrisches Verhalten wie die SmCP_A^2 Phase von **1c**.

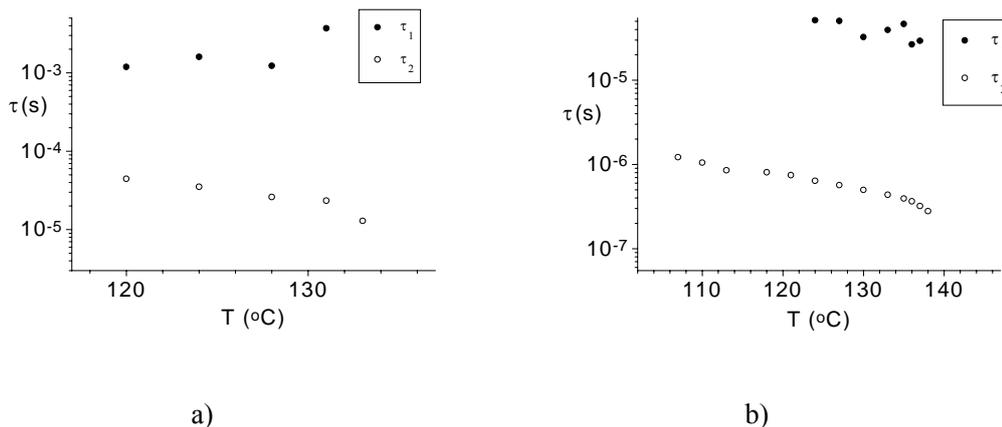


Abb. 4.15. Relaxationzeiten für Substanzen a) **1b**; b) **1d**.

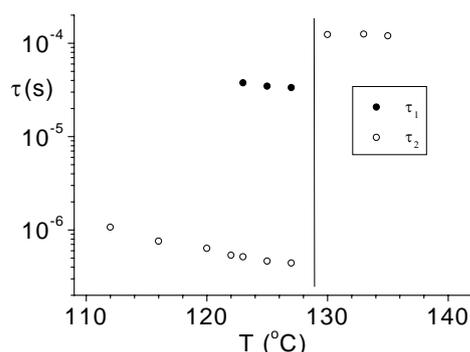
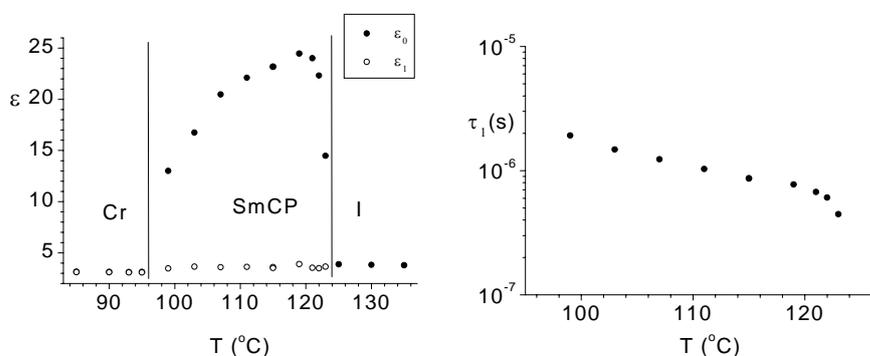


Abb. 4.16: Relaxationzeiten für Substanzen **1c**. Wegen des hohen Fehlers sind keine Daten für den tieffrequenten Mechanismus angegeben. Um konsistente Werte für τ_2 zu erhalten, wurde der hochfrequente Grenzwert ε_2 auf 2.5 festgesetzt.

Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten und Relaxationszeiten für den hochfrequenten Mechanismus von Substanz **2** sind in Abbildung 4.17 gezeigt. Der tieffrequente Mechanismus konnte in diesem Fall nicht abgetrennt werden. Es fällt auf, dass das dielektrische Inkrement $\Delta\varepsilon_0 = (\varepsilon_0 - \varepsilon_1)$ mit fallender Temperatur stark sinkt. Dieser experimentelle Befund könnte mit dem später diskutierten kollektiven Charakter der Dynamik zusammenhängen. Für Verbindung **2** wurde aus Abbildung 4.16b eine Aktivierungsenergie von $E_A = (55 \pm 4) \text{ kJmol}^{-1}$ berechnet.



a)

b)

Abb. 4.17: a) Gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten und b) Relaxationzeiten für Substanz **2**.

Die gelbe Substanz **1c** wurde als Musterverbindung ausgewählt und auf ihre Fluoreszenzeigenschaften untersucht. Sie wurde als Lösung in Chloroform mit der Konzentration von jeweils $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ und $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ vorbereitet und in einem Fluoreszenzspektrometer LS 50 B (Perkin-Elmer) gemessen. Die Verbindung wurde bei $\lambda_{\text{ex}} = 380\text{nm}$, 280nm bzw. 250nm angeregt und jeweils in einem Intervall von $\lambda_{\text{reg}} = 300 \text{ nm}$ bis 680 nm auf eventuelle Fluoreszenzen hin

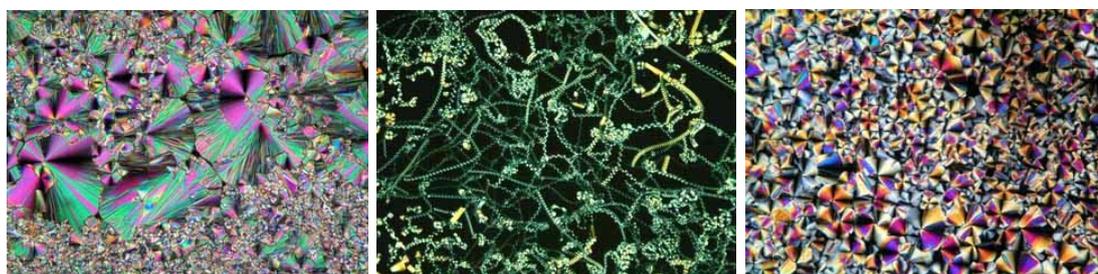
geprüft. In allen Fällen wurde keine Fluoreszenz gefunden. Offensichtlich bilden die Azomethin-Bindungen mit ihren Möglichkeiten der cis-trans Isomerisierung genügend schnelle Desaktivierungskanäle für den photoangeregten Zustand [87].

4.2.2 Der Einfluß einer Substitution am zentralen Phenylring auf die Polymorphie von Verbindungen mit N=CH - Verbindungsgruppen

Nachfolgend werden die Eigenschaften der neu synthetisierten 2- bzw. 3-substituierten 4-[4-(4-*n*-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyloxy-4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate (**3** - **7**) diskutiert. Die chemische Formel und die Polymorphie zeigt Tabelle 4.2.

Aus Tabelle 4.2 geht deutlich der Einfluss eines Substituenten am mittleren Benzenring hervor: Die unsubstituierten Verbindungen **3a** und **3b** weist eine columnare Phase mit Mosaiktexture auf. Diese entsteht aus zirkularen Keimen und schraubenförmige Strukturelementen (Textur siehe Abb. 4.18a).

Die Verbindungen mit Methoxy-substituenten in A oder B Position (**1** und **4**) zeigen eine SmCP_A Phase. Die Substitution in B Position erhöht die Klärtemperatur um etwa 15 °C gegenüber der in A Position. Die anderen in Tabelle 4.2 genannten Substanzen weisen columnare Phasen auf. Die Substanz **5b** zeigt unter gekreuzten Polarisatoren deutlich schraubenförmige Domänen, wie sie von der B₇ Phase bekannt sind (Abb. 4.18b) [31]. Die Substanzen mit Nitrosubstituenten **7a** und **7b** bilden beides, doppelbrechende Texturen mit zirkularen Domänen und schwarze Bereiche (Abb. 4.18c).



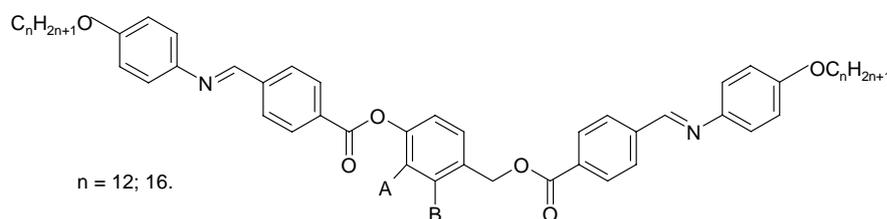
a)

b)

c)

Abb. 4.18: Texturen von Substanzen unter gekreuzten Polarisatoren a) **3b**, bei T = 177°C; b) **5b**, bei T = 130 °C; c) **7b**, T = 162°C.

Tabelle 4.2 Chemische Formel, Phasenumwandlungstemperaturen ($^{\circ}\text{C}$) und -enthalpien [kJmol^{-1}] in eckigen Klammern von Substanzen **3** - **7** beim ersten Aufheizen.



| Nr | n | A | B | Cr | | SmCP _A | | Col | | Iso |
|-------------|----|------------------|------------------|----|---------------|-------------------|---------------|-----|---------------|-----|
| 1d * | 12 | OCH ₃ | H | • | 131 [43.3] | • | 141 [23.9] | - | - | • |
| 1e * | 16 | OCH ₃ | H | • | 132 [54.1] | • | 141 [25.4] | - | - | • |
| 3a | 12 | H | H | • | 150 [33.9] | - | - | • | 184 [24.3] | • |
| 3b | 16 | H | H | • | 146 [59.9] | - | - | • | 179 [26.7] | • |
| 4a | 12 | H | OCH ₃ | • | 115 [55.5] | • | 158 [27.4] | - | - | • |
| 4b | 16 | H | OCH ₃ | • | 123 [81.0] | • | 152 [30.1] | - | - | • |
| 5a | 12 | Cl | H | • | 146 [55.4] | - | - | (• | 143 [11.7] | • |
| 5b | 16 | Cl | H | • | 139 [84.3] | - | - | • | 140 [18.5] | • |
| 6 | 16 | Br | H | • | 147 [78.5] | - | - | - | - | • |
| 7a | 12 | NO ₂ | H | • | 150 [39.3] | - | - | • | 163 [20.0] | • |
| 7b | 16 | NO ₂ | H | • | 144 [41.6] | - | - | • | 161 [19.9] | • |

* Die Verbindungen **1d** und **1e** sind von Tabelle 4.1 übernommen, sie sind zum Vergleich noch einmal eingegeben.

Die bromsubstituierte Verbindung kristallisiert beim langsamen Abkühlen aus. Kühlt man mit einer Geschwindigkeit von 10 $^{\circ}$ /min oder mehr, bekommt man unter gekreuzten Polarisatoren schwarze Texturen mit hoher Viskosität. Dreht man nun den Polarisator in Uhrzeigerichtung und entgegengesetzt um den gleichen Winkel, so sieht man chirale Domänen (Abb. 4.19). Kühlt man die Substanz langsam mit etwa 0.1 Grad/min ab, so beobachtet man Kristallisation. Röntgenuntersuchungen an Verbindung **6** mit der Guiniermethode zeigten wegen der langsamen

Abkühlung nur eine dreidimensional geordnete Phase mit vielen Reflexen im Klein- und Weitwinkelbereich. Bei elektrooptischen Messungen konnte nur eine nicht schaltbare feste Phase beobachtet werden.

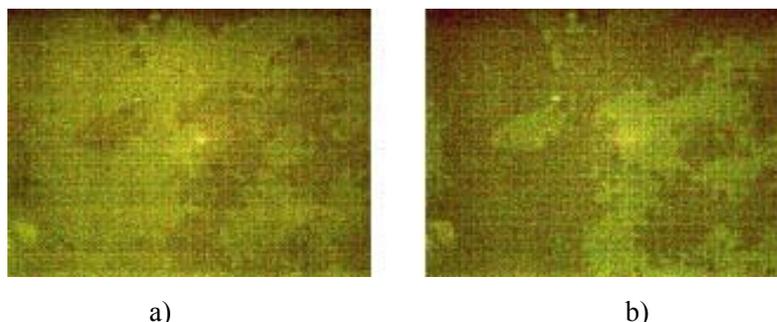


Abb. 4.19: Chirale Domänen von Substanzen **6** bei $T = 143\text{ °C}$, Abkühlungsgeschwindigkeit 10 °/min , Polarisator gegen Analysator a) $+5^\circ$ b) -5°

Die Guinier-Aufnahme von Verbindung **3b** zeigt viele Bragg-Reflexe im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich. Die unsubstituierte Verbindung mit der Kettenlänge $n = 8$ wurde bereits untersucht und ein 2D Beugungsbild von der orientierten Probe erhalten [26]. Die Daten von der Guinier-Aufnahme für Verbindung **3b** wurden analog indiziert und ergaben eine rechtwinklige zentrierte Zelle mit den Parametern $a = 29.3\text{ Å}$; $b = 54.5\text{ Å}$. Die Moleküllänge wurde an CPK-Modellen (Mittelwert) $ML = 73.0\text{ Å}$ gemessen.

Die Verbindungen **4a** und **4b** sind isomere zu **1d** und **1e** (Kapitel 4.2.1). Sie unterscheiden sich nur durch die Stellung der Substituenten. Im Temperaturbereich von 150 bis 120 °C wurde für Substanz **4a** aus Guinier-Aufnahmen ein Schichtabstand von 48.4 Å bis 50.5 Å und für Verbindung **4b** einer von 53.5 Å bis 55.2 Å (145 bis 115 °C) ermittelt. Um die Neigung der Moleküle abzuschätzen, verwenden wir die effektiven Moleküllängen der analogen Verbindungen **1d** von 53.4 Å und **1e** von 60.0 Å . Die Moleküle sind folglich zur Schichtnormalen um $20^\circ - 25^\circ$ (**4a**) und $27^\circ - 23^\circ$ (**4b**) geneigt.

Die flüssigkristalline Phase der Verbindung **5a** konnte nicht mit der Röntgenmethode untersucht werden, sie ist monotrop und kristallisiert fast gleichzeitig mit Ausbildung der Mesophase.

Für die Verbindungen mit Nitrogruppen **7a** und **7b** sieht man zwei Braggreflexe (Abbildung 4.20). Der erste ist ein intensiver Reflex mit $d = 49.3\text{ Å}$ für Verbindung **7a** und von $d = 53.5\text{ Å}$, für **7b**, der zweite bei 42.6 Å für **7a** bzw. 48.4 Å für **7b** ist sehr schwach, das deutet auf eine zweidimensional modulierte Phase hin. Bei tiefen Temperaturen zeigen sowohl die Röntgenbeugungsaufnahmen als

auch die DSC – Kurven drei kristalline Modifikationen für beide Verbindungen an. Die kalorimetrisch gefundenen Umwandlungstemperaturen (in °C) und –enthalpien [kJmol^{-1}] sind:

7a Cr₁ 120 [18.9] Cr₂ 129 [2.5] Cr₃ 150 [39.3] Col 163 [20.0] I

7b Cr₁ 127 [21.4] Cr₂ 135 [11.5] Cr₃ 144 [41.6] Col 161 [19.9] I.

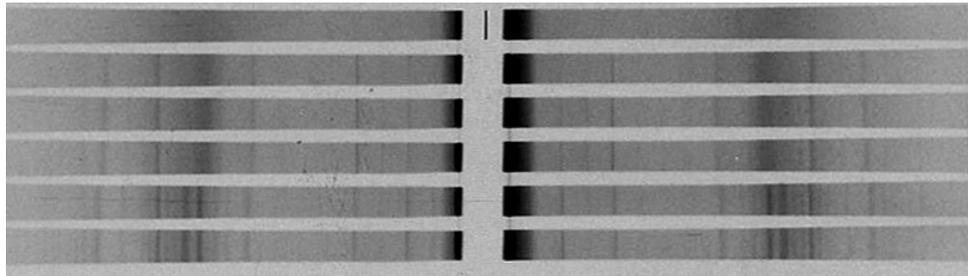
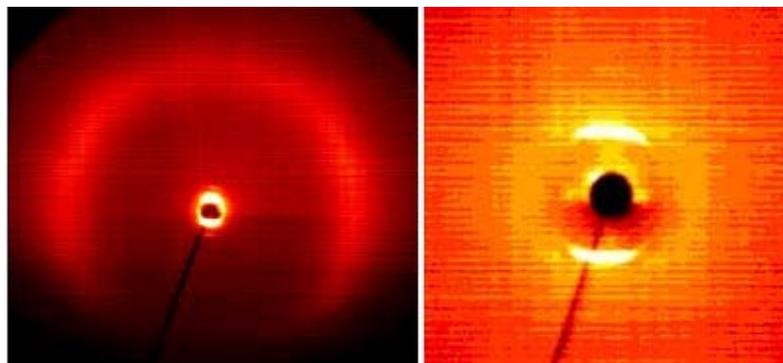


Abb. 4.20 Guinier-Aufnahmen von **7a** v.o.n.u.: columnare Phase bei 150 °C, Cr₃ bei 140 °C, Phasenumwandlung bei etwa 130 °C, Cr₂ bei 120 °C, Cr₁ bei 110 und 100 °C.

Verbindung **5b** ist wegen der ungewöhnlichen Textur interessant. Daher diskutieren wir nachfolgend die Interpretation der Beugungsbilder mit dem 2D Detektor in Abbildung 4.21 detailliert.

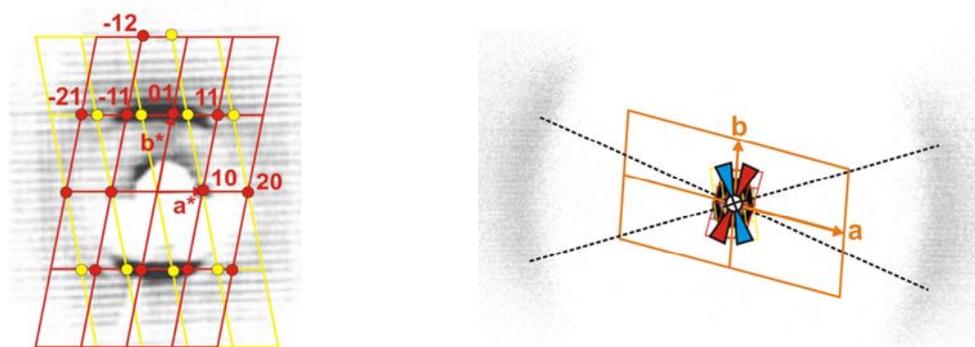


a)

b)

Abb. 4.21: 2D Beugungsbild für eine oberflächenorientierte Probe von **5b**, beim Abkühlen a) Weitwinkelbereich bei $T = 132$ °C; b) Kleinwinkelbereich, bei $T = 136$ °C.

Für die Reflexe in Abbildung 4.22 gibt es mehrere Möglichkeiten der Zuordnung, von denen die wahrscheinlichste Variante für die Indizierung als schiefwinkliges Gitter nachfolgend vorgestellt ist.



| Kleinwinkelbereich: | Weitwinkelbereich: |
|---|--|
| Für die faser-ungeordnete Probe ist das reziproke Gitter für die 2 hauptsächlich streuenden Domänen eingezeichnet, Achsen und Indizes für beobachtete Reflexe sind im roten Gitter angegeben. | Die relative Lage des zum roten reziproken gehörigen realen Gitters mit Achsenbezeichnungen in orange ist angegeben, gestrichelt: Lage der Maxima der diffusen Streuung (siehe Abb. 4.21) mit daraus abgeleiteten zwei möglichen mittleren Orientierungen der Molekül-Längsachsen zum realen Gitter. |

Abb. 4.22: Analyse der Streubilder aus Abbildung 4.21 für Substanz **5b**.

Tabelle 4.3: Zuordnung der Reflexe und Berechnung der d - Werte

| θ_{obs} | d_{obs} | hk | d_{calc} | $d_{\text{obs}} - d_{\text{calc}}$ |
|-----------------------|------------------|-----|-------------------|------------------------------------|
| 0.474 | 93.2 | 10 | 93.1 | 0.1 |
| 0.835 | 53.0 | 01 | 53.2 | -0.2 |
| 0.964 | 45.8 | 20 | 46.5 | -0.7 |
| 1.046 | 43.3 | 11 | 43.2 | 0.1 |
| 1.181 | 37.4 | -21 | 38.5 | -1.1 |
| 1.612 | 27.4 | -12 | 26.8 | 0.6 |

Zugehörige Gitterparameter für die schiefwinklige Zelle, $a = 94.5 \text{ \AA}$, $b = 54 \text{ \AA}$, $\gamma = 100^\circ$

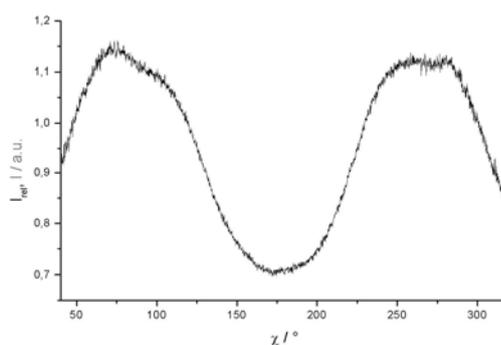


Abb. 4.23: χ - Scan der diffusen äußeren Streuung: Maxima bei $\chi = 67, 112, 239$ und 283° , (Meridian bei 175° , Neigung der Moleküle zum Meridian: $30 - 35^\circ$). Daraus wurde die Orientierung der Moleküle zu den Gitterachsen bestimmt (Die h_0 -Reflexe liegen auf dem Äquator, d.h. die b -Achse steht senkrecht dazu parallel zum Meridian, siehe oben).

*Abschätzung der Anzahl der Moleküle im Querschnitt eines Bandes für Substanz **5b***

Das molekulare Volumen $V_{\text{mol,cr}}$ im Kristall kann aus Kristallvolumen-Inkrementen Immirzi, bei einem mittleren Packungskoeffizienten im Kristall $k = 0.7$ [88] berechnet werden. Für $V_{\text{mol,is}}$, das molekulare Volumen in der isotropen Flüssigkeit, wird ein mittlerer Packungskoeffizient $k = 0.55$ [88] verwendet. Das Elementarzellvolumen V_{cell} berechnet sich aus den Gitterparametern mit angenommener Höhe $h = 0.52$ nm (Annahme: Moleküle in Biegungsrichtung gestapelt, Biegungswinkel 120°) und der Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle n_{cell} mit kristall-ähnlicher Dichte (cr) entsprechend $n_{\text{cell,cr}} = V_{\text{cell}}/V_{\text{mol,cr}}$ und mit flüssigkeits-ähnlicher Dichte (is) entsprechend $n_{\text{cell,is}} = n_{\text{cell,cr}} \cdot 0.55/0.7$. In der LC Phase (LC) wird $n_{\text{cell,LC}}$ als Mittelwert zwischen der Anzahl der Moleküle in Kristall und in der Flüssigkeit abgeschätzt. Entsprechende Werte sind in Tabelle 4.4 gegeben. Die Molekülänge in CPK – Modelle eingestellte für zwei extreme Konformationen sind $ML(1) = 75 \text{ \AA}$ in $ML(2) = 58 \text{ \AA}$.

Tabelle 4.4 Anzahl der Moleküle in einer Elementarzelle

| $V_{\text{mol,cr}}$ | $V_{\text{mol,is}}$ | V_{cell} | $n_{\text{cell,cr}}$ | $n_{\text{cell,is}}$ | $n_{\text{cell,LC}}$ |
|---------------------|---------------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1514.8 | 1927.9 | 26132.5 | 17.3 | 13.6 | 15 - 16 |

*Interpretation der Strukturdaten von Substanz **5b***

Es handelt sich um eine zweidimensionale modulierte Struktur mit einem schiefwinkligen Gitter und etwa 15 bis 16 Molekülen im Block (Bänderstruktur).

Die faserähnlich fehlgeordnete Probe (Die Domänen sind rotationssymmetrisch um eine Achse parallel zum Meridian der Aufnahme verteilt) erlaubt keine eindeutige Zuordnung von Indizes, die zwei wahrscheinlichsten Varianten sind oben angegeben. Aus dem gleichen Grund sind je zwei Orientierungen der Moleküllängsachsen zum Gitter möglich, die ebenfalls angegeben sind. In jedem Fall sind die Moleküllängsachsen um $30 - 35^\circ$ gegen die b-Achse geneigt, die daraus resultierende effektive Moleküllänge beträgt zwischen 62.5 und 66 \AA und stimmt gut mit dem Mittelwert aus den beiden oben ermittelten Extremwerten für die Länge der Modellmoleküle (66.5 \AA) überein. Der Winkel zur a-Achse ist in den vier Fällen unterschiedlich.

Eine sinusoidal undulierte Struktur kann ausgeschlossen werden, da der 10- und der 20-Reflex beobachtet werden und eine echt sinusförmige Schichtdeformation kein schiefwinkliges Gitter zeigt. Möglich wäre eine Polarisations-modulierte Struktur für die Variante B, Orientierung des roten

Moleküls, da hier die Moleküllängsachsen senkrecht auf a stehen und eine echte Schicht bilden könnten, die nur durch die Änderung der Richtung der Polarisation von Molekül zu Molekül moduliert ist [31]. Die anderen Varianten lassen (nicht sinusförmig) deformierte oder gebrochene Schichtstrukturen zu.

Wegen B₇-artiger Filamente wurde die Verbindung **5b** mit dem Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscopy, AFM) untersucht. Das Rasterkraftmikroskop von TopoMetrix TMX 2010 wurde im Nicht-Kontakt-Modus bei Raumtemperatur mit Silizium-Cantilevern (I-Form, Länge 125 µm, Resonanz Frequenz ungefähr 311 kHz) bei Umgebungsbedingungen angewendet. Technische Details sind in [89] gegeben. Die Substanz war auf Glassubstrat präpariert, mit 1 °/min aus der isotropen Phase abgekühlt und danach mit flüssigem Stickstoff bis zur Raumtemperatur schnell abgekühlt. So erhielten wir einen glasartigen Zustand, für die Abbildungen der Oberflächenmodulation der Verbindung. AFM-Bilder wurden von verschiedenen Gebieten der Probe erhalten.

Seilförmige oder helixartige Filamente mit einer Breite von etwa 0.9 µm und einer Ganghöhe von 0.6 µm sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Nebeneinander liegende verschiedene helixartige Filamente sind in Abbildung 4.25 in einem größeren Ausschnitt gezeigt.

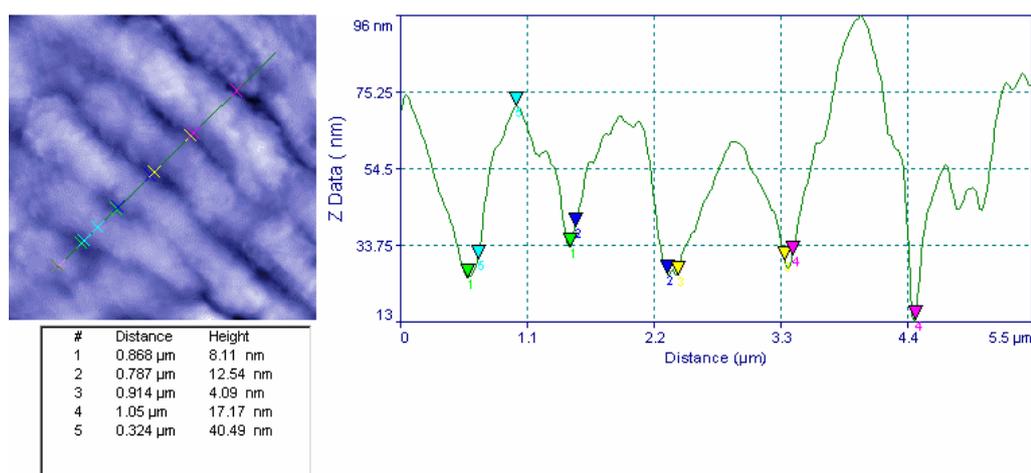


Abb. 4.24: Oberflächenprofil von Verbindung **5b**.

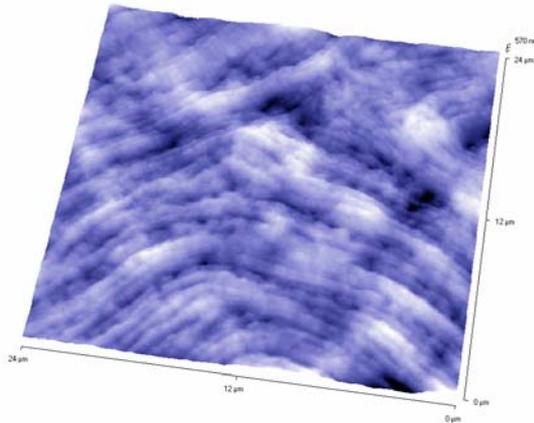
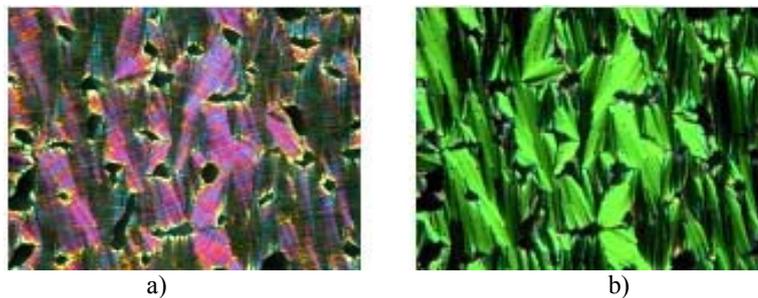


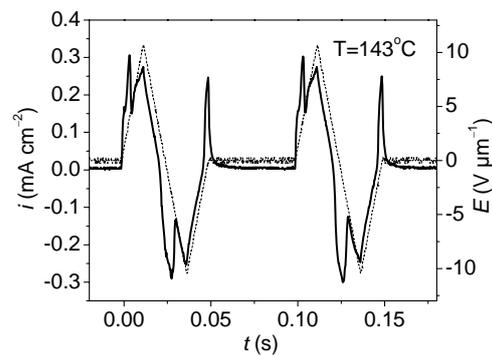
Abb. 4.25: Oberfläche von Verbindung **5b**.

Bei Substanz **4a** wurde polares Schalten beobachtet, wobei die Texturen für positive und negative Spannung identisch waren. Es trat zunächst keine eindeutige Stromantwort auf, aber eine Dreiecksspannung mit einer Pause zeigte zwei Peaks pro Periode (Abbildung 4.26). Die spontane Polarisation wurde mit $P_S = 600 \text{ nC/cm}^2$ berechnet.



a)

b)



c)

Abb.4.26: Texturen von Verbindung **4a** (130), bei $T = 143 \text{ }^\circ\text{C}$, a) Ohne elektrische Feld; b) mit elektrischem Feld, $E = \pm 25 \text{ V}$; c) Stromantwort, $f = 20 \text{ Hz}$, $E_{pp} = 20 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Mit elektrischen Feldern, die größer als $E_{pp} = 34 \text{ V}/\mu\text{m}$ sind, wird eine unspezifische fächerartige Textur in Substanz **5b** induziert und zwei Polarisationspeaks werden sichtbar (Abbildung 4.27). Die spontane Polarisation wurde zu $P_S = 70 \text{ nC}/\text{cm}^2$ bestimmt. Aus der Literatur sind einige Fälle von schaltbaren columnaren Phasen bekannt. Es wurden geringere P_S -Werte gefunden als für SmCP Phasen, da die Moleküle in den Col Phasen keine „glatten“ Schichtstrukturen, sondern gebrochene Schichten (*ribbons*) ausbilden [82, 90].

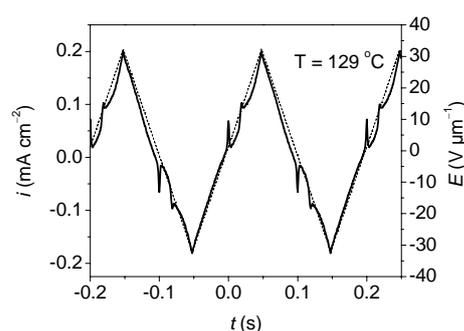


Abb. 4.27: Stromantwort von Substanz **5b**, $f = 5 \text{ Hz}$, $E_{pp} = 64 \text{ V}/\mu\text{m}$;

Für die Verbindungen mit Nitrogruppen **7a** und **7b** wurde kein polares Schalten bis 64 V_{pp} gefunden.

Dielektrische Messungen wurden an den Verbindungen **5b**, **4a** und **4b** durchgeführt. Die Ergebnisse an den Verbindungen **1d** und **1e** sind im Kapitel 4.2.1 beschrieben. Für die anderen in Tabelle 4.2 angegebenen Verbindungen wurden aus unterschiedlichen Gründen keine dielektrischen Messungen durchgeführt oder wegen Zersetzung bei hohen Temperaturen keine verlässlichen Daten erhalten. Alle Verbindungen wurden beim Abkühlen gemessen.

Als Beispiel ist das dielektrische Spektrum von Substanz **4b** in Abbildung 4.28 gezeigt. Die Auswertung ergab die für SmCP_A Phasen typischen zwei Relaxationsgebiete, die in Abbildung 4.28 an den gefitteten Kurven erkennbar sind.

Für die Substanz **4a** war in der polaren SmC Phase nur ein Relaxationsmechanismus klar erkennbar, den wir der Reorientierung um die Moleküllängsachse zuordnen. Der mögliche tieffrequente kollektive Mechanismus bei etwa 100 Hz konnte wegen zu hoher Leitfähigkeit nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Dielektrizitätskonstante steigt an der Phasenumwandlung I/SmCP_A um etwa 45 Einheiten und sinkt bei weiterer Temperaturenniedrigung leicht ab. Die Relaxationsstärke $\epsilon_0 - \epsilon_1$ von ungefähr 45 betont die außergewöhnlich starke Korrelation der Dynamik für die

Reorientierung der Moleküle um die Längsachse. Der COLE-COLE Parameter für diesem Mechanismus beträgt 0.8 und die Aktivierungsenergie $E_A = (88 \pm 3) \text{ kJmol}^{-1}$.

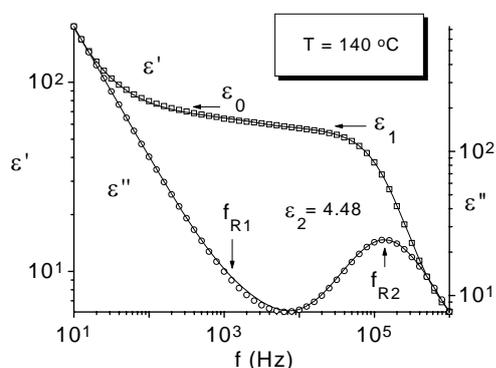
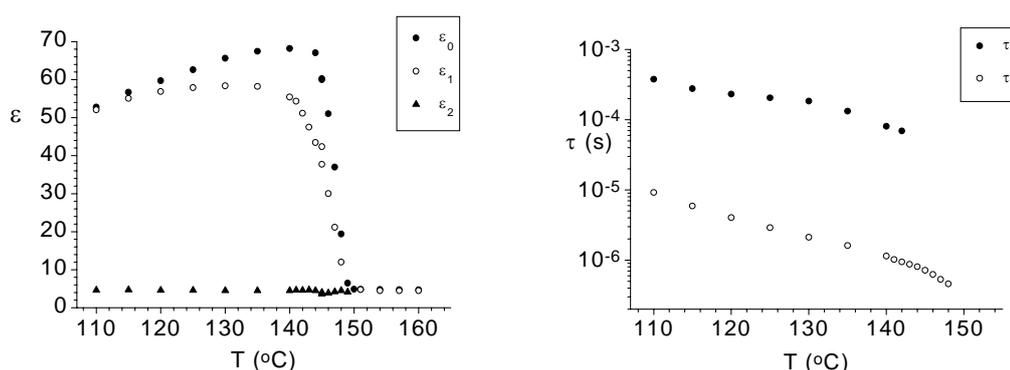


Abb. 4.28: Rohdaten der komplexen Dielektrizitätskonstante und gefittete Kurven von Substanz **4b**. Fit Parameter $\epsilon_0 = 68.2 \pm 0.7$, $\epsilon_1 = 55.4 \pm 0.9$, $\epsilon_2 = 4.48 \pm 0.36$, $f_{R1} = 1980 \pm 279 \text{ Hz}$, $f_{R2} = 1.395 \cdot 10^5 \pm 2.24 \cdot 10^3 \text{ Hz}$,

Für Substanz **4b** wurde bei etwa 1kHz der kollektive Mechanismus und bei 100 kHz die Rotation der Moleküle um die Längsachse beobachtet. Der für SmCP_A Phasen typische Anstieg der Dielektrizitätskonstante tritt wie bei der vorangegangenen Probe auf. Bemerkenswert ist, dass für beide Mechanismen die Intensität mit fallender Temperatur sinkt (Abbildung 4.29a). Die Aktivierungsenergien betragen $E_{A(\tau_1)} = (49 \pm 5) \text{ kJmol}^{-1}$ und $E_{A(\tau_2)} = (92 \pm 3) \text{ kJmol}^{-1}$.



a)

b)

Abb. 4.29: a) Grenzwerte der Dielektrizitätskonstante und b) Relaxationszeiten von Substanz **4b**.

Die Messwerte der komplexen Dielektrizitätskonstanten von Verbindung **5b** wurden mit zwei Relaxationsmechanismen gefittet (Abbildung 4.30). Die Verteilungsparameter α_1 und α_2 wurden auf Null festgesetzt, um Schwankungen der anderen Parameter zu vermeiden. Dieses Verfahren war notwendig, da der Fit bezüglich ϵ' über drei Zehnerpotenzen erfolgte und der hochfrequente Mechanismus sonst unterdrückt wird. Die Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten und die Relaxationszeiten zeigt Abbildung 4.31.

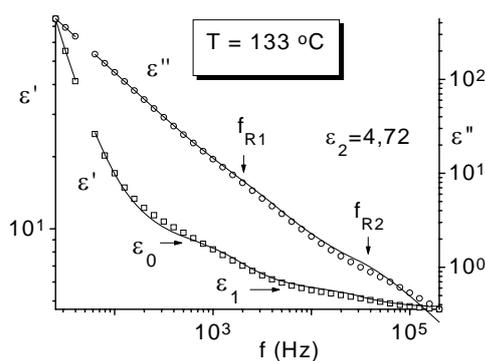


Abb. 4.30: Rohdaten der komplexen Dielektrizitätskonstante und gefittete Kurven von Substanz **5b** sind eingezeichnet (Gl.2.3) (Fit Parameter: $\epsilon_0 = 8.79 \pm 0.28$, $\epsilon_1 = 5.69 \pm 0.32$, $\epsilon_2 = 4.72 \pm 0.22$, $f_{R1} = 1805 \pm 553$ Hz, $f_{R2} = 3.149 \cdot 10^4 \pm 1.8 \cdot 10^4$).

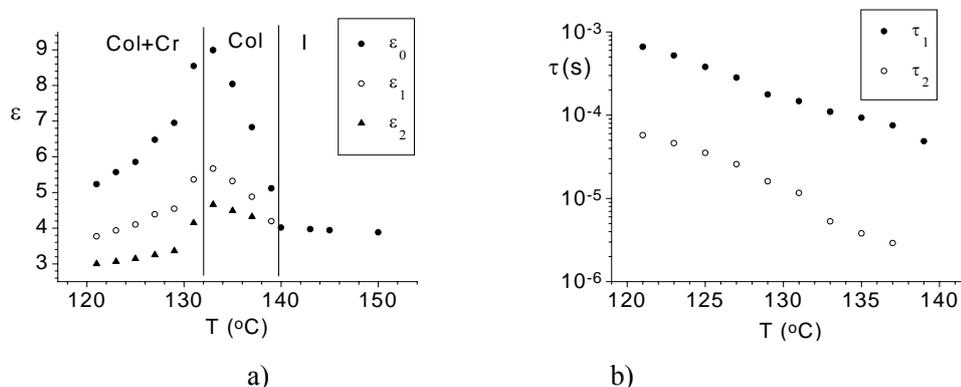


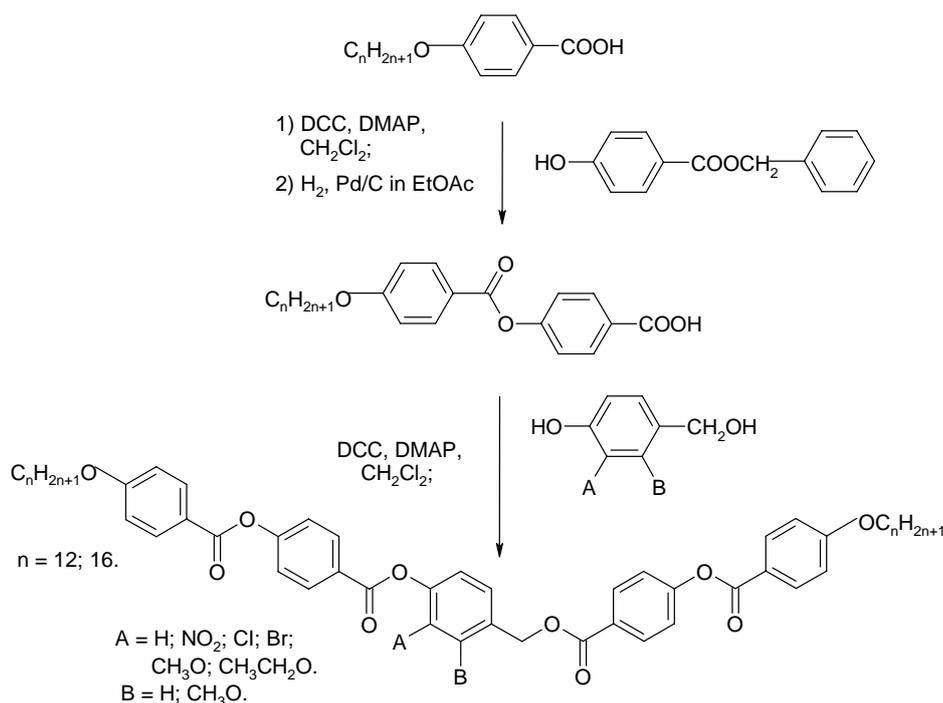
Abb. 4.31: Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten (a) und Relaxationszeiten von Substanz **5b**.

Es wurden vergleichsweise hohe Aktivierungsenergien von $E_1 = (192 \pm 6) \text{ kJmol}^{-1}$ und $E_2 = (227 \pm 28) \text{ kJmol}^{-1}$ gefunden. Die ϵ_0 -Werte in isotroper Phase werden in Abbildung 4.31 etwa durch die ϵ_1 Werte in der columnaren Phase fortgesetzt. Wir gehen daher davon aus, dass beide Dielektrizitätskonstanten die Reorientierung der Moleküle um ihre Längsachsen und die schnellere Dynamik terminaler Dipole enthalten. Wegen des sprunghaften Anstiegs der Relaxationsfrequenz an

der Phasenumwandlung Col/I um mehr als eine Dekade ist der erste Prozess in isotroper Phase mit unserer Technik nicht mehr messbar. Der in Abbildung 4.30 klar erkennbare Relaxationsprozess um 1kHz führt zu einem zusätzlichem Anstieg der statischen Dielektrizitätskonstante. Als Ursache für diesen Relaxationsprozess sehen wir die kollektive Reaktion der in der dritten Dimension gestapelten „Molekülketten“ bei columnaren Phasen an (siehe auch dielektrische Messungen an der B₇ Phase in [84, 91]).

4.3 Allgemeine Synthese der lateral substituierten 4-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyloxy-4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate (Verbindungen **9** bis **13**)

Der allgemeine Syntheseweg für die Herstellung derartiger Verbindungen ist im Schema 4.3 dargestellt.



Schema 4.3: Allgemeines Syntheschema zur Darstellung von am mittleren Phenylring substituierten 4-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyloxy-4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoaten (**9** - **13**)

Die Substanzen **9** - **13** wurde durch Veresterung von 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäure mit 3- (oder 2)-substituenten 4-Hydroxybenzylalkoholen hergestellt. Sie erfolgte für fast alle Substanzen (außer denen mit Ethoxy- und Bromsubstituenten) nach der Methode von Steglich mit DCC. Bei den Verbindungen mit einer Nitrogruppe **9d** und **12c** waren der hohe negative Induktions- und Mesomerieffekt der Nitrogruppe von Vorteil. In diesem Fall war die letzte Reaktion nach 4 Stunden abgeschlossen. Bei den anderen Substanzen dauerte dieser Syntheseschritt 24 bis 72 Stunden. Für die Synthese der Substanzen **9a** und **9e** wurde die Veresterung mit den entsprechenden Säurechloriden durchgeführt. Das war nötig, weil die 3-Brom- und 3-Ethoxy-4-hydroxybenzylalkohole bei der Veresterung nach Steglich nur an einer Seite vollständig reagierten. Die Produkte wurden mindestens dreimal aus DMF/EtOH oder EtOAc/EtOH umkristallisiert.

4-*n*-Alkyloxy-benzoesäuren als Ausgangsstoffe wurde aus 4-Hydroxybenzoesäure und Alkylbromiden nach der Williamson Veresterung erhalten und anschließend aus Essigsäure/Ethanol im Verhältnis 1/5 umkristallisiert. Danach wurde mit Benzyl-4-hydroxybenzoat nach Steglich verestert und die Schutzgruppe mit H₂ und Pd/C als Katalysator abgespalten. Die erhaltenen 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren wurden aus Essigsäure umkristallisiert.

Die 3-substituenten 4-Hydroxybenzylalkohole mit Nitro- und Methoxygruppen wurden mit einer Reinheit von 98% von der Fa. Acros gekauft. Die Brom-, Chlor- und Ethoxyderivate wurden aus den entsprechenden Aldehyden (Fa. ABCR, Maybridge, Acros) durch Reduktion mit Natriumborhydrid (NaBH₄) zu den benötigten Alkoholen umgesetzt. Die 3-substituenten 4-Hydroxybenzylalkohole wurden aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Der 4-Hydroxy-2-methoxybenzylalkohol wurde aus dem Aldehyd (Fa. Fluka) durch Reduktion mit Natriumborhydrid (NaBH₄) erhalten.

4.3.1 Der Einfluss einer Substitution am zentralen Phenylring auf die Polymorphie von Verbindungen mit COO – Verknüpfungsgruppen mit terminalen Dodecyloxyalkylketten (Verbindungen **9** - **10**)

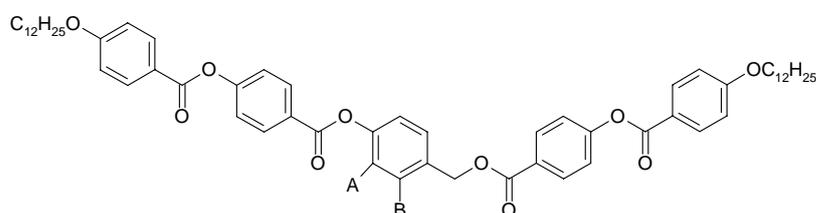
Zuerst werden die Eigenschaften unterschiedlicher 3 (oder 2)-substituierter 4-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyloxy-4-(4-*n*-dodecyloxybenzoyloxy)benzoate, die nach der in Kapitel 4.3 angegebenen Methode hergestellt wurden, untereinander verglichen. Die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien sind in Tabelle 4.5 angegeben.

Für alle in Tabelle 4.5 genannten Substanzen, bei denen der Substituent A kein Wasserstoffatom ist (Reihe **9**), war der Schmelzpunkt um wenigstens 10 °C unterkühlbar. Daher war es möglich, bei der

Substanz **9d** mittels Textur- und dielektrischen Untersuchungen klar die Existenz einer columnaren Phase nachzuweisen (Abbildung 4.30a). Bei den Substanzen **9a**, **9b**, **9c** und **9e** konnte die flüssigkristalline Phase nur bei schnellem Abkühlen mit ca. 10 - 30 °/min anhand der Textur beobachtet werden. Langsames Abkühlen, wie es z.B. bei dielektrischen Messungen und Röntgenuntersuchungen erforderlich ist, ergab Kristallisation.

Das ist am Beispiel von dielektrischen Daten von Substanz **9e**, die beim Abkühlen erhalten wurden, in Abbildung 4.33 veranschaulicht. In diesem Fall trat die Besonderheit auf, dass in der kristallinen Phase 1 ein Relaxationsgebiet sehr geringer Intensität beobachtet wurde ($\tau \approx 0.0001$ s), das wir mit der partiellen Reorientierung polarer Gruppen in der festen Phase erklären. Unterhalb von 60 °C verringert sich die Intensität der Absorptionsstufe, weil eine langsame Umwandlung in die feste Phase 2 erfolgt. Die eingezeichnete Umwandlungstemperatur bei etwa 53 °C wurde kalorimetrisch beim Aufheizen ermittelt.

Tabelle 4.5: Chemische Formel, Phasenumwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien [kJmol^{-1}] in eckigen Klammern von Substanzen **8** - **10** beim ersten Aufheizen.



| Nr | A | B | Cr | | SmCP** | | Col | | Iso |
|------------|-----------------------------------|-------------------|----|----------------|--------|-----|-------------|------------------|-----|
| 8 * | H | H | • | 123 [66.8] | | - | (• (rec) | 122.5) [21.1] | • |
| 9a | CH ₃ CH ₂ O | H | • | 107 [50.0] | (• | 85) | - | - | • |
| 9b | CH ₃ O | H | • | 123 [101.6] | (• | 91) | - | - | • |
| 9c | Cl | H | • | 121 [55.6] | | - | (• | 103) | • |
| 9d | NO ₂ | H | • | 112 [52.4] | | - | (• | 104) [17.9] | • |
| 9e | Br | H | • | 122 [56.5] | | - | (• | 93)** | • |
| 10 | H | CH ₃ O | • | 102 [29.1] | | - | • | 106 [20.4] | • |

*Nach [79], **nur über Texturuntersuchungen identifiziert.

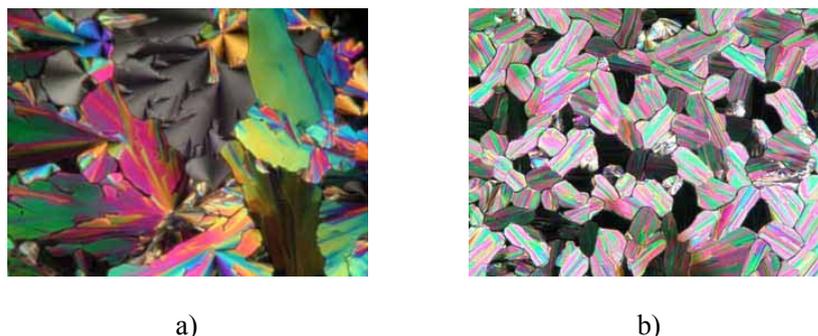


Abb. 4.32: Mosaiktexturen von a) Substanz **9d** bei 107°C; b) Substanz **10** bei 103°C unter gekreuzten Polarisatoren.

Eine Untersuchung der monotropen flüssigkristallinen Phase von Substanz **9d** mit Röntgenbeugungsmethoden war nicht möglich, da die Verbindung unter den entsprechenden Messbedingungen kristallisierte. Die Viskosität von Substanz **9d** steigt beim Übergang in die monotrope columnare Phase stark an, so dass die Kristallisation verzögert wird. Daher war es möglich, elektro-optische Untersuchungen durchzuführen. Bis zur elektrischen Spannung von 140 V war kein Polarisationspeak sichtbar.

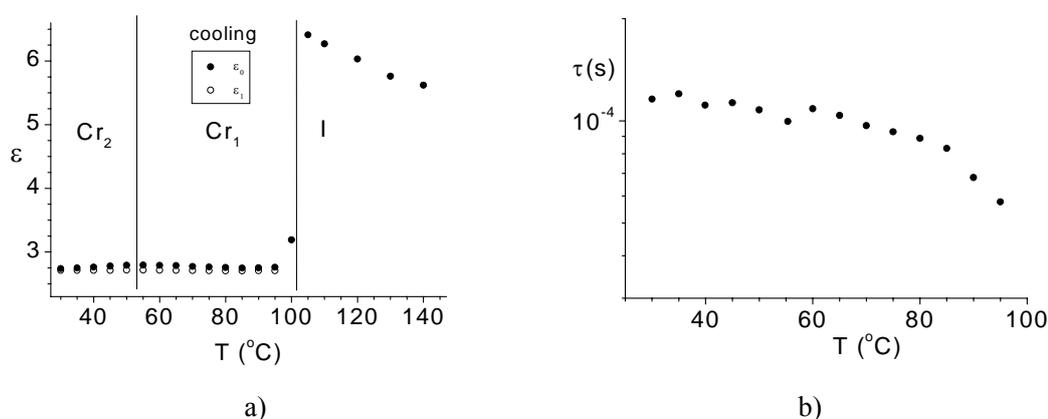


Abb. 4.33: a) Grenzwerte der Dielektrizitätskonstante und b) Relaxationszeiten von Substanz **9e** beim Abkühlen.

Die Ergebnisse dielektrischer Messungen an Substanz **9d** sind in der Abbildung 4.34 zusammengefasst. Die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_0 sinkt gleich nach dem Phasenübergang I/Col beim Abkühlen in die columnare Phase (s. Abb. 4.34a), so dass angenommen werden muss, dass unmittelbar nach der I/Col Umwandlung Kristallisation einsetzt. Ein sprunghafter Anstieg der statischen Dielektrizitätskonstante an der Phasenumwandlung mit nachfolgendem Abfall würde auf eine SmCP Phase hinweisen. Das ist nicht der Fall. Da aber die Relaxation nur in der flüssig-

kristallinen Phase erfolgt, sind die Relaxationszeiten in Abbildung 4.34b nicht so stark von der Kristallisation beeinflusst. Sie ergeben in der Arrheniusdarstellung eine Gerade, aus der die vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie von $E_A = (129 \pm 4) \text{ kJmol}^{-1}$ für die Reorientierung der Moleküle um die Längsachse berechnet wurde.

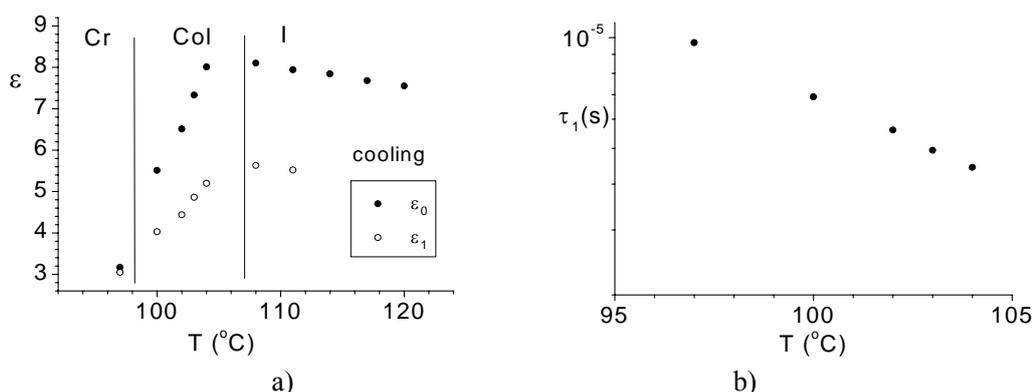


Abb. 4.34: a) Grenzwerte der Dielektrizitätskonstante und b) Relaxationszeiten von Substanz **9d**.

Ein Beispiel von einer in Position B substituierten Verbindung ist **10**. Ein Vergleich mit Verbindung **9b** zeigt, dass der gleiche Substituent in der Position B die Klärtemperatur um 15 °C erhöht, aber auch den Phasentyp ändert. Dadurch ist die columnare Phase von Substanz **10** thermodynamisch stabil. Sie erscheint unter dem Polarisationsmikroskop als eine schöne Mosaiktextur (Abb. 4.32b).

Guinier-Aufnahmen für Verbindung **10** zeigen zwei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich mit $d_1 = 34.72 \text{ \AA}$ und $d_2 = 23.4 \text{ \AA}$ sowie eine diffuse Streuung in Weitwinkelbereich. Dieses Beugungsbild ist typisch für B_1 – ähnliche Strukturen, d.h. für modulierte Schichtstrukturen mit nur wenigen Molekülen in einem Block.

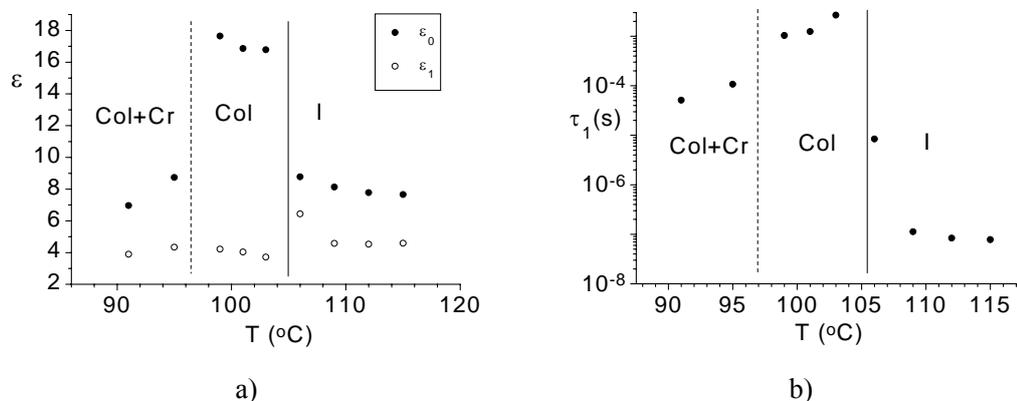


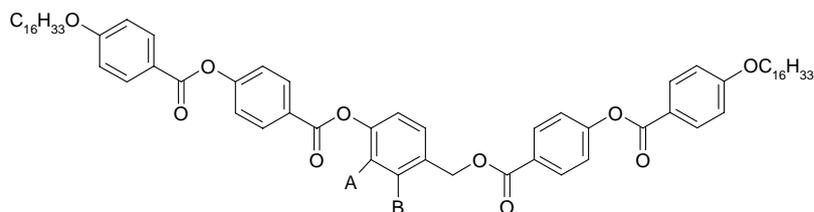
Abb. 4.35: a) Grenzwerte der Dielektrizitätskonstante und b) Relaxationszeiten von Substanz **10** bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Verbindung **10** zeigt ein anderes dielektrisches Verhalten: Die Intensität der Absorptionsstufe vergrößert sich an der Phasenumwandlung I/Col (Abbildung 4.35a), was selten beobachtet wurde. So steigt die Relaxationsstärke $\Delta_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_1$ von Δ_1 (I) = 3 auf Δ_1 (Col) = 13. Weiterhin gibt es einen Sprung in der Relaxationszeit an der Phasenumwandlung um etwa 4 Dekaden. Die Meßwerte waren wegen der hohen Leitfähigkeit schwer zu fiten, so dass die Relaxationszeiten einen Fehler von ungefähr 50% haben. Auf die Auswertung des tieffrequenten Mechanismus wurde verzichtet.

4.3.2 Der Einfluss einer Substitution am zentralen Phenylring auf die Polymorphie von Verbindungen mit COO – Verknüpfungsgruppen mit terminalen Hexadecyloxyketten (Verbindungen **12** - **13**)

Die substituierten 4-[4-(4-*n*-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoate (**12a-12c**, **13**) bieten einerseits eine weitere Möglichkeit, den Einfluss von Substituenten am zentralen Benzenmolekül zu erfassen und andererseits durch Vergleich mit den Substanzen im vorangegangenen Kapitel den Einfluss der terminaler Alkyloxyketten auf das Phasenverhalten zu untersuchen. Die Polymorphie dieser Substanzen ist in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Chemische Formel, Phasenumwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien [kJmol^{-1}] in eckigen Klammern von Substanzen **12a-12c** und **13** beim ersten Aufheizen.



| Nr | A | B | Cr | | SmCP _A | | Col _{ob} | Iso |
|-------------|-------------------|-------------------|----|---------------|-------------------|---------------|-------------------|-----|
| 11 * | H | H | • | 119 [70.9] | (• | 117 | •118) [21.5] | • |
| 12a | CH ₃ O | H | • | 124 | (• | 92**) | - | • |
| 12b | Cl | H | • | 119 [71.0] | - | (100 | •**) | • |
| 12c | NO ₂ | H | • | 108 [24.7] | • | 114 [18.6] | - | • |
| 13 | H | CH ₃ O | • | 106 [40.9] | • | 110 [21.3] | - | • |

*Verbindung **11** nach [79], ** Phasenzuordnung nur nach mikroskopischer Textur.

Eine Verlängerung der Alkyloxygruppen von 12 auf 16 Kohlenstoffatome (vergl. Tab. 4.5 mit Tab. 4.6) verstärkt die Tendenz zur Ausbildung thermodynamisch stabiler flüssig-kristalliner Phasen, wie bei den Substanzen mit Nitrosubstitution **9d** und **12c** ersichtlich ist. Die Verbindungen **12a** und **12b** zeigen eine hohe Tendenz zur Kristallisation. Bereits bei den DSC Untersuchungen fallen beim Abkühlen das Auftreten der flüssigkristallinen Phase und die Kristallisation zusammen. Die Textur von Substanz **12c** ist optisch fast isotrop. Es treten aber helle Punkte auf (Abbildung 4.36a). Nach Drehen des Analysators um ca. 10° aus der gekreuzten Stellung zum Polarisator erscheint eine dunkelgraue Textur. Das deutet darauf hin, dass die Moleküle um 45° in den Schichten geneigt sind [92, 93]. Ein Vergleich der in B-Position substituierten Verbindung **13** mit der in A-Position substituierten Verbindung **12a** zeigt, dass der gleiche Substituent in der B-Position thermodynamisch stabilen flüssigkristallinen Phase führt. Sie erscheint unter dem Polarisationsmikroskop als körnige Textur (Abbildung 4.36b).

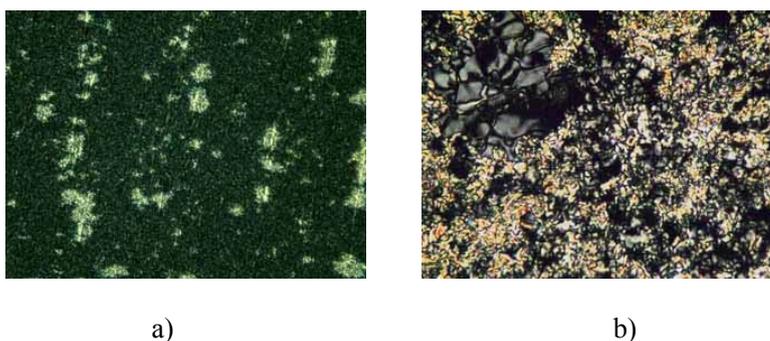


Abb. 4.36: Texturen unter gekreuzten Polarisatoren a) ungewöhnliche Textur von **12c** bei 60 °C; b) körnige Textur und Schlierentextur von Substanz **13** bei 110 °C.

Die Röntgenbeugungsdiagramme von Pulverproben der Verbindungen **12c** und **13** zeigen neben der für flüssigkristalline Phasen typischen diffusen Streuung im Weitwinkelbereich scharfe Reflexe bei kleinen Winkeln, im Fall von **12c** einen Reflex bei $d = 46 \text{ \AA}$, in dem von **13** drei äquidistante Reflexe, die als Reflexe erster, zweiter und dritter Ordnung mit einem d -Wert von ebenfalls 46 \AA interpretiert werden können. Für beide Verbindungen konnte so eine Schichtstruktur mit einem Schichtabstand von 46 \AA nachgewiesen werden. Da von keiner der beiden Verbindungen orientierte Proben erzeugt werden konnten, kann der Neigungswinkel der Moleküle zur Schichtnormalen nicht direkt aus den Röntgenexperimenten bestimmt werden. Eine Abschätzung ist bei Kenntnis der Moleküllänge nach der Formel $\cos\alpha = d / ML$ möglich. Für die Moleküle der beiden Verbindungen wurde an CPK-Modellen eine mittlere Moleküllänge von etwa 66 \AA (Mittelwert) gemessen. Daraus

berechnet sich nach der oben angegebenen Formel der Neigungswinkel zu 46° , was in guter Übereinstimmung mit der Annahme von 45° aus den optischen Untersuchungen an Verbindung **12c** steht.

Elektrooptischen Untersuchungen von Substanz **12c** beim Anlegen der Dreiecksspannung (Abbildung 4.37) lassen klar zwei Peaks pro Periode erkennen, die auf eine antiferroelektrische Struktur hinweisen (SmCP_A). Die spontane Polarisation wurde mit $P_s = 800 \text{ nC/cm}^2$ berechnet.

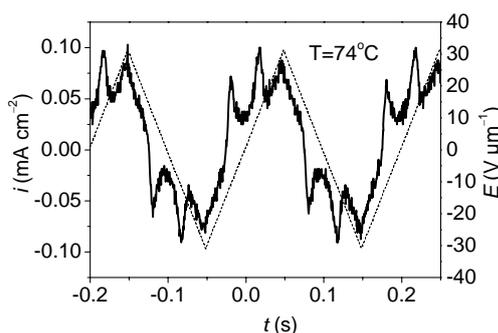
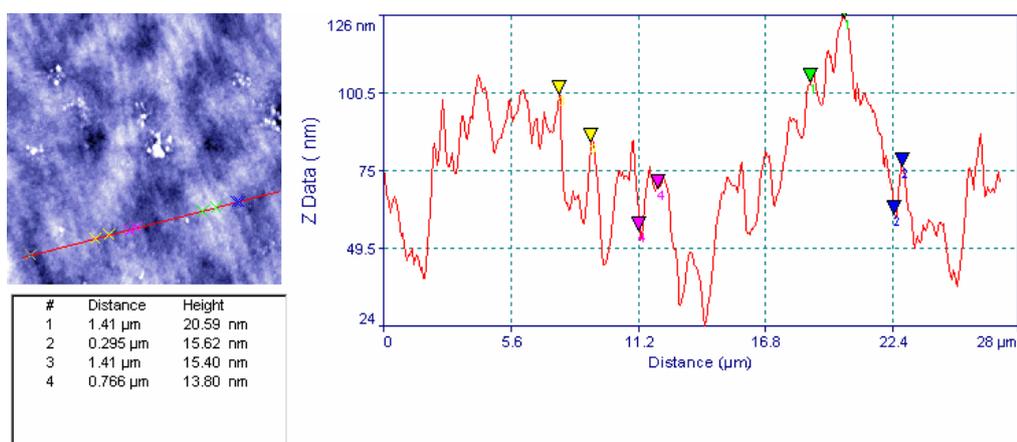
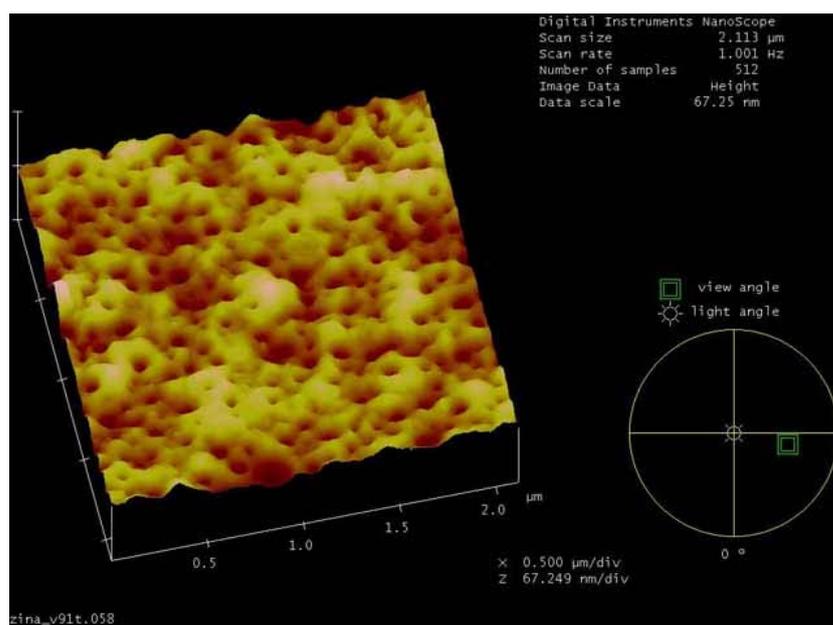


Abb. 4.37: Stromantwort von Substanz **12c**, $f = 5 \text{ Hz}$, $E_{pp} = 60 \text{ V/}\mu\text{m}$.

Um mehr Information über die Struktur von Substanz **12c** zu bekommen, wurde die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) angewandt. Weiterhin wurde auch das MultiMode-AFM von Veeco im Tapping-Mode mit Silizium-Cantilevern (RTESP) zu Messungen genutzt. Die Substanz war auf Glassubstrat präpariert, gleich wie Verbindung **5b**. Um Abbildungen der Modulation der freien Oberfläche von Substanz **12c** zu erhalten, wurden AFM-Messungen von verschiedenen Gebieten der Probe durchgeführt. Auf der Oberfläche sieht man zwei verschiedene Texturen (Abbildung 4.38), eine ringförmige (toruidartige) und eine gestreifte Überstruktur. Bei geringerer Auflösung (großem Scan) sieht man Streifen mit der Periode von $0.8 \mu\text{m}$ und einer Höhe von 14 nm . Daneben sind aber auch toruidartige Domänen sichtbar, die einen Durchmesser von $200 - 300 \text{ nm}$ besitzen und etwa 12 nm tief sind. Sie sind statistisch angeordnet. Derartige toruidartige Ringe weisen auf eine Schichtstruktur hin und sind in fast gleicher Größe in lyotropen flüssigen Kristallen [94] zu finden. Sie entsprechen fokal konischen Defekten, wie man sie oft auf der Oberfläche der SmCP (B_2 -Phase) sieht [74, 89]. Eine ähnliche streifenartige Struktur beobachtete man auch an Filmen cholesterinischer Phasen [74, 94].

Abb. 4.38: Oberflächeprofil von Verbindung **12c**.Abb. 4.39: Oberfläche von Substanz **12c**.

Auch für Substanz **13** wurden zwei Polarisationspeaks erhalten (Abbildung 4.41), aus denen $P_S = 800 \text{ nC/cm}^2$ berechnet wurde. Bei den elektrooptischen Untersuchungen wurde gefunden, dass die Texturen beim Anlegen einer gleichen positiven und negativen Spannung nicht völlig identisch sind (Abbildung 4.40 a und b) was auf eine synklone Ordnung hinweist (SmC_SP_A).

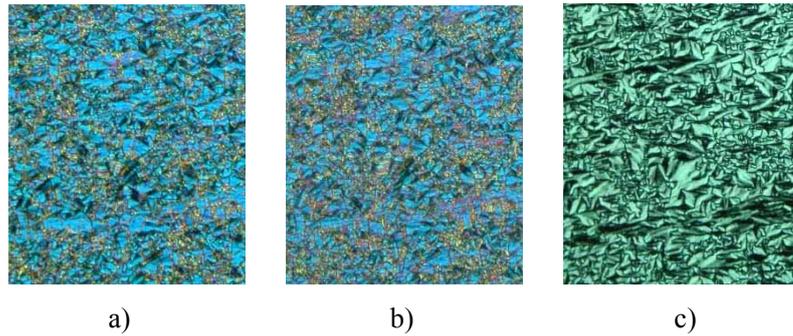


Abb. 4.40: Texturen von Substanz **13**, bei 75 °C, ITO-Zelle, 6μm Dicke a) $E = -11.6 \text{ V}/\mu\text{m}$; b) $E = +11.6 \text{ V}/\mu\text{m}$; c) ohne elektrische Feld.

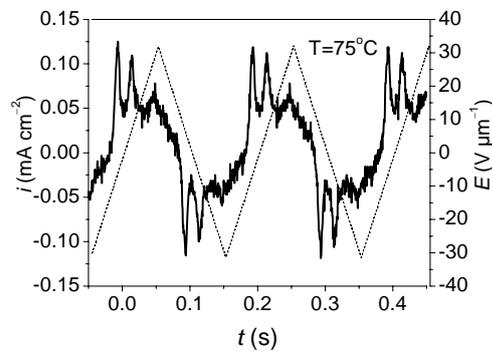


Abb. 4.41: Stromantwort von Verbindung **13**, $f = 5 \text{ Hz}$, $E_{pp} = 64 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Dielektrische Untersuchungen wurden beim Abkühlen durchgeführt. Die Ergebnisse an Verbindung **12c** sind in den Abbildungen 4.42 und 4.43 zusammengefasst.

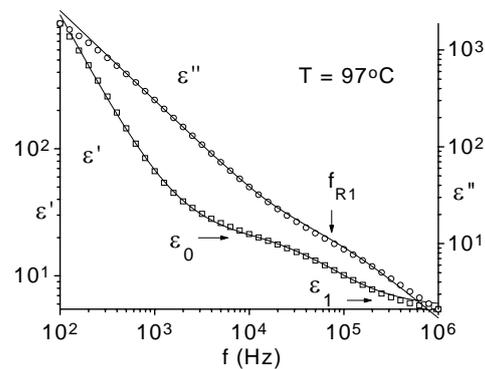


Abb. 4.42: Rohdaten der komplexen Dielektrizitätskonstante und gefittete Kurven von Substanz **12c** sind eingezeichnet (Gl.2.5).

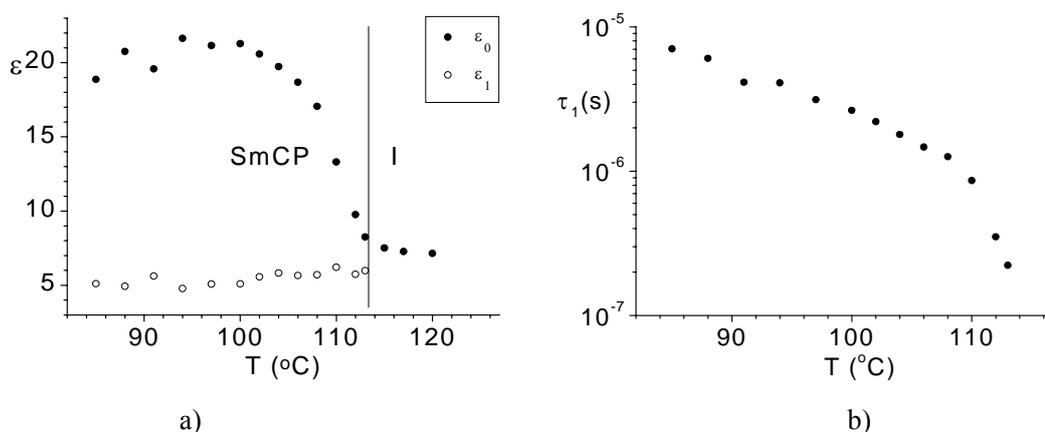


Abb. 4.43: a) Grenzwerke der Dielektrizitätskonstante und b) Relaxationszeiten von Substanz **12c** bei unterschiedlichen Temperaturen.

Durch die vergleichsweise hohe Leitfähigkeit von Verbindung **12c** dominiert der Einfluss der Doppelschicht auf ϵ' bei tiefen Frequenzen (Abbildung 4.42). Es ist nur ein Relaxationsgebiet abtrennbar, das bei 97 °C einen COLE-COLE Parameter von $\alpha = 0.2$ besitzt. Die Grenzwerke der Dielektrizitätskonstanten und die Relaxationszeiten τ zeigt Abbildung 4.43. Für τ wurde eine Aktivierungsenergie von $E_A = (86 \pm 8) \text{ kJmol}^{-1}$ berechnet. Dabei wurden die Punkte bei 113 und 112 °C nicht verwendet, da sie durch Vorumwandlungseffekte beeinflusst sind. Substanz **12c** zeigt in der Mesophase eine große Relaxationsstärke ($\epsilon_0 - \epsilon_1$) von etwa 15. Das spricht für eine SmCP Phase bei der dielektrische Relaxation durch die Reorientierung der Moleküle um die Längsachsen entsteht. Die erwartete tieffrequente Absorptionsstufe ist wegen der hohen Leitfähigkeit nicht sichtbar.

Ergebnisse dielektrischer Messungen an Substanz **13** sind in den Abbildungen 4.44 und 4.45 gezeigt.

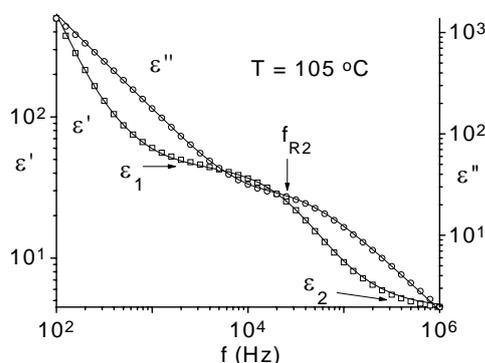


Abb. 4.44: Rohdaten der komplexen Dielektrizitätskonstante und gefittete Kurven von Substanz **13** sind eingezeichnet (Gl.2.5). (Fit Parameter $\epsilon_1 = 42 \pm 4$, $\epsilon_2 = 4.4 \pm 1.4$, $f_{R2} = 2.75 \cdot 10^4 \pm 5 \cdot 10^3 \text{ Hz}$, $\alpha_2 = 0.1$).

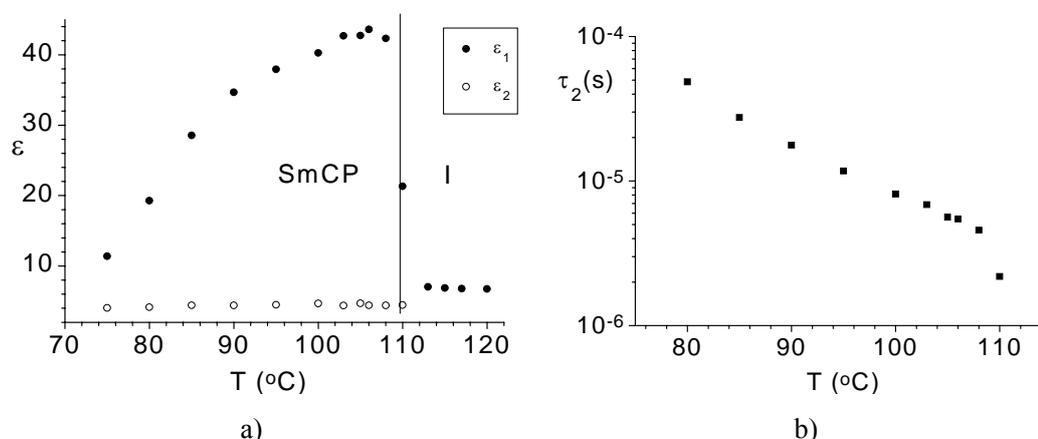


Abb. 4.45: Grenzwerte der DK und (a) und Relaxationszeiten von Substanz **13**; b) bei unterschiedlichen Temperaturen.

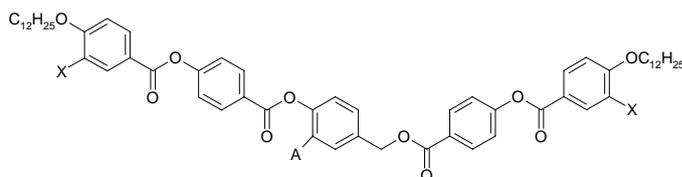
Die Messwerte in Abbildung 4.44 belegen sicher nur die Existenz einer Absorptionstufe bei 25 kHz. Ein tieffrequenter Mechanismus kann wegen der hohen Leitfähigkeit nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die gefitteten dielektrischen Kenndaten für den zweiten Mechanismus in der Abbildung 4.45 haben eine höhere Genauigkeit als die bei der vorangegangenen Substanz. Daher ist der Abfall des Dielektrischenstärke mit fallender Temperatur realistisch und muss mit der Rotationshinderung für die Reorientierung um die Moleküllängsachse zusammenhängen. Ein derart ausgeprägtes Absinken der Absorptionsintensität wurde bisher nicht beobachtet. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozess wurde zu $E_A = (91 \pm 3) \text{ kJmol}^{-1}$ berechnet, wenn der letzte Punkt bei 110°C nicht für die Rechnung verwendet wird (Vorumwandlungseffekt).

4.4 Der Einfluß einer lateralen Substitution an den äußerem Phenylringen

Um den Einfluss lateraler Substituenten zu untersuchen, wurden 3-**Methoxy**-4-[4-(3-subst.-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(3-subst.-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)-benzoate und 3-**Nitro**-4-[4-(3-subst.-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(3-subst.-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoate synthetisiert. Die letzte Stufe der Synthese der Verbindungen mit lateralen Substituenten ist ähnlich wie die der Substanzen ohne Substituenten, die im Schema 4.3 gezeigt ist. Die 4-(3-Chlor-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure wurde wie die unsubstituierten nach Kapitel 4.3 hergestellt. Es war nicht möglich, 4-(3-Brom-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure nach dem gleichen Verfahren zu erhalten, weil nach der Hydrierung Brom

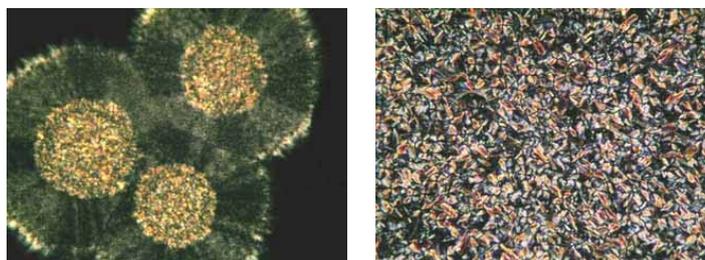
teilweise zusammen mit der Schutzgruppe abgespalten wurde. Daher wurde die brom-substituierte Säure durch Oxidation von 4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd mit Wasserstoffperoxid hergestellt. Die Polymorphie der Substanzen zeigt Tabelle 4.7.

Tabelle 4.7: Chemische Formel, Phasenumwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien [kJmol⁻¹] in eckigen Klammern von Substanzen Reihe **14** und **15** beim ersten Aufheizen



| Nr | A | X | Cr | | SmCP | | Col | | X | | Iso |
|------------|-------------------|----|----|----------------|-----------------|---|------------------|---|------------------|---|-----|
| 9b* | CH ₃ O | H | • | 123 [101.6] | (• 91) | | - | - | - | - | • |
| 9d* | NO ₂ | H | • | 112 [52.4] | | - | (• 104 [17.9] | | - | - | • |
| 14a | OCH ₃ | Cl | • | 103 [31.6] | (• 71 [12.4] | | - | - | - | - | • |
| 14b | OCH ₃ | Br | • | 95 [40.5] | (• 65 [12.9] | | - | - | - | - | • |
| 15a | NO ₂ | F | • | 119 [48.3] | - | - | - | - | (• 116 [16.3] | | • |
| 15b | NO ₂ | Cl | • | 110 [38.7] | - | - | - | - | (• 104 [12.9] | | • |
| 15c | NO ₂ | Br | • | 96 [31.0] | - | - | - | - | (• 86 [11.2] | | • |

* Die Verbindungen **9b** und **9d** sind von Tabelle 4.5 übernommen, sie sind zum Vergleich noch einmal angegeben.



a)

b)

Abb. 4.46: Texturen unter gekreuzten Polarisatoren: a) Sm+Cr Phase von Substanz **14a**, 97 °C, Abkühlungsgeschwindigkeit 5 Kmin⁻¹. b) unspezifische Textur von Substanz **15b** (X Phase), 102 °C.

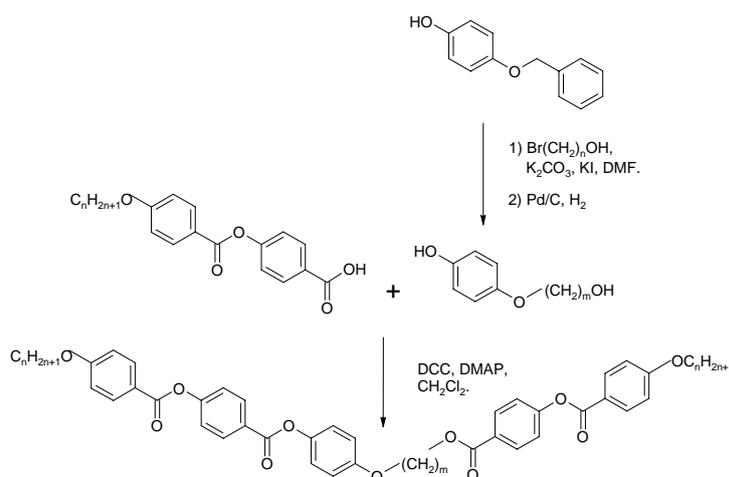
Die Substanzen **14a** und **14b** zeigen unter dem Polarisationsmikroskop eine marmorierte Textur. Ob eine SmC oder SmCP Phase vorliegt, konnte nicht klar entschieden werden. Elektrooptische

Messungen waren wegen der schnellen Kristallisation nicht möglich, Ein typisches Bild dafür zeigt Abbildung 4.46a. Eine niedrige Viskosität, reversible Phasenumwandlungstemperaturen, sowie eine schwache Doppelbrechung lassen eine SmC Phase wahrscheinlicher sein. Getrennte DSC Peaks für die I/LC und LC/Cr Umwandlungen sieht man beim Abkühlen beider Substanzen mit 10 Kmin^{-1} . Dagegen wird bei Substanz. **9b** nur ein Kristallisationspeak beobachtet. Beim Vergleich der lateral unsubstituierten Substanz **9b** mit den substituierten Proben **14a** und **14b** ist der bekannte Effekt der Klärpunktniedrigung zu erkennen [95, 96].

Die Situation für Substanzen mit Nitrogruppen **15a**, **15b** und **15c** ist andere. Die Texturen für alle lateral substituierten Verbindungen waren gleich, aber unterschiedlich von der in Abbildung 4.46b gezeigten Textur der unsubstituierten Substanz. Bei langsamem Abkühlen entstehen zuerst viele weiße Parallelogramme und dann die unspezifische Textur, die in Abbildung 4.46b gezeigt ist. Die Texturen sind untypisch für columnare oder smektische Phasen. Leider waren weitergehende Untersuchungen unmöglich, weil die Verbindungen kristallisierten. Wir haben diese wahrscheinlich neue Mesophase als X Phase bezeichnet.

4.5.1 Synthese von unsymmetrischen Fünfkern-Verbindungen mit flexible Mittelteil mit COO – Verknüpfungsgruppen

Im folgenden Kapitel soll untersucht werden, wie sich die Flexibilität im Mittelteil des Moleküls auf das Phasenverhalten auswirkt. Ein allgemeines Syntheschema für geeignete Substanzen ist nachfolgend gegeben.



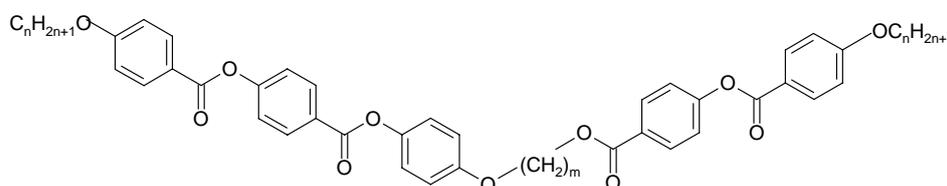
Schema 4.4: Allgemeines Syntheschema zur Darstellung von am Kern substituierten 4-[4-(4-n-alkoxybenzoyloxy)benzoyloxy]phenoxyalkyl-4-(4-n-alkoxybenzoyloxy)benzoaten (**16** - **18**).

Asymmetrische Phenole wurden aus 4-Benzyloxy-phenol und ω -Bromalkoholen durch Veretherung nach Williamson hergestellt. Die Benzyl-Schutzgruppe wurde mit Wasserstoff und Pd/C als Katalysator abgespalten. Die so erhaltenen ω -(4-Hydroxy-phenoxy)alkanole wurden mit 4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren nach Steglich mit DCC verestert und anschließend aus Ethylacetat/EtOH oder DMF/EtOH mehrmals umkristallisiert.

4.5.2 Der Einfluss eines Spacers zwischen den mesogenen Fragmenten auf die Polymorphie

Das Phasenverhalten der nach Schema 4.4 hergestellten 4-[4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)-benzoyloxy]phenoxyalkyl-4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate ist in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Tabelle 4.8 Chemische Formel, Phasenumwandlungstemperaturen ($^{\circ}\text{C}$) und -enthalpien [kJmol^{-1}] beim ersten Aufheizen (für die Verbindung **18c** auch beim ersten Abkühlen) von Serie **16**, **17** und **18**.



| Nr | n | m | |
|------------|----|---|---|
| 16a | 8 | 2 | Cr 126 [42.6] Col 137 [18.7] I |
| 16b | 12 | 2 | Cr 125 [66.6] (Col 123) [16.6] I |
| 17a | 6 | 3 | Cr 164 [49.2] SmC _C 176 [0.4] N 247 [6.4] I |
| 17b | 8 | 3 | Cr 164 [53.9] SmC̃ 167 [0.4] SmC _C 172 [0.7] N 231 [7.0] I |
| 17c | 12 | 3 | Cr 156 [53.4] SmC _C 201 [6.0] N 211 [7.7] I |
| 18a | 8 | 4 | Cr _I 103 [49.4] Cr _{II} 116 [3.2] SmC _C 145 [8.6] N 168 [0.8] I |
| 18b | 12 | 4 | Cr 113 [63.8] Col 129 [10.6] N 150 [0.5] I |
| 18c | 16 | 4 | Cr 117 [72.9] SmX 124 [8.3] N 145 [1.0] I I 143 [1.0] N 121 [8.3] SmX 114 [0.04] SmCP 95 [18.9] Cr |

Die Substanzen mit der Spacerlänge $m = 2$ bilden nur columnare Phasen. Ab $m = 3$ wird als Hochtemperaturphase bei allen Substanzen die nematische Modifikation gefunden. Da die Substanzen mit unterschiedlicher Spacerlänge verschiedene Eigenschaften zeigen, werden sie nachfolgend getrennt beschrieben.

Substanzen mit der Spacerlänge $m=2$

Die Substanzen mit dem kurzen Spacer (**16a** und **16b**) zeigen bei langsamem Abkühlen aus der isotropen Phase zunächst Dendriten, die zu einer Mosaiktextur zusammenwachsen. Die Texturen von beiden Substanzen sind gleich. Elektrooptische Messungen wurden an beiden Substanzen durchgeführt, aber bis zu elektrischen Feldstärken von $E_{pp} = \pm 66.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ bei $f = 5 \text{ Hz}$ trat keine Änderung der Textur auf. Es wurde kein polares Schalten gefunden. Röntgenuntersuchungen mit der Guinier Methode an Substanz **16b** ergaben zwei intensive Reflexe mit $d = 26.8 \text{ \AA}$ und $d = 23.4 \text{ \AA}$ im Kleinwinkelbereich sowie eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich (Die Guinieraufnahme für diese Verbindung wurde als Beispiel in Kapitel 2.4.2 gezeigt). Das Beugungsbild ist typisch für eine modulierte Struktur. Bei rechtwinkliger Indizierung ergeben sich die Zellparameter zu $a = 32.5 \text{ \AA}$ und $b = 46.8 \text{ \AA}$. Die Moleküllänge wurde zu $ML = 50.3 \text{ \AA}$ aus CPK- Modellen berechnet, so dass auch hier eine Neigung der Moleküle gegen die b Achse angenommen werden muss. Nach $\alpha = \arcsin(d/ML)$ ergibt sich ein mittlerer Neigungswinkel von ca. 20° , der jedoch wegen der großen Flexibilität des Spacers ein sehr grober Schätzwert ist.

Dielektrische Messwerte von Substanz **16a** sind in Abbildung 4.47 gezeigt. In isotroper Phase tritt der Beginn eines Absorptionspeaks auf, dessen Relaxationsfrequenz mit ungefähr 2 - 3 MHz abgeschätzt werden kann. In flüssigkristalliner Phase haben wir die Meßwerte mit nur einem Relaxationsmechanismus gefittet. Der Grenzwert der Dielektrizitätskonstanten bei hohen Frequenzen von etwa 4.5 lässt noch einen Mechanismus bei höheren Frequenzen vermuten (Dynamik der Endgruppen), der die Dielektrizitätskonstante unter 3 reduziert. Eine tieffrequente Relaxationsstufe wurde wegen der hohen Leitfähigkeit nicht gefunden. Als Mechanismus für die in Abbildung 4.47 gezeigte Absorptionsstufe nehmen wir die Rotation der Moleküle um die lange Achse an. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten (Abbildung 4.48b) berechnete Aktivierungsenergie beträgt $E_A = (120 \pm 4) \text{ kJmol}^{-1}$ und die zugehörige Relaxationsstärke etwa $\Delta = 1.25$. Typisch für eine „klassische“ columnare Phase ist die Abnahme der Dielektrizitätskonstanten

beim Übergang I/Col in Abbildung 4.48a, die auf eine strukturell bedingte teilweise Kompensation der Querdipolmomente hinweist [73].

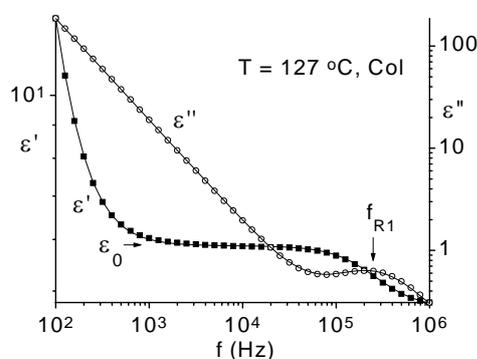


Abb. 4.47: Die komplexe dielektrische Funktion von die Substanz **16a**. (Fit Parameter: $\epsilon_0 = 5.87 \pm 0.01$; $\epsilon_1 = 4.7 \pm 0.3$; $f = 2.5 \cdot 10^5 \pm 9.5 \cdot 10^3$)

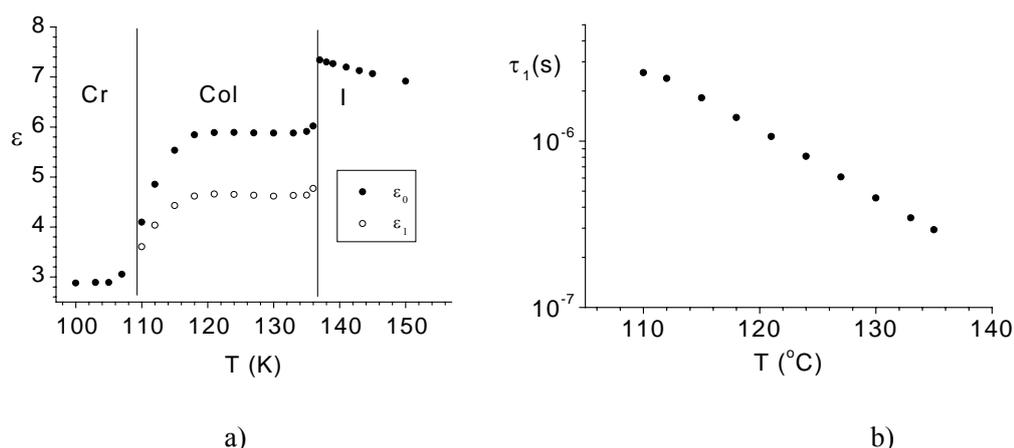


Abb. 4.48: a) Gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten und b) Relaxationzeiten für Substanz **16a**.

Substanzen mit der Spacerlänge $m=3$

Bei Vergrößerung der Länge des Spacers um ein Kohlenstoffatom ($m = 3$) ändern sich die Eigenschaften sehr stark. Die Substanz mit Kettenlänge $n = 8$ **17b** hat eine interessante Polymorphie und ungewöhnliche Eigenschaften der Mesophasen. Beim Abkühlen zeigt die nematische Phase eine typische Schlierentextur (Abbildung 3.45a). Bei etwa 172°C tritt eine geringe Änderung in Doppelbrechung und der Textur auf (Abbildung 4.49b) und bei 166°C bilden sich „verschwommene“ Fächer aus (Abbildung 4.49c). Eine weitere Texturänderung, die Ausbildung fächerähnlicher Domänen, wird unterhalb 162°C beobachtet (Abbildung 3.45d).

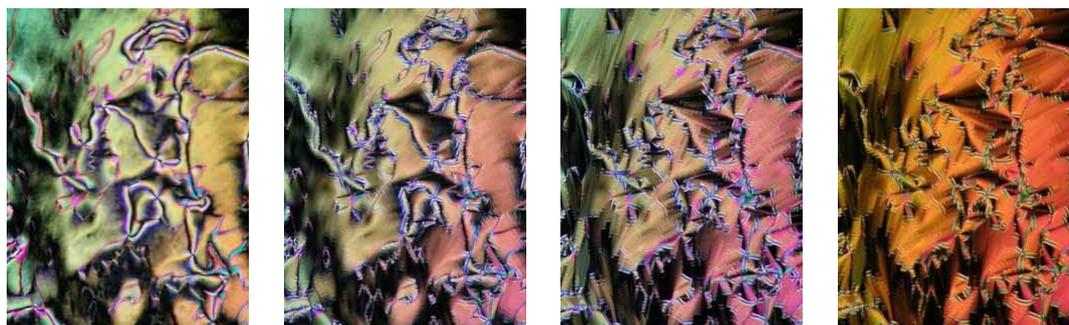


Abb. 4.49: Texturen von Substanz **17b** unter gekreuzten Polarisatoren a) bei 174 °C, nematisch, b) bei 171 °C, SmC, c) 166 °C; d) bei 155 °C, SmC.

Röntgenuntersuchungen an Substanz **17b** wurden beim Aufheizen durchgeführt. Bei Temperaturen von 162 und 164 °C sind auf dem Guinierfilm zwei Braggreflexe im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Streuung in Weitwinkelbereich erkennbar. Die Indizierung als rechtwinklige Zelle ergibt Zellparameter von $a = 36.3 \text{ \AA}$, $b = 54.4 \text{ \AA}$.

Für die Verbindungen mit Spacerlänge $m = 3$ wurde die sogenannte „Zickzack“ Konformation (all-trans für Kette und Spacer) vorgegeben und die Moleküllänge wie in Abbildung 4.50 am Modell gemessen. Die aus CKP-Modellen ermittelte Moleküllänge von $ML = 56.7 \text{ \AA}$ stimmt etwa mit dem b -Parameter überein, wenn man davon ausgeht, dass die Moleküle leicht gegen die b -Achse geneigt sind.

Bei weiterem Aufheizen findet man bei etwa 166 °C einen weiteren Phasenübergang. Bei 168 °C erkennt man in der neuen Phase einen scharfen Schichtreflex. Der Schichtabstand von $d = 26.8 \text{ \AA}$ entspricht etwa einer halben Moleküllänge und bedeutet, dass die Moleküle stark interkalieren und leicht geneigt sind (SmC_C-Phase). Im elektrischen Feld ist bei Substanz **17b** in allen Mesophasen nur eine Bewegung zu erkennen, ein polares Schalten tritt nicht auf.



Abb. 4.50: All-trans Konformation von Verbindung **17b**, die für die Abschätzung der Moleküllänge verwendet wurde.

Für die Verbindungen mit kurzen und langen Alkylketten (**17a** und **17c**) wurden in den Guinier Filmaufnahmen neben diffusen Reflexen der äußeren Streuung nur ein scharfer Reflex bei $d = 24.6 \text{ \AA}$ (**17a**) und $d = 37.4 \text{ \AA}$ (**17c**) beobachtet. Dieser Abstand entspricht der halben Moleküllänge, die aus Kalottenmodellen bestimmt wurde, und lässt auf eine interkalierte smektische Phase schließen. Dielektrische Messungen waren nicht möglich, da alle Verbindungen mit dem Spacer $m = 3$ zu hohe Klärtemperaturen haben.

Substanzen mit der Spacerlänge $m=4$

Bei Vergrößerung der Spacerlänge auf $m = 4$ sind bananenförmige Moleküle zu erwarten. Die Substanz **18a** mit der kürzesten Alkylkette ($n = 8$) zeigt eine marmorierte Textur in der nematischen Phase. Es treten nur Defekte mit $S=1/2$ auf, T-förmige ($S=1$) Defekte, wurden nicht beobachtet (Abbildung 4.51, links). Mit weiterem langsamem Abkühlen beobachtet man die Fächertextur der SmC_C Phase. Die nematische Phase zeigt eine untypische elektrooptische Antwort. Wenn ein niederfrequentes elektrisches Feld an die planar orientierte nematische Phase angelegt wird, sieht man bei tiefen Spannungen equidistante Streifen parallel zur originalen Direktorrichtung. Mit vergrößerter Spannung werden diese elektrooptischen Effekte schwächer und nach einer anfänglichen myelinartigen Textur wird schließlich eine Fächertextur erzeugt. Die feldinduzierte Textur verschwindet, wenn das Feld entfernt wird. In Abbildung 4.51 sind zuerst die nematische Phase und danach die mit 7V und mit 9V induzierte Domänenstruktur senkrecht zur ursprünglichen Direktorrichtung zu sehen. Die ab 17V auftretende myelinartige Textur und Fächertextur (40V) sind am Ende der Abbildung gezeigt. Derartige Effekt wurden auch in [97-99] beobachtet, aber der Mechanismus ist nicht klar.

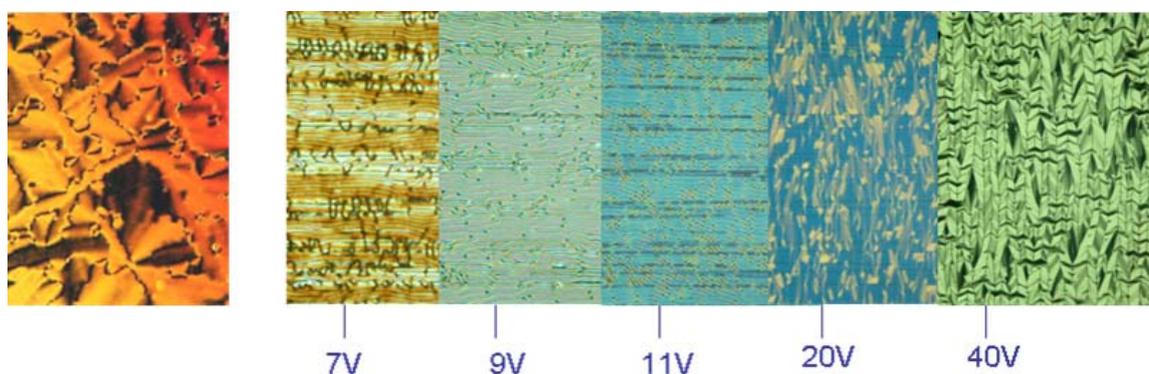


Abb. 4.51: Texturen von Substanz **18a**, links nematische Phase ohne Spannung bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen zwei Objektträgern; rechts feldinduzierte Texturen in einer ITO-Zelle der Dicke $6 \mu\text{m}$ beim $147 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die nematische Phase wurde wegen ihres untypischen elektrooptischen Verhaltens sowie der unkonventionellen Textur im Magnetfeld orientiert und mit dem 2D - Detektor vermessen. Die zur Verfügung stehende Messanordnung mit dem Magnetofen lässt nur ein begrenztes Aufheizen zu, deshalb konnte kein Beugungsbild der isotropen Phase zum Vergleich aufgenommen werden (Klärpunkt von **18a**: 168 °C). Zur Verdeutlichung der immer stärkeren Herausbildung der diffusen Maxima im Kleinwinkelbereich mit sinkender Temperatur, die von cybotaktischen Gruppen bekannt sind, in Abbildung 4.52 deshalb die Intensitätsdifferenzen zur nematischen Phase bei 166 °C dargestellt [100, 101]. Die Intensitätsdifferenz vergrößert sich mit sinkender Temperatur. Außerdem zeigen die Intensitätsdifferenzen schärfere Reflexe als die vorangestellten Originale. In Abbildung 4.52d kann man sogar eine sehr schwache Streuung bei kleinerem Winkel erkennen. Es werden diffuse Maxima im Kleinwinkelbereich beobachtet. Der Schichtabstand in diesen smektischen Clustern entspricht etwa einer halben Moleküllänge. Daraus folgt, dass in der nematischen Phase eine Anordnung von Schichtfragmenten im Nahordnungsbereich vorliegt. Wir gehen davon aus, dass bei niedrigen Temperaturen diese polaren smektischen Cluster so gut vorgebildet sind, dass sie unter einem elektrischen Feld eine induzierte smektische Phase aufbauen können. Bei abgeschaltetem elektrischen Feld orientieren sich diese smektischen Cluster wieder in den Ausgangszustand zurück.

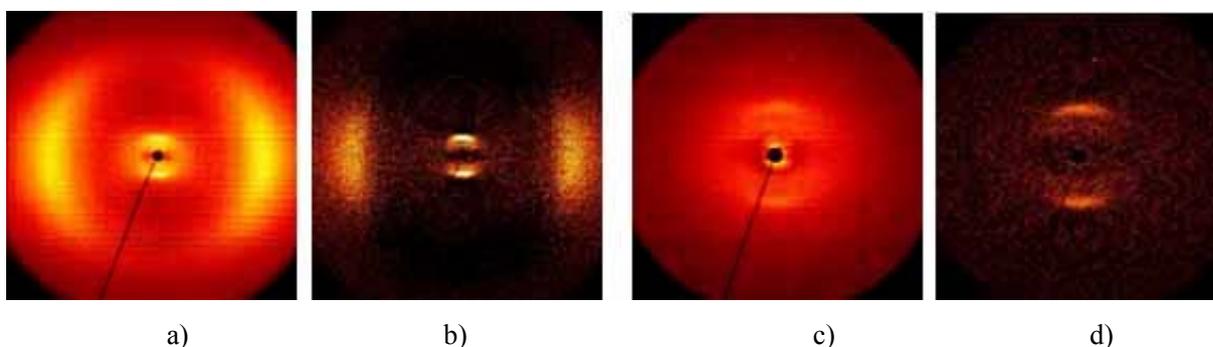


Abb. 4.52: 2D-Röntgenbeugungsbilder von Substanz **18a**, Probe in einer Kapillare, orientiert in Magnetfeld nematische Phase bei 146 °C a) und b) Weitwinkelbereich a) Originalaufnahme b) $I(146\text{ °C}) - I(166\text{ °C})$; c) und d) Kleinwinkelbereich c) Originalaufnahme d) $I(146\text{ °C}) - I(166\text{ °C})$.

Die weitere Phase von Substanz **18a** ist eine smektische SmC_C Modifikation mit Fächertextur. Diese Phase kann mit einem elektrischen Feld geschaltet werden. Dabei ändert sich die grüne Textur nach orange. Die Textur der geschalteten Zustände ist von der Polarität des Feldes unabhängig (Abbildung 4.53ab). Es wurde keine polare Stromantwort erhalten. Dieses Verhalten spricht für dielektrisches Schalten.

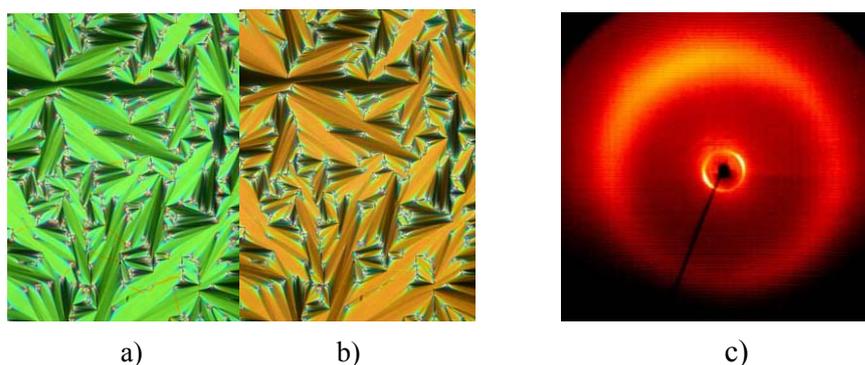


Abb. 4.53: Fächertextur der SmC_C Phase von Substanz **18a** a) ohne elektrisches Feld; b) mit elektrischer Spannung von ± 23 V (139 °C, ITO-Zelle $6\mu m$ Dicke), c) 2D-Röntgenbeugungsbild der SmC_C Phase von Substanz **18a** bei 140 °C nach dem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit.

Die Guinieraufnahme von Verbindung **18a** in der flüssigkristallinen Phase zeigt einen Schichtreflex mit $d = 26.0$ Å. Die mittlere Moleküllänge wurde aus Kalottenmodellen zu $ML = 55.9$ Å ermittelt. Die Schichtdicke entspricht ungefähr der halben Moleküllänge, wenn man einen geringen Neigungswinkel gegen die Schichtnormale in der SmC_C (B_6) Phase berücksichtigt. Die Abbildung 4.53c zeigt das 2D-Beugungsbild der Verbindung **18a**. Der aus χ -Scans ermittelte mittlere Neigungswinkel der Moleküle zur Schichtnormalen beträgt zwischen 0° und 10° .

Mit Verlängerung der Alkylkette (Verbindung **18b**) tritt beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit zuerst eine nematische Phase mit homeotroper Textur und bei weiterer Abkühlung eine dendritisch wachsende Mosaiktextur auf (Abbildung 4.54 a, b).

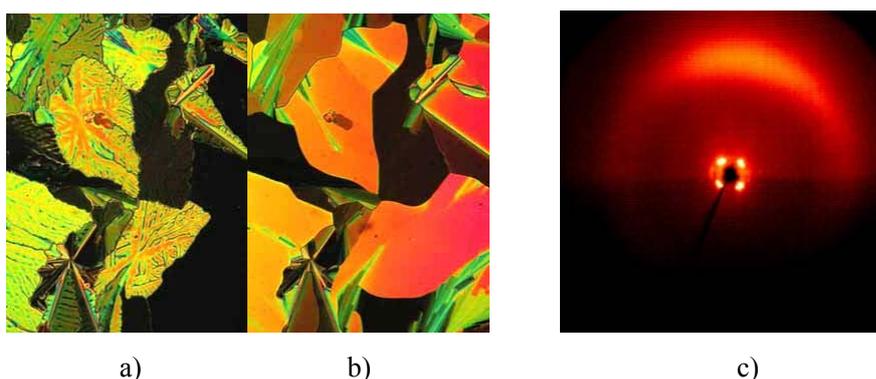


Abb. 4.54: Textur von Substanz **18b** unter gekreuzten Polarisatoren a) bei 131.1 °C, Übergang N-Col; b) Mosaiktextur bei 129 °C, c) Beispiel für das 2D-Röntgenbeugungsbild der columnaren Phase von Substanz **18b** bei 120 °C.

Der Guinierfilm von Substanz **18b** zeigt zwei scharfe Braggreflexe, aus denen Schichtabstände von $d = 35.0$ Å und 28.5 Å berechnet wurden. Die Moleküllänge, bestimmt aus Kalottenmodellen,

beträgt 60.5 Å. Abbildung 4.54c zeigt das 2D-Röntgenbeugungsbild der columnaren Phase von Substanz **18b**. Die Indizierung ist nicht eindeutig, weil die Orientierung der Substanz nicht ausreichend war. Die inneren Reflexe sind typisch für eine modulierte Struktur. Wir können nicht eindeutig sagen, ob es sich um eine rechtwinklige oder schiefwinklige Zelle handelt.

Verbindung **18c** bildet beim Abkühlen zuerst eine homeotrop orientierte nematische Phase, danach eine Phase mit unspezifischer Textur. Bei weiterem Abkühlen ist die Textur wieder schwarz und wenn man den Polarisator gegen Analysator dreht, beobachtet man chirale Domänen. Das 2D-Röntgenbeugungsbild zeigt in der nematische Phase cybotaktischen Gruppen, die ohne magnetische Orientierung in Nahordnungsbereich sichtbar sind. Beim weiterem Abkühlen sieht man eine 2D geordnete Phase und danach eine Schichtstruktur mit $d = 46.6 \text{ \AA}$ bei $T = 110 \text{ °C}$ mit einer diffusen äußeren Streuung. Die Moleküle in der smektische Phase sind um 45° bis 50° in der Schichten geneigt.

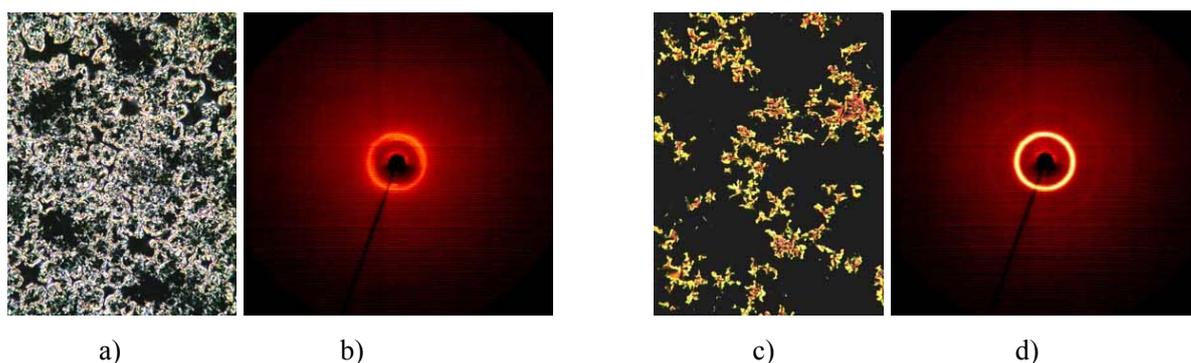


Abb. 4.55 Texturen von Substanz **18c** unter gekreuzten Polarisatoren und 2D-Röntgenbeugungsbild Originalaufnahme Kleinwinkelbereich a) und b) columnare Phase a) bei 120 °C; b) 118 °C; c) und d) smektische Phase c) 115 °C d) 197 °C

Dielektrische Untersuchungen wurden an allen drei Verbindungen durchgeführt. Die nematische Phase wurde mit einer magnetischen Feldstärke von 0,7 T parallel und senkrecht zum Direktor orientiert. Für die Verbindung **18a** war für die parallele und senkrechte Orientierung in nematischer Phase kein Relaxationsprozess sichtbar. Die dielektrische Anisotropie in nematischer Phase beträgt +0.15. In der interkalieren SmC_C Phase findet man bei hohen Temperaturen nur einen Relaxationsprozess. Da dieser Relaxationsprozess in paralleler Richtung eine deutlich größere Intensität zeigt (Abbildung 4.56b) gehen wir davon aus, dass es sich dabei um die klassische Reorientierung um die kurze Molekülachse handelt. Bei tieferen Temperaturen kann ein weiterer Relaxationsprozess im

Frequenzbereich um 10^6 Hz abtrennt werden. Eine tieffrequente Relaxationsstufe ist nicht nachweisbar.

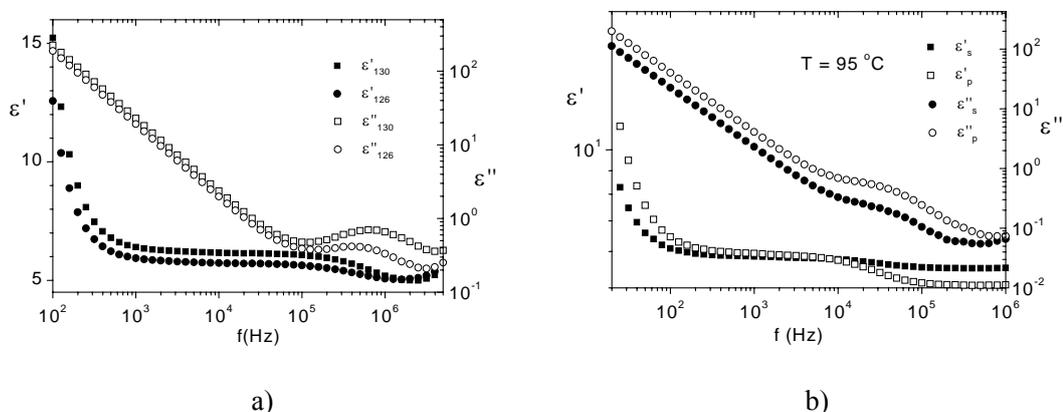


Abb. 4.56: Dielektrische Spektren von Substanz **18a** in der SmC_C Phase: a) parallele Orientierung bei 130 °C (ϵ_{130}) im Magnetfeld und bei 126 °C (ϵ_{126}) Magnet abgeschaltet; b) für die parallele und senkrechte Orientierung in der smektische Phase bei 95 °C.

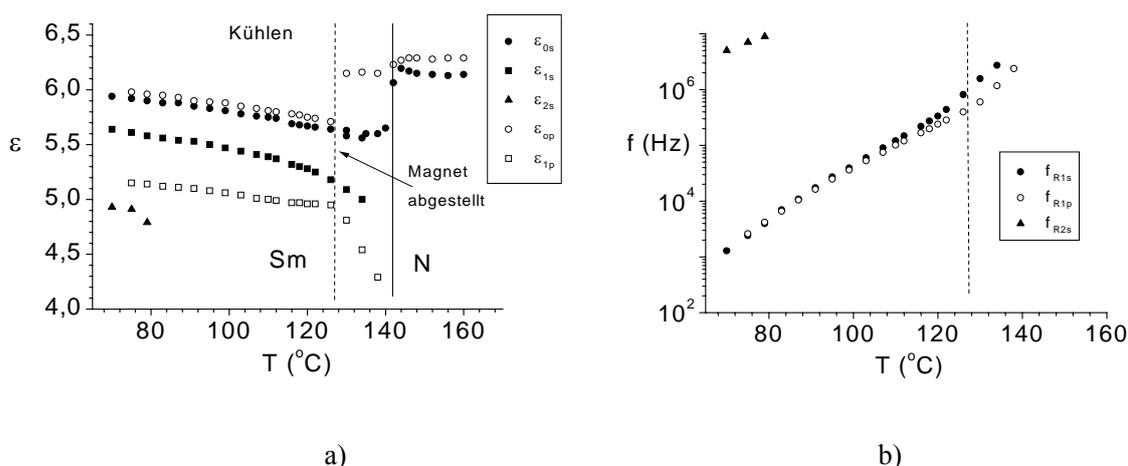
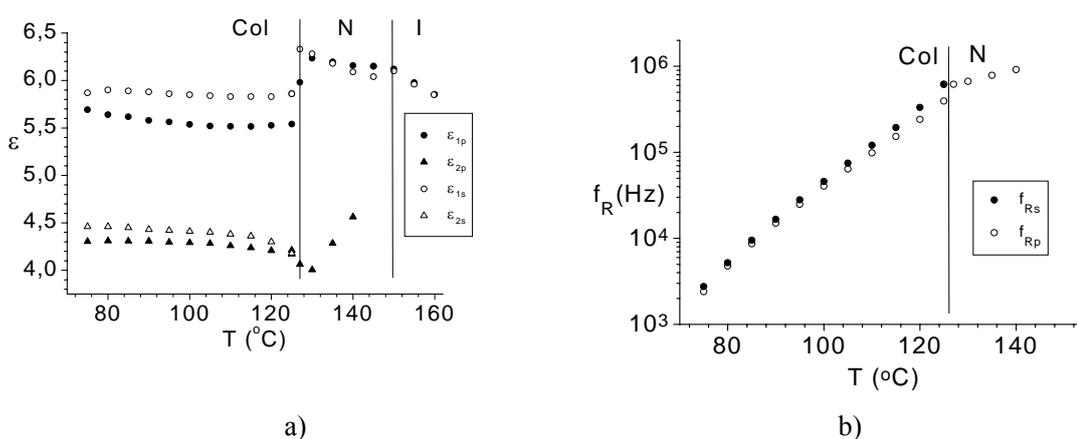


Abb. 4.57: Substanz **18a**, die gestrichelte Linie zeigt, bei welcher Temperatur der Magnet abgeschaltet wurde. a) Gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten, b) Relaxationsfrequenzen.

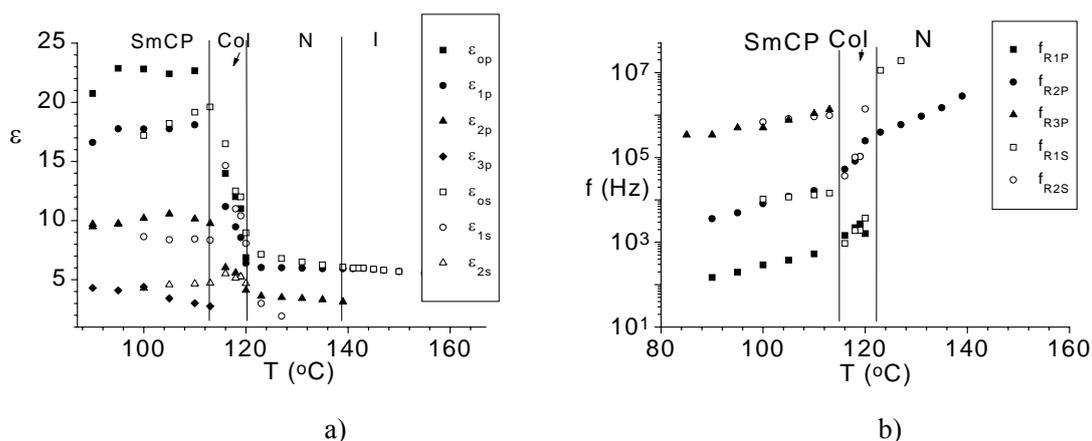
Die Verbindung **18b** unterscheidet sich von der vorangegangenen Substanz **18a** nur durch die um vier Glieder längere Alkylkette. Sie bildet nicht mehr die interkalierte Phase, sondern eine B_1 -artige Struktur. Substanz **18b** hat eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit. In isotroper Phase ist kein Relaxationsprozess bis 10^6 Hz erkennbar. Auch in der nematischen Phase sieht man in senkrechter Richtung keinen Relaxationsprozess. Für die parallele Orientierung ist jedoch deutlich eine hochfrequente Absorptionsstufe sichtbar. Klarer als bei Verbindung **18b** kann damit die Reorientierung der Moleküle um ihre kurze Achse als Relaxationsmechanismus bewiesen

werden. An der Umwandlung N/Col ändert sich die Aktivierungsenergie von (43 ± 10) kJ/mol auf (115 ± 5) kJ/mol. Bei 135°C ändert die dielektrische Anisotropie ihr Vorzeichen von positiv zu negativ (Abbildung 4.58a). Der hochfrequente Mechanismus bei tiefen Temperaturen ist ein lokaler Prozess (Reorientierung der Endgruppen und Fluktuationen der Dipolmomente in den mesogenen Fragmenten und dem Mittelteil).



a) b)
Abb. 4.58: Substanz **18b** a) gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten; b) Relaxationsfrequenzen.

Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten und Relaxationsfrequenzen von Verbindung **18c** zeigt Abbildung 4.59.

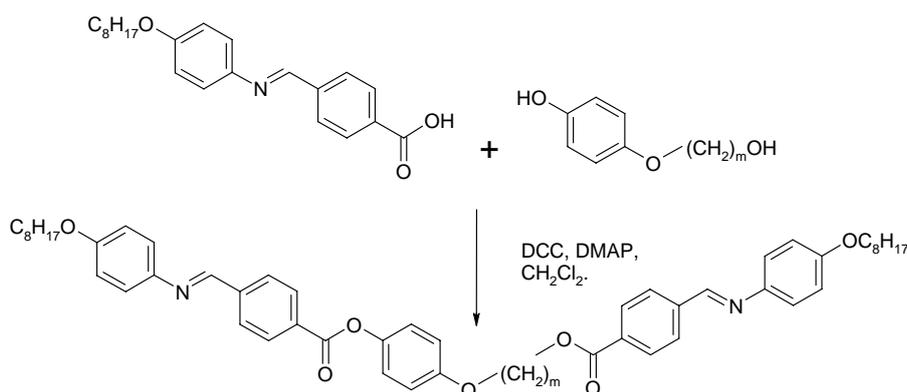


a) b)
Abb. 4.59: Substanz **18c** a) Gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten; b) Relaxationsfrequenzen.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Verbindungen im Kapitel 4.5 zeigt die Tieftemperaturphase Dielektrizitätskonstanten um 23. Es ist unwahrscheinlich, dass die in der nematischen Phase orientierte Probe ihre Orientierung während der beiden Phasenumwandlungen beibehalten hat. Daher ist es verständlich, dass gleiche molekulare oder kollektive Mechanismen in beiden Richtungen beobachtet werden (siehe Abbildung 4.59b). Die Situation in der nematischen Phase ist klar. Es werden die langsame Orientierung um die kurze Molekülachse (f_{R2P}) und die Reorientierung um die Langsachse (f_{R1S}) beobachtet. Der letztgenannte Prozeß liegt am Ende unseres Frequenzfensters und ist stark fehlerbehaftet. Die Prozesse f_{R1S} und f_{R2P} in der SmCP Phase zeigen das typische Verhalten für die Reorientierung um die lange Molekülachse beim Übergang I/SmCP, wenn die Zwischenphase Col vernachlässigt wird. Der hochfrequente Mechanismus f_{R2S} und f_{R3P} in der SmCP Phase sollte durch die Reorientierung der Endgruppen entstehen. Der tieffrequente Mechanismus (f_{R1S} , f_{R1P}) mit Relaxationsfrequenzen unter 1kHz entsteht durch kollektive Prozesse.

4.5.3 Synthese von unsymmetrische Fünfkern-Verbindungen mit flexible Mittelteil mit N=CH – Verknüpfungsgruppen

Die asymmetrischen Phenole wurden hergestellt wie war in Kapitel 4.5.1 beschrieben. Die ω -(4-Hydroxy-phenoxy)alkanole wurden mit 4-(4-n-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure nach Steglich mit DCC verestert und anschließend aus Ethylacetat/EtOH oder DMF/EtOH mehrmals unkristallisiert. Das Syntheschema 4.5 für den letzten Schritt ist unten gegeben.

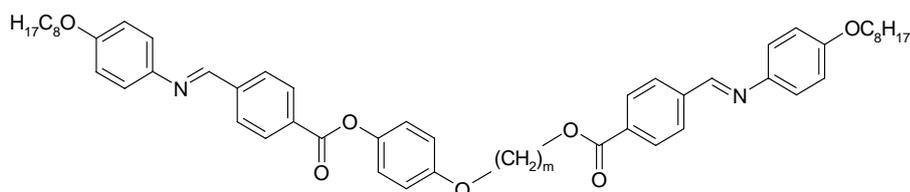


Schema 4.5: Allgemeines Syntheschema zur Darstellung von unsymmetrischen Fünfkern Verbindungen, Mittelteil mit N=CH – Verknüpfungsgruppen (**19** - **20**).

4.5.4 Der Einfluss eines Spacers zwischen mesogenen Fragmenten auf die Polymorphie

Für den Vergleich von Substanzen mit Ester- und Azomethinverbindungsgruppen wurden als Beispiel zwei Substanzen mit verschiedenen Spacerlängen hergestellt. Es ist bekannt, dass Substanzen mit Azomethinverbindungsgruppen thermisch nicht so stabil sind als Verbindungen mit Esterverknüpfungsgruppen. Erstere haben aber oft ein breiteres Mesophasenintervall, wie auch von uns in Kapitel 4.2 festgestellt wurde. Das Phasenverhalten der 4-[4-(4-n-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]-phenylalkyloxy-4-(4-n-octyloxy-phenyl-iminomethyl)benzoate ist in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

Tabelle 4.9 Chemische Formel, Phasenumwandlungstemperaturen ($^{\circ}\text{C}$) und -enthalpien [kJmol^{-1}] in eckigen Klammern beim ersten Aufheizen von Substanzen **19** und **20**.



| Nr | m | Cr | | Col | | N | | Iso |
|-----------|---|----|---------------|-----|---------------|---|--------------|-----|
| 19 | 2 | • | 157 [47.9] | • | 180 [18.7] | - | - | • |
| 20 | 4 | • | 149 [57.7] | • | 158 [0.9] | • | 195 [0.6] | • |

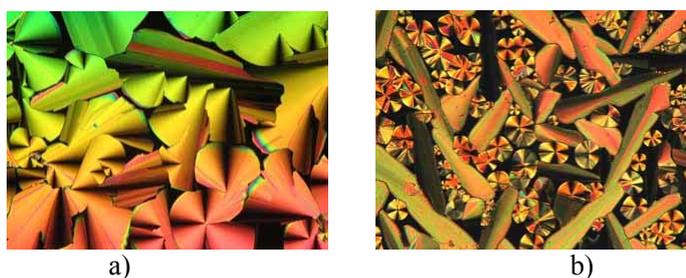


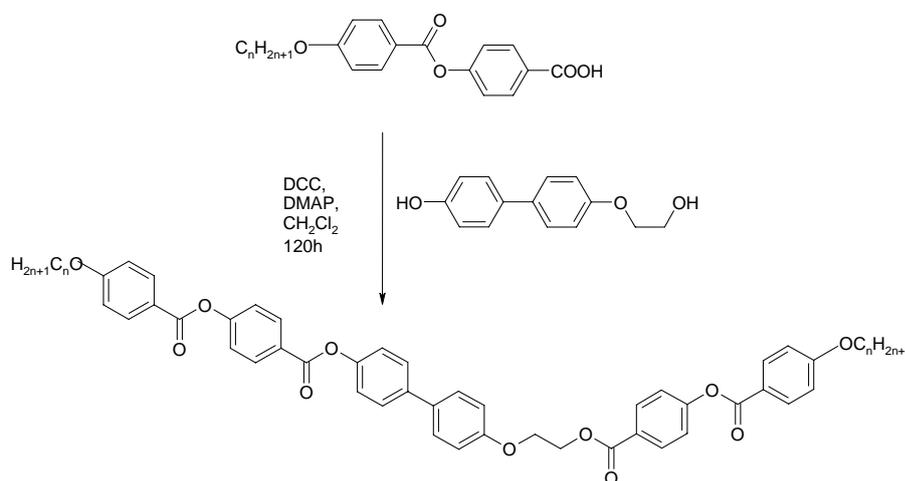
Abb. 4.60: Textur unter gekreuzten Polarisatoren a) columnare Phase von Verbindung **19** bei $T = 177\text{ }^{\circ}\text{C}$ und b) columnare Phase von Verbindung **20** bei $T = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Verbindung mit der kurzen Spacerlänge **19** hat nur eine columnare Phase mit einer Mosaiktextur analog zu Substanz **16a** mit der Ester-Verknüpfungsgruppe (siehe Tabelle 4.8). Beide Verbindungen haben die gleiche Umwandlungsenthalpie von 18.7 kJmol^{-1} . Substanz **20**

mit dem längeren Spacer zeigt zwei mesomorphe Phasen. Die nematische Modifikation war perfekt homeotrop orientiert, die Textur der columnaren Phase zeigt lanzettförmige und chirale Domänen (Abbildung 4.60b). Die analoge Substanz **18a** mit Esterverknüpfungsgruppe weist eine SmC_C Phase auf (siehe Tabelle 4.8). Die Verbindungen zeigen deutlich ein anderes Verhalten als Substanzen mit COO-Verknüpfungsgruppen. Wegen der hohen Klärtemperaturen erfolgten keine Messungen.

4.6.1 Synthese unsymmetrischen bent-core Mesogenen mit sechs Phenylringen

Es wurden daher sechs Phenylringige unsymmetrische bananenförmige Molekülen nach Schema 4.6 hergestellt. Das 4-Hydroxy-biphenyl-4'-oxyethanol wurde mit 4-(4-n-Alkyloxybenzoyloxy)-benzoesäuren durch Veresterung nach Steglich mit DCC umgesetzt. Für diese Umsetzung waren ungefähr 120 Stunden erforderlich. Nach 24 Stunden wurde nur die einseitig substituierte Verbindung bekommen. Anschließend wurde das Produkt mehrmals aus DMF/EtOH umkristallisiert.

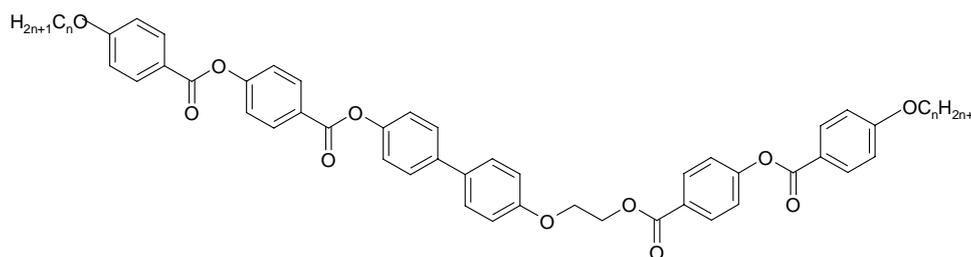


Schema 4.6: Synthese von 4-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-oxyethyl-4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoaten (Verbindungen **21a** und **21b**).

4.6.2 Eigenschaften von unsymmetrischen Sechskern-Verbindungen

Die Polymorphie der von uns hergestellten 4-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]bi-phenyl-4'-oxyethyl-4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoate ist in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Tabelle 4.10: Chemische Formel, Phasenumwandlungstemperaturen ($^{\circ}\text{C}$) und -enthalpien [kJmol^{-1}] in eckigen Klammern von Substanzen **21a** und **21b** beim ersten Aufheizen.



| Nr | n | |
|------------|----|--|
| 21a | 8 | Cr 126 [41.9] Col 153 [10.1] N 231 [0.3] I |
| 21b | 12 | Cr 124 [75.8] (X 122 [1.7]) Col _{II} 136 [1.3] Col _I 151 [6.5] N 202 [0.5] I |

Die Substanzen **21a** und **21b** zeigen eine nematische Phase, die an ihrer Schlierentextur gut erkennbar ist und eine columnare Modifikation. Bei Verbindung **21b** tritt eine zusätzliche columnare Phase auf und bei tiefen Temperaturen eine hochgeordnete monotrope X Phase. Die Umwandlung zwischen beiden columnaren Phasen sieht man im Polarisationsmikroskop wie eine wie „darübergleitende Welle“. Die Texturunterschiede zwischen beiden Phasen sind gering. Die hochgeordnete Phase sieht wie eine kristalline aus.

Guinier Aufnahmen und dielektrische Messungen wurden während des Abkühlens aus der nematischen Phase an Substanz **21b** durchgeführt. Die Phasenumwandlungen sind gut an den Grenzwerten der Dielektrizitätskonstanten zu erkennen. Die hohe statische Dielektrizitätskonstante von 5 und ihr langsames Absinken infolge Kristallisation unterhalb von 115°C bestätigen die Existenz einer höhergeordneten Phase, in der die Dipole flexibel sind. Diese Phasensequenz wird durch die Röntgenaufnahmen bestätigt.

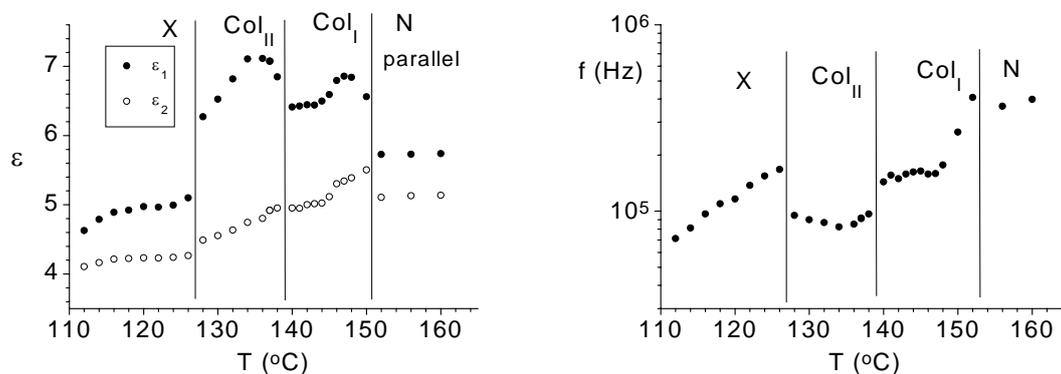


Abb. 4.61: Gefittete Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten von Verbindung **21b** und Relaxationfrequenz.

Das Biphenylderivat **21a** wurde neben Verbindung **1c** (s. Kapitel 4.1) als Musterverbindung für Fluoreszenzuntersuchungen ausgewählt. Es wurden zwei Lösungen in Chloroform mit den Konzentrationen von jeweils $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ vorbereitet und in einem Fluoreszenzspektrometer LS 50 B (Perkin-Elmer) gemessen. Die Verbindung **21a** wurde im Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ angeregt und in einem Intervall von $\lambda_{\text{reg}} = 290 \text{ nm}$ bis 720 nm auf Fluoreszenz geprüft. Für beide Konzentrationen wurde keine Fluoreszenz gefunden.

KAPITEL 5

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Kapitel werden grundsätzliche Probleme zur Ausbildung von Bananenphasen aus dynamischer Sicht diskutiert. Die vorgestellten zwei einfachen Packungen die die Orientierung zweier Moleküle zueinander beschreiben lassen auf eine sprunghafte Verlangsamung der Reorientierung um die Moleküllängsachse bei der Phasenumwandlung isotrop/Bananenphase schließen. Das sollte unserer Meinung nach typisch für Bananenphasen sein. Die beiden Packungen unterscheiden sich aber in der Anordnung der molekularen Dipolmomente im Nahordnungsbereich. Eine ferroelektrische oder eine antiferroelektrische Packung sind möglich. Daraus ergibt sich, dass unter den vielen angewandten Methoden besonders die dynamischen, wie dielektrische Spektroskopie und Messung der spontanen Polarisierung auf die Besonderheiten von Bananenphasen ansprechen.

Zunächst wurden isomere Verbindungen, die sich nur in der Richtung der Dipolmomente der COO-Verknüpfungsgruppen unterscheiden, untersucht. Interessante Effekte wie die tieffrequente kollektive Dynamik und die Beeinflussung der Reorientierung um die Längsachse durch die Packung der Moleküle konnten so systematisch erfaßt und erklärt werden. Bei den isomeren Molekülen wurden für die Abhängigkeit der Relaxationsstärke von der Relaxationszeit je nach Packung zwei unterschiedliche Tendenzen festgestellt: Bei positiver Dipolkorrelation (SmCP Phasen) steigt die Relaxationsstärke mit der Relaxationszeit an. Das gilt sowohl für die niederfrequente Absorptionsstufe als auch für die Reorientierung um die kurze Molekülachse. Wir gehen davon aus, dass mit steigender Clustergröße die Dynamik der kollektiven Einheiten verlangsamt wird. Bei der Reorientierung um die lange Molekülachse führt die verstärkte Dipolkorrelation zu erhöhten Relaxationszeiten und zu vergrößerten ferroelektrischen Einheiten. Im Fall der klassischen columnaren Phase (B_1) kann sich keine zweidimensionale Schichtanordnung der Dipolmomente aufbauen. Die antiferroelektrische Anordnung im Nahordnungsbereich erzeugt daher gegenläufige Tendenzen.

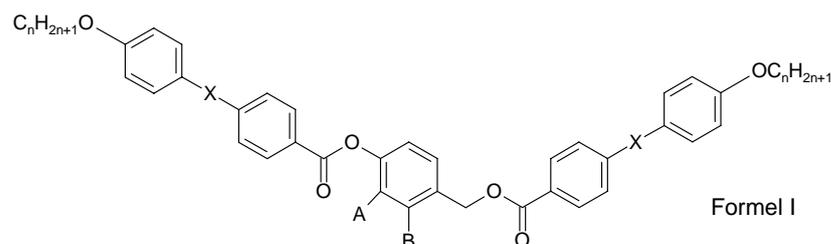
Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass das tieffrequente Relaxationsgebiet auch bei symmetrischen Molekülen auftritt. Dieses sollte keine dielektrische Relaxationsstufe verursachen, wenn als molekulare Ursache die von calamitischen Flüssigkristallen bekannte Reorientierung um die kurze Molekülachse als Mechanismus angenommen wird. Auch wegen der hohen

Relaxationsstärke müssen wir den tieffrequenten Mechanismus als eine kollektive Bewegung von größeren ferroelektrischen Einheiten und nicht als molekularen Prozess betrachten. Auch der tieffrequente Mechanismus scheint eine Besonderheit von Bananenphasen zu sein.

Dielektrische Messungen in einem erweiterten Frequenzbereich bis 1GHz ergaben für die isotrope Phase zwei getrennte Relaxationsgebiete, die wir der Reorientierung um die Längsachse sowie der Dynamik von polaren Endgruppen und der internen Dynamik im Molekül zuordnen. Der letztgenannte Prozess wird durch die Umwandlung in Bananenphasen wenig beeinflusst. Damit konnte auch gezeigt werden, dass das von uns erfassbare Frequenzgebiet von 10^{-3} Hz bis 10 MHz für die Charakterisierung wichtiger Eigenschaften von Bananenphasen geeignet und ausreichend ist.

Ausgangspunkt für die eigenen synthetischen Arbeiten ist das aus dem Modell abgeleitete Konzept, durch Veränderung der lateralen Wechselwirkung und der Flexibilität im Mittelteil des Moleküls neue Verbindungen mit Bananenphasen zu erhalten. Dem lag auch der Gedanke zugrunde, dass bei höheren Temperaturen sowohl durch steigende thermische Energie als auch durch erhöhte Flexibilität im Mittelteil die Rotationsbarriere für die Reorientierung um die Längsachse verringert wird, es zur Ausbildung calamitischer Phasen kommen könnte. Gerade in diesem Grenzgebiet erwarteten wir neue physikalische Effekte und interessante Polymorphievarianten.

Zuerst wurden 2-Methoxy-4-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]-phenyl-4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate synthetisiert, bei denen die bisher häufig verwendeten Resorcinafragment durch 4-Hydroxy-benzoyloxyalkohol ersetzt ist (Formel 1).



Die Verbindung mit terminalen Octyloxygruppen zeigt eine $SmCP_A$ Phase, wie mittels röntgenographischer und elektrooptischer Messungen nachgewiesen wurde. Erstaunlicherweise wurden für diese Substanz Dielektrizitätskonstanten über tausend gefunden. Die Substanz mit terminalen Dodecyloxygruppen hingegen wies in der $SmCP_A$ Phase Dielektrizitätskonstanten um 30 auf, die bisher als typisch für diesen Phasentyp galten. Die Lösung des Phänomens brachte die Substanz mit Decyloxyalkylketten. An ihr wurden zwei unterschiedliche $SmCP_A$ Phasen gefunden,

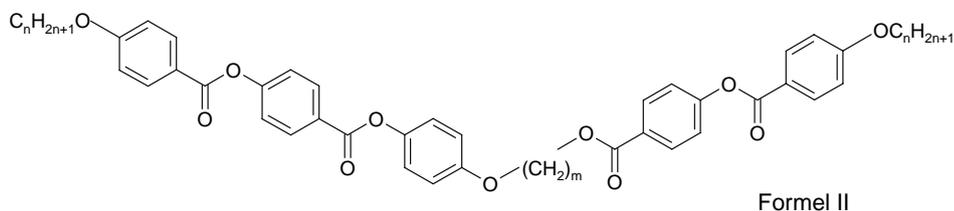
die sich kalorimetrisch nur um 0,07 kJ/mol unterscheiden. Die röntgenographisch und elektrooptisch detektierten Unterschiede zwischen beiden Phasen sind gering. Dielektrisch wurde jedoch eine scharfe Phasenumwandlung zwischen der Hochtemperaturphase mit einer Dielektrizitätskonstante um tausend zu einer Tieftemperatur SmCP_A Phase mit einer Dielektrizitätskonstanten von 20 registriert. Die in zwei Fällen gefundenen hohen Dielektrizitätskonstanten für die SmCP_A Phase sind überraschend und sprechen für eine neue Subphase mit dielektrisch „weicher“ Struktur. Für die Verbindung mit terminalen Hexyloxygruppen wurde eine monotrope schaltbare columnare Phase beobachtet.

In einem weiten Schritt wurde der Einfluss einer Substitution am zentralen Phenylring auf die Polymorphie untersucht. Im zentralen gebogenen Teil liegt wieder das flexible Methyloxycarbonyl-Fragment vor. Zuerst haben wir Substanzen mit N=CH – Verknüpfungsgruppen (X in Formel I) hergestellt. Als Substituenten in Position A wurden Br, Cl, OEt, NO₂ und OCH₃ ausgewählt. Bei den erhaltenen Substanzen kann man deutlich den Einfluss von lateralen Substituenten beobachten. Unsubstituierte analoge Verbindungen haben wenigstens 20 Grad höhere Klärtemperaturen. Die unsubstituierten Verbindungen bilden B₁-artige columnare Phasen aus und die substituierten zeigen verschiedene zweidimensional modulierte Modifikationen. Interessant ist die chloresubstituierte Substanz mit terminalen Hexadecyloxyketten. Diese Substanz zeigt schraubenförmige Filamente in der Textur und besitzt eine modulierte Struktur mit 15-16 Molekülen pro Zelle. Die Verbindung hat eine flüssigkristalline Phase von B₇-artigem Typ, aber mit vergleichsweise geringer spontaner Polarisation ($P_S = 70 \text{ nC/cm}^2$). Unter den Substanzen mit verschiedenen Substituenten in Position A bilden nur Verbindungen mit der Methoxygruppe die polare SmCP_A Phase. Daher wurde zum Vergleich auch die in B Position mit einer Methoxygruppe substituierten Verbindungen hergestellt, diese zeigten etwas höhere Klärtemperaturen und wegen der tieferen Schmelzpunkte war das thermodynamische stabile Gebiet der SmCP_A Phase deutlich größer. Für die in A oder B mit einer Methoxygruppe substituierten beiden Dodecyloxyverbindungen wurde eine vergleichbare spontane Polarisation von etwa 600 nC/cm^2 gefunden.

Weiterhin wurden Substanzen mit COO - Verbindungsgruppen (X in Formel I) hergestellt. Alle in A-Position substituierten Verbindungen mit terminalen Dodecyloxyalkylketten zeigten monotrope flüssigkristalline Phasen mit hoher Kristallisationstendenz. Erfolgte die Substitution in Position B, wurde bei der Methyloxyverbindung eine stabile columnare Phase beobachtet. Mit Verlängerung der Alkylketten zur Hexadecyloxy trat nur bei der nitrosubstituierten Verbindung eine stabile smektische

polare Phasen auf. An der Methoxyverbindung ($B = OCH_3$) wurde wiederum eine $SmCP_A$ Phase erhalten. Alle in B-Position substituierten Verbindungen haben ungefähr $15\text{ }^\circ\text{C}$ niedrige Klärtemperaturen als die isomeren in A-Position substituierten Verbindungen.

In einem weiten Schritt wurde die Flexibilität im zentralen Teil durch Einbau eines Spacers vergrößert (Formel II). Substanzen mit der Spacerlänge $m = 2$ bilden nur columnare (B_1 – ähnliche) Phasen. Bei Vergrößerung der Länge des Spacers um ein Kohlenstoffatom ($m = 3$) ändern sich die Eigenschaften sehr stark. Alle synthetisierten Verbindungen bilden nematische Modifikation als Hochtemperaturphase und bei tieferer Temperatur interkalierte smektische Phasen. Die Verbindung mit terminalen Octyloxygruppen zeigt eine interessante Polymorphie mit der Phasensequenz $Sm\tilde{C} - SmC_C - N$.



Bei der Spacerlänge $m = 4$ treten bei der analogen Octyloxyverbindung die nematische und eine interkalierte smektische Phase (B_6 - artig) auf. Die nematische Phase hat eine marmorierte Textur. Es treten nur Defekte mit $S=1/2$ auf, T-förmige ($S=1$) Defekte, wurden nicht beobachtet. Ungewöhnlich ist das Verhalten der Substanz in einem elektrischen Feld, das an eine planar orientierte nematische Probe angelegt wird. Bei tiefen Spannungen sieht man equidistante Streifen parallel zur originalen Direktorrichtung. Mit vergrößerter Spannung werden myelinartige Texturen und schließlich sogar eine Fächertextur erzeugt. Im 2D-Röntgenbeugungsbild einer magnetisch orientierten Probe dieser Substanz wurden cybotaktische Gruppen entdeckt. Daraus folgt, dass in der nematischen Phase eine Orientierung der Schichtfragmente in Nahordnungsbereich vorliegt. Wir gehen davon aus, dass bei niedrigen Temperaturen diese polaren smektischen Cluster so gut vorgebildet sind, dass in elektrischen Feldern eine smektische Phase induziert wird. Die Verbindung mit terminalen Dodecyloxyketten besitzt eine nematische und eine B_1 – artige Phase, während die Substanz mit Hexadecyloxyketten die Phasensequenz $N - Col - SmCP$ zeigt. Es ist anzumerken, dass für alle Verbindungen mit der Spacerlänge $m = 4$ in der nematischen Phase für die parallele Orientierung deutlich eine dielektrische Absorptionsstufe sichtbar ist, die in senkrechter Richtung nicht auftritt.

Im Gegensatz zu den Bananenphasen tritt hier eindeutig die Reorientierung der Moleküle um ihre kurze Achse auf.

Die analogen Verbindungen mit Azomethinverknüpfungsgruppen zeigen eine Col-N Polymorphie. Ihre Klärtemperaturen sind aber um mehr als 30 Grad höher.

Als Beispiele für unsymmetrische Sechskernverbindungen mit flexiblem Mittelteil wurden 4-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]bi-phenyl-4'-oxyethyl-4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate hergestellt. Die Verbindungen zeigten unter dem Polarisationsmikroskop verschiedene columnare Phasen und die nematische Modifikation. Detaillierte Untersuchungen waren wegen der Klärtemperaturen um mehr als 200 °C nicht möglich.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Konzepte der erhöhten Flexibilität und der lateralen Substitution zu interessanten neuen Verbindungen führte, die im Grenzgebiet Bananenphasen/kalamitische Flüssigkristalle ausgebildet werden.

KAPITEL 6

EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Allgemeine Bemerkungen

Toluol und Ethanol wurden nach Standardmethoden [102] getrocknet. Die Synthese der Substanzen wurde mittels Dünnschichtchromatographie an mit Kieselgel beschichteten Aluminiumfolien (Kieselgel F₂₅₄ der Fa. Merck) verfolgt. Dabei dienten Ethylacetat/Hexan Gemische im Verhältnis 2:1; 1:1 oder andere Lösungen als Laufmittel. Die Laufflecken wurden durch UV-Licht (254 nm und 366 nm) sichtbar gemacht. Die Ausbeute von einigen Produkten war wegen des hohen Reinigungsaufwandes (mehrmaliges Umkristallisieren und/oder chromatographische Reinigung) nicht sehr hoch. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Fa. Merck, Korngröße 0.063 – 0.200 µm benutzt.

NMR Untersuchungen (Spectrometer Gemini 200, VRX 400, Unity 500, Fa. Varian Inc.) und Elementaranalyse (CHNS-932, Leco Co.) wurde die Identität der synthetisierten Verbindungen nachgewiesen. Für homologe Substanzen ist in der Arbeit nur ein NMR-Spektrum angegeben. Umwandlungstemperaturen und -enthalpien wurden mit dem „Differential Scanning Calorimeter DSC Pyris 1“ der Fa. Perkin-Elmer bestimmt. Im Standardprogramm erfolgte ein Aufheizen der Proben bis oberhalb der Klärtemperatur mit anschließendem Abkühlen und dem zweiten Aufheizen. Die Heiz- bzw. Kühlraten betragen 10 Kmin⁻¹. Als Umwandlungstemperatur haben wir das Peakmaximum gewählt.

6.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden gekauft und ohne weitere Reinigung benutzt:

- Dicyclohexylcarbodiimid DCC (Fluka)
- 4-(Dimethylamino)pyridin DMAP (Aldrich)
- 4-Hydroxy-3-methoxy-benzylalkohol 99% (Acros)
- 4-Hydroxy-3-nitro-benzylalkohol 98% (Acros)
- 3-Ethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd 97% (Acros)
- 3-Chlor-4-hydroxy-benzaldehyd (Maybridge)
- 3-Brom-4-hydroxy-benzaldehyd 98% (ABCR)
- 4-Hydroxy-2-methoxy-benzaldehyd 98% (Fluka)
- 4-Hydroxy-benzoesäure
- 3-Brom-4-hydroxy-benzoesäure 98% (ABCR)

- 3-Chlor-4-hydroxy-benzoesäure 98% (ABCR)
- Terephthalaldehydsäure 98% (Merck)
- 4-Benzyloxy-phenol 98% (ABCR)
- Benzyl-4-hydroxy-benzoat (Aldrich)
- 4-Nitro-phenol (Acros)
- 1-Brom-*n*-dodecan (Acros)
- 1-Brom-*n*-hexadecan (Aldrich)
- 2-Brom-ethanol (Aldrich)
- 3-Brom-1-propanol (Aldrich)
- 4-Brom-butyl-acetat (Aldrich)
- Thionylchlorid 99% (Aldrich)
- Essigsäure (Roth)
- Palladium auf Holzkohle 5% (Aldrich)
- Kaliumhydroxid 85% (Roth)
- Kaliumcarbonat (Merck)

Aus Beständen der Arbeitsgruppe wurden folgende Zwischenprodukten verwendet:

- 4-(4-*n*-Hexyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure
- 4-(4-*n*-Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure
- 4-(4-*n*-Decyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure
- 4-(4-*n*-Tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoesäure
- 4-(3-Fluor-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure
- 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure
- 4-Hydroxy-biphenyl-4'-oxyethanol

6.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.3.1 Veretherung nach Williamson

Variante 1: Veretherung von 3-Subst.-4-hydroxybenzoesäuren (Herstellung der Verbindungen **F1** – **F3**) 0.23 mol Kaliumhydroxid werden in 200 ml Ethanol gelöst und erhitzt. Zu dieser Mischung werden 0.11 mol 3-Subst.-4-hydroxy-benzoesäure, 0.16 mol des entsprechenden Alkylbromids und katalytische Mengen KI gegeben. Das Gemisch wird unter Rühren für 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Im Anschluss werden 0.5 mol KOH in 200 ml Wasser gelöst zugegeben und nochmals 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung auf Eis gegeben und mit 10 ml konz. Salzsäure angesäuert. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen und anschließend aus Ethanol/DMF oder Ethanol/Essigsäure umkristallisiert.

Variante 2: Veretherung von Phenolen (Herstellung der Verbindungen **B1** – **B3**, **D**) 0.1 mol des substituierten Phenols werden in 200 ml DMF gelöst und erhitzt. Dazu werden 0.12 mol Alkylbromid, 0.6 – 0.8 mol getrocknetes K_2CO_3 und katalytische Mengen KI gegeben und das Reaktionsgemisch für 10 bis 15 Stunden (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie) unter Rückfluss gehalten. Man lässt abkühlen. Anschliessend wird die Mischung auf Eis gegossen und mit Diethylether extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und der Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert.

6.3.2 Veresterung nach Steglich mit DCC

1.05 mmol der entsprechenden Benzoesäure und 1.00 mmol des Phenols werden in 30 ml trockenem Dichlormethan gelöst oder suspendiert. Hierzu werden 1.05 bis 1.10 mmol DCC sowie katalytische Mengen DMAP gegeben und anschließend 24 bis 72 h unter dünnschichtchromatographischer Umsatzkontrolle bei Raumtemperatur gerührt. Die suspendierte substituierte Benzoesäure löst sich langsam auf, während sich der Ansatz durch ausfallenden Dicyclohexylharnstoff allmählich eintrübt. Nach beendetem Umsatz wird vom Harnstoff abfiltriert, das Dichlormethan am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt aus DMF/EtOH umkristallisiert.

6.3.3 Veresterung mit Säurechloriden

4.0 mmol der substituierten Benzoesäure werden in 20 ml Chloroform suspendiert. Anschließend werden 8 mmol Thionylchlorid und 2-3 Tropfen Pyridin zugeben. Das Gemisch wird für 5 bis 6 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel durch Destillation entfernt und der Rückstand in abs. Toluol aufgenommen. Das Lösungsmittel wird wieder um i.V. abdestilliert, um restliches Thionylchlorid zu beseitigen. Das Säurechlorid wird ohne weitere Reinigung umgesetzt mit 30 ml abs. Toluol gelöst. Dazu werden 2 mmol entsprechende Phenols, 0.7 ml Triethylamin sowie katalytische Mengen DMAP gegeben und die Mischung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Gemisch bei 70 °C 2 bis 3 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von Triethylaminhydrochlorid abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt aus DMF/EtOH oder Ethylacetat/EtOH umkristallisiert.

6.3.4 Hydrierung (Reduktion von Nitrogruppen (Herstellung der Verbindung **E1**) und Benzyl- oder Benzylester- Schutzgruppenabspaltung (Herstellung der Verbindungen **B1** – **B3**, **G1**, **G2**)

10 mmol der aromatischen Nitroverbindung oder des entsprechenden Benzylethers werden in 100 ml Ethylacetat in einer Schüttelente gelöst und mit 0.5 g Palladium (5 % Pd auf Holzkohle) versetzt. Die Reaktionsmischung wird mit Stickstoff gespült und mit Wasserstoff umgesetzt, bis keine Aufnahme mehr erfolgt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die Reaktionslösung wird gegebenenfalls unter Erwärmung zur Abtrennung des Katalysators mehrfach filtriert und danach das Ethylacetat abdestilliert. Das gebildete Amin bzw. Phenol wird aus Ethanol umkristallisiert.

6.3.5 Oxidation eines substituierten Benzaldehyds mit H_2O_2 (Herstellung der Verbindung **K**)

4.5 mmol des subst.-Benzaldehyds werden unter Erwärmung in 30 ml Essigsäure gelöst. Dazu werden 10 ml 30 % Wasserstoffperoxid gegeben und 20 bis 25 h (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie) bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und das Produkt aus Ethanol/Essigsäure umkristallisiert.

6.3.6 Reduktion des substituierten Benzaldehyds mit $NaBH_4$ (Herstellung der Verbindungen **A1** – **A4**)

2.0 mmol des Subst.-benzaldehyd werden in 45 ml THF/Methanol (2:1) gelöst und auf 0 - 10°C abgekühlt. Dazu werden 32 mmol $NaBH_4$ innerhalb von 1 bis 2 Stunden gegeben, anschließend wird die Mischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss werden 40 ml einer gesättigten NH_4Cl -Lösung zugegeben und das Produkt in 3*20 ml Diethylether aufgenommen. Die vereinigten Fraktionen werden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Anschließend wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

6.3.7 Darstellung von Schiff'schen Basen (Herstellung der Verbindungen **1e**, **6**, **3b**).

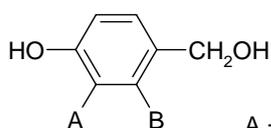
1.0 mmol des substituierten Anilins wird unter Erwärmung in 40 ml abs. Ethanol gelöst. Dazu werden 1.1 mmol des entsprechende Aldehyds und 1 ml Essigsäure gegeben und die Mischung 1 h

unter Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen, filtriert das Rohprodukt ab und kristallisiert aus Ethanol oder Ethylacetat um.

6.4 Vorstufen

Substituierte 4-Hydroxy-benzylalkohole A1 – A4

Vorschrift 6.3.6. Alle Substanzen A1 – A4 wurden aus EtOH/H₂O umkristallisiert.



A = Cl; Br; OCH₂CH₃; H.
B = H; OCH₃

| | A | B | Ansatz | | Ausbeute: | | Fp, °C | |
|-----------|-----------------------------------|-------------------|---|-------------------------------|---------------|-------------|--------------|--------------------|
| | | | Subst-4-hydroxy-benzaldehyd g mol | NaBH ₄ g mol | g mol | % d. Th. | Lit. | |
| <u>A1</u> | CH ₃ CH ₂ O | H | 3.3 0.02 | 1.22 0.03 | 2.21 0.013 | 66 | 62.5 - 63 | 63 [103] |
| <u>A2</u> | Br | H | 4.0 0.02 | 1.22 0.03 | 2.37 0.014 | 71 | 123 - 125 | 128 [104] |
| <u>A3</u> | Cl | H | 3.15 0.02 | 1.22 0.03 | 1.56 0.013 | 63 | 124- 125 | 125 [105] |
| <u>A4</u> | H | CH ₃ O | 3.04 0.02 | 1.22 0.03 | 2.17 0.014 | 69 | 131- 132 | 140 - 142 [106] |

3-Ethoxy-4-hydroxy-benzylalkohol A1

Formel: C₉H₁₂O₃

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 1.17 (t, 3H, J³ = 7.1 Hz, CH₃CH₂), 2.65 (s, 1H, CH₂OH), 3.81...3.86 (m, 2H, CH₂), 4.25 (s, 2H, CH₂OH), 6.50...6.57 (m, 2H, Ar-H), 6.64 (s, 1H, Ar-H), 6.98 (s, 1H, Ar-OH).

3-Brom-4-hydroxy-benzylalkohol A2

Formel: C₇H₇O₂Br

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 4.03 (s, 2H, CH₂), 4.30 (s, 1H, OH), 6.46 (d, 1H, J = 8.1 Hz, Ar-H), 6.65 (d, 1H, J³ = 8.3 Hz, Ar-H) 7.01 (s, 1H, Ar-H), 8.97 (s, 1H, Ar-OH).

3-Chlor-4-hydroxy-benzylalkohol A3

Formel: C₇H₇O₂Cl

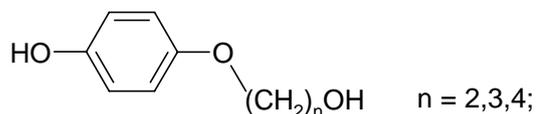
¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 3.83 (s, 2H, CH₂), 4.28 (s, 1H, CH₂OH), 6.29 (d, 1H, J³ = 8.1 Hz, Ar-H), 6.42 (d, 1H, J³ = 8.3 Hz, Ar-H) 6.65 (s, 1H, Ar-H), 8.87 (s, 1H, Ar-OH).

2-Methoxy-4-hydroxy-benzylalkohol A4

Formel: C₈H₁₀O₃

¹H-NMR: DMSO d⁶+CDCl₃, 400 MHz: δ = 3.26 (s, 1H, OH), 3.69 (s, 3H, CH₃OAr), 4.43 (s, 2H, CH₂OH), 6.28...6.32 (m, 2H, Ar-H), 7.01 (d, 1H, J^3 = 7.7 Hz, Ar-H), 8.82 (s, 1H, Ar-OH)

***ω* -(4-Hydroxy-phenoxy)alkanole B1 - B3**



Die Synthese erfolgte in zwei Schritten. Die Veretherung von 4-Benzyloxy-phenol mit den entsprechenden ω -Bromalkanolen wurde nach Vorschrift 6.3.1.2 durchgeführt, die Reaktionstemperatur betrug jedoch 70-80 °C. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie, Eluent: Ethylacetat/Hexan (2:1). Im zweiten Syntheseschritt erfolgte die Abhydrierung der Benzyl-Schutzgruppe nach den Vorschrift 6.3.4, Produkt ohne weitere Reinigung umgesetzt.

***2*-(4-Hydroxy-phenoxy)ethanol B1**

4.0 g (20 mmol) 4-Benzyloxy-phenol und 3.5 g (25 mmol) Bromethanol ergaben 3.32 g (14 mmol 68 % d. Th.) 2-(4-Benzyloxy-phenyl)ethanol. Fp = 102 °C.

Dessen Hydrierung führte zu 1.26 g (9 mmol 64 % d. Th) 2-(4-Hydroxy-phenoxy)ethanol B1
Fp = 89 °C (88 °C [107]).

Formel: C₈H₁₀O₃

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 2.98 (s, 1H, CH₂OH), 3.68...3.87 (m, 4H, CH₂), 6.52...6.67 (m, 4H, Ar-H), 8.35 (s, 1H, Ar-OH).

***3*-(4-Hydroxy-phenoxy)propanol B2**

2.0 g (10 mmol) 4-Benzyloxy-phenol und 2.1 g (15 mmol) 3-Brom-propanol ergaben 1.89 g (7 mmol 70 % d. Th.) 2-(4-Benzyloxy-phenoxy)propanol. Fp = 72 °C

Dessen Hydrierung führte zu 1.1 g (6 mmol 86 % d. Th) 3-(4-Hydroxy-phenoxy)propanol B2
Fp = 96 °C (Schmelztemperatur nicht angegeben in [108]).

Formel: C₉H₁₂O₃

¹H-NMR: DMSO d⁶ + CDCl₃, 400 MHz: δ = 1.77...1.84 (m, 2H, CH₂), 3.54 (t, 2H, J = 6.3 Hz, CH₂), 3.85 (t, 2H, J = 6.3 Hz, CH₂), 4.29 (s, 1H, OH), 6.57...6.62 (m, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 1H, Ar-OH).

***4*-(4-Hydroxy-phenoxy)butanol B3**

Die Herstellung der Verbindung B3 erfordert einen Syntheseschritt mehr, da nicht mit 4-Brom-butanol im alkalischen Medium verethert werden kann. Die Umsetzung von 4-Benzyloxy-phenol mit 4-Brom-butylacetat erfolgte analog 6.3.1.2, die Hydrierung gemäß 6.3.4 zu 4-(4-Hydroxy-phenoxy)butylacetat. Der dritte Syntheseschritt beinhaltet die Abspaltung der Acetat-Schutzgruppe.

2.0 g (10 mmol) 4-Benzyloxy-phenol und 2.7 g (15 mmol) 4-Brom-butylacetat ergaben 3.0 g (8 mmol 89 % d. Th.) 4-(4-Benzyloxy-phenoxy)butylacetat. Fp = 70 - 73 °C

Dessen Hydrierung führte zu 1.26 g (9 mmol 64 % d. Th) 4-(4-Hydroxy-phenoxy)butylacetat
Fp = 59 °C

Formel: C₁₂H₁₆O₄

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 1.79...1.82 (m, 4H, CH₂), 2.03 (s, 3H, CH₃), 3.90 (t, 2H, *J* = 6.0 Hz, CH₂), 4.15 (t, 2H, *J* = 6.0 Hz, CH₂), 5.05 (s, 1H, Ar-OH), 6.74 (s, 4H, Ar-H).

Dazu wurden 1.0 g (17.5 mmol) KOH in einer Mischungen aus Etanol/Wassers 2:1 gelöst, 1.0 g (5.0 mmol) der Substanz 2-(4-Acetyl-phenoxy)-butanol zugeben und 1 h unter Rückfluss gekocht. Die Hälfte des Lösungsmittels wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung auf Eis gegeben, 1 ml konz. Salzsäure zugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wurde bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

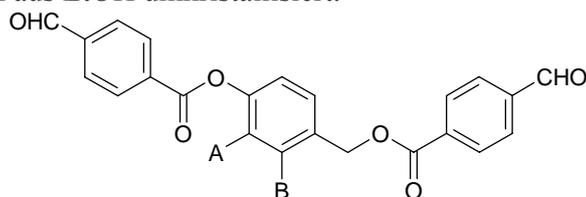
Abspaltung der Acetat-Schutzgruppe ergab 0.48 g (2.64 mmol, 53 % d. Th.) 4-(4-Hydroxy-phenoxy)butanol. Fp = 99 °C (aus EtOH)

Formel: C₁₀H₁₄O₃

¹H-NMR: DMSO d⁶ + CDCl₃, 400 MHz: δ = 1.55...1.59 (m, 2H, CH₂), 1.68...1.72 (m, 2H, CH₂), 3.49 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz, CH₂), 3.80 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz, CH₂), 6.62 (s, 4H, Ar-H), 8.39 (s, 1H, Ar-OH).

4-(4-Formyl-benzoyloxymethyl)-subst.-phenyl-4-formyl-benzoate C1 – C6

Die Synthese erfolgte nach Vorschrift 6.3.2 durch Veresterung der entsprechende subst.-4-Hydroxy-benzylalkohole und Terephthalaldehydsäure nach Steglich mit DCC Alle Substanzen C1 – C6 wurden aus EtOH umkristallisiert.



| | A | B | Ansatz | | | Ausbeute: | | Fp °C |
|-----------|------------------|------------------|--|-------------------------------------|------------------|--------------|---------|-------------|
| | | | 3-subst-4-hydroxy-benzylalkohol g mmol | Terephthalaldehydsäure g mmol | DCC g mmol | g mmol | % d. Th | |
| <u>C1</u> | H | H | 2.5 20.0 | 6.6 44.0 | 3.5 17.5 | 2.3 5.9 | 30 | 148- 150 |
| <u>C2</u> | OCH ₃ | H | 3.1 20.0 | 6.0 40.0 | 8.2 40.0 | 1.24 2.97 | 15 | 147- 149 |
| <u>C3</u> | Cl | H | 0.64 4.0 | 1.32 9.0 | 2.0 9.0 | 0.25 0.57 | 14 | 123 |
| <u>C4</u> | Br | H | 0.3 1.5 | 0.6 4.0 | 0.9 4.5 | 0.44 0.94 | 63 | 128 |
| <u>C5</u> | NO ₂ | H | 0.34 2.0 | 0.66 4.5 | 0.9 4.5 | 0.17 0.39 | 20 | 154- 155 |
| <u>C6</u> | H | OCH ₃ | 0.6 4.0 | 1.20 8.0 | 1.66 8.3 | 0.62 1.48 | 38 | 138- 142 |

4-(4-Formyl-benzoyloxymethyl)phenyl-4-formyl-benzoat C1

Formel: C₂₃H₁₆O₆

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 5.38 (s, 2H, -OCH₂-Ar), 7.25...7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.51...7.55 (m, 2H, Ar-H), 7.93...8.02 (m, 4H, Ar-H), 8.22 (d-d, *J* = 6.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.33 (d-d, *J* = 6.8 Hz, 2H, Ar-H), 10.08 (s, 1H, CH(O)Ar), 10.13 (s, 1H, CH(O)Ar)

4-(4-Formyl-benzoyloxymethyl)-3-methoxy-phenyl-4-formyl-benzoat C2

Formel: C₂₄H₁₈O₇

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 3.83 (s, 3H, CH₃OAr), 5.38 (s, 2H, -OCH₂-Ar), 7.08...7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.94...8.02 (m, 4H, Ar-H), 8.35 (d-d, *J* = 6.6, 2H, Ar-H), 8.35 (d-d, *J* = 6.6, 2H, Ar-H), 10.09 (s, 1H, CH(O)Ar), 10.12 (s, 1H, CH(O)Ar)

4-(4-Formyl-benzoyloxymethyl)-3-chlor-phenyl-4-formyl-benzoat C3

Formel: C₂₃H₁₅ClO₆

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 5.38 (s, 2H, -OCH₂-Ar), 7.32 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.41...7.44 (d-d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.60 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.94...8.03 (m, 4H, Ar-H), 8.22 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (d-d, *J* = 6.8 Hz, 2H, Ar-H), 10.10 (s, 1H, CH(O)Ar), 10.14 (s, 1H, CH(O)Ar)

4-(4-Formyl-benzoyloxymethyl)-3-brom-phenyl-4-formyl-benzoat C4

Formel: C₂₃H₁₅BrO₆

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 5.37 (s, 2H, -OCH₂-Ar), 7.31 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.47 (d-d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.75 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.93...8.03 (m, 4H, Ar-H), 8.21 (d-d, *J* = 6.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (d-d, *J* = 6.8 Hz, 2H, Ar-H), 10.09 (s, 1H, CH(O)Ar), 10.13 (s, 1H, CH(O)Ar)

4-(4-Formyl-benzoyloxymethyl)-3-nitro-phenyl-4-formyl-benzoat C5

Formel: C₂₃H₁₅NO₈

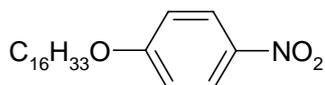
¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 5.47 (s, 2H, -OCH₂-Ar), 7.43 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.79 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.81...8.03 (m, 4H, Ar-H), 8.21...8.26 (m, 3H, Ar-H), 8.33 (d-d, *J* = 6.8 Hz, 2H, Ar-H), 10.10 (s, 1H, CH(O)Ar), 10.13 (s, 1H, CH(O)Ar)

4-(4-Formyl-benzoyloxymethyl)-2-methoxy-phenyl-4-formyl-benzoat C6

Formel: C₂₄H₁₈O₇

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 3.86 (s, 3H, CH₃OAr), 5.42 (s, 2H, -OCH₂-Ar), 6.80...6.85 (m, 2H, Ar-H), 7.46 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 7.91...8.02 (m, 4H, Ar-H), 8.20 (d-d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.33 (d-d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 10.08 (s, 1H, CH(O)Ar), 10.12 (s, 1H, CH(O)Ar)

***n*-Hexadecyl-(4-nitro-phenyl)-ether D1**



Vorschrift 6.3.1 (Variante 2)

Ansatz: 42 g (0.138 mol) Hexadecyl-bromid

16 g (0.115 mol) 4-Nitrophenol

10 g (0.072 mol) K₂CO₃

Spatelspitze KI

200 ml DMF

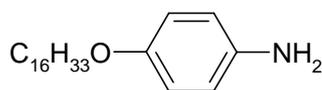
Ausbeute: 31.3 g (0.09 mol, 78 % d. Th.)

Fp = 65 °C (aus EtOH) (63 – 65 °C[109]).

Formel: C₂₂H₃₇O₂N

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.10...1.35 (m, 24H, (CH₂)₁₂), 1.41...1.47 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.76...1.83 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.02 (t, J = 6.5 Hz, 2H, CH₂O-Ar), 6.91 (d-d, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d-d, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H).

***4-n-Hexadecyloxy-anilin* E1**



Die Synthese erfolgte nach Vorschrift 6.3. durch Reduktion der Nitroverbindungen **D1**.

Ansatz: 10 g (0,028 mol) 4-n-Hexadecyl-(4-nitro-phenyl)ether **D1**

1.0 g Pd/C

Ethylacetat

H₂

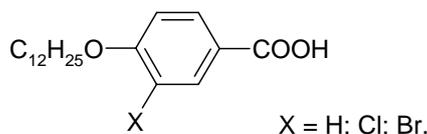
Ausbeute: 4.1 g (0.013 mol, 46 % d. Th.)

Fp = 63 °C (aus EtOH) (66 °C [110])

Formel: C₂₂H₃₉ON

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.02...1.33 (m, 24H, (CH₂)₁₂), 1.38...1.45 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.68...1.85 (m, 2H, OCH₂CH₂), 2.03...3.37 (breit Peak, 2H, NH₂), 3.85 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH₂O-Ar), 6.59...6.63 (m, 2H, Ar-H), 6.70...6.74 (m, 2H, Ar-H).

***3-Subst.-4-n-dodecyloxy-benzoesäuren* F1 - F3.**



Vorschrift deutet 6.3.1 (Variante 1).

20.0 g (0.08 mol) Dodecyl-bromid, 6.0 g (0.2 mol) KOH und 7.5 g (0.055 mol) 4-Hydroxy-benzoesäure für Verbindung **F1**, 10.0 g (0.055 mol) 3-Chlor-4-Hydroxy-benzoesäure für Verbindung **F2**, 11.9 g (0.055 mol) 3-Brom-4-Hydroxy-benzoesäure für Verbindung **F3**, ergaben Verbindung **F1**: 13.5 g (0.044 mol) 80 % d. Th; Verbindung **F2**: 12.0 g (0.035 mol) 64 % d. Th; Verbindung **F3**: 11.8 g (0.030 mol) 55 % d. Th; Alle Verbindungen **F1** - **F3** wurden aus EtOH/DMF umkristallisiert.

***4-n-Dodecyloxy-benzoesäure* F1**

Polymorphie: Cr 96 SmC 132 N 137 I

Lit. Cr 95 SmC 129 N 137 I [111].

Formel: C₁₉H₃₀O₃

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.51 (t, J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 0.89...1.00 (m, 16H, (CH₂)₁₂), 1.05...1.11 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.38...1.44 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 3.64 (t, J = 6.5 Hz, 2H, CH₂O-Ar), 6.53 (d-d, J = 6.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.56...7.59 (m, 2H, Ar-H).

***3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure* F2**

Polymorphie: Cr 103 (N 87) I

Lit. Cr 101.5 (SmC 83.5 N 88) I [112].

Formel: C₁₉H₂₉O₃Cl

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.59 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.00...1.10 (m, 16H, (CH₂)₁₂), 1.37...1.23 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.52...1.59 (m, 2H, OCH₂CH₂), 3.79 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH₂O-Ar), 6.66 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.61 (d-d, *J* = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.72 (s, 1H, Ar-H).

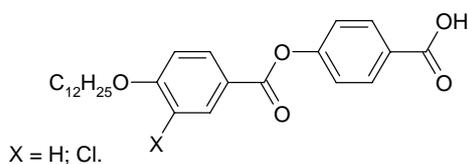
3-Brom-4-*n*-dodecyloxybenzoesäure F3

Fp = 110 °C (108 °C [113])

Formel: C₁₉H₂₉O₃Br

¹H-NMR: CDCl₃ + DMSO d⁶: 400 MHz: δ = 0.75...0.79 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.19...1.28 (m, 16H, (CH₂)₁₂), 1.36...1.43 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.71...1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂), 3.97 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, CH₂O-Ar), 6.78 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.85 (d-d, *J* = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (s, 1H, Ar-H).

4-(3-Subst.-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren G



Die Synthese erfolgte in zwei Schritten. Die Veresterung von Benzyl-4-hydroxy-benzoat mit den entsprechenden 3-Subst.-4-*n*-dodecyloxybenzoesäuren F wurde nach Vorschrift 6.3.2 durch Veresterung nach Steglich mit DCC durchgeführt, das zwischen Produkt wurde aus EtOH/DMF umkristallisiert. Im zweiten Syntheseschritt erfolgte die Abhydrierung der Benzyl-Schutzgruppe nach Vorschrift 6.3.4, zum umkristallisieren wurde Essigsäure/EtOH verwendet.

4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure G1

7.5 g (25 mmol) 4-*n*-Dodecyloxybenzoesäure F1, 5.75 g (25 mmol) Benzyl-4-hydroxy-benzoat und 6.5 g (32.5 mmol) DCC ergaben 11.0 g (22 mmol 87 % d. Th.) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure-benzylester. Fp = 61 °C.

Dessen Hydrierung führte zu 5.85 g (14 mmol 64 % d. Th) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure G1

Polymorphie: Cr 122 SmC 211 N 223 I

Literatur: Cr 120 SmC 209 N 220.5 I [112]

Formel: C₂₆H₃₄O₅

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.24...1.37 (m, 16H, (CH₂)₈), 1.42...1.48 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.77...1.82 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.02...4.05 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, CH₂O-Ar), 6.96 (d-d, *J* = 7.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d-d, *J* = 6.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.11...8.19 (m, 4H, Ar-H).

4-(3-Chlor-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure G2

12.0 g (35 mmol) 3-Chlor-4-*n*-dodecyloxy-benzoesäure F2, 8.05 g (35 mmol) Benzyl-4-hydroxy-benzoat und 7.4 g (40.0 mmol) DCC ergaben 15.0 g (32 mmol 93 % d. Th.) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure-benzylester. Fp = 66 °C.

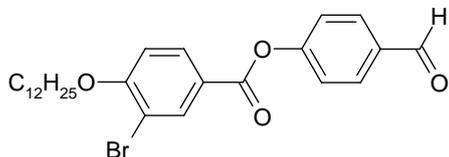
Dessen Hydrierung führte zu 7.72 g (17 mmol 54 % d. Th) 4-(3-Chlor-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure G2

Polymorphie: Cr 95 Sm 153 N 208 I (kein Schmelzpunkt in [114])

Formel: C₂₆H₃₃ClO₅

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.78 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.17...1.31 (m, 16H, (CH₂)₈), 1.41...1.44 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.76...1.80 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.05 (t, J = 6.5 Hz, 2H, CH₂O-Ar), 6.95 (d, J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (d-d, J = 6.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.96...8.07 (m, 4H, Ar-H).

4-(3-Brom-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd **H**



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 7.7 g (0.02 mol) 3-Brom-4-*n*-dodecyloxy-benzoesäure **F3**

2.4 g (0.02 mol) 4-Hydroxy-benzaldehyd

4.2 g (0.02 mol) DCC

Spatelspitze DMAP

150 ml Dichlormethan

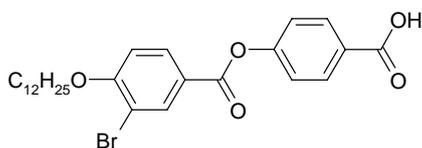
Ausbeute: 6.9 g (14 mmol, 70 % d.Th.)

Fp = 109 °C (aus EtOH/AcOH).

Formel: C₂₆H₃₃BrO₄

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.26...1.32 (m, 16H, (CH₂)₈), 1.49...1.53 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.85...1.89 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.11 (t, J = 6.4 Hz, 2H, CH₂O-Ar), 6.94 (d, J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.08 (d-d, J = 6.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.94...8.01 (m, 3H, Ar-H), 8.4 (s, 1H, Ar-H), 10.0 (s, 1H, C(O)H).

4-(3-Brom-4-*n*-dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **K**



Vorschrift 6.3.5 durch Oxidation des subst.-Benzaldehyds **H** mit H₂O₂.

Ansatz: 4.2 g (8.6 mmol) 4-(3-Brom-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzaldehyd **H**

45 ml (397 mmol) Wasserstoffperoxid 30%

60 ml Essigsäure

Ausbeute: 3.6 g (7.13 mmol, 83 % d. Th.)

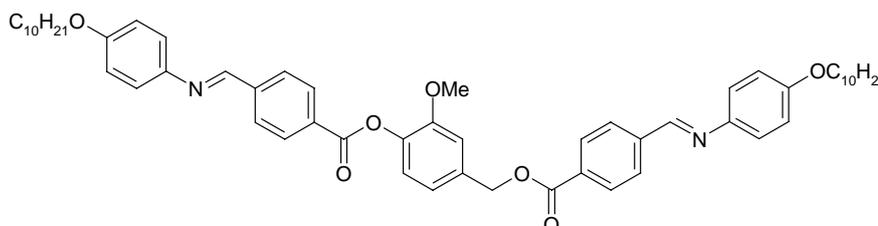
Fp = 198 °C (aus EtOH/AcOH).

Formel: C₂₆H₃₃BrO₅

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.67 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.06...1.20 (m, 16H, (CH₂)₈), 1.30...1.36 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.64...1.71 (m, 2H, OCH₂CH₂), 3.93 (t, J = 6.4 Hz, 2H, CH₂O-Ar), 6.78 (d, J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.06 (d-d, J = 6.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.89...7.93 (m, 4H, Ar-H).

6.5 Endprodukt

2-Methoxy-4-[4-(4-*n*-decyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl] phenyl-4-(4-*n*-decyloxy-phenyliminomethyl)benzoat 1c.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.31 g (2.0 mmol) 3-Methoxy-4-hydroxy-benzylalkohol
 1.54 g (4.0 mmol) 4-(4-*n*-Decyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure
 0.95 g (4.6 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 50 ml DCM

Ausbeute: 0.76 g (0.86 mmol, 43 % d. Th.)

Polymorphie: Cr122 SmCP_A² 132 SmCP_A¹ 140 I (aus EtOH/DMF)

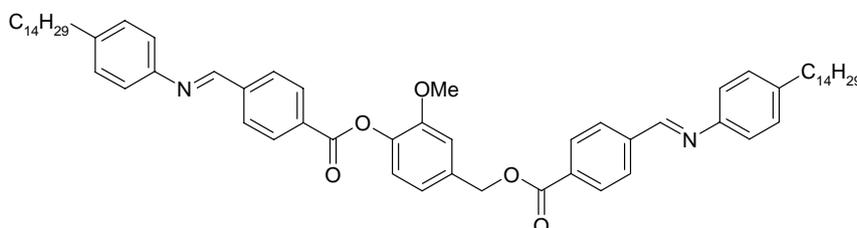
Formel: C₅₆H₆₈N₂O₇

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.86...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.27...1.32 (m, 24H, (CH₂)₆), 1.42...1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.75...1.82 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.84 (s, 3H, CH₃O-Ar), 3.95...3.99 (m, 4H, CH₂O-Ar), 5.38 (s, 2H, CH₂OOC), 6.91...6.94 (m, 4H, Ar-H), 7.09...7.11 (m, 2H, Ar-H), 7.18 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H), 7.27...7.28 (m, 4H, Ar-H), 7.94...8.01 (m, 4H, Ar-H), 8.15 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 8.28 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 8.53 (s, 1H, CH=N), 8.56 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.86 (1C), 164.16 (1C), 158.42 (1C), 158.37 (1C), 156.38 (1C), 156.28 (1C), 151.35 (1C), 144.00 (1C), 143.96 (1C), 140.92 (1C), 140.56 (1C), 139.95 (1C), 134.89 (1C), 131.77 (1C), 131.03 (1C), 130.64 (2C), 130.06 (2C), 128.44 (2C), 128.38 (2C), 123.03 (1C), 122.42 (2C), 122.38 (2C), 120.83 (1C), 115.08 (4C), 112.73 (1C), 68.44 (2C), 66.73 (1C), 56.16 (1C), 32.04 (2C), 29.73 (2C), 29.71 (4C), 29.56 (2C), 29.46 (2C), 26.22 (2C), 22.84 (2C), 14.27 (2C).

EA: berechnet: C 76.33 %, H 7.78 %, N 3.18 %.
 gefunden: C 75.85 %, H 7.76 %, N 3.00 %.

2-Methoxy-4-[4-(4-*n*-tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl] phenyl-4-(4-*n*-tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoat 2.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.31 g (2.0 mmol) 3-Methoxy-4-hydroxy-benzylalkohol

1.68 g (4.0 mmol) 4-(4-*n*-Tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoesäure
 0.95 g (4.6 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 100 ml DCM

Ausbeute: 0.88 g (0.91 mmol, 46 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 118 SmCP 125 I (aus DMF/EtOH)

Formel: C₆₄H₈₄N₂O₅

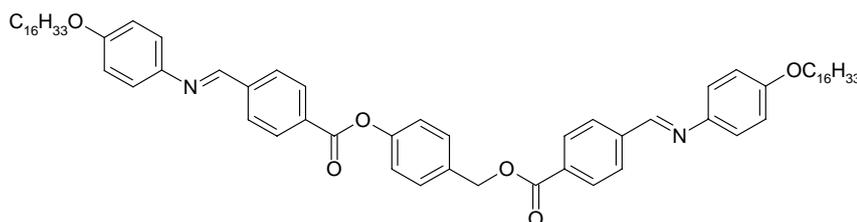
¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.85...0.88 (m, 6H, CH₃), 1.20...1.31 (m, 44H, (CH₂)₈), 1.56...1.62 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 2.59...2.64 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 3.84 (s, 3H, CH₃O-Ar), 5.38 (s, 2H, CH₂OOC), 7.01...7.16 (m, 4H, Ar-H), 7.17...7.22 (m, 7H, Ar-H), 7.94...8.03 (m, 4H, Ar-H), 8.16 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.53 (s, 1H, CH=N), 8.56 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.82 (1C), 164.13 (1C), 158.00 (1C), 157.83 (1C), 151.35 (1C), 149.00 (1C), 148.94 (1C), 141.70 (1C), 141.62 (1C), 140.76 (1C), 140.41 (1C), 139.95 (1C), 134.90 (1C), 131.99 (1C), 131.26 (1C), 130.65 (2C), 130.06 (2C), 129.18 (2C), 129.16 (2C), 128.61 (2C), 128.54 (2C), 123.03 (1C), 120.91 (2C), 120.88 (2C), 120.83 (1C), 112.74 (1H), 66.75 (1C), 56.16 (1C), 35.69 (2C), 32.07 (2C), 31.63 (2C), 29.85 (2C), 29.83 (4C), 29.81 (4C), 29.74 (2C), 29.66 (2C), 29.50 (2C), 29.45 (2C), 22.85 (2C), 14.27 (2C).

EA: berechnet: C 79.96 %, H 8.81 %, N 2.91 %.

gefunden: C 79.44 %, H 8.84 %, N 2.71 %.

4-[4-(4-*n*-Hexadecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-hexadecyloxy-phenyliminomethyl)benzoat 3b.



Vorschrift 6.3.7

Ansatz: 0.77g (2.0 mmol) 4-(4-Formyl-benzoyloxymethyl)phenyl-4-formyl-benzoat **C1**

1.60 g (4.8 mmol) 4-*n*-Hexadecyloxy-anilin **E1**

1.0 ml Essigsäure

50 ml EtOH

Ausbeute: 1.3 g (1.3 mmol, 65 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 146 Col 179 I (aus Ethylacetat/EtOH).

Formel: C₆₇H₉₀N₂O₆

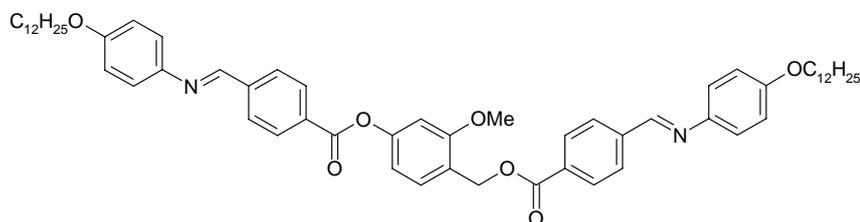
¹H-NMR: CDCl₃, 60 °C, 400 MHz: δ = 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.23...1.32 (m, 32H, (CH₂)₆), 1.43...1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.75...1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.95...3.99 (m, 4H, CH₂O-Ar), 5.40 (s, 2H, CH₂OOC), 6.90...6.94 (m, 4H, Ar-H), 7.23...7.29 (m, 6H, Ar-H), 7.52 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H), 7.94 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 8.01 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H), 8.14 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 8.26 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 8.52 (s, 1H, CH=N), 8.56 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR: CDCl₃, 60 °C, 125 MHz: δ = 165.57 (1C), 164.28 (1C), 158.41 (1C), 158.30 (1C), 156.10 (1C), 155.87 (1C), 150.81 (1C), 143.96 (1C), 143.86 (1C), 141.07 (1C), 140.54 (1C), 133.60 (1C), 131.69 (1C), 130.99 (1C), 130.21 (2C), 129.76 (2C), 129.24 (2C), 128.30 (2C), 128.17 (2C), 122.20 (2C), 122.14 (2C), 121.65 (2C), 115.08 (2C), 115.06 (2C), 68.28 (2C), 65.98 (1C), 40.58 (2C), 40.40 (2C), 40.24 (2C), 40.07 (2C), 39.90 (2C), 39.74 (2C), 39.57 (2C), 31.59 (2C), 29.31 (2C), 29.25 (2C), 29.07 (2C), 28.99 (2C), 25.77 (2C), 22.32 (2C), 13.73 (2C).

EA: berechnet: C 78.94 %, H 8.90 %, N 2.75 %.

gefunden: C 78.57 %, H 8.87 %, N 2.87 %.

3-Methoxy-4-[4-(4-n-dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl] phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoat 4a.



Vorschrift 6.3.

Ansatz: 0.15 g (1.0 mmol) 2-Methoxy-4-hydroxy-benzylalkohol **A4**
 0.85 g (2.2 mmol) 4-(4-n-Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure
 0.50 g (2.4 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 50 ml DCM

Ausbeute: 0.42 g (0.46 mmol, 46 % d. Th.)

Polymorphie: Cr15 SmCP_A 158 I (aus Ethylacetat/EtOH)

Formel: C₆₀H₇₆N₂O₇

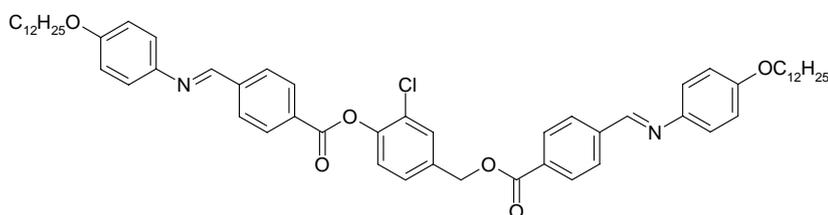
¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.26...1.32 (m, 32H, (CH₂)₆), 1.43...1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.76...1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.87 (s, 3H, CH₃O-Ar), 3.95...3.99 (m, 4H, CH₂O-Ar), 5.43 (s, 2H, CH₂OOC), 6.82 (s, 1H, Ar-H), 6.85 (d, J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.23...7.29 (m, 4H, Ar-H), 7.48 (d, 1H, J = 8.3 Hz, Ar-H), 7.94 (d, 2H, J = 8.3 Hz, Ar-H), 8.01 (d, 2H, J = 8.3 Hz, Ar-H), 8.15 (d, 2H, J = 8.3 Hz, Ar-H), 8.27 (d, 2H, J = 8.3 Hz, Ar-H), 8.52 (s, 1H, CH=N), 8.56 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 166.02 (1C), 164.58 (1C), 158.51 (1C), 158.42 (1C), 158.35 (1C), 156.54 (1C), 156.14 (1C), 151.99 (1C), 144.08 (1C), 143.89 (1C), 141.09 (1C), 140.38 (1C), 132.11 (1C), 131.09 (1H), 130.51 (2C), 130.33 (1C), 130.04 (2C), 128.48 (2C), 128.31 (2C), 122.41 (2C), 122.34 (2C), 122.09 (1C), 115.09 (2C), 115.05 (2C), 113.36 (1C), 104.93 (1C), 68.36 (2C), 62.18 (1C), 55.77 (1C), 31.94 (2C), 29.68 (2C), 29.63 (2C), 29.62 (2C), 29.60 (2C), 29.43 (2C), 29.37 (2C), 29.33 (2C), 26.08 (2C), 22.71 (2C), 14.12 (2C).

EA: berechnet: C 76.89 %, H 8.17 %, N 2.99 %.

gefunden: C 76.06 %, H 8.21 %, N 2.94 %.

2-Chlor-4-[4-(4-n-dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl] phenyl-4-(4-n-dodecyl-phenyliminomethyl)benzoat 5a.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.16 g (1.0 mmol) 3-Chlor-4-hydroxy-benzylalkohol **A3**
 0.90 g (2.2 mmol) 4-(4-n-Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure
 0.50 g (2.4 mmol) DCC

Spatelspitze DMAP

50 ml DCM

Ausbeute: 0.43 g (0.50 mmol, 50 % d. Th.)

Polymorphie: Cr146 (SmCP 143) I (aus Ethylacetat/EtOH).

Formel: C₅₉H₇₃ClN₂O₆

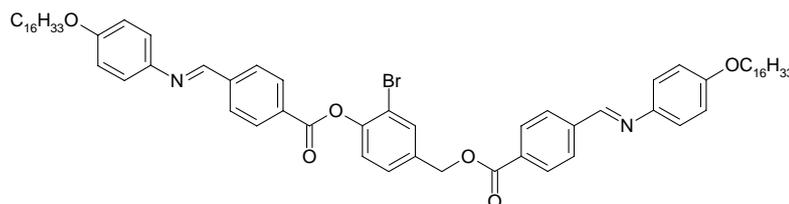
¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.85...0.88 (m, 6H, CH₃), 1.25...1.34 (m, 32H, (CH₂)₈), 1.43...1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.76...1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.95...3.99 (m, 4H, CH₂O-Ar), 5.37 (s, 2H, CH₂OOC), 6.90...6.95 (m, 4H, Ar-H), 7.24...7.30 (m, 4H, Ar-H), 7.32 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 7.42 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 7.60 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz, Ar-H), 7.93...8.03 (m, 4H, Ar-H), 8.14 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H), 8.29 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 8.53 (s, 1H, CH=N), 8.56 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.73 (1C), 163.70 (1C), 158.51 (1C), 158.41 (1C), 156.31 (1C), 156.05 (1C), 147.06 (1C), 143.88 (1C), 141.31 (1C), 140.69 (1C), 135.27 (1C), 131.47 (1C), 130.70 (2C), 130.37 (1C), 130.15 (2C), 130.07 (2C), 128.52 (2C), 128.39 (2C), 127.65 (1C), 127.23 (1C), 123.96 (1C), 122.43 (2C), 122.37 (2C), 115.07 (2C), 115.05 (2C), 68.35 (2C), 65.57 (1C), 31.94 (2C), 29.68 (2C), 29.65 (2C), 29.62 (2C), 29.59 (2C), 29.42 (2C), 29.35 (2C), 29.32 (2C), 26.08 (2C), 22.71 (2C), 14.27 (2C).

EA: berechnet: C 75.25 %, H 7.81 %, N 2.97 %, Cl 3.76 %.

gefunden: C 74.73 %, H 8.05 %, N 3.05 %, Cl 3.76 %.

2-Brom-4-[4-(4-*n*-hexadecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl] phenyl-4-(4-*n*-hexadecyloxy-phenyliminomethyl)benzoat 6.



Vorschrift 6.3.7

Ansatz: 0.12g (0.25 mmol) 4-(4-Formyl-benzoyloxymethyl)-2-brom-phenyl-4-formyl-benzoat **C4**

0.20 g (0.6 mmol) 4-*n*-Hexadecyloxy-anilin **E1**

1 ml Essigsäure

20 ml EtOH

Ausbeute: 0.18 g (0.177mmol, 71 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 147 I (aus Ethylacetat/EtOH).

Formel: C₆₇H₈₉BrN₂O₆

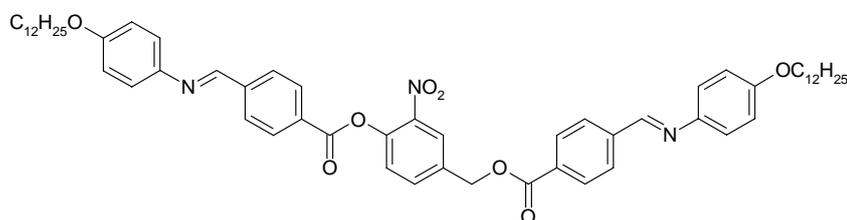
¹H-NMR: CDCl₃, 50 °C, 400 MHz: δ = 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.26...1.32 (m, 48H, (CH₂)₆), 1.39...1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.76...1.80 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.96...3.99 (m, 4H, CH₂O-Ar), 5.37 (s, 2H, CH₂OOC), 6.90...6.94 (m, 4H, Ar-H), 7.23...7.29 (m, 4H, Ar-H), 7.33 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 7.47 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 7.76 (s, 1H, Ar-H), 7.94...8.03 (m, 4H, Ar-H), 8.14 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 8.30 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.53 (s, 1H, CH=N), 8.56 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR: CDCl₃, 50 °C, 125 MHz: δ = 165.83 (1C), 163.76 (1C), 158.67 (1C), 158.59 (1C), 156.35 (1C), 156.09 (1C), 148.50 (1C), 144.24 (1C), 144.15 (1C), 141.52 (1C), 140.89 (1C), 135.64 (1C), 133.25 (1C), 131.67 (1C), 130.78 (2H), 130.67 (1C), 130.12 (2C), 128.60 (2C), 128.47 (2C), 128.42 (1C), 124.00 (1C), 122.46 (2C), 122.40 (2C), 116.45 (1C), 115.28 (1C), 115.25 (1C), 68.53 (2C), 65.49 (1C), 31.94 (2C), 29.69 (6C), 29.65 (4C), 29.60 (4C), 29.58 (2C), 29.41 (2C), 29.36 (2C), 29.33 (2C), 26.08 (2C), 22.67 (2C), 14.02 (2C).

EA: berechnet: C 73.11 %, H 8.09 %, Br 7.37 %, N 2.58 %.

gefunden: C 72.85 %, H 7.73 %, Br 7.41 %, N 2.53 %.

2-Nitro-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoat 7a.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.17 g (1.0 mmol) 3-Nitro-4-hydroxy-benzylalkohol
 0.85 g (2.2 mmol) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure
 0.50 g (2.4 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 50 ml DCM

Ausbeute: 0.52 g (0.56 mmol, 56 % d. Th.)

Polymorphie: Cr150 Col 163 I (aus Ethylacetat/EtOH).

Formel: C₅₉H₇₃N₃O₈

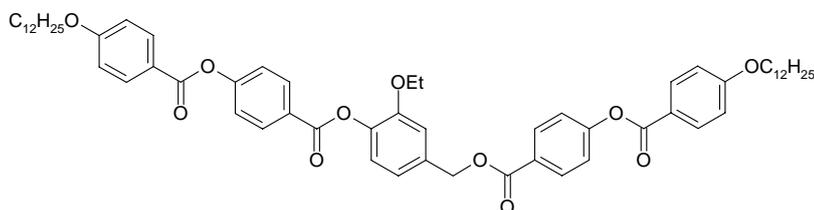
¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.26...1.32 (m, 32H, (CH₂)₆), 1.43...1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.75...1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.95...3.99 (m, 4H, CH₂O-Ar), 5.45 (s, 2H, CH₂OOC), 6.90...6.95 (m, 4H, Ar-H), 7.23...7.29 (m, 4H, Ar-H), 7.43 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 7.80 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H), 7.96 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H), 8.02 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H), 8.14 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 8.24...8.27 (m, 3H, Ar-H), 8.53 (s, 1H, CH=N), 8.56 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.63 (1C), 163.82 (1C), 158.56 (1C), 158.46 (1C), 156.18 (1C), 155.95 (1C), 144.05 (1C), 143.94 (1C), 143.86 (1C), 141.85 (1C), 141.57 (1C), 140.90 (1C), 135.29 (1C), 134.16 (1C), 131.11 (1H), 130.86 (2C), 130.10 (2C), 129.90 (1C), 128.57 (2C), 128.45 (2C), 125.68 (2C), 125.49 (2C), 122.45 (2C), 122.38 (2C), 115.08 (2C), 68.38 (2C), 65.01 (1C), 31.94 (2C), 29.68 (2C), 29.65 (2C), 29.62 (2C), 29.60 (2C), 29.42 (2C), 29.36 (2C), 29.33 (2C), 26.08 (2C), 22.71 (2C), 14.12 (2C).

EA: berechnet: C 74.42 %, H 7.73 %, N 4.41 %.

gefunden: C 73.87 %, H 7.88 %, N 4.40 %.

2-Ethoxy-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoate 9a.



Die Synthese erfolgte nach Vorschrift 6.3.3 deucht Veresterung über das Säurechlorid.

Ansatz: 0.32 g (2.0 mmol) 3-Ethoxy-4-hydroxy-benzylalkohol **A1**
 2.04 g (4.4 mmol) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **G1**
 9.0 ml (8.0 mmol) Thionylchlorid
 Spatelspitze DMAP
 30 ml DCM

Ausbeute: 1.52 g (1.55 mmol, 78 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 107 (Col 85) I aus DMF/EtOH).

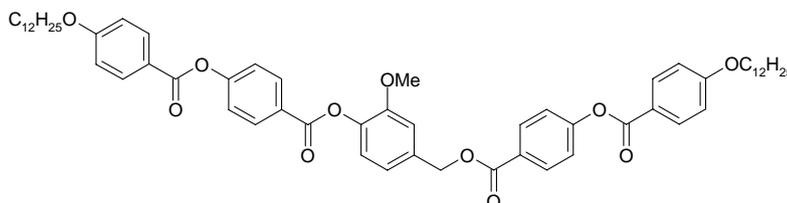
Formel: C₆₁H₇₆O₁₁

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: 0.84...0.88 (m, 6H, CH₃), 1.25...1.47 (m, 36H, (CH₂)₈), 1.76...1.84 (m, 7H, OCH₂CH₂), 4.01...4.08 (m, 6H, CH₂O-Ar), 5.34 (s, 2H, COOCH₂O-Ar), 6.93...6.98 (m, 4H, Ar-H), 7.04...7.07 (m, 2H, Ar-H), 7.16 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 7.26...7.36 (m, 4H, Ar-H), 8.11...8.16 (m, 6H, Ar-H), 8.26 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.58 (1C), 164.21 (1C), 163.89 (1C), 163.75 (1C), 163.72 (1C), 155.23 (1C), 154.96 (1C), 150.75 (1C), 140.36 (1C), 134.79 (1C), 132.35 (2C), 132.32 (2C), 131.80 (2C), 131.25 (2C), 127.48 (1C), 126.91 (1C), 122.98 (2C), 121.94 (2C), 121.84 (2C), 121.11 (1C), 120.64 (2C), 114.46 (2C), 114.44 (2C), 113.89 (1C), 68.50 (2C), 66.61 (1C), 64.80 (1C), 32.04 (2C), 29.77 (2C), 29.75 (2C), 29.70 (2C), 29.67 (2C), 29.48 (2C), 29.46 (2C), 29.24 (2C), 26.12 (2C), 22.81 (2C), 14.87 (1C), 14.22 (2C).

EA: berechnet: C 74.36 %, H 7.78 %.
 gefunden: C 74.05 %, H 7.79 %.

2-Methoxy-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoate 9b.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.15 g (1.0 mmol)) 3-Methoxy-4-hydroxy-benzylalkohol

1.0 g (2.2 mmol) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **G1**

0.5 g (2.4 mmol) DCC

Spatelspitze DMAP

30 ml DCM

Ausbeute: 0.42 g (0.45 mmol, 45 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 123 (SmC 91) I (Ethylacetat/EtOH)

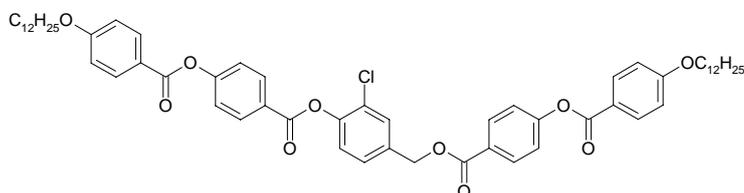
Formel: C₆₀H₇₄O₁₀

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.26...1.35 (m, 32H, (CH₂)₈), 1.43...1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.79...1.83 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.84 (s, 3H, CH₃O-Ar), 4.02...4.06 (m, 4H, CH₂O-Ar), 5.36 (s, 2H, COOCH₂O-Ar), 6.95...6.98 (m, 4H, Ar-H), 7.06...7.09 (m, 2H, Ar-H), 7.17 (d, *J* 1H, Ar-H), 7.28...7.36 (m, 4H, Ar-H), 8.11...8.16 (m, 6H, Ar-H), 8.26...8.28 (m, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.58 (1C), 164.20 (1C), 163.84 (1C), 163.76 (1C), 163.73 (1C), 155.29 (1C), 154.97 (1C), 151.45 (1C), 140.03 (1C), 134.93 (1C), 132.35 (2C), 132.32 (2C), 131.87 (2C), 131.25 (2C), 127.46 (1C), 126.78 (1C), 123.04 (2C), 121.96 (2C), 121.84 (2C), 121.11 (1C), 120.64 (2C), 114.44 (2C), 112.69 (1C), 68.50 (2C), 66.59 (1C), 56.16 (1C), 32.03 (2C), 29.77 (2C), 29.74 (2C), 29.70 (2C), 29.67 (2C), 29.47 (2C), 29.45 (2C), 29.24 (2C), 26.11 (2C), 22.80 (2C), 14.21 (2C).

EA: berechnet: C 74.20 %, H 7.68 %.
 gefunden: C 73.93 %, H 7.68 %.

2-Chlor-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoate 9c.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.16 g (1.0 mmol) 3-Chlor-4-hydroxy-benzylalkohol **A3**
 0.95 g (2.2 mmol) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **G1**
 0.5 g (2.4 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 30 ml DCM

Ausbeute: 0.34 g (0.34 mmol, 34 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 121 (Col 103) I (aus Ethylacetat/EtOH).

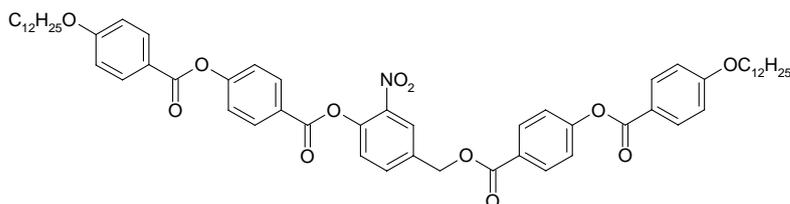
Formel: C₅₉H₇₁O₁₀Cl

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.26...1.48 (m, 36H, (CH₂)₈), 1.77...1.85 (m, 4H, OCH₂CH₂), 4.02...4.06 (m, 4H, CH₂O-Ar), 5.35 (s, 2H, COOCH₂O-Ar), 6.95...6.99 (m, 4H, Ar-H), 7.29...7.42 (m, 6H, Ar-H), 7.58 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz, Ar-H), 8.11...8.15 (m, 6H, Ar-H), 8.28...8.31 (m, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.52 (1C), 164.31 (1C), 164.27 (1C), 163.83 (1C), 163.77 (1C), 163.47 (1C), 155.63 (1C), 155.08 (1C), 147.03 (1C), 135.30 (1C), 132.41 (2C), 132.36 (2C), 132.03 (2C), 131.33 (2C), 130.06 (1C), 127.57 (1C), 127.12 (1C), 126.06 (1C), 123.99 (1C), 122.20 (2C), 121.94 (2C), 120.98 (1C), 120.89 (1C), 114.40 (2C), 114.37 (2C), 68.37 (2C), 65.44 (1C), 31.88 (2C), 29.62 (2C), 29.60 (2C), 29.55 (2C), 29.52 (2C), 29.31 (4C), 29.05 (2C), 25.94 (2C), 22.65 (2C), 14.09 (2C).

EA: berechnet: C 72.63%, H 7.34%, Cl 3.63%
 gefunden: C 72.31%, H 7.35%, Cl 3.78%

2-Nitro-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoate 9d.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.17 g (1.0 mmol) 3-Nitro-4-hydroxybenzylalkohol
 0.95 g (2.2 mmol) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **G1**
 0.5 g (2.4 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 30 ml DCM

Ausbeute: 0.6 g (0.6 mmol, 63 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 112 (Col 104) I (aus Ethylacetat/EtOH).

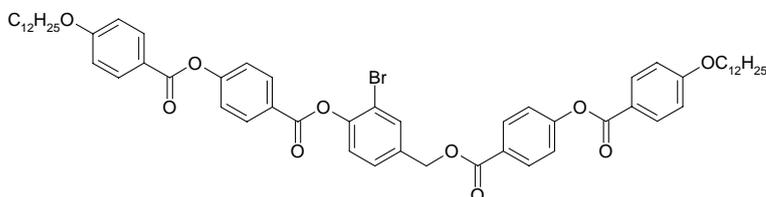
Formel: C₅₉H₇₁O₁₂N

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.26...1.48 (m, 36H, (CH₂)₈), 1.79...1.83 (m, 4H, OCH₂CH₂), 4.02...4.06 (m, 4H, CH₂O-Ar), 5.44 (s, 2H, COOCH₂O-Ar), 6.95...6.98 (m, 4H, Ar-H), 7.31 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, Ar-H), 7.37 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, Ar-H), 7.41 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H), 7.78 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H), 8.11...8.15 (m, 6H, Ar-H), 8.22...8.27 (m, 3H, Ar-H).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.32 (1C), 163.75 (1C), 163.46 (1C), 155.85 (1C), 155.23 (1C), 144.01 (1C), 135.31 (1C), 134.03 (1C), 132.39 (2C), 132.35 (2C), 132.17 (2C), 131.34 (2C), 126.80 (1C), 125.70 (2C), 125.38 (1C), 122.20 (2C), 122.02 (2C), 120.96 (2C), 114.46 (4C), 114.44 (4C), 68.50 (2C), 64.95 (1C), 32.04 (2C), 29.76 (2C), 29.71 (4C), 29.68 (2C), 29.47 (4C), 29.24 (2C), 26.12 (2C), 22.82 (2C), 14.23 (2C).

EA: berechnet: C 71.86 %, H 7.26 %, N 1.42 %
 gefunden: C 71.60 %, H 7.30%, N 1.37 %

2-Brom-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoate 9e.



Die Synthese erfolgte nach Vorschrift 6.3.3 durch Veresterung über das Säurechlorid.

Ansatz: 2.04 g (4,4 mmol) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **G1**

9.0 ml (8.0 mmol) Thionylchlorid

50 ml DCM

0.4 g (2.0 mmol) 3-Brom-4-hydroxy-benzylalkohol **A2**

0.7 ml (5.0 mmol) Triethylamin

Spatelspitze DMAP

100 ml abs. Toluol

Ausbeute: 0.9 g (0.88 mmol, 44 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 122 (Col 93) I (aus DMF/EtOH).

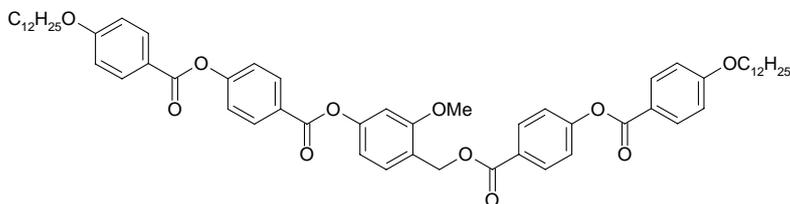
Formel: C₅₉H₇₁O₁₀Br

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.26...1.48 (m, 36H, (CH₂)₈), 1.79...1.83 (m, 4H, OCH₂CH₂), 4.02...4.06 (m, 4H, CH₂O-Ar), 5.35 (s, 2H, COOCH₂O-Ar), 6.95...6.98 (m, 4H, Ar-H), 7.29...7.47 (m, 6H, Ar-H), 7.74 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz, Ar-H), 8.11...8.15 (m, 6H, Ar-H), 8.29...8.32 (m, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.52 (1C), 164.29 (1C), 164.26 (1C), 163.83 (1C), 163.77 (1C), 163.47 (1C), 155.64 (1C), 155.08 (1C), 148.27 (1C), 135.54 (1C), 133.08 (1C), 132.41 (2C), 132.36 (2C), 132.06 (2C), 131.33 (2C), 128.34 (1C), 127.12 (1C), 126.16 (1C), 123.96 (1C), 122.18 (2C), 121.94 (2C), 120.98 (1C), 120.89 (1C), 116.42 (1C), 114.41 (2C), 114.37 (2C), 68.37 (2C), 65.34 (1C), 31.88 (2C), 29.63 (2C), 29.60 (2C), 29.55 (2C), 29.52 (2C), 29.31 (4C), 29.06 (2C), 25.95 (2C), 22.66 (2C), 14.09 (2C).

EA: berechnet: C 69.47 %, H 7.02 %, Br 7.83 %
 gefunden: C 69.09 %, H 7.00 %, Br 8.39 %

3-Methoxy-4-[4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]phenyl-4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoate 10.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.15 g (1.0 mmol) 3-Methoxy-4-hydroxy-benzylalkohol **A4**
 1.0 g (2.2 mmol) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **G1**
 0.5 g (2.4 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 30 ml DCM

Ausbeute: 0.42 g (0.45 mmol, 45 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 102 Col 106 I (Ethylacetat/EtOH).

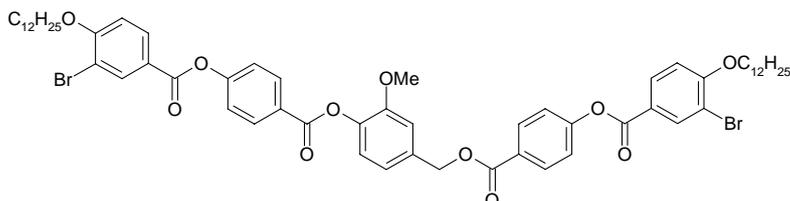
Formel: C₆₀H₇₄O₁₀

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.26...1.35 (m, 32H, (CH₂)₈), 1.43...1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.79...1.83 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.86 (s, 3H, CH₃O-Ar), 4.01...4.05 (m, 4H, CH₂O-Ar), 5.41 (s, 2H, COOCH₂O-Ar), 6.79...6.84 (m, 2H, Ar-H), 6.94...6.98 (m, 4H, Ar-H), 7.27 (d, 2H, *J* = 8.7, Hz, Ar-H), 7.35 (d, 2H, *J* = 8.7, Hz, Ar-H), 7.45 (d, 1H, *J* = 8.1, Hz, Ar-H), 8.10...8.15 (m, 6H, Ar-H), 8.26 (d, 2H, *J* = 8.7, Hz, Ar-H).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.68 (1C), 164.22 (1C), 164.16 (1C), 163.79 (1C), 163.69 (1C), 158.37 (1C), 155.44 (1C), 154.82 (1C), 151.99 (1C), 132.36 (2C), 132.31 (2C), 131.75 (2C), 131.24 (2C), 130.20 (2C), 127.77 (1C), 126.81 (1C), 122.17 (2C), 122.06 (2C), 121.75 (2C), 121.19 (1C), 121.04 (2C), 114.45 (2C), 105.00 (1C), 68.50 (2C), 61.97 (1C), 55.84 (1C), 32.03 (2C), 29.77 (2C), 29.74 (2C), 29.70 (2C), 29.67 (2C), 29.47 (2C), 29.45 (2C), 29.24 (2C), 26.12 (2C), 22.80 (2C), 14.21 (2C).

EA: berechnet: C 74.20 %, H 7.68 %.
 gefunden: C 73.40 %, H 7.70 %.

2-Methoxy-4-[4-(3-brom-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]-phenyl-4-(3-brom-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoate 14b.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.15 mg (1.0 mmol) Vanillylalkohol
 1.10 mg (2.2 mmol) 4-(3-Brom-4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure
 0.50 mg (2.4 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 30 ml DCM

Ausbeute: 170 mg (0.15 mmol, 15 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 95 (SmC 65) I (aus EtOH/Ethylacetat)

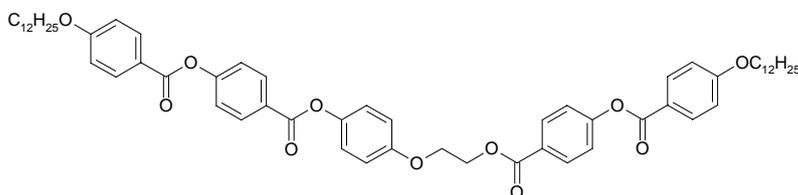
Formel: C₆₀H₇₂Br₂O₁₀

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.26...1.37 (m, 32H, (CH₂)₈), 1.48...1.55 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.83...1.91 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.84 (s, 3H, CH₃O-Ar), 4.09...4.13 (m, 4H, CH₂O-Ar), 5.36 (s, 2H, COOCH₂O-Ar), 6.93...6.96 (m, 2H, Ar-H), 7.07...7.09 (m, 2H, Ar-H), 7.17 (d, 1H, Ar-H), 7.28...7.36 (m, 4H, Ar-H), 8.08...8.17 (m, 4H, Ar-H), 8.27...8.29 (m, 2H, Ar-H), 8.36...8.39 (m, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.52 (1C), 163.80 (1C), 163.16 (1C), 159.97 (1C), 159.93 (1C), 155.04 (1C), 154.72 (1C), 151.43 (1C), 140.01 (1C), 135.38 (2C), 134.93 (1C), 131.93 (2C), 131.30 (2C), 131.24 (2C), 127.67 (1C), 127.00 (1C), 123.03 (2C), 122.26 (2C), 121.85 (2C), 121.73 (2C), 120.70 (2C), 112.69 (1C), 112.25 (1C), 112.08 (2C), 69.62 (2C), 66.55 (1C), 56.07 (1C), 31.93 (2C), 39.64 (4C), 29.57 (2C), 29.53 (2C), 29.34 (2C), 29.28 (2C), 26.06 (2C), 28.93 (2C), 25.94 (2C), 22.69 (2C), 14.09 (2C).

EA: berechnet: C 64.75 %, H 6.52 %, Br 14.36 %.
 gefunden: C 63.74 %, H 6.50 %, Br 14.31 %.

4-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxyethyl-4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoate 16b.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.14 g (1.0 mmol) 2-(4-Hydroxy-phenoxy)ethanol **B1**
 0.95 g (2.2 mmol) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **G1**
 0.5 g (2.4 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 30 ml DCM

Ausbeute: 0.36 g (0.39 mmol, 39 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 125 (Col 123) I (aus EtOH/Ethylacetat)

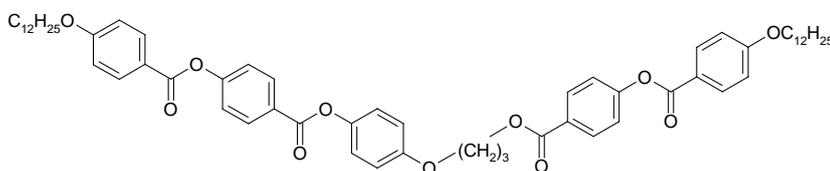
Formel: C₆₀H₇₄O₁₁

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.26...1.31 (m, 32H, (CH₂)₈), 1.44...1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.78...1.83 (m, 4H, OCH₂CH₂), 4.01...4.05 (m, 4H, CH₂O-Ar), 4.32 (t, *J*³ = 4,8 Hz, 2H, COOCH₂CH₂O-Ar), 4.67 (t, *J*³ = 4,8 Hz, 2H, COOCH₂CH₂O-Ar), 6.94...7.00 (m, 6H, Ar-H), 7.13...7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.27...7.35 (m, 4H, Ar-H), 8.10...8.15 (m, 6H, Ar-H), 8.24...8.26 (m, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.73 (1C), 164.66 (1C), 164.24 (1C), 163.77 (1C), 163.72 (1C), 156.31 (1C), 155.29 (1C), 154.98 (1C), 144.81 (1C), 132.35 (2C), 132.32 (2H), 131.69 (2C), 131.29 (2C), 127.22 (2C), 126.94 (1C), 122.53 (2C), 121.99 (2C), 121.83 (2C), 121.06 (1C), 120.99 (1C), 115.48 (2C), 114.41 (2C), 114.37 (2C), 68.39 (2C), 66.56 (1C), 63.41 (1C), 31.93 (2C), 29.66 (2C), 29.64 (2C), 29.59 (2C), 29.56 (2C), 29.37 (2C), 29.35 (2C), 29.11 (2C), 26.00 (2C), 22.70 (2C), 14.12 (2C).

EA: berechnet: C 74.20 %, H 7.68 %.
 gefunden: C 73.45 %, H 7.67 %.

4-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxypropyl-4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoate 17c.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.155 g (1.0 mmol) 3-(4-Hydroxy-phenoxy)propanol **B2**
 0.95 g (2.2 mmol) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **G1**
 0.50 g (2.4 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 30 ml DCM

Ausbeute: 0.45 g (0.45 mmol, 45 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 156 °C Col 200 °C N 211 °C Iso (aus DMF/EtOH)

Formel: C₆₁H₇₆O₁₁

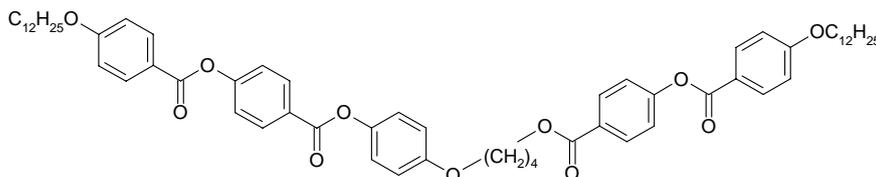
¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: 0.85...0.88 (m, 6H, CH₃), 1.25...1.31 (m, 32H, (CH₂)₈), 1.43...1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.77...1.84 (m, 4H, OCH₂CH₂), 2.25...2.29 (m, 2H, ArOOCH₂CH₂CH₂OAr), 4.01...4.05 (m, 4H, CH₂O-Ar), 4.14 (t, *J*³ = 6,1 Hz, 2H, ArOCH₂), 4.53 (t, *J*³ = 6,2 Hz, 2H, ArCOOCH₂) 6.90...6.97 (m, 6H, Ar-H), 7.10...7.12 (m, 2H, Ar-H), 7.26...7.34 (m, 4H, Ar-H), 8.08...8.14 (m, 6H, Ar-H), 8.23...8.26 (m, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.72 (1C), 164.65 (1C), 164.23 (1C), 164.18 (1C), 163.76 (1C), 163.69 (1C), 156.50 (1C), 155.27 (1C), 154.85 (1C), 144.56 (1C), 132.35 (2C), 132.33 (2H), 131.69 (2C), 131.12 (2C), 127.62 (1C), 127.03 (1C), 122.45 (2C), 121.98 (2C), 121.82 (2C), 121.09(2C), 115.24 (2C), 114.45 (2C), 114.42 (2C), 68.49 (2C), 65.10 (1C), 62.00 (1C), 32.04 (2C), 29.77 (2C), 29.75 (2C), 29.71 (2C), 29.67 (2C), 29.48 (2C), 29.46 (2C), 29.23 (2C), 29.03 (1C), 26.12 (2C), 22.81 (2C), 14.22 (2C).

EA: berechnet: C 74.39 %, H 7.72 %.

gefunden: C 73.79 %, H 7.85 %.

4-[4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxybutyl-4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoate 18b.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.17 g (1.0 mmol) 4-(4-Hydroxy-phenoxy)butanol **B3**
 0.95 g (2.2 mmol) 4-(4-*n*-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **G1**
 0.5 g (2.4 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 30 ml DCM

Ausbeute: 0.41 g (0,4 mmol, 40 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 113 °C Col 129 °C N 150 °C I (DMF/EtOH).

Formel: C₆₂H₇₈O₁₁

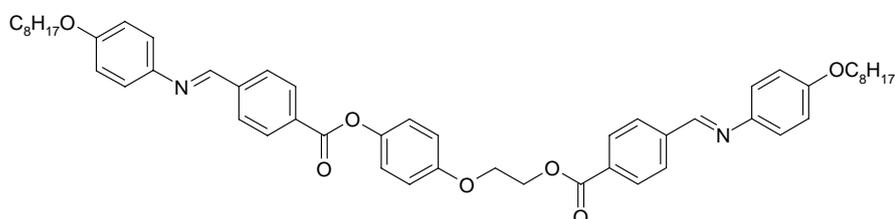
¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.24...1.31 (m, 32H, (CH₂)₈), 1.44...1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.78...1.83 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.96...1.98 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂CH₂O), 4.01...4.05 (m, 6H, CH₂O-Ar), 4.40 (t, *J*² = 5,9 Hz, 2H, COOCH₂CH₂), 6.86...6.99 (m, 6H, Ar-H), 7.01...7.12 (m, 2H, Ar-H), 7.26...7.34 (m, 4H, Ar-H), 8.08...8.14 (m, 6H, Ar-H), 8.22...8.24 (m, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.78 (1C), 164.65 (1C), 164.23 (1C), 164.18 (1C), 163.76 (1C), 163.69 (1C), 156.64 (1C), 155.23 (1C), 154.80 (1C), 144.44 (1C), 132.35 (2C), 132.32 (2H), 131.67 (2C), 131.08 (2C), 127.72 (1C), 127.06 (1C), 122.41 (2C), 121.96 (2C), 121.79 (2C), 121.16 (2C), 115.20 (2C), 114.45 (2C), 114.42 (2C), 68.49 (2C), 67.85 (1C), 64.84 (1C), 32.04 (2C), 29.77 (2C), 29.75 (2C), 29.71 (2C), 29.67 (2C), 29.48 (2C), 29.46 (2C), 29.24 (2C), 26.25 (1C), 26.12 (2C), 25.70 (1C), 22.81 (2C), 14.22 (2C).

EA: berechnet: C 74.55 %, H 7.82 %.

gefunden: C 73.94 %, H 7.88 %.

4-[4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenoxyethyl-4-(4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat 19.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.14 g (1.0 mmol) 2-(4-Hydroxy-phenoxy)ethanol **B1**
 0.74 g (2.2 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure
 0.50 g (2.4 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 50 ml DCM

Ausbeute: 0.32 g (0.39 mmol, 39 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 157 Col 180 I (aus Ethylacetat/EtOH).

Formel: C₅₂H₆₀N₂O₆

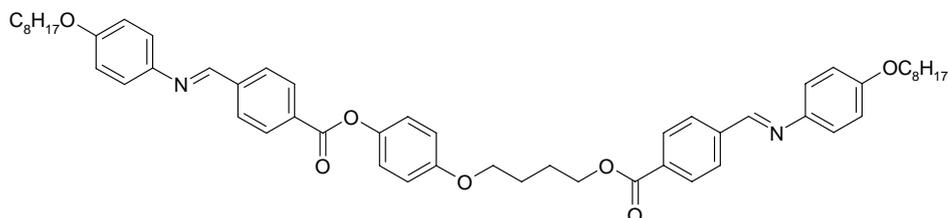
¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.23...1.32 (m, 16H, (CH₂)₆), 1.43...1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.75...1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.95...3.99 (m, 4H, CH₂O-Ar), 4.33 (t, 2H, *J* = 4.7 Hz, CH₂OOC), 4.69 (t, 2H, *J* = 4.7 Hz, CH₂OOC), 6.90...7.00 (m, 8H, Ar-H), 7.15...7.28 (m, 4H, Ar-H), 7.93...8.01 (m, 4H, Ar-H), 8.12 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H), 8.25 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 8.52 (s, 1H, CH=N), 8.56 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.99 (1C), 164.91 (1C), 158.51 (1C), 158.43 (1C), 156.39 (2C), 156.21 (1C), 144.91 (1C), 144.10 (1C), 144.01 (1C), 140.98 (1C), 140.63 (1C), 131.64 (1C), 131.35 (1C), 130.44 (2C), 130.06 (2C), 128.45 (2C), 128.35 (2C), 122.52 (2C), 122.39 (2C), 122.35 (4C), 115.57 (2C), 115.12 (2C), 68.42 (2C), 66.67 (1C), 63.56 (1C), 31.84 (2C), 29.39 (2C), 29.35 (1C), 29.25 (2C), 26.10 (2C), 22.67 (2C), 14.08 (2C).

EA: berechnet: C 75.70 %, H 7.33 %, N 3.40 %.

gefunden: C 75.10 %, H 7.40 %, N 3.15 %.

4-[4-(4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxy]phenylbutoxy-4-(4-*n*-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat 20.



Vorschrift 6.3.2

Ansatz: 0.17 g (1.0 mmol) 4-(4-Hydroxy-phenoxy)butanol **B3**
 0.74 g (2.2 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure
 0.50 g (2.4 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 30 ml DCM

Ausbeute: 0.42 g (0.5 mmol, 50 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 149 Col 158 N 195 I (aus Ethylacetat/EtOH).

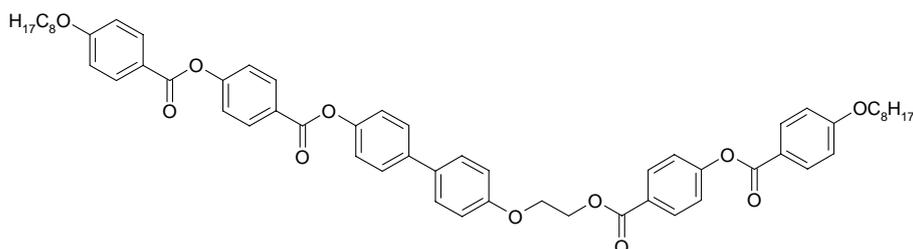
Formel: C₅₄H₆₄N₂O₇

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: δ = 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.23...1.32 (m, 16H, (CH₂)₆), 1.43...1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.75...1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.95...3.99 (m, 4H, CH₂O-Ar), 4.05 (t, 2H, *J* = 5.7 Hz, CH₂OOC), 4.42 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz, CH₂OOC), 6.90...6.95 (m, 8H, Ar-H), 7.12...7.28 (m, 4H, Ar-H), 7.92...8.00 (m, 4H, Ar-H), 8.09 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H), 8.24 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, Ar-H), 8.52 (s, 1H, CH=N), 8.55 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR: CDCl₃, 50 °C, 125 MHz: δ = 166.06 (1C), 164.90 (1C), 158.53 (1C), 158.43 (1C), 156.73 (1C), 156.43 (1C), 156.17 (1C), 144.56 (1C), 144.21 (1C), 144.10 (1C), 140.97 (1C), 140.46 (1C), 132.15 (1C), 131.47 (1C), 130.37 (2C), 128.82 (2C), 128.39 (2C), 128.29 (2C), 122.32 (4C), 122.28 (2C), 115.24 (2C), 115.16 (2C), 115.13 (2C), 68.41 (2C), 67.81 (1C), 64.79 (1C), 31.73 (2C), 29.27 (4C), 29.12 (2C), 26.06 (1C), 25.99 (2C), 25.53 (1C), 22.53 (2C), 13.90 (2C).

EA: berechnet: C 76.03 %, H 7.57 %, N 3.28 %.
 gefunden: C 75.95 %, H 7.73 %, N 3.29 %.

4-[4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-oxyethyl-4-(4-*n*-octyloxy-benzoyloxy)benzoate 21a



Vorschrift 6.3.2 (Reaktionszeit 120 h.)

Ansatz: 0.2 g (1.0 mmol) 4-Hydroxy-biphenyl-4'-oxyethanol
 0.82 g (2.2 mmol) 4-(4-*n*-Octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure
 0.5 g (2.4 mmol) DCC
 Spatelspitze DMAP
 30 ml DCM

Ausbeute: 0.46 g (0.49 mmol, 49 % d. Th.)

Polymorphie: Cr 126 Col 153 N 232 I (Ethylacetat/EtOH).

Formel: C₅₈H₆₂O₁₁

¹H-NMR: CDCl₃, 400 MHz: 0.85...0.89 (m, 6H, CH₃), 1.24...1.31 (m, 16H, (CH₂)₈), 1.44...1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.78...1.83 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.96...1.98 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂CH₂O), 4.01...4.05 (m, 6H, CH₂O-Ar), 4.68 (t, *J*³ = 4.7 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.68 (t, *J*³ = 4.7 Hz, 2H, ArCOOCH₂CH₂), 6.93...7.03 (m, 6H, Ar-H), 7.25...7.38 (m, 6H, Ar-H), 7.49...7.59 (m, 4H, Ar-H), 8.09...8.14 (m, 6H, Ar-H), 8.26...8.29 (m, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: CDCl₃, 125 MHz: δ = 165.65 (1C), 164.35 (1C), 164.13 (1C), 163.73 (1C), 163.66 (1C), 158.15 (1C), 155.32 (1C), 154.93 (1C), 149.90 (1C), 138.52 (1C), 133.53 (1C), 132.31 (2C), 132.27 (2C), 131.69 (2C), 131.23 (2C), 128.17 (2C), 127.72 (2C), 127.23 (1C), 126.89 (1C), 121.98 (2C), 121.82 (2C), 121.76 (2C), 121.08 (1C), 121.01 (1C), 115.13 (2C), 114.42 (2C), 114.38 (2C), 68.44 (2C), 66.28 (1C), 63.48 (1C), 31.87 (2C), 29.39 (2C), 29.27 (2C), 29.19 (2C), 26.07 (2C), 22.72 (2C), 14.14 (2C).

EA: berechnet: C 74.50 %, H 6.68 %.
gefunden: C 74.09 %, H 6.78 %.

LITERATURVERZEICHNIS:

1. Reinitzer, F., *Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins*. Monatsh. Chem., 1888, **9**(1), 421.
2. de Gennes, P.G., Prost, J., *The physics of liquid crystals*. 2 ed. 1993: Oxford science Publication.
3. Finkenzeller, U., *Flüssigkristalle für optische Displays*. Spektrum der Wissenschaft, 1990, **8**, 54.
4. Beresnev, L.A., Dultz, W., Onokhov, A.P., Haase, W., *Local optical limiting devices based on photoaddressed spatial light modulators, using ferroelectric liquid crystals*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1997, **304**(1), 285.
5. Demus, D., Richter, L., *Textures of liquid crystals*. 2 ed. 1980: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
6. Dierking, I., *Textures of liquid crystals*. 2003: Wiley-VCH, Weinheim.
7. Gray, G.W., Goodby, J.W., *Smectic liquid crystals: textures and structures*. 1984: Leonard Hill, Glasgow und London.
8. Goodby, J., Gray, G.W., *Handbook of liquid crystals*. Guide to the nomenclature and classification of liquid crystals. ed. D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill Vol. 1, 1998: Wiley-VCH, Weinheim. 17.
9. Seddon, J.M., Templerin, R.H., *Handbook of biological physics*. ed. R. Lipowsky, E. Sackmann Vol. 1, 1995: Elsevier, Amsterdam. 97.
10. Hoffmann, S., *Handbook of liquid crystals*. Living systems. ed. D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill Vol. 3, 1998: Wiley-VCH, Weinheim. 393.
11. Mangenot, S., Leforestier, A., Durand, D., Livolant, F., *Phase diagram of nucleosome core particles*. J. Mol. Biol., 2003, **333**(5), 907.
12. Koltover, I., Salditt, T., Radler, J.O., Safinya, C.R., *An inverted hexagonal phase of cationic liposome-DNA complexes related to DNA release and delivery*. Science, 1998, **281**, 78.
13. Goodby, J.W., *Handbook of liquid crystals*. Phase structures of calamitic liquid crystals ed. D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill Vol. 2A, 1998: Wiley-VCH, Weinheim. 3.
14. Friberg, S., *Lyotropic liquid crystals*. 1976: American Chemical Society, Washington D.C.
15. Demus, D., Diele, S., Grande, S., Sakmann, H., *Advances in liquid crystals*. Polymorphism in thermotropic liquid crystals. ed. G.H. Brown. 1983: Academic Press.
16. Weissflog, W., *Handbook of liquid crystals*. Laterally substituted and swallow -tailed liquid crystals. ed. D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill Vol. 2B, 1998: Wiley-VCH, Weinheim. 835.

17. Nguyen, H.T., Destrade, C., Malthete, J., *Handbook of liquid crystals*. Phasmids and polycatenar mesogens. ed. D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill Vol. 2B, 1998: Wiley-VCH, Weinheim. 865.
18. Vorländer, D., Apel, A., *Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzolabkömmlingen II*. Chemische Berichte, 1932, **65**(7), 1101.
19. Akutagawa, T., Matsunaga, Y., Yasuhara, K., *Mesomorphic behaviour of 1,3-phenylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates] and related compounds*. . Liq. Cryst., 1994, **17**(5), 659.
20. Niori, T., Sekine, T., Watanabe, J., Furukawa, T., Takezoe, H., *Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules*. J. Mater.Chem., 1996, **6**(7), 1231.
21. Link, D.R., Natale, G., Shao, R., MacLennan, J.E., Clark, N.A., Körblova, E., Walba, D.M., *Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules*. Science 1997, **278**, 1924.
22. Heppke, G., Moro, D., *Liquid crystals: chiral order from achiral molecules*. Science, 1998, **279**, 1872.
23. Pelzl, G., Diele, S., Weissflog, W., *Banana-shaped compounds - a new field of liquid crystals*. Adv. Mater., 1999, **11**(9), 707.
24. Dantlgraber, G., Diele, S., Tschierske, C., *The first liquid crystalline dimers consisting of two banana-shaped mesogenic units: a new way for switching between ferroelectricity and antiferroelectricity with bent-core molecules*. Chem. Commun., 2002, **23**, 2768.
25. Dantlgraber, G., Baumeister, U., Diele, S., Kresse, H., Luhmann, B., Lang, H., Tschierske, C., *Evidence for a new ferroelectric switching liquid crystalline phase formed by a carbosilane based dendrimer with banana-shaped mesogenic units*. J. Am. Chem. Soc., 2002, **124**(50), 14852.
26. Pelz, K., Weissflog, W., Baumeister, U., Diele, S., *Various columnar phases formed by bent-core mesogens*. Liq. Cryst., 2003, **30**(10), 1151.
27. Diele, S., Grande, S., Kruth, H., Lischka, C., Pelzl, G., Weissflog, W., Wirth, I., *Structure and properties of liquid crystalline phases formed by achiral banana-shaped molecules*. Ferroelectrics, 1998, **212**, 169.
28. Nadasi, H., Weissflog, W., Eremin, A., Pelzl, G., Diele, S., Das, B., Grande, S., *Ferroelectric and antiferroelectric "banana phases" of new fluorinated five-ring bent-core mesogens*. J. Mater. Chem., 2002, **12** (5), 1316.
29. Thisayukta, J., Takezoe, H., Watanabe, J., *Study on helical structure of the B₄ phase formed from achiral banana-shaped molecule*. Jpn. J. Appl. Phys., 2001, **40**(5A), 3277.
30. Pelzl, G., Diele, S., Jákli, A., Weissflog, W., *The Mysterious B₇ phase: from its discovery up to the present stage of research*. Liq. Cryst., 2006, **33**(11&12), 1513.
31. Coleman, D.A., Fernsler, J., Chattham, N., Nakata, M., Takanishi, Y., Körblova, E., Link, D.R., Shao, R.-F., Jang, W.G., MacLennan, J.E., Mondainn-Monval, O., Boyer, C., Weissflog, W., Pelzl, G., Chien, L.-C., Zasadzinski, J., Watanabe, J., Walba, D.M., Takezoe, H., Clark, N.A., *Polarization-modulated smectic liquid crystal phases*. Science 2003, **301**, 1204.

32. Rauch, S., Bault, P., Sawade, H., Heppke, G., Nair, G.G., Jakli, A., *Ferroelectric-chiral-antiferroelectric-racemic liquid crystal phase transition of bent-shape molecules*. Phys. Rev. E., 2002, **66**(2), 021706.
33. Eremin, A., Diele, S., Pelzl, G., Nadası, H., Weissflog, W., *Experimental evidence for Sm-C_G→Sm-CP polymorphism in fluorinated bent-shaped mesogens*. Phys. Rev. E., 2003, **67**(2), 021702.
34. Bedel, J.P., Rouillon, J.C., Marcerou, J.P., Nguyen, H.T., Achard, M.F., *Evidence for different polymorphisms with and without an external electric field in a series of bent-shaped molecules*. Phys. Rev. E., 2004, **69**(6), 061702.
35. Matraszek, J., Mieczkowski, J., Szydłowska, J., Gorecka, E., *Nematic phase formed by banana-shaped molecules*. Liq. Cryst., 2000, **27**(3), 429.
36. Wirth, I., Diele, S., Eremin, A., Pelzl, G., Grande, S., Kovalenko, L., Pancrnko, N., Weissflog, W., *New variants of polymorphism in banana-shaped mesogens with cyano-substituted central core*. J. Mater. Chem., 2001, **11**(6), 1642.
37. Jáklı, A., Bailey, C., Harden, J., *Thermotropic liquid crystals*, Physical properties of banana liquid crystals, ed. A. Ramamoorthy, 2007: Springer. 60.
38. Kresse, H., Schlacken, H., Dunemann, U., Schröder, M.W., Pelzl, G., Weissflog, W., *Dielectric investigations on oriented phases formed by banana-shaped molecules*. Liq. Cryst., 2002, **29**(12), 1509.
39. Sadashiva, B.K., Raghunathan, V.A., Pratibha, P., *Evidence of columnar structure in compounds composed of banana-shaped molecules*. Ferroelectrics, 2000, **243**(1), 249.
40. Shen, D., Diele, S., Wirth, I., Tschierske, C., *A novel class of non-chiral banana-shaped liquid crystals with ferroelectric properties*. Chem. Commun., 1998, **23**, 2573.
41. Rouillon, J.C., Marcerou, J.P., Laguerre, M., Nguyen, H.T., Achard, M.F., *New banana-shaped thiobenzoate liquid crystals with B6, B1 and B2 phases*. J. Mater. Chem., 2001, **11**(12), 2946.
42. Shreenivasa Murthy, H.N., Sadashiva, B.K., *Banana-shaped mesogens: effect of lateral substituents on seven-ring esters containing a biphenyl moiety*. Liq. Cryst., 2002, **29**(9), 1223.
43. Shreenivasa Murthy, H.N., Sadashiva, B.K., *Fluorine-substituted unsymmetrical bent-core mesogens derived from resorcinol*. Liq. Cryst., 2004, **31**(10), 1337.
44. Weissflog, W., Werth, I., Diele, S., Pelzl, G., Schmalfuss, H., Schoss, T., Würflinger, A., *The N,N'-bis[4-(4-n-alkyloxybenzoyloxy)benzylidene]phenylene-1,3-diamines: mesophase behaviour and physical properties*. Liq. Cryst., 2001, **28**(11), 1603.
45. Szydłowska, J., Mieczkowski, J., Matraszek, J., Bruce, D.W., Gorecka, E., Pocięcha, D., Guillon, D., *Bent-core liquid crystals forming two- and three-dimensional modulated structures*. Phys. Rev. E., 2003, **67**(3), 031702.
46. Mieczkowski, J., Gomola, K., Koseska, J., Pocięcha, D., Szydłowska, J., Gorechka, E., *Liquid crystal phases formed by asymmetric bent-shaped molecules*. J. Mater. Chem., 2003, **13**(9), 2132.

47. Shen, D., Pegenau, A., Diele, S., Wirth, I., Tschierske, C., *Molecular design of nonchiral bent-core liquid crystals with antiferroelectric properties*. J. Am. Chem. Soc., 2000, **122**(8), 1593.
48. Schröder, M.W., Diele, S., Pelzl, G., Dunemann, U., Kresse, H., *Different nematic phases and a switchable SmCP phase formed by homologues of a new class of asymmetric bent-core mesogens*. J. Mater. Chem., 2003, **13**(8), 1877.
49. Reddy, R.A., Tschierske, C., *Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems*. J. Mater. Chem., 2006, **16**(10), 907.
50. Takezoe, H., Takanishi, Y., *Bent-core liquid crystals: their mysterious and attractive world*. Jap. J. Appl. Phys., 2006, **45**(2A), 597.
51. Vorländer, D., *Über die Natur der Kohlenstoffketten in kristallin-flüssigen Substanzen*. Z. Phys. Chem., 1927, **126**, 449.
52. Griffin, A.C., Britt, T.R., *Effect of molecular structure on mesomorphism. 12. Flexiblecentre Siamese-twin liquid crystalline diesters - a "prepolymer" model*. J. Am. Chem.Soc., 1981, **103**(16), 4957.
53. Watanabe, J., Komura, H., Niori, T., *Thermotropic liquid crystals of polyesters having a mesogenic 4,4-bibenzoate unit, Smectic mesophase properties and structures in dimeric model compounds*. Liq. Cryst., 1993, **13**(3), 455.
54. Watanabe, J., Nakata, Y., Simizu, K., *Frustrated bilayer smectic phase in main-chain polymers with two different spacers*. J. Phys. II France, 1994, **4**(4), 581.
55. Watanabe, J., Niori, T., Choi, S.-W., Takanishi, Y., Takezoe, H., *Antiferroelectric smectic liquid crystal formed by achiral twin dimer with two mesogenic groups linked by alkylene spacer*. Jpn. J. Appl. Phys., 1998, **37**(4A), L401.
56. Dingemans, T.J., Murthy, N.S., Samulski, E., *Javelin-, hockey stick-, and boomerang-shaped liquid crystals. Structural variations on p-quinquephenyl*. J. Phys. Chem. B 2001, **105**(37), 8845.
57. Hemminger, W., Höhne, G., *Grundlagen der Kalorimetrie*, 1979: Verlag Chemie, Weinheim.
58. Miyasato, K., Abe, S., Takezoe, H., Fukuda, A., Kuze, E., *Direct method with triangular waves for measuring spontaneous polarization in ferroelectric liquid crystals*. Jpn. J. Appl. Phys., 1983, **22**(10), L661.
59. Kleber, W., *Einführung in die Kristallographie*. 17 ed. 1990: Verlag Technik, Berlin.
60. SIEMENS, *General area detector diffraction software. Reference manual*.
61. Wirth, I., *Untersuchungen an „bananenförmigen“ Mesogenen*. 2001: Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
62. Daniel, V., *Dielectric relaxation*. 1967: Academic Press, London.
63. Kremer, F., Schönhals, A., *Broadband dielectric spectroscopy*. 2003 Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

64. Cole, K.S., Cole, R.H., *Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics*. J. Chem. Phys., 1941, **9**(4), 341.
65. Havriliak, S., Negami, S., *A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems*. J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp., 1966, **14**(1), 99.
66. Havriliak, S., Negami, S., *A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers*. Polymer, 1967, **8**, 161.
67. Schmalfuß, H., *Dynamik und Phasenumwandlungen an mesomorphen Systemen*. 1999: Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
68. Weissflog, W., Naumann, G., Kosata, B., Schröder, M.W., Eremin, A., Diele, S., Vakhovskaya, Z., Kresse, H., Friedemann, R., Krishnan, A.R., Pelzl, G., *Ten isomeric five-ring bent-core mesogens: The influence of the direction of the carboxyl connecting groups on the mesophase behaviour*. J. Mater. Chem., 2005, **15**(40), 4328.
69. Rama Krishnan, S.A., Weissflog, W., Pelzl, G., Diele, S., Kresse, H., Vakhovskaya, Z., Friedemann, R., *DFT and MD studies on the influence of the orientation of ester linkage groups in banana-shaped mesogens*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, **8**(10), 1170.
70. Schröder, M.W., *Strukturaufklärung und physikalische Charakterisierung flüssigkristalliner Phasen von gebogenen Mesogenen*. 2006: Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
71. Wrobel, S., Haase, W., Kilian, D., Chien, L.C., Chong-Kwang, L., *High temperature antiferroelectric smectic phase composed of banana-shaped achiral*. Ferroelectrics, 2000, **243**, 277.
72. Meier, W., Maier, G., *Die Hauptdielektrizitätskonstanten der homogen geordneten kristallinflüssigen Phase des P-Aoxyanisols*. Z. Naturforsch, 1961, **16a**(262), 470.
73. Schmalfuss, H., Shen, D., Tschierske, C., Kresse, H., *Dielectric behaviour of the B₁ phase*. Liq. Cryst., 2000, **27**(9), 1235.
74. Hauser, A., Schmalfuss, H., Kresse, H., *AFM investigations of a sample showing the B₂ phase*. Liq. Cryst., 2000, **27**(5), 629.
75. Blinov, L.M., Barnik, M.I., Soto Bustamate, E., Pelzl, G., Weissflog, W., *Dynamics of electro-optical switching in the antiferroelectric B₂ phase of an achiral bent-core shape compound*. Phys. Rev. E., 2003, **67**(2), 021706.
76. Ginovska, M., Czechowski, G., Déjardin, J.-L., Jadzyn, J., Hellemans, L., *Static and dynamic dielectric effects in the vicinity of the isotropic to nematic phase transition in 7CB*. Liq. Cryst., 2005, **32**(5), 625.
77. Dunemann, U., Schröder, M.W., Reddy, R.A., Pelzl, G., Diele, S., Weissflog, W., *The influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens. Part II*. J. Mater. Chem., 2005, **15**(37), 4051.
78. Weissflog, W., Lischka, C., Diele, S., Pelzl, G., Wirth, I., Grande, S., Kresse, H., Schmalfuss, H., Hartung, H., Stettler, A., *Banana-Shaped or Rod-Like Mesogens? Molecular Structure, Crystal Structure and Mesophase Behaviour of 4,6-Dichloro-1,3-Phenylene Bis[4-(4-n-Subst.-Phenyliminomethyl) Benzoates]*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1999, **333**(1), 203.

79. Pelz, K., *Flüssigkristalle im Grenzgebiet zwischen bananenförmigen und dimeren Mesogenen*. 2005: Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
80. Eremin, A., Wirth, I., Diele, S., Pelzl, G., Schmalfluss, H., Kresse, H., Nadasi, H., Fodor-Csorba, K., Gacs-Baitz, E., Weissflog, W., *Structural characterization of the new polymorphic mesophases formed by bent-core molecules*. *Liq. Cryst.*, 2002, **29**(6), 775.
81. Svoboda, J., Novotna, V., Kozmik, V., Glogarova, M., Diele, S., Weissflog, W., *A novel type of banana liquid crystals based on 1-substituted naphthalene-2,7-diol cores*. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**(9), 2104.
82. Gorecka, E., Vaupotic, N., Pocięcha, D., C'epic, M., Mieczkowski, J., *Switching mechanism in polar columnar mesophases made of bent-core molecules*. *Chem. Phys. Chem.*, 2005, **6**(6), 1087.
83. Nguyen, H.T., Babeau, A., Leon, C., Marcerou, J.P., Destrade, C., Soldera, A., Guillon, D., Skoulios, A., *Diarylethane α -chloroester ferroelectric liquid crystals*. *Liq. Cryst.*, 1992, **9**(2), 253.
84. Schmalfluss, H., Hauser, A., Kresse, H., *Collective dynamics in some phases consisting of banana-shaped molecules*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, **351**(1), 221.
85. Weissflog, W., Kovalenko, L., Wirth, I., Diele, S., Pelzl, G., Schmalfluss, H., Kresse, H., *SmA-SmC-B₂ polymorphism in an achiral cyano substituted banana-shaped mesogen*. *Liq. Cryst.*, 2000, **27**(5), 677.
86. Eremin, A., Nadasi, H., Pelzl, G., Diele, S., Kresse, H., Weissflog, W., Grande, S., *Paraelectric-antiferroelectric transitions in the bent-core liquid-crystalline materials*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**(6), 1290.
87. Hartley, G.S., *The cis-form of azobenzene*. *Nature*, 1937, **140**, 281.
88. Kitaigorodski, A.I., *Molekülkristalle*. 1979: Akademie-Verlag, Berlin.
89. Hauser, A., Thieme, M., Saupe, A., Heppke, G., Krüerke, D., *Surface-imaging of frozen blue phases in a discotic liquid crystal with atomic force microscopy*. *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**(11), 2223.
90. Gorecka, E., Pocięcha, D., J., M., Mieczkowski, J., Shimbo, Y., Takanish, Y., Takezoe, H., *Polar order in columnar phase made of polycatenar bent-core molecules*. *Phys. Rev. E*, 2006, **73**, 031704.
91. Salfetnikova, J., Nadasi, H., Weissflog, W., Hauser, A., Kresse, H., *Dielectric characterization of the B₇ and a B_X phase*. *Liq. Cryst.*, 2002, **29**(1), 115.
92. Jákli, A., Fodor-Csorba, K., *Electro-optics of liquid crystals of bent-shape molecules*. *IMID'03 Digest*, 2003, 1108.
93. Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Galli, G., Jákli, A., Demus, D., *Ester-type banana-shaped monomers and investigations of their electro-optical properties*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002, **203**(10&11), 1556.
94. Bouligand, Y., *Handbook of liquid crystals. Defects and textures*. ed. D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill Vol. 1. 1998: Wiley-VCH, Weinheim. 406.

95. Pelzl, G., Schröder, M.W., Dunemann, U., Diele, S., Weissflog, W., Jones, C., Coleman, D., Clark, N.A., Stannarius, R., Li, J., Das, B., Grande, S., *The first bent-core mesogens exhibiting a dimorphism B₇-SmCP_A*. J. Mater. Chem., 2004, **14**(16), 2492.
96. Mieczkowski, J., Szydłowska, J., Matraszek, J., Pocięcha, D., Gorecka, E., Donnio, B., Guillon, D., *Bent-shaped mesogens without an azomethine joint*. J. Mater. Chem., 2002, **12**(12), 3392.
97. Weissflog, W., Sokolowski, S., Dehne, H., Das, B., Grande, S., Schröder, M.W., Eremin, A., Diele, S., Pelzl, G., Kresse, H., *Chiral ordering in the nematic and an optically isotropic mesophase of bent-core mesogens with a halogen substituent at the central core*. Liq. Cryst., 2004, **31**(7), 923.
98. Kovalenko, L., Schröder, M.W., R.A., R., Diele, S., Pelzl, G., Weissflog, W., *Unusual mesomorphic behaviour of new bent-core mesogens derived from 4-cyanoresorcinol*. Liq. Cryst., 2005, **32**(7), 857.
99. Pelzl, G., Eremin, A., Diele, S., Kresse, H., Weissflog, W., *Spontaneous chiral ordering in the nematic phase of an achiral banana-shaped compound*. J. Mater. Chem., 2002, **12**(9), 2591.
100. Francescangeli, O., Laus, M., Galli, G., *Structure of the nematic mesophase with cybotactic groups in liquid-crystalline poly(urethane-ester)s*. Phys. Rev. E, 1997, **55**(1), 481.
101. Sepelj, M., Lesac, A., Baumeister, U., Dieleb, S., Nguyen, H.T., Bruce, D.W., *Intercalated liquid-crystalline phases formed by symmetric dimers with an α, ω -diiminoalkylene spacer*. J. Mater. Chem., 2007, **17**(12), 1154.
102. Autorenkollektiv, *Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften*. 1988: Leipzig.
103. Brink, A., Acta Univ. Lund. Sect. (Chem. Abstr), 1965, **2**(16), 9620e.
104. Dunning, B., Dunning, J.F., Reid, E.E., *A study of some substituted hydroxybenzyl alcohols*. J. Am. Chem. Soc., 1936, **58**(9), 1565.
105. Florent, J.-C., Dong, X., Gaudel, G., Mitaku, S., Monneret, C., Gesson, J.-P., Jacquesy, J.-C., Mondon, M., Renoux, B., Andrianomenjanahary, S., Michel, S., Koch, M., Tillequin, F., Gerken, M., Czech, J., Straub, R., Bosslet, K., *Prodrugs of anthracyclines for use in antibody-directed enzyme prodrug therapy*. J. Med. Chem., 1998, **41**(19), 3572.
106. Mergler, M., Tanner, R., Gosteli, J., Grogg, P., *Peptide synthesis by a combination of solid-phase and solution methods I: A new very acid-labile anchor group for the solid phase synthesis of fully protected fragments*. Tetrahedron Lett., 1988, **29**(32), 4005.
107. Semmelhack, M.F., Keller, L., Sato, T., Spiess, E.J., Wulff, W., *Conjugate addition of acylate-nickel complexes to quinone monoketals: formal synthesis of the naphthoquinone antibiotics nanaomycin A and deoxyfrenolicin*. J. Org. Chem., 1985, **50**(26), 5566.
108. Sabitha, G., Subba Reddy, B.V., Kiran Kumar Reddy, G.S., Yadav, J.S., *Selective acylation of aliphatic alcohols in the presence of phenolic hydroxyl groups*. New J. Chem., 2000, **24**, 63.
109. Hoyt, F.W., Iowa State Coll. J. Sci., 1940, **15**(75).
110. Gevaert, *Chem. Abstr. EN* 1965.

-
111. Bennett, G.M., Jones, B., *Mesomorphism and polymorphism of some p-alkoxybenzoic and p-alkoxycinnamic acids*. J. Chem. Soc., 1939, 420.
 112. Shreenivasa Murthy, H.N., Sadashiva, B.K., *Mesomorphism and chemical constitution. Part III. The effect of halogen substitution on the mesomorphism of the 4-alkoxybenzoic acids*. J. Mater. Chem., 2004, **14**(18), 2813.
 113. Kelly, S.M., *Ferroelectric liquid crystals. Part 9. Laterally substituted phenyl benzoates incorporating a trans-1,4-disubstituted cyclohexane ring*. Helv. Chim. Acta, 1989, **72**(3), 594.
 114. Dzik, E., Mieczkowski, J., Gorecka, E., Pocięcha, D., *Ferroelectric, ferrielectric and antiferroelectric mesophases in compounds with a polybenzyloxycarbonyl mesogenic core*. J. Mater. Chem., 2005, **15**(12), 1255.

PUBLIKATIONSLISTE

1. Vakhovskaya, Z.S., Voskov, A.L., Kovba, M.L., Uspenskaya, I.A.: *High-temperature thermodynamic properties of Ln_2BaO_4 ($Ln = Nd, Gd, Dy, Ho, Er$) compounds*. J. All. Comp., 2006, **408**(41-2), 257.
2. Vakhovskaya, Z.S., Kovba, M.L., Uspenskaya, I.A.: *The thermodynamic properties of $BaNd_2O_4$* . Russian Journal of Phys. Chem., 2001, **75**(11), 1771.
3. Kresse, H., Vakhovskaya, Z., Dunemann, U., Hauser, A.: *Dielectric characterization of samples showing the $SmCPA/B7$ transition*.: Liq. Cryst., 2005, **32**(4), 463.
4. Weissflog, W., Naumann, G., Kosata, B., Schroder, M. W., Eremin, A., Diele, S., Vakhovskaya, Z., Kresse, H., Friedemann, R., Krishnan, S. A. R., Pelzl, G.: *Ten isomeric five-ring bent-core mesogens – The influence of the direction of the carboxyl connecting groups on the mesophase behaviour*., J. Mater. Chem. 2005, **15**, 4328.
5. Lorenzo Chao, J., Vakhovskaya, Z., Grebenchikov, I., Tschierske, C., Kresse, H.: *Dielectric investigation of a binary system of self-organized diols*. Liq. Cryst., 2005, **32**(10), 1295.
6. Krishnan, S. A. R., Weissflog, W., Pelzl, G., Diele, S., Kresse, H., Vakhovskaya, Z., Friedemann, R.: *DFT and MD studies on the influence of the orientation of ester linkage groups in banana-shaped mesogens*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, **14**(10), 1170.
7. Lorenzo Chao, J., Grebenchtchikov, I., Kieffer, R., Vakhovskaya, Z., Baumeister, U., Tschierske, C. and Kresse, H.: *Self-assembled diols: synthesis, structure and dielectric studies*. Liq. Cryst., 2006, **33**(10), 1095.
8. Pelzl, G., Murthy, H. N. S., Schroder, M. W., Diele, S., Vakhovskaya, Z., Kresse, H., Weissflog, W.: *Polar switching in a crystalline modification of a five-ring bent-core compound*. J. Mater. Chem. 2006, **16**, 1702.
9. Tamba, M. G., Kosata, B., Pelz, P., Diele, S., Pelzl, G., Vakhovskaya, Z., Kresse, H. and Weissflog, W.: *Mesogenic dimers composed of a calamitic and a bent-core mesogenic unit*. Soft Matter, 2006, **2**, 60.
10. Vakhovskaya, Z., Weissflog, W., Friedemann, R., Kresse, H.: *Comparative dielectric measurements on isomeric bent-core mesogens*. Phase Transitions, 2007, **80**, 705.
11. Vakhovskaya, Z., Weissflog, W., Czechowski, G., Jadzyn, J. and Kresse, H.: *Broadband dielectric investigations on a compound consisting of bent – shaped molecules*, Liq. Cryst., 2007, **34**, 945.
12. Vakhovskaya, Z, Lorenzo Chao, J., Baumeister, U., Pelz, K., Schröder, M.W., Weissflog, W., Kresse, H.: *A new type of five-ring banana-shaped mesogens with strong dielectric response*, Phase Transition, in press.
13. Bamezei, R. K., Soni, A., Vakhovskaya, Z., Kresse, H.: *Dielectric studies on binary mixtures of systems exhibiting intermediate nematic phase*, Liq. Cryst., in preparation.
14. Lehmann, M., Köhn, C., Vakhovskaya, Z., Kresse, H.: *Synthesis and thermotropic behaviour of biaxial, shape-persistent oxadiazol nematogens*, Chem. Commun., in preparation.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name: Zinaida
Vorname: Vakhovskaya
Geburtsdatum: February 2, 1977
Geburtsort: Vologda, Russland
Staatsangehörigkeit: Russian

Studium und Berufliche Tätigkeit:

1984-1993 Grundschole N 25 in Vologda
1993-1996 Technische Schule für Economy in Vologda
Diplom (1996, „sehr gut“)
1996-1999 Technische Universität in Vologda, Economy studium
1999 - 2004 Moskauer Staatliche (Lomonosov) Universität,
Chemie Fakultät
Diplom (2004, „sehr gut“)
Thema: **Thermodynamische Phaseneigenschaften im System
BaRE₂O₄ (RE=Nd, Dy, Ho, Sm)**
Arbeitsgruppe: Appl. Prof. Dr. Uspenskaya, I.A.
seit 2004 Martin-Luther-Universität, FB Chemie, Halle
Promotion
Thema: **Synthese von unsymmetrischen *bent-core* Mesogenen
und Untersuchung ihrer physischen Eigenschaften**
Arbeitsgruppe: Prof. H. Kresse

Analytical techniques: Dielectrische spectroscopie; Röntgen;
Polarisationsmicroscopie; Kalorimetrie (in Lösung und DSC);
EMF-Methode, HPLC; IC, DLS, TG-DTA.

Sprachen: Russisch (Muttersprache), deutsch, englisch

EDV-Kenntnisse MS Office, Adobe Photoshop, Corel Draw, ChemDraw Ultra
Bruker WinNMR, Beilstein Commander, SCI-Finder Scholar.

Ich habe einen zehnjährigen Sohn, er zurzeit in Vologda lebt.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst habe und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

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

Halle (Saale), den 2007

Zinaida Vakhovskaya