

Untersuchungen an „bananenförmigen“ Mesogenen

Dissertation

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

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Diplomchemikerin Ina Wirth
geboren am 20.02.1974 in Quedlinburg

Gutachter:

1. Prof. Dr. G. Pelzl
2. Prof. Dr. W. Weißflog
3. Prof. Dr. S. Grande

Halle (Saale), 31.08.2001

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	ZIELSTELLUNG	3
3	KALAMITISCHE FLÜSSIGKRISTALLE	4
3.1	NEMATISCHE UND CHOLESTERINISCHE PHASEN	4
3.2	SMEKTISCHE PHASEN	4
3.3	FLÜSSIG-KRISTALLINE FERROELEKTRIKA UND ANTIFERROELEKTRIKA	5
3.3.1	<i>Ferroelektrizität</i>	5
3.3.2	<i>Symmetriebetrachtungen</i>	6
3.3.3	<i>Ferro- und antiferroelektrische smektische C-Phasen</i>	6
3.4	FERROELEKTRISCHE MESOPHASEN AN ACHIRALEN VERBINDUNGEN	8
4	„BANANENFÖRMIGE“ FLÜSSIGKRISTALLE	9
4.1	HISTORISCHE BETRACHTUNGEN	9
4.2	STAND DER FORSCHUNG UND EIGENE VORARBEITEN	10
4.3	PHASENBEZEICHNUNGEN	10
4.4	STRUKTURMODELLE	11
5	ZWILLINGSMESOGENE MIT FLEXIBLEN SPACERN	12
5.1	PHASENTYPEN	13
6	EXPERIMENTELLE METHODEN	15
6.1	POLARISATIONSMIKROSKOPIE	15
6.2	KALORIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN	15
6.3	RÖNTGENOGRAFISCHE UNTERSUCHUNGEN	16
6.3.1	<i>Die Untersuchung unorientierter Proben</i>	17
6.3.2	<i>Die Untersuchung orientierter Proben</i>	18
6.4	MOLEKÜLMODELLE	21
6.5	ELEKTROOPTISCHE UNTERSUCHUNGEN	21
6.5.1	<i>Die Bestimmung der spontanen Polarisation</i>	21
6.5.2	<i>Messmethode</i>	23
6.6	WEITERE PHYSIKALISCHE MEßMETHODEN	24
6.6.1	<i>NMR–Untersuchungen</i>	24
6.6.2	<i>Dielektrische Untersuchungen</i>	24

7	VERBINDUNGEN MIT „BANANENFÖRMIGER“ MOLEKÜLGESTALT...	25
	
7.1	DIE AUSGANGSVERBINDUNG	26
7.1.1	<i>Phasenverhalten und Texturen</i>	26
7.1.2	<i>Röntgenografische Untersuchungen</i>	26
7.1.3	<i>Weitere Untersuchungsergebnisse</i>	28
7.2	MONOCHLOR-SUBSTITUIERTE VERBINDUNGEN	29
7.2.1	<i>Phasenverhalten und Texturen</i>	29
7.2.2	<i>Elektrooptische Untersuchungen</i>	30
7.2.3	<i>Röntgenografische Untersuchungen</i>	33
7.2.4	<i>Weitere Untersuchungsergebnisse</i>	37
7.3	DICHLOR-SUBSTITUIERTE VERBINDUNGEN	41
7.3.1	<i>Phasenverhalten und Texturen</i>	41
7.3.2	<i>Röntgenografische Untersuchungen</i>	42
7.3.3	<i>Weitere Untersuchungsergebnisse</i>	46
7.4	METHYL-SUBSTITUIERTE VERBINDUNGEN.....	47
7.4.1	<i>Phasenverhalten und Texturen</i>	48
7.4.2	<i>Röntgenografische Untersuchungen</i>	48
7.4.3	<i>Weitere Untersuchungsergebnisse</i>	51
7.5	NITRO-SUBSTITUIERTE VERBINDUNGEN	52
7.5.1	<i>Phasenverhalten und Texturen</i>	52
7.5.2	<i>Röntgenografische Untersuchungen</i>	55
7.5.3	<i>Weitere Untersuchungsergebnisse</i>	58
7.6	BROM-SUBSTITUIERTE VERBINDUNGEN.....	60
7.6.1	<i>Phasenverhalten und Texturen</i>	61
7.6.2	<i>Elektrooptische Untersuchungen</i>	61
7.6.3	<i>Röntgenografische Untersuchungen</i>	63
7.6.4	<i>Weitere Untersuchungsergebnisse</i>	65
7.7	GEBOGENE MOLEKÜLE MIT PERFLUORIERTEN KETTEN	66
7.7.1	<i>Phasenverhalten und Texturen</i>	66
7.7.2	<i>Elektrooptische Untersuchungen</i>	67
7.7.3	<i>Röntgenografische Untersuchungen</i>	69
7.8	CYAN-SUBSTITUIERTE VERBINDUNGEN	70
7.8.1	<i>Phasenverhalten und Texturen</i>	71
7.8.2	<i>Elektrooptische Untersuchungen</i>	72
7.8.3	<i>Elektrooptische Untersuchungen nach chiraler Dotierung</i>	73
7.8.4	<i>Röntgenografische Untersuchungen</i>	75
7.8.5	<i>Weitere Untersuchungsergebnisse</i>	77
7.9	ABKÖMMLINGE DES META-PHENYLENDIAMINS	79
7.9.1	<i>Phasenverhalten und Texturen</i>	79
7.9.2	<i>Röntgenografische Untersuchungen</i>	80
7.9.3	<i>Weitere Untersuchungsergebnisse</i>	83

7.10	ASYMMETRISCHE SECHSKERNVERBINDUNGEN	84
7.10.1	<i>Phasenverhalten und Texturen</i>	84
7.10.2	<i>Röntgenografische Untersuchungen</i>	86
7.10.3	<i>Weitere Untersuchungsergebnisse</i>	88
8	ZWILLINGSMESOGENE MIT FLEXIBLEN SPACERN	89
8.1	SYMMETRISCHE ZWILLINGSMESOGENE MIT VIER AROMATISCHEN RINGEN.....	89
8.1.1	<i>Phasenverhalten und Texturen</i>	89
8.1.2	<i>Elektrooptische Untersuchungen</i>	91
8.1.3	<i>Röntgenografische Untersuchungen</i>	91
8.2	SYMMETRISCHE ZWILLINGSMESOGENE MIT SECHS AROMATISCHEN RINGEN	92
8.2.1	<i>Phasenverhalten und Texturen</i>	93
8.2.2	<i>Röntgenografische Untersuchungen</i>	94
9	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	98
9.1	ZUR POLYMORPHIE	98
9.2	VERGLEICHENDE BETRACHTUNG ZUR STRUKTUR DER B-PHASEN	99
9.2.1	<i>Die B₂-Phase</i>	100
9.2.2	<i>Die B₅-Phase</i>	101
9.2.3	<i>Die B₆-Phase</i>	101
9.2.4	<i>Die B₁-Phase</i>	102
9.2.5	<i>Die B₇-Phase</i>	103
9.2.6	<i>Kristalline Phasen</i>	103
9.3	MÖGLICHE ANORDNUNGEN „BANANENFÖRMIGER“ MOLEKÜLE IN SMEKTISCHEN SCHICHTEN.....	104
9.4	GRENZE ZWISCHEN KALAMITISCHEN UND „BANANENFÖRMIGEN“ MESOGENEN	106
9.5	FERROELEKTRIZITÄT/ANTIFERROELEKTRIZITÄT UND CHIRALITÄT VON MESO- PHASEN ACHIRALER „BANANENFÖRMIGER“ MOLEKÜLE	108
9.6	BANANENFÖRMIGE MESOGENE UND GEBOGENE ZWILLINGSVERBINDUNGEN.....	109
10	ZUSAMMENFASSUNG	110
	LITERATUR.....	113
	ANHANG	

Symbole und Abkürzungen

Symbol	Erläuterung
α	Biegungswinkel des gebogenen Moleküls
β	Gitterparameter; Neigungswinkel gemäß NMR
δ	Chemische Verschiebung
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante
ϵ_r	Relative Dielektrizitätskonstante
$\epsilon_{\perp}, \epsilon_{\parallel}$	Dielektrizitätskonstanten eines anisotropen Mediums
ζ	Mittlere Moleküllängsachse (gemäß NMR-Untersuchungen)
ϑ	Neigungswinkel (Winkel zwischen Schichtnormale und Moleküldirektor)
Θ	Bragg-Winkel (auch Einstrahlwinkel und Beugungswinkel)
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
ξ	Kohärenzlänge
φ	Torsionswinkel
χ	Winkel im zweidimensionalen Streubild (Streubild unterteilt in Quadranten zu je 90°)
ψ	Torsionswinkel
a, b, c	Gitterparameter
AC	Wechselspannung (alternating current)
B ₁ - B ₈	Mesophasen gebogener („bananenförmiger“) Moleküle
Col _{rec}	Kolumnar – rechtwinklige Phase
Cr	Kristalliner Zustand
d	d-Wert (Schichtdicke)
DC	Gleichspannung (direct current)
DSC	Differential scanning calorimeter
EDA	Elektronen-Donator-Akzeptor
FWHM	Halbwertsbreite
hkl	Millersche Indizes
I	Isotrope Flüssigkeit
ITO	Indiumzinnoxid
L	Moleküllänge
L _{120°}	Effektive Moleküllänge eines gebogenen Moleküls mit Biegungswinkel 120°
N	Nematische Phase
P _S	Spontane Polarisation
q	Streuvektor
SHG	Second harmonic generation (Frequenzverdopplung)
Sm	Smektische Phase
SmA, SmC	Smektische Phasen vom Typ A bzw. C
SmC*	Chirale smektische C-Phase

1 Einleitung

Materie besteht mikroskopisch betrachtet aus Atomen, Molekülen und Ionen. Die kinetische Energie dieser Bausteine und die Stärke der Wechselwirkungen zwischen ihnen bestimmen den Aggregatzustand eines Körpers. Im allgemeinen unterscheidet man drei Aggregatzustände – den kristallinen, den flüssigen und den gasförmigen Zustand. Kristalle zeichnen sich durch eine dreidimensionale Positions- bzw. Orientierungsfernordnung und, mit Ausnahme des kubischen Gitters, durch eine Richtungsabhängigkeit (Anisotropie) ihrer physikalischen Eigenschaften aus. Führt man einem Festkörper soviel Energie zu, daß er schmilzt, geht die Fernordnung der Bausteine verloren. Daraus ergibt sich eine Isotropie (Richtungsunabhängigkeit) der physikalischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu den Kristallen besitzen die Flüssigkeiten eine hohe Fluidität (Fließfähigkeit). Neben den drei bereits genannten Aggregatzuständen existieren auch „Zwischenzustände“, wie z.B. der flüssig-kristalline Zustand. Die von Flüssigkristallen ausgebildeten Phasen werden aus diesem Grund auch als Mesophasen (griechisch: mesos - zwischen, mitten) bezeichnet.

Es existieren zwei Grundtypen flüssiger Kristalle – die lyotropen und die thermotropen Flüssigkristalle. In lyotropen Systemen werden beim Vorhandensein eines geeigneten Lösungsmittels in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur Mesophasen gebildet. Thermotrope flüssig-kristalline Phasen treten an geeigneten Substanzen bzw. Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur auf. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind ausschließlich thermotrope Flüssigkristalle [1].

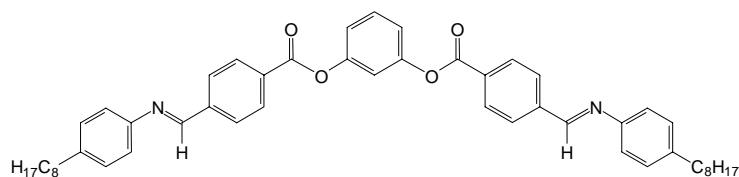
Die einzigartige Kombination von Fluidität einerseits und der Richtungsabhängigkeit physikalischer Eigenschaften andererseits macht die Flüssigkristalle zu einem außergewöhnlichen Forschungsgebiet und bildet die Grundlage für die Anwendung der Flüssigkristalle in der modernen Displaytechnologie.

Bereits im Jahre 1888 entdeckten der Botaniker Reinitzer und der Physiker Lehmann den flüssig-kristallinen Zustand [2, 3]. Bis in die sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts wurde dem flüssig-kristallinen Zustand jedoch nur wenig Beachtung geschenkt. Durch die Entwicklung der Flüssigkristalldisplays erfuhr die Forschung auf dem Gebiet der thermotropen Flüssigkristalle einen enormen Aufschwung. Heute sind die thermotropen Flüssigkristalle Bestandteil des täglichen Lebens – als Flüssigkristallanzeigen wie z.B. in Taschenrechnern, Uhren, Handys, Flachbildschirmen, Notebooks usw. [4]. Aufgrund ihrer Temperatursensitivität werden Flüssigkristalle auch zur Temperaturmessung (Thermografie) verwendet. Die Thermografie kommt vor allem in der Medizin und in der Werkstoffprüfung zum Einsatz. Weiterhin werden Flüssigkristalle zur Herstellung von speziellen Polymeren und Kunstfasern verwendet. Auch als außergewöhnliche Pigmente sind Flüssigkristalle gefragt (z.B. in der Fahrzeugindustrie) [5, 6].

Einen beachtlichen Anteil an der systematischen Erforschung des thermotropen flüssig-kristallinen Zustandes hat der Chemiker Vorländer, der durch zahlreiche synthetische Arbeiten zu Beginn des 20. Jahrhunderts grundlegende Aussagen zur chemischen Struktur von Flüssigkristallen treffen konnte, aber auch die Polymorphie im flüssig-kristallinen Zustand entdeckte. Mit seinen Aktivitäten legte er den Grundstein für die traditionsreiche Flüssigkristallforschung in Halle.

Vorländer schloß aus seinen systematischen Untersuchungen, daß der flüssig-kristalline Zustand vorwiegend an Substanzen mit Stäbchenform, den sogenannten kalamitischen Verbindungen, auftritt. Im Laufe der letzten 30 Jahre hat sich jedoch gezeigt, daß z.B. auch scheibchenförmige oder schüsselförmige Moleküle Mesophasen ausbilden können. Die formanisotropen stäbchenförmigen Verbindungen konnten ohne Verlust der flüssig-kristallinen Eigenschaften durch terminale und/oder laterale Verzweigungen modifiziert werden. Eine weitere Möglichkeit der Änderung der Molekülform ergibt sich durch den Einbau einer Biegung in das Molekül [7].

Eine Variante eines gewinkelten Moleküls wurde 1996 von Niori et al. [8] vorgestellt und aufgrund seiner gebogenen Gestalt als „bananenförmig“ bezeichnet. Ungewöhnlich war, daß an der vorgestellten achiralen Verbindung ferroelektrisches Schalten beobachtet wurde, welches experimentell bis dahin nur an bestimmten Mesophasen chiraler Verbindungen gefunden werden konnte.



Cr 97,7 S₂ 156,4 S₁ 161,4 I

Bild 1.1: Formel und Phasenverhalten der von Niori et al. vorgestellten „bananenförmigen“ Verbindung [8]

Diese Beobachtung hat große wissenschaftliche Aktivitäten in einer Reihe von Forschungsgruppen initiiert. Es wurde eine Vielzahl neuer Verbindungen mit gebogener Molekülgestalt synthetisiert und untersucht. Dabei wurden bisher nicht bekannte Mesophasen gefunden.

2 Zielstellung

Aufbauend auf dem bisherigen Kenntnisstand, sollten die im Rahmen der Diplomarbeit begonnenen Untersuchungen an den gebogenen („bananenförmigen“) Verbindungen an einer breiten Palette neuer Verbindungen fortgesetzt werden. Es war vorgesehen, auch einige Zwillingsmesogene mit flexiblen Spacern, die ebenfalls gewinkelt sein können, in die Arbeiten einzubeziehen. Im Mittelpunkt unserer Arbeiten standen ausgewählte Beispiele der folgenden Substanzgruppen:

- „bananenförmige“ Verbindungen mit terminalen Alkylketten (Variationen des Basismoleküls, bestehend aus 5 aromatischen Ringen und Metasubstitution des zentralen Kerns),
- „bananenförmige“ Verbindungen mit perfluorierten Ketten,
- gebogene Moleküle mit ungewöhnlicher Architektur und
- Zwillingsmesogene mit flexiblen Spacern.

Ziel unserer Untersuchungen war die Strukturaufklärung und die Bestimmung physikalischer Eigenschaften der flüssig-kristallinen Phasen dieser Verbindungen mit Hilfe der folgenden Methoden:

- kalorimetrische und polarisationsmikroskopische Untersuchung der Phasenumwandlungen,
- Analyse und Dokumentation der optischen Texturen,
- röntgenografische Untersuchungen an unorientierten und orientierten Proben zur Strukturaufklärung der neuen Mesophasen mit unterschiedlichen Methoden und
- elektrooptische Messungen und Charakterisierung des Schaltverhaltens.

Um die Ergebnisse der Röntgen- und Schaltbarkeitsuntersuchungen zu interpretieren, sind Informationen über die Konformation der Moleküle in den Mesophasen unerlässlich. Zu diesem Zweck wurden

- NMR-Untersuchungen der Mesophasen zur Aufklärung der Konformation der Moleküle von Prof. S. Grande (Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig) durchgeführt.

Für die gründliche Diskussion unsere Ergebnisse bot sich außerdem die Einbeziehung der Befunde der

- dielektrischen Untersuchungen an, durchgeführt in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Kresse (Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle).

3 Kalamitische Flüssigkristalle

Nach dem klassischen Konzept von Vorländer ist die Stäbchenform Grundvoraussetzung für die Ausbildung flüssig-kristalliner Phasen [9]. 1977 wurden erstmals flüssig-kristalline Phasen an Verbindungen mit scheibchenförmiger Molekülgestalt (diskotische Flüssigkristalle) beobachtet [10]. Durch starke Modifizierung von stäbchenförmigen Flüssigkristallen, z.B. durch terminale und/oder laterale Verzweigungen, erhält man Moleküle, deren Gestalt beträchtlich von der Stäbchenform abweichen kann.

3.1 Nematische und cholesterinische Phasen

Die *nematische Phase* ist aufgrund ihres geringen Ordnungszustandes dem flüssigen Zustand am ähnlichsten – sie unterscheidet sich von ihm durch eine Orientierungsfernordnung der Moleküllängsachsen. Diese sind im Mittel parallel ausgerichtet, die Molekülschwerpunkte sind statistisch verteilt. Die mittlere Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen wird als Direktor \hat{n} bezeichnet.

Molekular-statistischen Theorien zufolge sind die Anisotropie der Abstoßungskräfte der Moleküle (bestimmt durch deren Länge/Breite-Verhältnis) und der isotrope Anteil der Dispersionskräfte die entscheidenden Triebkräfte für die Ausbildung der nematischen Phase [11, 12].

Eine besondere Variante des nematischen Zustandes wird von chiralen Molekülen gebildet [13]. Dieser Zustand wurde erstmals an Derivaten des Cholesterols beobachtet und wird deshalb als *cholesterinische Phase* bezeichnet. Der Direktor \hat{n} rotiert kontinuierlich um eine senkrecht zu ihm stehende Achse, wodurch eine Verdrillung hervorgerufen wird, von welcher es eine rechtshändige und eine linkshändige Variante gibt.

3.2 Smektische Phasen

Als smektisch werden flüssig-kristalline Phasen bezeichnet, in welchen parallel-orientierte Moleküle in Schichten gepackt sind. In den smektischen Hochtemperaturphasen *SmA* und *SmC* sind die Molekülschwerpunkte innerhalb der Schichten statistisch verteilt, d.h. es existiert keine Positionsfernordnung. In der smektischen A-Phase stehen die Moleküle senkrecht zu den Schichtebenen (Direktor und Schichtnormale zeigen in dieselbe Richtung). In der smektischen C-Phase sind die Moleküle um den Neigungswinkel ϑ gegenüber der Schichtnormalen geneigt. Die weiteren smektischen Phasen sind charakterisiert durch Positionsordnung von unterschiedlicher Reichweite und Bindungs-Orientierungs-Ordnung (bond orientational order) der Moleküle innerhalb der Schichten. Um die Bildung der smektischen Phasen auf molekularer Ebene zu erklären, genügt es nicht, allein die Formanisotropie und die Dispersionskräfte zu betrachten.

Spezielle Wechselwirkungen, wie z.B. EDA-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, polare Wechselwirkungen durch permanente Dipole, aber auch sterische Wechselwirkungen, ergeben im Zusammenspiel die verschiedenen smektischen Phasen [11]. Eine interessante Möglichkeit der Variation der Molekülstruktur besteht in der Einführung chemisch inkompatibler Segmente. Das kann beispielsweise durch das Einbringen von perfluorierten Ketten oder Siloxansegmenten in das Molekül erfolgen. Aufgrund der Abstoßungskräfte sind die inkompatiblen Segmente bestrebt, sich zu separieren.

Die gezielte Veränderung der Molekülstruktur zur Ausnutzung der beschriebenen Wechselwirkungskräfte kann zur Modifizierung der bekannten Phasenstrukturen, aber auch zur Entdeckung völlig neuer Mesophasen führen.

Wird die smektische C-Phase aus chiralen Molekülen gebildet oder wird einer achiralen smektischen C-Phase ein chiraler Stoff zugemischt, erhält man eine C-Phase mit besonderen Eigenschaften. Als Folge der Chiralität tritt in dieser Phase eine Verdrillung auf, d.h. die Neigungswinkelrichtung der Moleküle ändert sich von Schicht zu Schicht [13]. Zur Kennzeichnung der chiralen smektischen C-Phase wird das Symbol SmC^* verwendet

3.3 Flüssig-kristalline Ferroelektrika und Antiferroelektrika

1975 sagten Meyer et al. [14] ferroelektrische Eigenschaften an smektischen C-Phasen chiraler Verbindungen voraus. Antiferroelektrisches Verhalten an Flüssigkristallen wurde 1987 erstmals von Hiji et al. [15] an der chiralen Substanz MHPOBCⁱ gefunden und 1989 von Chandani et al. [16, 17, 18] auf einen neuen Phasentyp (SmC_A^*) zurückgeführt. In Hinblick auf die Entwicklung moderner Displayanwendungen waren diese Entdeckungen von großer Bedeutung. Die Displays können dadurch besser modifiziert werden, um den hohen Ansprüchen hinsichtlich der Auflösung, des Kontrastes und der Helligkeit, der Realisierung von Graustufen, niedrigen Schaltzeiten und der möglichst geringen Blickwinkelabhängigkeit gerecht zu werden. Die weitere Entwicklung der Flüssigkristalldisplays als Fernseh- und Videobildschirme wird außerdem durch völlig neue Technologien (z.B. Plasmabildschirme), die als ernst zunehmende Konkurrenz auf dem Markt sind, belebt [19, 20, 21, 22].

3.3.1 Ferroelektrizität

Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes an ein Dielektrikum wird dieses polarisiert. Für die Gesamtpolarisation gilt die Gleichung (3.1), welche einen linearen Zusammenhang zwischen P (Polarisation) und E (Stärke des angelegten Feldes) wiedergibt, wobei ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ist. Die Gültigkeit dieses einfachen Zusammenhanges beschränkt ist jedoch auf isotrope Medien.

ⁱ MHPOBC: gebräuchliche Abkürzung für die chirale Verbindung 4-(1-Methylheptyloxycarbonyl)-phenyl-4'-oxyloxybiphenyl-4-carboxylate).

$$\mathbf{P} = (\varepsilon_r - 1) \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (3.1)$$

Die Polarisation setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

- der Verschiebungspolarisation (Polarisierung zuvor neutraler Atome oder Moleküle),
- dem Einfluß durch Wanderung von Ladungsträgern und
- der Orientierungspolarisation (Ausrichtung permanenter Dipole).

Ferroelektrika sind Materialien, welche ohne äußeren Zwang elektrische Ordnungsstände durch die Ausrichtung permanenter Dipole ausbilden. Dabei unterscheidet man zwischen ferroelektrischen, antiferroelektrischen und ferrielektrischen Ordnungsständen. Durch ein äußeres elektrisches Feld kann die Ausrichtung der Dipole umgekehrt werden. Charakteristisch für die Ferroelektrika ist der nichtlineare Zusammenhang zwischen der Polarisation \mathbf{P} und der Stärke des angelegten elektrischen Feldes. Die verschiedenen Ferroelektrika zeichnen sich durch typische Hysteresekurven aus [23].

3.3.2 Symmetriebetrachtungen

Die achirale smektische C-Phase ist gekennzeichnet durch die Symmetriepunktgruppe C_{2h} . Die Symmetrieelemente sind: eine zweizählige Achse senkrecht zur Schichtnormalen und zum Direktor, eine Spiegelebene, die in der Ebene der Schichtnormalen und des Direktors liegt und ein Inversionszentrum. Der Einbau eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in die Moleküle bewirkt die Erniedrigung der Symmetrie zur Punktgruppe C_2 . Als Symmetrieelement bleibt die zweizählige Drehachse erhalten. Wenn eine Phase eine bestimmte Symmetriegruppe besitzt, dann müssen die zugehörigen Symmetrieelemente immer auch Symmetrieelemente einer beliebigen physikalischen Eigenschaft dieser Phase sein [24]. Daraus ergeben sich spezielle Eigenschaften der SmC^* -Phase. Wenn z.B. die chiralen Moleküle zusätzlich ein permanentes Querdipolmoment aufweisen, erlauben die Symmetrieverhältnisse das Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisation parallel zur zweizähligen Drehachse [14, 22]. Allerdings ändert sich infolge der helikalen Überstruktur die spontane Polarisation kontinuierlich von Schicht zu Schicht. Daher kompensieren sich die Dipolmomente, so daß makroskopisch keine spontane Polarisation beobachtet wird.

3.3.3 Ferro- und antiferroelektrische smektische C-Phasen

In Abhängigkeit von der Sequenz der Polarisationsrichtung in aufeinanderfolgenden Schichten können ferro-, antiferro- und ferrielektrische smektische Phasen auftreten. Erst wenn durch äußere Kräfte, z.B. durch Wandkräfte oder elektrische Felder, die helikale Überstruktur unterdrückt wird, beobachtet man eine makroskopische Polarisation. Zur Verhinderung der Ausbildung der Helix werden für die experimentelle Bestimmung der spontanen Polarisation Zellen verwendet, deren Schichtdicke kleiner als die Helixganghöhe p (pitch) ist. Dadurch wird eine planare Anordnung der Moleküle erzwungen, d.h. eine sogenannte „Bookshelf“-Geometrie ausgebildet [25]. Entsprechend dem Neigungswinkel gibt es zwei Möglichkeiten der Anordnung der Moleküle in den Schichten (vgl. Bild 3.1).

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die „Bookshelf“-Geometrie einen Idealzustand darstellt und häufig, aufgrund der unzureichenden Orientierbarkeit der Proben, nicht erhalten wird.

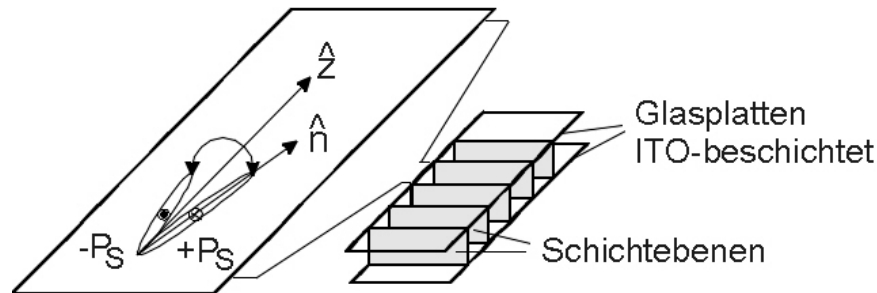


Bild 3.1: „Bookshelf“-Geometrie mit den möglichen Schaltzuständen, \hat{z} : Schichtnormale, \hat{n} : Moleküldirektor

Durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes kann man zwischen den stabilen Zuständen schalten (Bild 3.2a). In der antiferroelektrischen smektischen C-Phase (SmC_A^*) wird makroskopisch keine Polarisation beobachtet, da die Richtung der spontanen Polarisation von Schicht zu Schicht alterniert. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes mit einer bestimmten Polarität werden die Dipole einheitlich ausgerichtet – es wird ein ferroelektrischer Zustand induziert. Daraus resultieren drei stabile Schaltzustände (Bild 3.2b). Bei der Auftragung der spontanen Polarisation in Abhängigkeit von der Feldstärke erhält man die in Bild 3.2 gezeigten charakteristische Hysteresekurven.

Als ferrielektrisch bezeichnet man einen Zustand, in welchem makroskopisch betrachtet, die Dipolmomente nicht vollständig kompensiert werden.

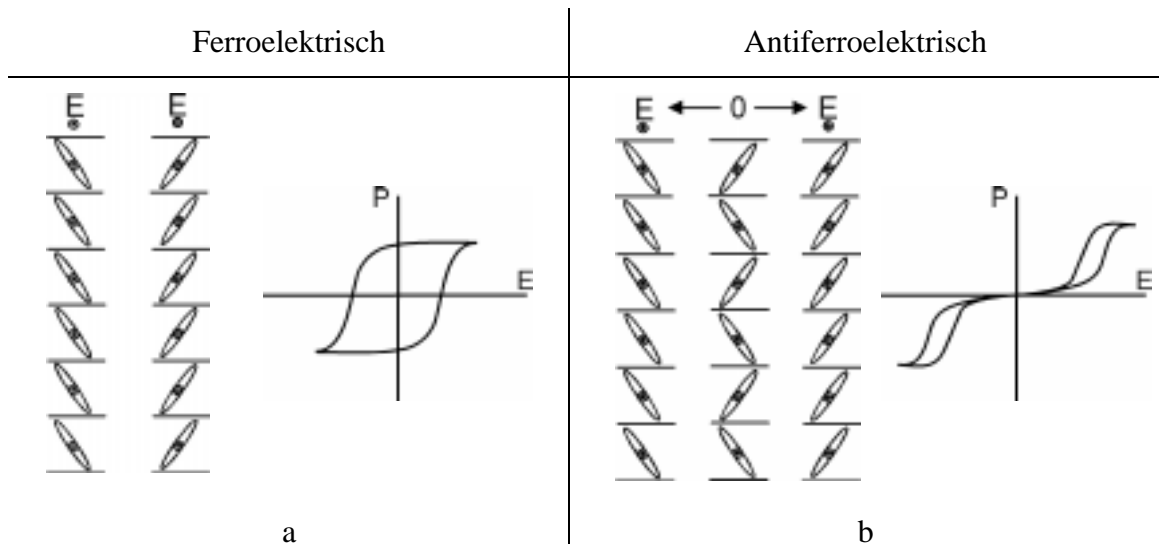


Bild 3.2: Charakterisierung von Ferro- und Antiferroelektrizität bei Annahme einer planaren Anordnung („Bookshelf“-Geometrie); a: zwei stabile Zustände des ferroelektrischen Materials und ferroelektrische Hysteresekurve, b: drei stabile Zustände des antiferroelektrischen Materials und antiferroelektrische Hysteresekurve [22, 26]

Die Gesamtpolarisation, die ein ferroelektrischer Flüssigkristall durch ein äußeres elektrisches Feld erfährt, setzt sich aus verschiedenen Beiträgen entsprechend der Gleichung (3.2) zusammen. Der Beitrag P_{ind} entspricht der normalen dielektrischen Polarisation, welche durch induzierte Dipole verursacht wird. P_{perm} stellt den Anteil dar, der durch die spontane ferroelektrische Polarisation in der SmC^* hervorgerufen wird. Der Einfluß auf die Polarisation, der von der Bewegung der Ladungsträger ausgeht, wird durch P_{ion} wiedergegeben.

$$P = P_{\text{ind}} + P_{\text{perm}} + P_{\text{ion}} \quad (3.2)$$

Um die spontane Polarisation zur ermitteln, ist es notwendig, ihren Anteil von den anderen Beiträgen zur Stromantwort zu separieren. Dies kann sowohl auf rechnerischem als auch auf experimentellem Weg erfolgen [27].

3.4 Ferroelektrische Mesophasen an achiralen Verbindungen

Auch für smektische Phasen, die von achiralen Molekülen geeigneter Struktur gebildet werden, wurde bereits in den achtziger Jahren ferroelektrisches Verhalten vorhergesagt [28, 29, 30]. Diese Vorhersagen basieren auf der Annahme, daß durch spezifische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ferroelektrische Strukturen entstehen können. Ursache für diese Selbstorganisation können z.B. sterische Wechselwirkungen und/oder chemische Unverträglichkeit von Molekülsegmenten sein. Es kann das Prinzip der Amphiphilität angewandt werden, welches die strukturellen und chemischen Gegensätze in Molekülen beschreibt. Das sind z.B. hydrophil/hydrophob, starr/flexibel, polar/unpolar, polarisierbar/nichtpolarisierbar oder aliphatisch/ perfluoriert [31, 32].

Nach dem Modell von Petschek und Wiefling [29] erfolgt an achiralen smektischen Phasen geeigneter Oligomer- oder Polymermoleküle aufgrund der Gegensätzlichkeit verschiedener Molekülteile ein Segregation in drei oder mehrere „Sublayers“. Die resultierende niedrige Symmetrie läßt das Auftreten einer spontanen Polarisation zu. Dieses Konzept ausnutzend, synthetisierten Tournilhac et al. [32] niedermolekulare Dreiblockmesogene mit einer Biphenyleinheit, Alkylketten und Perfluoralkylketten. Es handelt sich demnach um eine Verbindung, in der drei inkompatible Blöcke kovalent miteinander verknüpft sind. Derartige Verbindungen werden als polyphil bezeichnet. Tournilhac et al. beobachteten eine smektische Phase mit einer Separation der einzelnen Blöcke (Mikrophasenseparation). Sie konnten an dieser Phase piezo- und pyroelektrische Effekte messen, fanden jedoch kein ferroelektrisches Schalten. Die gefundenen Effekte gelten aber dennoch als indirekte Hinweise auf Ferroelektrizität [33, 34].

Eine weitere Variante der Ferroelektrizität an achiralen Flüssigkristallen wurde an kolumnaren Phasen beobachtet, welche aus pyramidalen Molekülen aufgebaut sind. Besitzen solche Moleküle ein Dipolmoment in Richtung der Säulenachse und ordnen sich die Kolumnen gleichgerichtet an, resultiert eine Mesophase mit ferroelektrischen Eigenschaften [30].

Soto Bustamante et al. [35] fanden an einer Mischung aus einem achiralen Seitenkettenpolymer und seinem Monomer eine smektischen C-Phase mit von Schicht zu Schicht alternierendem Neigungswinkel der mesogenen Einheiten. Diese Phase kann aufgrund ihrer Symmetrie antiferroelektrisch sein. Mit Hilfe pyro- und piezoelektrischer Messungen konnte antiferroelektrisches Verhalten nachgewiesen und die spontane Polarisation bestimmt werden.

Ferroelektrizität kann auch an smektischen Phasen auftreten, welche aus gewinkelten Molekülen aufgebaut sind. Da diese Verbindungen ein wesentlicher Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind, soll im nächsten Kapitel näher darauf eingegangen werden.

4 „Bananenförmige“ Flüssigkristalle

4.1 Historische Betrachtungen

Flüssig-kristalline Verbindungen aus gebogenen Fünfkernverbindungen wurden erstmalig von Schroedter 1925 [36] und von Apel, Vorländer 1932 [37, 38] synthetisiert und beschrieben. Das Phasenverhalten von drei Beispielen ist in Tabelle 4.1 wiedergegeben. Die Mesophase der beiden Azoverbindungen erwies sich bei späteren Untersuchungen als nematische Phase, während die Mesophase der Azoxyverbindung als eine für gewinkelte Moleküle charakteristische Phase (B_6) identifiziert werden konnte [39].

Tabelle 4.1: Molekülstruktur und Phasenverhalten der von Vorländer beschriebenen Verbindungen

R	Y	X	X'	Y'	Phasenverhalten
CH ₃ O	N=N	OOC	COO	N=N	Cr 259 M 266 I [36, 37]
C ₂ H ₅ O	N=N	OOC	COO	N=N	Cr 252 M 256 I [36, 37]
C ₂ H ₅ O	N=NO	COO	OOC	N=NO	Cr 164 M 213 I [38]

Im Jahr 1994 publizierten Akutagawa et al. [40] einige homologe Reihen von Fünfkernverbindungen mit gebogener Molekülgestalt. Die von ihnen gefundenen Mesophasen wurden auf der Basis von optischen und röntgenografischen Untersuchungen den Phasentypen nematisch und SmC zugeordnet.

4.2 Stand der Forschung und eigene Vorarbeiten

Die von Niori et al. [8] vorgestellte Grundstruktur einer gebogenen Fünfkernverbindung wurde durch die Arbeitsgruppe von Prof. W. Weißflog (Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle) aufgegriffen und es wurden erste Variationen der chemischen Struktur daran vorgenommen. Im Rahmen der Diplomarbeit wurden einige Verbindungen mikroskopisch, kalorimetrisch und röntgenografisch untersucht [41]. Es zeigte sich, daß die Struktur der ausgebildeten Mesophasen sensibel gegenüber kleinsten Veränderungen der Molekülstruktur ist.

Anhand der durchgeführten Mischungsuntersuchungen und der Ergebnisse der röntgenografischen Messungen konnten 4 verschiedene, offenbar neuartige, Mesophasen unterschieden werden. Es deutete sich an, daß die „bananenförmigen“ Flüssigkristalle als eigenständiges Gebiet neben den kalamitischen und den diskotischen Flüssigkristallen angesehen werden müssen.

Für die Strukturaufklärung von wesentlicher Bedeutung ist die Orientierung der flüssigkristallinen Proben. Sie erwies sich als schwierig, so daß zunächst nur für zwei Mesophasen erste Strukturmodelle vorgeschlagen werden konnten.

4.3 Phasenbezeichnungen

In der Literatur findet man verschiedene Varianten für die Bezeichnung der Mesophasen „bananenförmiger“ Verbindungen. Zu Beginn verwendete man Symbole wie z.B. M_x [43, 44], S_x [8] oder X_{B_x} [42]. Im Rahmen des Workshops über die „bananenförmigen“ Flüssigkristalle („Chirality by Achiral Molecules“), der im Dezember 1997 in Berlin stattfand, gab es erste Bemühungen, eine einheitliche Phasenbezeichnung einzuführen. Danach soll die Bezeichnung mit B_x erfolgen, wobei x eine Zahl ist, welche die Phasen differenziert und ungefähr die zeitliche Abfolge der Entdeckung der Phasentypen wiedergibt. Die Kennzeichnung kann allerdings zu Verwechslungen mit dem Phasentyp SmB kalamitischer Verbindungen führen. Außerdem erscheint es nicht sinnvoll, die Phasenbezeichnung mit der Molekülform in Verbindung zu bringen. Daher sollten diese Phasenbezeichnungen, die auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit Verwendung finden, als vorläufig betrachtet werden.

Inzwischen gibt es auch Vorschläge, sich bei der Phasenbezeichnung wieder ausschließlich an den Strukturen der jeweiligen Phasen zu orientieren und nicht an der Gestalt der Moleküle. So wird z.B. die schaltbare B_2 -Phase je nach elektrooptischem Schaltverhalten auch als $SmCP_A$ oder $SmCP_F$ bezeichnet (**S**mektische **C**-Phase mit **P**olarer Packung der Moleküle, welche **A**ntiferroelektrische oder **F**erroelektrische Eigenschaften zeigt).

4.4 Strukturmodelle

Mit dem Symbol B_2 wird die schaltbare Mesophase, die 1996 von Niori et al. [8] beschrieben wurde, gekennzeichnet. Das elektrooptische Verhalten der B_2 -Phase ist sehr komplex. Zunächst gab es unterschiedliche Beobachtungen und Erklärungen für das Schaltverhalten dieser smektischen Phase. Niori et al. [8] fanden keine Abhängigkeit der Texturen der Schaltzustände von der Polarität des elektrischen Feldes. Da sie außerdem beim Anlegen einer Dreiecksspannung nur einen Strompeak pro Halbperiode als Stromantwort fanden, kamen sie zu der Annahme, daß es sich um ein ferroelektrisches Material handeln muß. Weissflog et al. [43, 44] beobachteten ebenfalls identische Texturen der Schaltzustände, erhielten jedoch zwei Stromantwort-Peaks, woraus auf antiferroelektrisches Verhalten geschlossen wurde. Wenn die „bananenförmigen“ Moleküle in Biegungsrichtung, aber senkrecht in den Schichten angeordnet sind, wäre antiferroelektrisches Verhalten allein durch eine Alternation der Biegungsrichtung in benachbarten Schichten zu erklären.

Link et al. [45] kamen durch eingehende elektrooptische Messungen an Sandwichzellen und an freistehenden Filmen zu dem Schluß, daß die Moleküle eine zusätzliche Neigung aufweisen müssen und stellten das in Bild 4.1 dargestellte Modell auf.

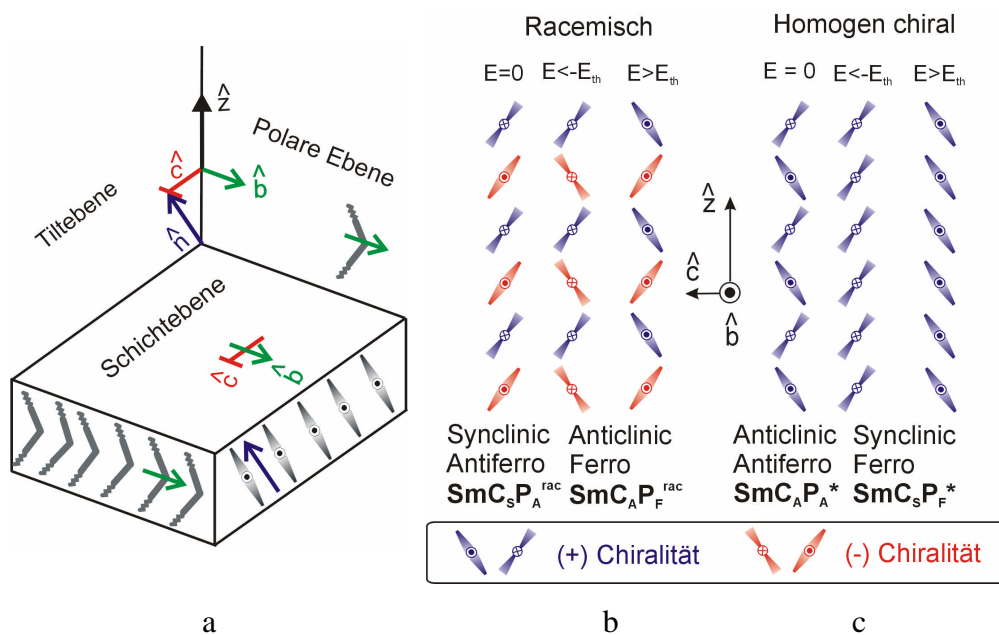


Bild 4.1: Schematische Darstellung der Anordnung der „bananenförmigen“ Moleküle in der B_2 -Phase; a: Schichtnormale (\hat{z}), Direktor (\hat{n}), Polaritätsrichtung (\hat{b}), Neigungswinkelrichtung (\hat{c}); b: racemischer Ausgangszustand und die zugehörigen ferroelektrischen Zustände bei angelegtem Feld (E_{th} : Schwellspannung); c: homogen chiraler Ausgangszustand und zugehörige ferroelektrische Zustände bei angelegtem Feld [45]

Die Moleküle ordnen sich in den Schichten in Biegungsrichtung an, woraus sich die polare Achse \hat{b} ergibt. Der Direktor \hat{n} ist zur Schichtnormalen \hat{z} geneigt, \hat{c} gibt die Richtung des Neigungswinkels an. Für die Anordnung der Moleküle ergeben sich aus der Kombination der Richtungen \hat{b} und \hat{c} von Schicht zu Schicht verschiedene

Strukturvarianten. Die polare Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten einerseits und die Neigung andererseits sind symmetriebrechende Faktoren, die in dieser Kombination eine Chiralität der smektischen Schichten erzeugen können. Die Händigkeit hängt demnach vom Vorzeichen des Neigungswinkels bei einer vorgegebenen Richtung für \hat{b} ab. Da die Moleküle an sich aber achiral sind, ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens beider „enantiomerer“ Strukturen gleich groß. Regionen unterschiedlicher Chiralität können optisch z.B. in Form von Streifen beobachtet werden.

Mit Hilfe dieses Modells sind die verschiedenen Beobachtungen bei den elektrooptischen Untersuchungen erklärbar. Der racemische Grundzustand entspricht dann der beim langsamen Abkühlen der Proben erhaltenen „körnigen“ Textur (grainy fan-shaped texture), in welcher die Richtung der polaren Achsen \hat{b} von Schicht zu Schicht alterniert, die Moleküle aber in dieselbe Richtung geneigt sind (synclinic). Die Händigkeit alterniert ebenfalls von Schicht zu Schicht. Beim Anlegen eines hinreichend hohen elektrischen Feldes ($>$ Schwellspannung) erhält man die ferroelektrischen Zustände, in welchen \hat{c} von Schicht zu Schicht alterniert (anticlinic). Die optischen Bilder der als glatte Fächertexturen auftretenden ferroelektrischen Zustände sind unabhängig vom Vorzeichen des angelegten Feldes.

Im homochiralen Grundzustand alternieren polare Achse und Neigungswinkel von Schicht zu Schicht (anticlinic). In den jeweiligen ferroelektrischen Zuständen weisen die Moleküle dieselbe Neigungswinkelrichtung auf. Die Texturen der ferroelektrischen Zustände sind verschieden, d.h. vom Vorzeichen des angelegten Feldes abhängig.

Die vier grundsätzlichen Varianten von Schichtstrukturen aus gebogenen Molekülen wurden von Brand et al. [46] dargelegt und sollen in Kapitel 9.3 näher diskutiert werden.

5 Zwillingsmesogene mit flexiblen Spacern

Als Zwillingsmesogene werden Moleküle bezeichnet, die aus zwei mesogenen Einheiten bestehen, welche über eine meist flexible Zwischengruppe, dem sogenannten Spacer, miteinander verbunden sind. Auch solche Substanzen wurden erstmals von Vorländer synthetisiert und 1927 [47] vorgestellt und erlebten wie die „bananenförmigen“ Verbindungen eine Renaissance in den neunziger Jahren. Grund für das Interesse war, daß an einigen Verbindungen ein ungewöhnliches Phasenverhalten beobachtet wurde und die Tatsache, daß Zwillingsmesogene als Modellsubstanzen für flüssig-kristalline Hauptketten-Polymere betrachtet werden können [48, 49, 50, 51].

5.1 Phasentypen

Allgemein betrachtet, setzen sich die Zwillingsmesogene aus drei verschiedenen Einheiten zusammen, aus den Alkylketten, den mesogenen Einheiten und dem Spacer. Die Moleküle können symmetrisch oder asymmetrisch sein. Als Spacer werden häufig $O(CH_2)_nO$ - oder $COO(CH_2)_nOOC$ -Gruppen verwendet.

Die Konformation und damit das Mesophasenverhalten der Zwillingsverbindungen wird wesentlich durch die Struktur und Länge des Spacers sowie Art und Position der Verknüpfungsgruppen in den mesogenen Einheiten bestimmt.



Bild 5.1: Vereinfachte Darstellung zur Beeinflussung der Molekülstruktur durch die Spacerlänge - Unterschied zwischen Molekülen mit geradzahligem und ungeradzahligem Spacer

Zwillingsverbindungen mit geradzahligem $COO(CH_2)_nOOC$ -Spacer bilden smektische A-Phasen und/oder nematische Phasen aus, während Verbindungen mit ungeradzahligem Spacer Schichtstrukturen ausbilden, in denen die mesogenen Einheiten gegenüber der Schichtnormalen geneigt sind. Aufgrund der Molekülstruktur ergibt sich ein von Schicht zu Schicht alternierender Neigungswinkel (vergleiche Bild 5.1) [49]. Damit bilden diese Verbindungen das Gegenstück zu den „bananenförmigen“ Molekülen in welchen, im Gegensatz zu den Zwillingsverbindungen, die mesogenen Einheiten über eine starres Segment verknüpft sind. Da der Hauptgegenstand dieser Arbeit gebogene Moleküle sind, wird im folgenden immer von Zwillingsverbindungen mit ungeradzahligem $COO(CH_2)_nOOC$ -Spacer (potentiell gebogene Moleküle) die Rede sein.

Wie von Watanabe et al. [52, 53] gezeigt wurde, werden die Strukturen der Mesophasen derartiger Zwillingsmesogene in starkem Maße vom Verhältnis der Spacerlänge zur Länge der terminalen Ketten beeinflusst. Ist die Länge der terminalen Ketten kleiner oder vergleichbar mit der Länge des Spacers, so werden interkalierte Strukturen ausgebildet, bei denen die Moleküle derart gepackt sind, daß die Spacer und terminalen Alkylketten gemischt vorliegen und die mesogenen Einheiten miteinander in Wechselwirkung treten können (Bild 5.2a). Die Elektronendichteperiode einer solchen Struktur entlang der Schichtnormalen entspricht etwa der halben Moleküllänge [50, 54].

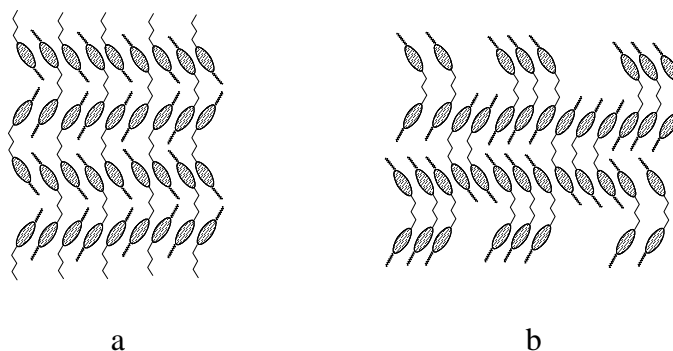


Bild 5.2: Schematische Darstellung möglicher Mesophasenstrukturen von Zwillingsmesogenen mit ungeradzahligem $\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OOC}$ -Spacer; a: Spacer und Alkylketten ungefähr gleich lang, $d \approx L/2$, SmC_{inb} ; b: zweidimensional-rechtwinklige Phase

Sind die terminalen Alkylketten bedeutend länger als der Spacer, werden Strukturen beobachtet, deren Schichtdicke der Länge des Gesamtmoleküls entspricht. Packen sich die Moleküle in den Schichten mit einheitlicher Biegrichtung, so sind ferro-, ferri- und antiferroelektrische Strukturen möglich [52, 55]. In Bild 5.3 sind die ferroelektrische und die antiferroelektrische Anordnung schematisch dargestellt.

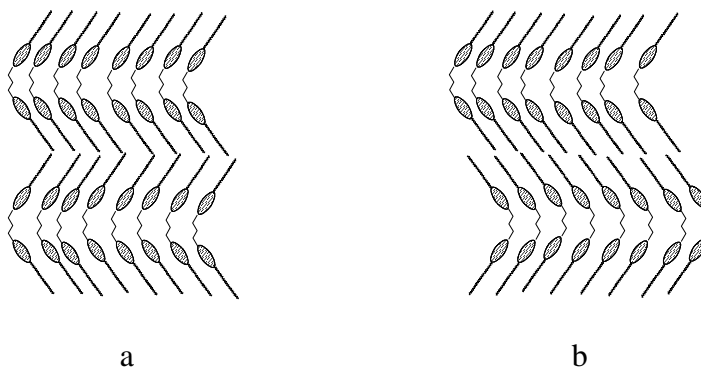


Bild 5.3: Schematische Darstellung möglicher Mesophasenstrukturen von Zwillingsmesogenen mit ungeradzahligem $\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OOC}$ -Spacer, Alkylketten länger als Spacer, $d = L$; a: SmC_F , b: SmC_A

Auch zweidimensionale Phasen von Zwillingsmesogenen wurden beobachtet. Die Längenverhältnisse der terminalen Kette und des Spacers liegen in diesen Fällen zwischen den oben beschriebenen Extremen (vgl. Bild 5.2b) [55].

Ungewöhnliches Mesophasenverhalten kann durch die Variationen der chemischen Struktur der Zwillingsmesogene auftreten, z.B. durch den Einbau polarer Gruppen oder Chiralitätszentren in die Moleküle bzw. durch Verknüpfung unterschiedlicher mesogener Einheiten.

6 Experimentelle Methoden

6.1 Polarisationsmikroskopie

Aufgrund der Anisotropie ihrer optischen Eigenschaften sind flüssig-kristalline Phasen doppelbrechend. Bedingt durch diese speziellen optischen Eigenschaften und das Auftreten von Defekten in der Molekülanordnung kann man bei der Untersuchung flüssig-kristalliner Dünnschichtpräparate im Polarisationsmikroskop optische Erscheinungsbilder, die Texturen, beobachten. Phasenumwandlungen zwischen kristallin-flüssigen Phasen äußern sich oftmals in einer deutlichen Veränderung der Textur. Dadurch ist die Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie möglich ist. Nicht selten sind die Texturen für einen Phasentyp charakteristisch., wodurch erste Hinweise auf den vorliegenden Phasentyp erhalten werden können [56]. Phasenzuordnungen sind unter Verwendung von geeigneten Referenzsubstanzen nach der Mischbarkeitsauswahlregel von Arnold und Sackmann möglich [57, 58]. Diese Regel besagt, daß lückenlose Mischbarkeit flüssig-kristalliner Phasen ein eindeutiges Kriterium für die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Phasentyp ist. Zur Ermittlung des Phasendiagramms des binären Systems aus Substanz und Referenzsubstanz können verschiedene Techniken angewendet werden. Mit Hilfe der von Kofler entwickelten Kontaktmethode [59] können der grundsätzliche Typ und einige wesentliche Merkmale des Phasendiagramms, wie die Temperaturen von Dreiphasenreaktionen sowie die Minima und Maxima in den Umwandlungskurven ermittelt werden. Das vollständige Phasendiagramm kann nur durch die Untersuchung binärer Mischungen bestimmter Konzentration erhalten werden.

Tabelle 6.1: Bei der Polarisationsmikroskopie verwendete Geräte

Gerät	Hersteller /Spezifikation
Polarisationsmikroskop	LEITZ, Laborlux 12 Pol S, Deutschland
Heiztisch und Steuergerät	LINKAM, Modell TMS 92, England
CCD-Colour Camera	HITACHI, Modell KP-C 551, Japan
Videoprinter	MITSUBISHI, Modell CP 50E, Japan
Video Recorder	PANASONIC, Modell AG-7350, Japan
Photoautomat	LEICA, Modell Wild MPS 52, Deutschland
Kofler - Heizbank	WAGNER & MUNZ, Type WME, Deutschland

6.2 Kalorimetrische Untersuchungen

Zur Bestätigung der Phasenumwandlungstemperaturen und insbesondere zur Ermittlung der Umwandlungsenthalpien wurde ein Kalorimeter verwendet, welches mit Hilfe der Scanning-Betriebsart arbeitet (DSC-differential scanning calorimeter) [60]. Im Meßkopf befinden sich zwei identische Probenhalter, von denen der eine die Proben-

kapsel (mit 1,5 – 5 mg der Probe) und der andere eine leere Referenzkapsel enthält. Beiden Probenhaltern wird zeitabhängig die gleiche Wärmemenge zugeführt. Phasenumwandlungen 1. Ordnung in der Probenkapsel sind mit einer Wärmetönung verbunden, wodurch eine Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Referenzkapsel entsteht. Um das thermische Gleichgewicht zwischen den Kapseln wiederherzustellen, muß der Referenzkapsel eine definierte Wärmemenge zu- bzw. abgeführt werden, welche durch einen Signal im Thermogramm (Auftragung der Heizleistung als Funktion der Temperatur) sichtbar wird. Aus der Signallage kann die Umwandlungstemperatur und aus der Signalfläche die Enthalpie ermittelt werden.

Tabelle 6.2: Bei der Kalorimetrie verwendete Geräte

Gerät	Hersteller /Spezifikation
DSC	DSC 7, Perkin Elmer, USA

6.3 Röntgenografische Untersuchungen

Die röntgenografischen Strukturuntersuchungen nutzen die Streueffekte der Röntgenstrahlung an der Elektronenhülle und die folgenden Interferenzerscheinungen aus. Als Ergebnis der Untersuchungen erhält man Elektronendichten und daraus die Atomdichte- bzw. Moleküldichtevertelungen.

Kristalline Systeme besitzen eine streng periodische Anordnung ihrer Gitterbausteine (Positions- und Orientierungsfernordnung – große Kohärenzlänge ξ). Bei der röntgenografischen Untersuchung kristalliner Systeme tritt eine Vielzahl von Interferenzerscheinungen auf. Die beobachteten Reflexe treten bei definierten Beugungswinkeln auf und besitzen eine geringe, instrumentell bedingte Halbwertsbreite (FWHM). Die Streubilder isotroper Flüssigkeiten zeigen infolge der statistischen Anordnung der Moleküle (geringe Kohärenzlänge ξ) nur diffuse Streuungen (große Halbwertsbreiten). Bei der röntgenografischen Untersuchung flüssig-kristalliner Phasen erhält man aufgrund der Mittelstellung der Flüssigkristalle zwischen dem Kristall und der Flüssigkeit sowohl scharfe Intensitätsmaxima als auch diffuse Streuungen. Das Auftreten der Interferenzen ist an bestimmte geometrische Bedingungen (Parameter: Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung λ , Einstrahlwinkel Θ , Netzebenenabstand des Gitters $d_{(hkl)}$) geknüpft. Der Zusammenhang wird durch die Braggsche Gleichung (6.1) wiedergegeben [61, 62].

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \Theta \quad (6.1)$$

Die Gleichungen (6.2) und (6.3) geben den Zusammenhang zwischen dem Beugungswinkel und den Gitterparametern für das zweidimensional rechtwinklige und das zweidimensional schiefwinklige Gitter wieder. Durch Einsetzen der experimentell erhaltenen Beugungswinkel und unter Annahme von Werten für die Millerschen Indizes (h, k) können die Gitterparameter (a und b bzw. a, b und γ) errechnet werden [63, 64].

zweidimensional kolumnar-rechtwinklig:

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 \right\} \quad (6.2)$$

zweidimensional kolumnar-schiefwinklig:

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \gamma} \left\{ \left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 - \frac{2hk \cos \gamma}{ab} \right\} \quad (6.3)$$

Für unsere Experimente standen als Strahlungsquellen Hochvakuumröhren mit Kupfer als Anodenmaterial zur Verfügung. Die verwendeten röntgenografischen Methoden arbeiten alle in Transmission.

Die meßtechnisch zu erfassenden Daten waren die Lagen und die Intensitäten der Reflexe. Als Detektoren wurden zum einen spezielle Röntgenfilme und zum anderen verschiedene Zählrohrvarianten, deren Funktionsweise entweder auf der Ionisation oder der Szintillation beruht, verwendet

6.3.1 Die Untersuchung unorientierter Proben

Als unorientiert werden Proben bezeichnet, die beliebig zueinander angeordnete Monodomänen enthalten. Aus diesem Grund werden bei der röntgenografischen Untersuchung ringförmige Reflexe beobachtet. Als Ergebnis erhält man die Intensität und die Lage der Reflexe sowie die sich nach Gleichung (6.1) ergebenden Identitätsperioden (d-Werte).

- Probenpräparation

Für die Untersuchungen unorientierter Proben wurden die Substanzen aufgeschmolzen und in spezielle Glaskapillaren (Markröhrchen der Firma Hilgenberg, Deutschland) mit einem Innendurchmesser von 0,7 bzw. 1 mm gesaugt. Die Kapillaren konnten in Öfen beheizt werden.

Die Untersuchung unorientierter Proben erfolgte hauptsächlich mit Hilfe des Guinierverfahrens (Bild 6.1) [65]. Dabei sind die Eintrittsblende, das Präparat und der Detektor auf einem Kreis, dem sogenannten Fokussierungskreis (Seeman-Bohlin-Verfahren) angeordnet. Charakteristisch für das Guinierverfahren ist die Verwendung eines gebogenen und asymmetrisch angeschliffenen Einkristalls als Monochromator. So erhält man fokussierte, streng monochromatische Röntgenstrahlung (Cu-K_{α1}, λ = 0,154 nm), welche die Erfassung sehr schwacher Interferenzlinien ermöglicht [62]. Durch Modifizierungen am Primärstrahlfänger und Blendensystem sind Messungen bis zu Winkeln von Θ = 0,8° möglich [66, 67].

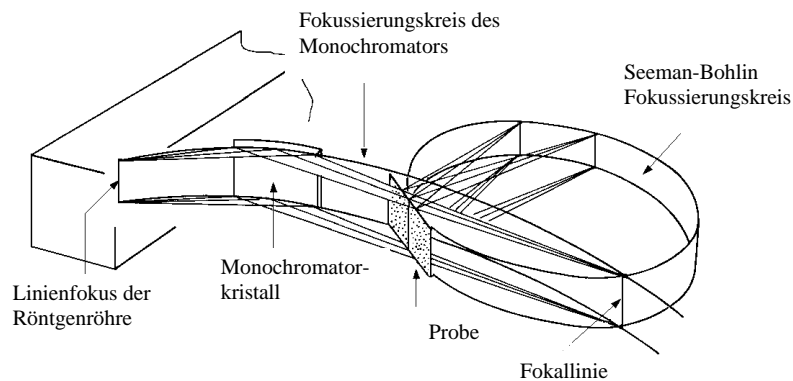


Bild 6.1: Guinier-Prinzip

Die Registrierung der Beugungsbilder kann mit einem Film oder mit einem Szintillationszählrohr erfolgen. Die Detektion mit Hilfe eines röntgenografischen Films eignet sich für Übersichtsmessungen und hat den Vorteil, daß auch intensitätsschwache Reflexe erkennbar sind, die bei Verwendung elektronischer Detektionssysteme vom „Rauschen“ nicht unterscheidbar wären (prinzipieller Vorteil der Filmmethoden gegenüber elektronischen Methoden). Von Nachteil hingegen ist der größere Aufwand, der zur Auswertung und Dokumentation der Filmaufnahmen notwendig ist. Werden die Beugungsbilder mit dem Szintillationszählrohr registriert, ist eine sehr präzise Messung der Reflexlagen möglich, denn das Zählrohr kann mit einer Genauigkeit von $0,001^\circ$ positioniert werden. Da die zum Aufbau gehörende Temperatursteuerung eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ermöglicht, können insbesondere Änderungen von Reflexlagen an Phasenübergängen sehr gut untersucht werden. Für Untersuchungen im Kleinwinkelbereich ($0,6 - 3^\circ$) stand außerdem eine im Eigenbau erstellte Kleinwinkelkammer zur Verfügung. Die Detektion erfolgt durch einen eindimensionalen positionsempfindlichen Detektor.

6.3.2 Die Untersuchung orientierter Proben

Die orientierten Proben besitzen eine Vorzugsorientierung im durchstrahlten Probenvolumen. Infolgedessen beobachtet man bei der zweidimensionalen Röntgenuntersuchung sichel- oder punktförmige Reflexe. Man erhält als Ergebnis der Untersuchungen sowohl die Lage und Intensität der Reflexe als auch die relative Lage der Reflexe zueinander. Daraus lassen sich z.B. Aussagen zur Indizierung der Reflexe treffen und der Neigungswinkel ermitteln.

- Probenpräparation

Für die Untersuchungen orientierter Proben wurden grundsätzlich zwei verschiedene Präparationstechniken angewendet. Zur Orientierung von Proben in Kapillaren standen Heizvorrichtungen zur Verfügung, die das Anlegen unterschiedlich starker Magnetfelder (bis zu 1,5 T) ermöglichten. Tritt eine nematische Phase auf, ist diese Methode in den meisten Fällen erfolgreich. Orientierte Proben smektischer oder auch kolumnarer Phasen konnten in einigen Fällen durch sehr langsames Abkühlen der Probe ($< 1^\circ\text{C/h}$)

von der Schmelze in die flüssig-kristalline Phase und durch Tempern erhalten werden. Ebenfalls zur Orientierung von Proben diente die Aufbringung eines Substanztropfens auf ein dünnes Glasplättchen. Die Orientierung erfolgt in diesem Fall durch ein Zusammenspiel von Wandwechselwirkungen und langsamem Abkühlen aus der isotropen Schmelze in die betreffende Mesophase (diese Methode wurde nur für Untersuchungen mit Hilfe des HI-STAR Flächendetektors angewendet).

Als zweidimensionale Detektoren wurden Röntgenfilme (Flachkamera, Kissig-Kamera), überwiegend jedoch ein elektronischer Detektor verwendet (Bild 6.2).

Die Funktionsweise dieses Detektors beruht auf der ionisierenden Wirkung der Röntgenstrahlung. Die auf den Detektor treffenden Röntgenquanten ionisieren das Füllgas des Detektors in diesem Volumenelement. Die so erzeugten Ionen treffen auf eine aus kleinmaschigen Drahtnetzen bestehende Elektrode und lösen dort elektrische Impulse aus, welche bei einer bestimmten Spannung proportional der Energie der primär auftreffenden Röntgenstrahlung sind (Proportionalzählkammer). Die Information über die Intensität und die Position der Signale wird an die PDC-Einheit (**p**osition **d**ecoding **c**ircuit) weitergeleitet und in digitale Signale gewandelt [68].

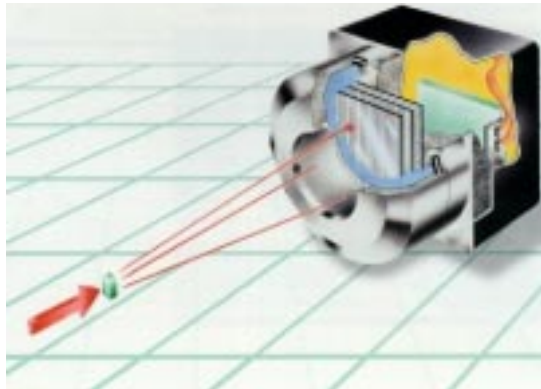


Bild 6.2: Schematischer Aufbau des zweidimensionalen Detektors [68]

Die im folgenden aufgezählten Leistungen dieser Apparatur sollen die Vorteile gegenüber anderen Detektionsmethoden, wie z.B. herkömmlichen Filmmethoden, aber auch gegenüber anderen modernen Methoden, wie z.B. dem Image-Plate-System, deutlich machen.

- Die Sammlung der Daten erfolgt in Echtzeit – mit geringem Zeitaufwand kann festgestellt werden, ob eine Probe orientiert ist oder nicht.
- Die Verwendung verschiedener Präparationstechniken und Heizvorrichtungen ist ohne großen Aufwand möglich (Plattenofen, Kapillarofen, Magnetofen).
- Durch die Verschiebung des Detektors sind sowohl der Kleinwinkelbereich ($0,8^\circ - 5^\circ$) als auch der Weitwinkelbereich ($1^\circ - 15^\circ$) zugänglichⁱ.
- Durch die vorhandene Software, welche die Steuerung der Heizung übernimmt und die Arbeit des Detektors darauf abstimmt, sind automatische Meßabläufe möglich.

ⁱ Bei Aufnahmen des Kleinwinkelbereiches betrug der Probe-Detektor-Abstand etwa 25 cm, für die Registrierung des Gesamtwinkelbereiches ca. 9 cm. Der genaue Wert ergab sich aus der jeweils aktuellen Eichung.

- Da die Daten in digitalisierter Form anfallen, können sie problemlos weiterverarbeitet und dargestellt werden. So steht beispielsweise das Röntgenbild sofort als Bitmap zur Verfügung – die Streuintensitäten können beliebig integriert und die erhaltenen Daten z.B. in einem Peakfit-Programm ausgewertet werden.

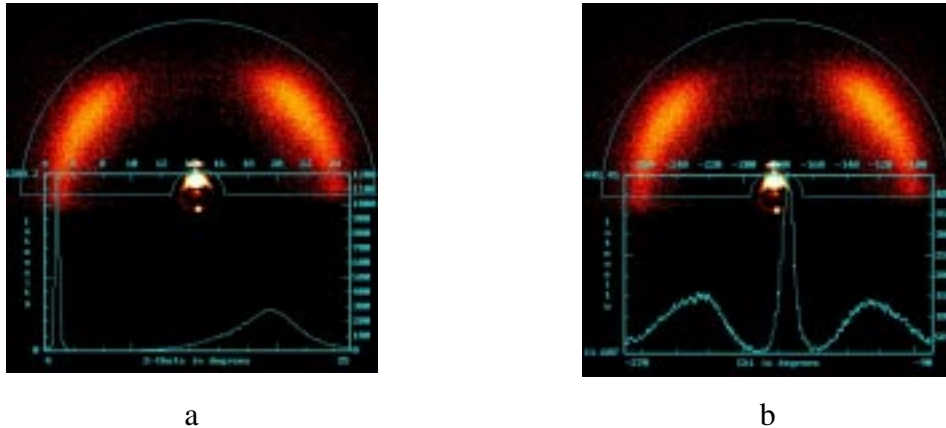


Bild 6.3: Integrationsvarianten (erhalten mit der mit der Meß- und Auswertesoftware SAXS [68]); a: Integration über χ , b: Integration über 2Θ [69]

Die Integrationsvarianten sollen hier kurz erläutert werden.

- 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 6.3a).
- 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 6.3b).

Aus den Röntgenbildern smektischer Phasen mit geneigter Molekülanordnung konnte mit Hilfe des χ -Scans der Neigungswinkel ϑ ermittelt werden. Dazu bestimmt man die Lage der beiden Maxima im Weitwinkelbereich und ermittelt den Winkel, welchen diese einschließen. Nach Einsetzen in die Gleichung (6.4) erhält man den Neigungswinkel.

$$\vartheta_{\text{exp}} = \frac{1}{2}(180^\circ - \Delta\chi) \quad (6.4)$$

Tabelle 6.3: Bei den röntgenografischen Untersuchungen verwendete Geräte

Gerät	Hersteller /Spezifikation
Guinierapparaturen	HUBER, Deutschland
Kleinwinkelkammer	Eigenbau der Arbeitsgruppe
Eindimensionales Zählrohr	OED 50 _M , M. BRAUN GmbH, Deutschland
Flachkamera	Eigenbau der Arbeitsgruppe
Kissig-Kamera	Eigenbau der Arbeitsgruppe
Zweidimensionaler Detektor	HI-STAR Flächendetektor, Siemens AG, Deutschland

6.4 Molekülmodelle

Zum Vergleich der erhaltenen Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen mit Molekülparametern und zur Ermittlung möglicher Molekülanordnungen wurden Moleküllängen abgeschätzt. Zu diesem Zweck stand ein maßstabsgetreues Kalottenmodell (CPK-Modell) sowie das Computerprogramm Cerius²™ zu Verfügung [70].

Zur Ermittlung der Moleküllängen der gebogenen Moleküle wurde in den meisten Fällen ein Biegungswinkel von $\alpha = 120^\circ$ angenommen. Die entsprechend Bild 6.4 ermittelte Moleküllänge wird mit dem Symbol L_{120° bezeichnet.

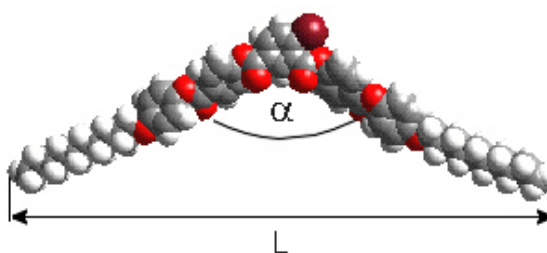


Bild 6.4: Ermittlung der Moleküllänge der gebogenen Moleküle mit Hilfe eines Kalottenmodells

6.5 Elektrooptische Untersuchungen

Zur Untersuchung des Schaltverhaltens von Flüssigkristallen ist es notwendig, sowohl die optische Antwort als auch die Stromantwort (den elektrischen Verschiebungsstrom) beim Anlegen einer Spannung an die flüssig-kristalline Probe zu verfolgen. Als Ergebnisse erhält man, bei entsprechender Orientierung der Probe, den Neigungswinkel, die spontane Polarisation und die Schaltzeiten.

- Probenpräparation

Die zu untersuchenden flüssig-kristallinen Substanzen wurden im isotropen Zustand und durch kapillares Einfließen in kommerziell erhältliche Meßzellen (Firma E.H.C., Japan) gefüllt. Bei diesen Zellen handelt es sich um Sandwich-Zellen mit einer 1 cm^2 großen Fläche, die durch einen Spacer eine definierte Schichtdicke besitzen. Die Zellen sind außerdem mit einer dünnen Indiumzinnoxidschicht (ITO) leitend beschichtet. Um eine gute Orientierung der Proben zu erhalten, konnten wahlweise auch Zellen mit einer Polyimid-Beschichtung verwendet werden.

6.5.1 Die Bestimmung der spontanen Polarisation

Zur Bestimmung der spontanen Polarisation können verschiedene Methoden angewendet werden. Die Standardmethode zur Bestimmung der spontanen Polarisation, die Sawyer-Tower Methode, wird auch bei flüssig-kristallinen Ferroelektrika angewendet [71, 72, 73, 74]. Mit Hilfe dielektrischer Untersuchungen ist die spontane Polarisation auf indirektem Weg bestimmbar [75]. Methoden zur direkten Bestimmung der spontanen Polarisation beruhen auf dem Anlegen zeitlich veränderlicher Spannungen an

eine Flüssigkristallzelle (Rechtecksmethode, Dreiecksmethode) [27, 76]. Aus der Stromantwort der Zelle kann der Wert der spontanen Polarisation ermittelt werden.

Eine flüssig-kristalline Substanz, präpariert in einer ITO-beschichteten E.H.C.-Zelle, besitzt die Eigenschaften eines Kondensators und verursacht beim Anlegen einer Spannung einen kapazitiven Anteil der Stromantwort (I_C). Ferner enthalten Flüssigkristalle stets ionische Verunreinigungen, welche trotz aufwendiger Reinigungsprozeduren selten vollständig beseitigt werden können. Diese verursachen beim Anlegen einer Spannung einen Strom I_i , der vom Ohmschen Widerstand der Zelle abhängt. Außerdem erfolgt bei entsprechender Polarität des angelegten elektrischen Feldes eine Umorientierung der Polarisation, welche den Anteil I_P der Stromantwort der Zelle verursacht. Die Gleichung (6.5) zeigt die Zusammensetzung der resultierenden Stromantwort einer Flüssigkristallzelle auf eine Spannung:

$$I = I_C + I_P + I_i = C \frac{dV}{dt} + \frac{dP}{dt} + \frac{V}{R} \quad (6.5)$$

Zur Bestimmung der spontanen Polarisation ist es notwendig, von der resultierenden Stromantwort möglichst exakt den Betrag von I_P abziehen. Das Bild 6.5 zeigt beispielhaft, wie sich die einzelnen Anteile zur resultierenden Stromantwort zusammensetzen.

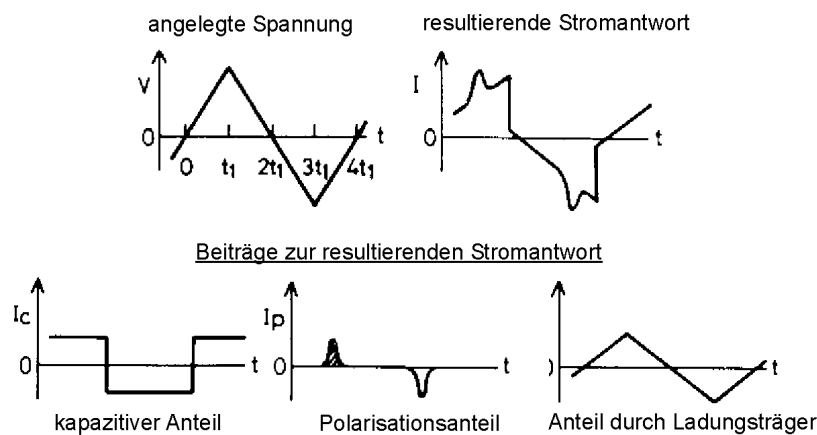


Bild 6.5: Schema zur Zusammensetzung der Stromantwort bei Verwendung der Dreiecksmethode am Beispiel einer ferroelektrischen Substanz [76]

Aus der Fläche des Schaltpeaks erhält man unter Berücksichtigung der Fläche der Zelle und der Größe des Meßwiderstandes die spontane Polarisation nach (6.6) [67]. Der Wert für die spontane Polarisation wird in nC/cm^2 angegeben.

$$P_s = \frac{\text{Peakfläche}}{\text{Fläche der Zelle} \cdot \text{Meßwiderstand}} \quad (6.6)$$

Legt man an einen ferroelektrischen Flüssigkristall eine Spannung an, richtet sich die Polarisation entsprechend dem Vorzeichen des Feldes aus. Ändert man das Vorzeichen des angelegten Feldes, kehrt sich die Polarisation um, die Moleküle schalten von einem Schaltzustand in den anderen, d.h. man mißt den doppelten Wert der spontanen Polarisation. Im Falle des antiferroelektrischen Schaltens erhält man zwei Peaks pro halber Periode der Dreiecksspannung. Der Peak am Nulldurchgang der Spannung wird verur-

sacht durch das Schalten von einem Zustand (erster Schaltzustand) in den „Nullzustand“, der darauffolgende Peak repräsentiert das Schalten in den zweiten Schaltzustand. Aus den experimentell erhaltenen Flächen beider Peaks wurde der Mittelwert gebildet. Zur Ermittlung der spontanen Polarisation wurde der erhaltene Mittelwert in Gleichung (6.6) eingesetzt.

6.5.2 Meßmethode

Die Beheizung und Beobachtung der Proben erfolgte auf dem Heiztisch eines Polarisationsmikroskops. Zur Charakterisierung des Schaltverhaltens wurde ein Meßplatz verwendet, dessen Aufbau und Funktionsweise kurz erläutert werden soll (Bild 6.6). Mit Hilfe eines Funktionsgenerators werden verschiedene Wechselspannungen (Rechteck, Dreieck) erzeugt, die durch einen Verstärker um den Faktor zehn vervielfacht und an die auf dem Heiztisch befindliche Zelle angelegt werden. Der Stromfluß im Meßkreis wird als Spannungsabfall an einem darin befindlichen niederohmigen Meßwiderstand erfaßt. Zur Auswertung werden alle Signale parallel von einem Mehrkanal-Oszilloskop erfaßt und dargestellt. Über eine spezielle Schnittstelle ist ein Computer angeschlossen, welcher Daten vom Oszilloskop übernimmt und für die weitere Verarbeitung konvertiert.

Um die Texturen der angesteuerten Zustände zu studieren, konnten an die Proben Gleichspannungen bis ± 110 V angelegt werden. Die beschriebene Meßplatzanordnung gestattet, das Schaltverhalten sowohl mit Hilfe einer Videokamera als auch fotografisch festzuhalten.

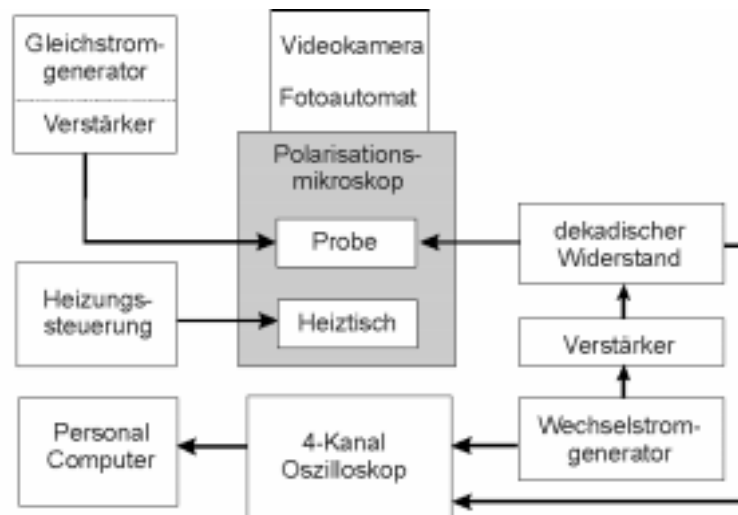


Bild 6.6: Schematischer Aufbau des Meßplatzes für die elektrooptischen Untersuchungen

Tabelle 6.4: Bei den elektrooptischen Untersuchungen verwendete Geräte

Gerät	Hersteller /Spezifikation
Polarisationsmikroskop	LEICA DMRXP
Heiztisch und Steuergerät	METTLER-TOLEDO, FP900, Schweiz
Videokamera	JVC, TK-1280E, Japan
Funktionsgenerator (DC, AC)	KEITHLEY, Model 3910, USA
Funktionsgenerator/Verstärker (DC)	HEWLETT PACKARD, HP 6827, USA
Leistungsverstärker	KROHN-HITE, 7500, USA
Oszilloskop	HEWLETT PACKARD, HP 54601A, USA
Dekadischer Widerstand	TIME ELECTRONICS, Model 800, England

6.6 Weitere physikalische Meßmethoden

An dieser Stelle sollen einige kurze Erläuterungen zu Messungen folgen, welche in anderen Arbeitsgruppen durchgeführt wurden. Die Befunde dieser Untersuchungen sind für die Interpretation unserer Meßergebnisse unverzichtbar.

6.6.1 NMR–Untersuchungen

Die NMR-Untersuchungen in den flüssig-kristallinen Phasen wurden von Prof. S. Grande (Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig) mit Hilfe eines Bruker-Spektrometers (MSL 500) durchgeführt. Die Proben wurden dazu in 5 mm Standardprobenröhrchen gefüllt und im Magnetfeld von 11,7 T aus der isotropen Phase langsam abgekühlt. Zur Messung der ^1H -Spektren (500 MHz) diente eine einfache Impulsanregung, während die ^{13}C -Spektren (125 MHz) mit einfacher Impulsanregung und Cross-Polarisation angeregt und mit Protonenentkopplung aufgenommen wurden. Um ein Aufheizen der Proben zu verhindern, wurde das Feld zur Entkopplung so niedrig wie möglich gewählt (0,6 - 0,8 mT). Bei einer einheitlichen Direktororientierung in den Proben sind Aussagen über den Orientierungsordnungsgrad und über die Konformation der Moleküle in den flüssig-kristallinen Phasen möglich. Die Methode wird an einem konkreten Beispiel näher erläutert werden.

6.6.2 Dielektrische Untersuchungen

Dielektrischen Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Kresse (Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle) durchgeführt.

Sie gestatten es, Informationen über die Dynamik der Moleküle in den flüssig-kristallinen Phasen zu gewinnen, sofern diese ein permanentes Dipolmoment besitzen. Dabei können neben molekularen auch kollektive Prozesse erfaßt werden. Als Ergebnisse erhält man Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten, Relaxationszeiten und Aktivierungsenergien [77].

Für die Untersuchungen wurden die Substanzen in einen beheizbaren Doppelplattenkondensator gefüllt ($A = 2 \text{ cm}^2$, $d = 0,02 \text{ cm}$). Zu den verwendeten Gerätekombinationen gehörten Impedanzanalytoren der Firmen Hewlett Packard (HP 4192 A) und Solartron Schlumberger (SI 1260). Zur Orientierung der Proben wurde ein Magnetfeld mit einer maximalen Stärke von 0,7 T verwendet [78]. Es war nur möglich, Proben am Phasenübergang isotrop/nematisch zu orientieren.

7 Verbindungen mit „bananenförmiger“ Molekülgestalt

Im folgenden Kapitel werden ausgewählte Ergebnisse der Untersuchungen an Verbindungen mit „bananenförmiger“ Molekülgestalt vorgestellt. Bei den diskutierten Materialien handelt es sich hauptsächlich um symmetrische Fünfkernverbindungen, deren zentraler aromatischer Kern über die Positionen 1 und 3 mit den Schenkeln des Moleküls verbunden ist. Die Schenkel bestehen aus je zwei aromatischen Ringen, die über Azomethin- oder Estergruppen verknüpft sind (vgl. Bild 7.1).

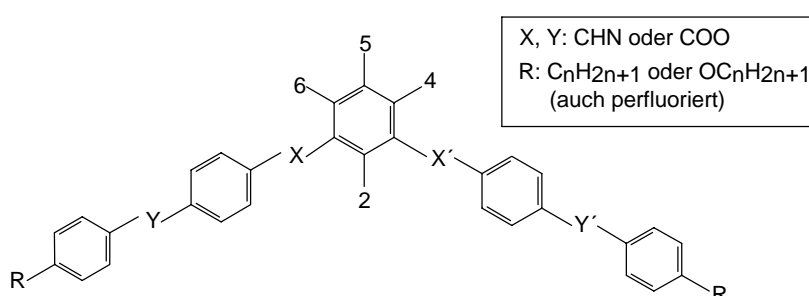


Bild 7.1: Grundstruktur der Fünfringverbindung mit „bananenförmiger“ Molekülgestalt

Das Bild 7.2 zeigt das fünfkernige Basismolekül. Vertreter der entsprechenden homologen Reihen (R = Alkyl- bzw. Alkyloxykette) wurden auch von Niori et al. [8], Sekine et al. [79] und Heppke et al. [42] vorgestellt. Gegenstand unserer Untersuchungen waren zunächst Verbindungen, welche sich durch geringfügige Modifizierungen, z.B. durch Substitution von Wasserstoffatomen durch andere Atome oder Gruppen am zentralen Kern, vom Basismolekül unterscheiden.

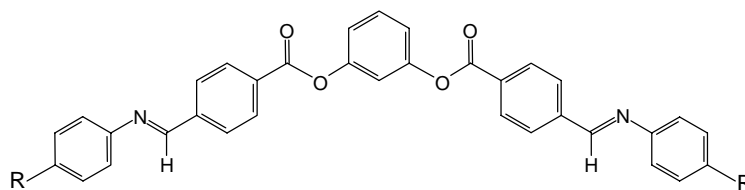


Bild 7.2: Basismolekül mit speziellem Verknüpfungsmuster

Es gibt eine Vielzahl weiterer Variationsmöglichkeiten. So können z.B. die Verknüpfungsgruppen hinsichtlich ihrer Art und/oder ihrer Richtung verändert werden. Auch durch den Austausch von Alkylketten durch perfluorierte Ketten kann eine Variation des Basismoleküls erfolgen. Es kann auch komplett vom symmetrischen Fünfkern-Basismolekül abgewichen werden, denn man findet auch an Sechskern- und Siebenkern-Verbindungen (symmetrisch oder asymmetrisch) flüssig-kristallines Verhalten [80]. An den Ergebnissen dieser Arbeit soll im folgenden der Einfluß der genannten Variationen auf die Struktur der gebildeten Mesophasen diskutiert werden.

7.1 Die Ausgangsverbindung

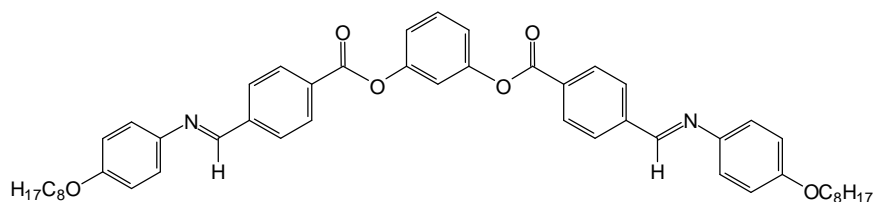
1,3-Phenylen-bis[4-(4-n-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat]

Die Untersuchung des Phasenverhaltens „bananenförmiger“ Verbindungen wurde am Octyloxyhomologen des Basismoleküls begonnen. Als Einstieg in die weitere Diskussion der Ergebnisse sollen die Eigenschaften dieser Verbindung kurz beschrieben werden.

7.1.1 Phasenverhalten und Texturen

Beim Abkühlen eines mikroskopischen Präparates der Ausgangsverbindung von der isotropen Schmelze in die B₂-Phase beobachtet man in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung eine unspezifische Textur oder eine Schlierentextur. Beim weiteren Abkühlen verändert sich die Textur schlagartig, damit geht eine starke Zunahme der Viskosität einher. Der erhaltene Zustand wird auch als B₃-Phase bezeichnet. Unterhalb dieser Phase wurde ein weiterer Zustand mit einer markanten, auch mit dem bloßem Auge sichtbaren Blaufärbung beobachtet. Dieser Zustand wird als B₄- oder Cr-blue-Phase bezeichnet [41, 43, 80].

Tabelle 7.1: Phasenverhalten der Ausgangsverbindung 1



B₄ (Cr-blue) 140 B₃ 152 B₂ 174 I

7.1.2 Röntgenografische Untersuchungen

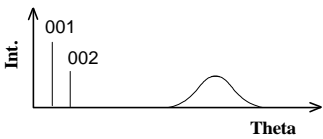
Die röntgenografischen Untersuchungen der Verbindung **1** konnten an unorientierten Proben und an Monodomänen vorgenommen werden. Die Streukurve der unorientierten Probe der Hochtemperaturphase B₂ zeichnet sich durch scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich aus. Bei den Kleinwinkelreflexen handelt es sich um einen Schichtreflex, der einem d-Wert von 3,85 nm entspricht, und den Reflexen höherer Ordnung. Die erhaltene Schichtdicke ist deutlich kleiner als die Moleküllänge $L_{120^\circ} = 4,78$ nm, was auf das Vorliegen einer geneigten Molekülanordnung hinweist. Die diffuse Streuung im Weitwinkelbereich zeigt an, daß die Molekülschwerpunkte innerhalb der Schichten statistisch verteilt sind. Mit Hilfe der Gleichung (7.1) läßt sich unter Annahme eines Wertes L für die Länge eines Moleküls der Neigungswinkel berechnen. Da am zentralen Kern der untersuchten Fünfkernverbindungen eine Metasubstitution vorliegt, wurden die Moleküllängen an Modellen ermittelt, die etwa einen Biegungswinkel α von 120° aufweisen.

Als Biegungswinkel wird der Winkel definiert, den die beiden Schenkel des gebogenen Moleküls einschließen.

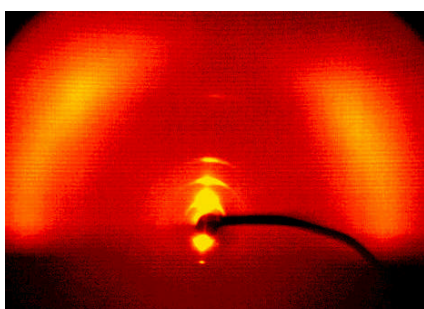
$$\cos \vartheta = \frac{d}{L} \quad (7.1)$$

Die Tabelle 7.2 zeigt zum einen die schematische Darstellung der Streukurve der B₂-Phase und zum anderen sind der d-Wert und die Moleküllänge sowie der berechnete und der experimentell erhaltene Neigungswinkel gegenübergestellt.

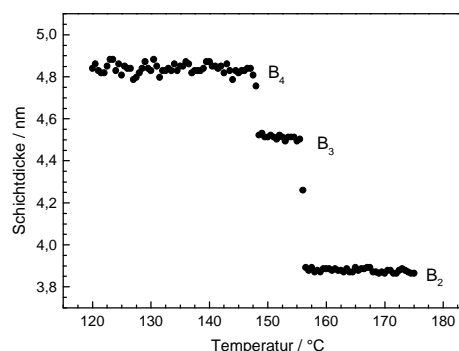
Tabelle 7.2: Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an der B₂-Phase von Verbindung I; links: schematische Darstellung der Streukurve der unorientierten Probe, rechts: d-Wert, Moleküllänge, berechneter und experimentell ermittelter Neigungswinkel

	d/nm	L _{120°} /nm	$\vartheta_{\text{ber}}/^\circ$ ⁱ	$\vartheta_{\text{exp}}/^\circ$ ⁱⁱ
	3,85	4,78	36	40

Der Neigungswinkel ϑ_{exp} wurde aus der Untersuchung einer Monodomäne mit Hilfe des 2D-Detektors ermittelt. Das Bild 7.3a zeigt das erhaltene Streubild. Die Schichtreflexe liegen auf dem Meridian und die diffusen Weitwinkelstreuungen liegen außerhalb des Äquators der Röntgenaufnahme. Die Maxima der Weitwinkelstreuung schließen einen Winkel von etwa 100° ein. Daraus ergibt sich ein Neigungswinkel von 40°.



a



b

Bild 7.3: Röntgenuntersuchungen an der Verbindung I; a: Streubild einer Monodomäne bei 157 °C, erhalten mit dem 2D-Detektor, b: Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke, erhalten mit dem Guinier-Goniometer

Kühlt man die B₂-Phase der Verbindung 1 ab so, geht die Orientierung der Probe verloren und die Schichtdicke vergrößert sich. Da gleichzeitig eine Vielzahl scharfer Reflexe geringer Halbwertsbreite beobachtet wird, ist nur die Schlußfolgerung möglich, daß es sich bei diesem häufig als B₃-Phase bezeichneten Zustand um eine feste, kristalline Phase handelt. Ungewöhnlich ist, daß beim weiteren Abkühlen eine weitere Umwandlung auftritt, die mit einer Verbreiterung der Reflexe einhergeht.

ⁱ ϑ_{ber} : berechnet nach der Gleichung (7.1).

ⁱⁱ ϑ_{exp} : experimentell ermittelt aus dem \div -Scan des Streubildes der orientierten Probe.

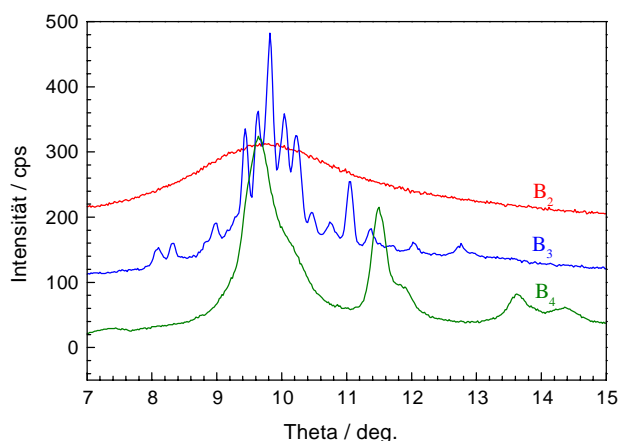


Bild 7.4: Weitwinkelstreuung der Verbindung **1**, erhalten mit dem Guinier-Goniometer; Meßparameter: $7-15^\circ$, $\Delta: 0,02^\circ$, $t: 50\text{ s}$

Dieser Befund deutet auf eine Störung der hochgeordneten kristallinen Struktur hin und kann durch einen hohen Anteil an Gitterverzerrungen erklärt werden. Das optische Charakteristikum dieser als B_4 bezeichneten Phase, eine intensive Blaufärbung, wurde bereits erwähnt. Im Bild 7.4 sind die Weitwinkelstreuungen der verschiedenen Zustände der Verbindung **1** in einem Diagramm dargestellt.

7.1.3 Weitere Untersuchungsergebnisse

- NMR-Untersuchungen

Zur Ermittlung des Ordnungsparameters und zur Konformationsaufklärung wurden von Prof. S. Grande NMR-Untersuchungen an der B_2 -Phase durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß die beiden Schenkel des Moleküls mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nicht unterschieden werden können und man somit von einer Spiegelsymmetrie des Moleküls ausgehen kann. Es konnte ein Biegungswinkel des „bananenförmigen“ Moleküls von ungefähr 122° angegeben werden. Der ermittelte Ordnungsparameter beträgt 0,82 und ist nahezu temperaturunabhängig. Die Tabelle 7.3 faßt die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen zusammen [80].

Tabelle 7.3: Ergebnisse der NMR-Untersuchung an der B_2 -Phase der Ausgangsverbindung **1**, angegeben sind der Biegungswinkel α , der Ordnungsparameter S sowie die Winkel β_B , β_A , φ_B und φ_A (nähere Erläuterung der Winkel in Kapitel 7.2.4)

Verbindung	$\alpha / ^\circ$	S	$\beta_A / ^\circ$	$\varphi_A / ^\circ$	$\beta_B / ^\circ$	$\varphi_B / ^\circ$
1	122	0,82	29	46	29	49

7.2 Monochlor-substituierte Verbindungen

4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkoxyphenyliminomethyl)benzoate]

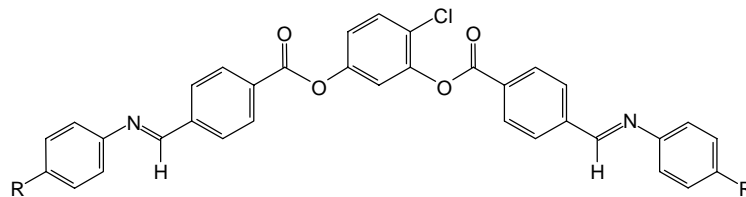
4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkylphenyliminomethyl)benzoate]

Zunächst wurden Substanzen studiert, die sich lediglich durch einen Chlorsubstituenten an der Position 4 des zentralen aromatischen Rings von der Grundform des Basismoleküls unterscheiden. Es galt die Frage zu beantworten, welche Unterschiede im Mesophasenverhalten auftreten, wenn am zentralen aromatischen Ring ein zwar relativ kleiner aber, im Vergleich zum Wasserstoff stärker elektronegativer Substituent eingebaut wird. Die untersuchten Substanzen besitzen unterschiedlich lange Alkyl- bzw. Alkyloxyketten.

7.2.1 Phasenverhalten und Texturen

Die Tabelle 7.4 zeigt das Phasenverhalten der untersuchten Verbindungen. Die Umwandlungstemperaturen wurden mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie und der Kalorimetrie ermittelt. Die Bezeichnung der Phasentypen nimmt die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen vorweg [81, 82].

Tabelle 7.4: Phasenverhalten der Verbindungen **2a-Cl** bis **2f-Cl**



Verb.	R	Phasenverhalten
2a-Cl	OC ₇ H ₁₅	Cr 130 (B ₁ 124) I
2b-Cl	OC ₈ H ₁₇	Cr 120 B ₂ 133 I
2c-Cl	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 115 B ₂ 142 I
2d-Cl	C ₁₀ H ₂₁	Cr 80 B ₂ 126 I
2e-Cl	C ₁₂ H ₂₅	Cr 75 B ₂ 127 I
2f-Cl	C ₁₄ H ₂₉	Cr 86 B ₂ 128 I

Vorteilhaft für alle Untersuchungen waren die niedrigen Umwandlungstemperaturen, welche im Vergleich zu den unsubstituierten Homologen um 30-40 °C herabgesetzt sind. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Phasen sehr weit unterkühlbar sind und damit in einem breiten Temperaturintervall physikalische Eigenschaften gemessen werden können.

Die kurzkettige Verbindung **2a-Cl** zeigt die Mesophase B₁, während die Vertreter mit relativ langen Ketten die B₂-Phase ausbilden. Kühlt man ein mikroskopisches Präparat der Substanz **2a-Cl** aus der isotropen Schmelze ab, entsteht eine für die B₁-Phase typische Mosaiktextur. Die Textur erinnert mit ihrem Aussehen und ihrem dendritischen Wachstum aus der isotropen Schmelze an Texturen kolumnarer Mesophasen.

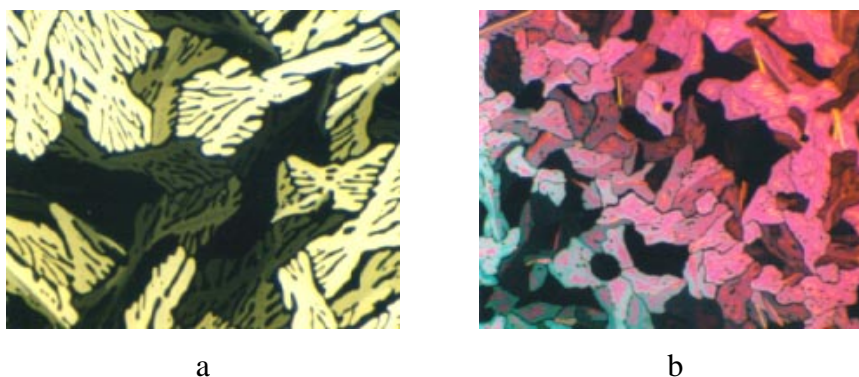


Bild 7.5: Texturen der B_1 -Phase der Verbindung **2a-Cl**, a: in der Entstehung aus der isotropen Schmelze bei 127 °C, b: vollständig ausgebildete Mosaiktextur bei 126 °C

Die Texturen der B_2 -Phase sind recht unspezifisch, wodurch zum einen die Phasenzuordnung allein durch Texturbeobachtungen nicht möglich ist und zum anderen Mischbarkeitsstudien erheblich erschwert sind. Bei Verwendung sehr langsamer Kühlraten ($\leq 0,3$ K/min) beobachtet man gelegentlich bandartige Texturkeime. Typisches Merkmal der B_2 -Phase ist, daß immer auch eine Schlierentextur möglich ist. Eine homöotrope Textur dagegen wird nicht beobachtet, d.h. es liegt keine optische Einachsigkeit vor.

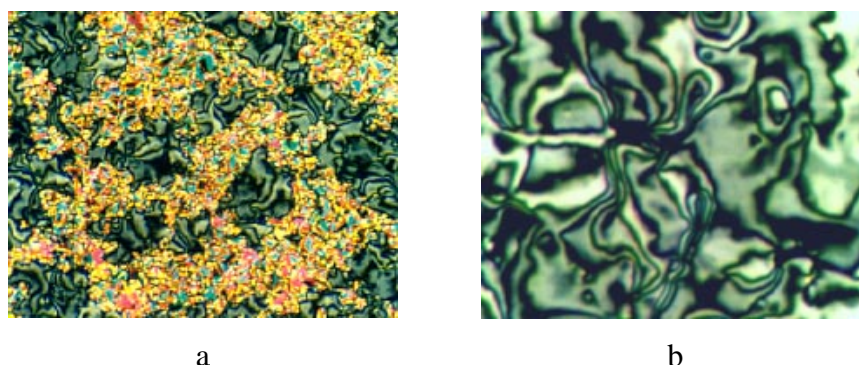


Bild 7.6: Texturvarianten der B_2 -Phase von Verbindung **2c-Cl**; a: Textur mit unspezifischen Bereichen und Schlieren bei 135 °C, b: Schlierentextur bei 135 °C

7.2.2 Elektrooptische Untersuchungen

In Bild 7.7b-f sind die Änderungen dokumentiert, welche eine glatte Fächertextur der B_2 -Phase von Verbindung **2e-Cl** beim Anlegen von Gleichspannungen unterschiedlicher Stärke und Polarität erfährt.

Beim Anlegen einer niedrigen Gleichspannung beobachtet man zunächst Streifen innerhalb der Fächer parallel zu den smektischen Schichten. Bei Erhöhung der Spannung ändert sich die Doppelbrechung der Probe, bis eine Sättigung eintritt. Diesem Vorgang entspricht die Bildreihenfolge a→d→e→f→c. Vergleicht man die Texturen im Sättigungsbereich (Bilder b und c), so kann man Bereiche erkennen, die offenbar unabhängig vom Vorzeichen des angelegten Feldes sind und andere Bereiche, deren Textur sich bei Vorzeichenumkehr ändert.

Nach dem Modell von Link et al. [45] entsprechen diese Bereiche racemischen bzw. homochiralen Grundzuständen.

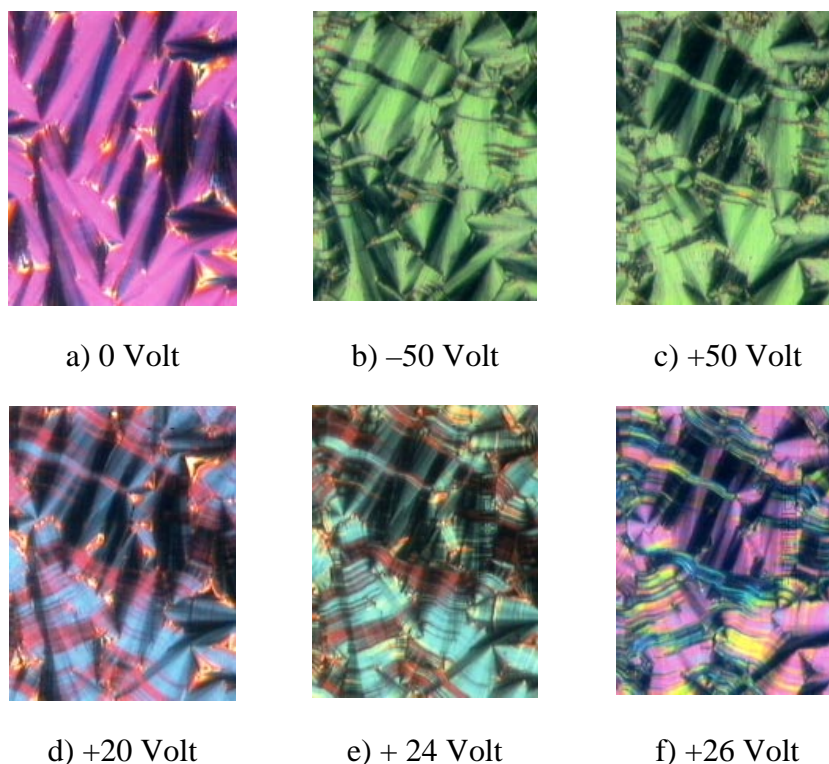


Bild 7.7: Optische Schaltbilder der B_2 -Phase von Verbindung **2e-Cl** in Abhängigkeit von der Stärke und der Polarität des angelegten elektrischen Feldes (Gleichspannung), Zelle: $6 \mu\text{m}$ dick, Temperatur: $120 \text{ }^\circ\text{C}$

Das Bild 7.8 zeigt die Stromantwort einer $6 \mu\text{m}$ dicken mit der Substanz **2e-Cl** gefüllten Zelle auf eine angelegte Dreiecksspannung der Frequenz 12 Hz und $\pm 55 \text{ V}$. Die Beobachtung zweier Schaltpeaks pro Halbperiode der Wechselspannung weist auf antiferroelektrisches Verhalten der Substanz hin. Es liegen drei unterschiedliche Schaltzustände vor – der Nullzustand und der jeweilige Zustand bei angelegtem Feld mit positiven bzw. mit negativem Vorzeichen. Das Umschalten von einem Zustand in den anderen ist mit dem Auftreten eines Verschiebestroms in der Zelle verbunden und wird als Peak in der Stromantwort registriert. Aus den Schaltpeaks der Stromantwortkurve wurde eine spontane Polarisation von etwa 350 nC/cm^2 ermittelt (Temperatur: $90 \text{ }^\circ\text{C}$).

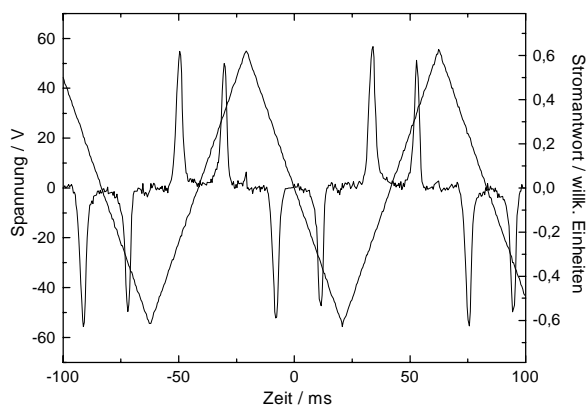
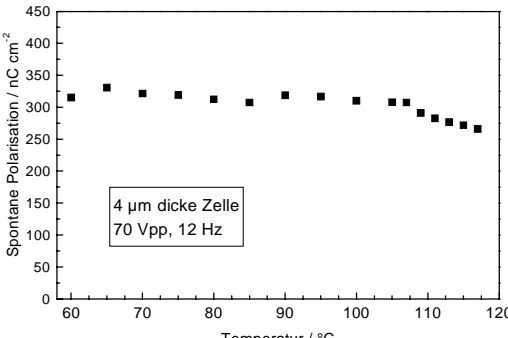


Bild 7.8: Stromantwort der B_2 -Phase von Verbindung **2e-Cl** auf eine angelegte Dreiecksspannung von 12 Hz und 110 Vpp , Zelle: $6 \mu\text{m}$ dick, Temperatur: $90 \text{ }^\circ\text{C}$

Aus dem Diagramm in Tabelle 7.5 links kann man entnehmen, daß die spontane Polarisation (P_S) nur geringfügig von der Temperatur abhängt. Messungen in unmittelbarer Nähe des Klärpunkts erwiesen sich als schwierig, da zum einen ein Klärintervall auftritt und zum anderen der Klärprozeß durch das Anlegen der für die Messungen notwendigen relativ hohen Spannungen (± 55 V) in starkem Maße beeinflusst wird. Die Tabelle 7.5 erhält überdies eine Aufstellung der P_S -Werte der anderen untersuchten Verbindungen.

Tabelle 7.5: Ergebnisse der elektrooptischen Untersuchungen; links: Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation der B_2 -Phase von Verbindung **2e-Cl**, rechts: Spontane Polarisation der Verbindungen **2c-Cl** bis **2f-Cl**ⁱ

Spontane Polarisation	Verb.	P_S in nC/cm ²
	2c-Cl	330
	2d-Cl	290
	2e-Cl	350
	2f-Cl	230

Die Orientierung der Probe in der elektrooptischen Zelle hat maßgeblichen Einfluß auf die Ergebnisse und kann durch verschiedene Parameter beeinflusst werden. Angestrebt wird eine planare Orientierung, in welcher die Schichtebenen der smektischen Schichten senkrecht zur Substratoberfläche stehen („Bookshelf“-Geometrie). Die Substanzen wurden zum Vergleich sowohl in Zellen mit nicht behandelten Gläsern untersucht als auch in Zellen mit modifizierter Oberfläche. Orientierungseffekte können auch durch sehr langsames Abkühlen der Proben aus der isotropen Schmelze bei gleichzeitiger Einwirkung einer elektrischen Wechselspannung erzielt werden. Bei der Präparation der elektrooptischen Zellen der Monochlorverbindungen wurden zuweilen Fächertexturen mit kreisförmigen (zirkularen) Domänen erhalten. In einer solchen Domäne sind die smektischen Schichten ringförmig angeordnet, die Schichtnormalen liegen parallel zur Substratoberfläche. Mikroskopisch wird dann zwischen gekreuzten Polarisatoren ein Auslöschungskreuz sichtbar, welches mit den Richtungen des Polarisators und des Analysators übereinstimmt. Auslöschung wird beobachtet, wenn der Moleküldirektor (optische Achse) parallel oder senkrecht zur Polarisator- bzw. Analysatorebene ausgerichtet ist. Legt man nun ein elektrisches Feld an eine derart orientierte Probe, so rotiert das Auslöschungskreuz im bzw. entgegen dem Uhrzeigersinn bei Umkehr der Polarität des angelegten Feldes (vgl. Bild 7.9a-c).

ⁱ Die zur Verfügung stehende Menge der Substanz **2b-Cl** war gerade ausreichend für die qualitative Untersuchung des Schaltverhaltens. Die Untersuchungen der Stromantwort konnten daher nicht durchgeführt werden (kein P_S bestimmt).

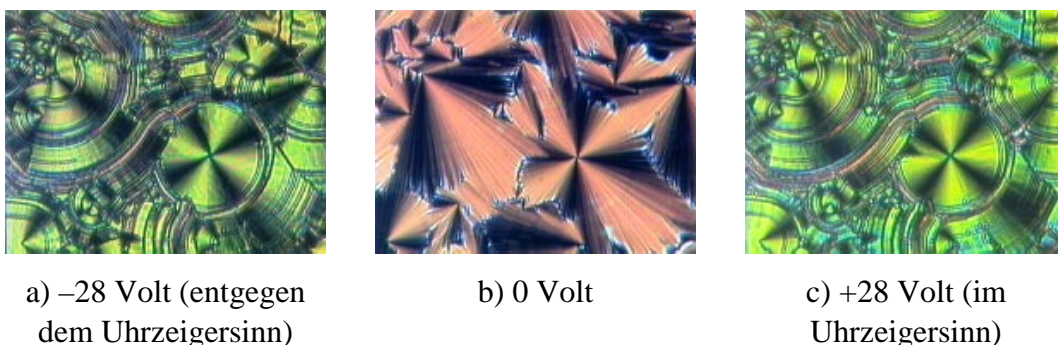


Bild 7.9: Veränderung einer zirkularen Domäne in der B_2 -Phase von Verbindung **2e-Cl** beim Anlegen von Gleichspannungen unterschiedlicher Polarität, Präparation in einer $5\ \mu\text{m}$ dicken Zelle mit unbeschichteten Substraten

Unter der Annahme, daß die smektischen Schichten annähernd senkrecht zu den Substratebenen orientiert sind und die angelegten Spannungen im Sättigungsbereich liegen, entspricht der Winkel, um den das Auslöschungskreuz beim Schalten von einem ferroelektrischen Zustand Bild 7.9a in den anderen ferroelektrischen Zustand Bild 7.9c rotiert, dem doppelten Neigungswinkel [45, 83]. Aus verschiedenen Beobachtungen an der Substanz **2e-Cl** konnten wir einen Neigungswinkel von $30\text{--}40^\circ$ abschätzen. Gelegentlich beobachtet man auch Streifen innerhalb der Fächer, in denen die Auslöschungslinien in entgegengesetzter Richtung rotieren. Nach dem Modell von Link et al. [45] handelt es sich um homochirale Bereiche unterschiedlicher Händigkeit.

7.2.3 Röntgenografische Untersuchungen

Röntgenuntersuchungen an der Substanz **2a-Cl** konnten nur an unorientierten Proben durchgeführt werden. Die Substanz **2a-Cl** zeigt eine monotrope flüssig-kristalline Phase. Das Röntgenbild der unorientierten Probe zeigt im Kleinwinkelbereich mehrere scharfe Reflexe, deren Intensität mit Zunahme des Bragg-Winkels abfällt (siehe Bild 7.10), während der Weitwinkelbereich durch das Auftreten einer breiten diffusen Streuung gekennzeichnet ist. Eine einfache Schichtstruktur kann aufgrund der Tatsache, daß die zu den scharfen Kleinwinkelreflexen gehörenden Streuvektoren keine Vielfachen voneinander sind, ausgeschlossen werden. Die diffuse Weitwinkelstreuung wird durch die statistische Verteilung der Moleküle in lateraler Richtung verursacht.

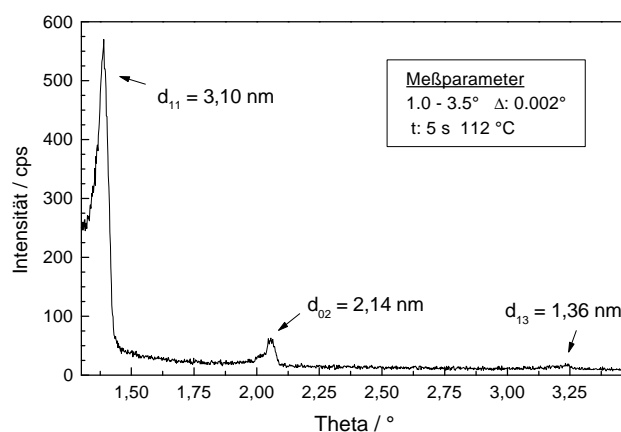
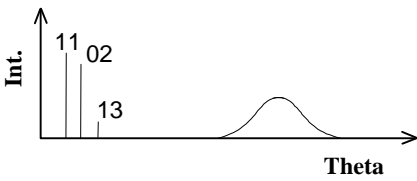


Bild 7.10: Streukurve der B_1 -Phase von Verbindung **2a-Cl** (Kleinwinkelbereich) erhalten mit dem Guinier-Goniometer

In Analogie zu Befunden von Watanabe et al. [84] konnten die Reflexe durch eine zwei-dimensionale rechtwinklig-innenzentrierte Elementarzelle beschrieben werden. Man erhält als Gitterparameter $a = 4,52$ nm und $b = 4,28$ nm.

Tabelle 7.6: Ergebnisse der Untersuchungen unorientierter Proben der Verbindung **2a-Cl**; links: schematische Darstellung der Streukurve, rechts: Indizierung der Kleinwinkelreflexe; Zusammenstellung der beobachteten Reflexe, der Millerschen Indizes, der berechneten Reflexe und der Gitterparameter

Substanz 2a-Cl , B_1 -Phase	$\Theta_{\text{exp}}/^\circ$	hk	$\Theta_{\text{ber}}/^\circ$
	1,41	11	-
	2,06	02	-
	3,25	13	3,24
Gitterparameter: $a = 4,52$ nm $b = 4,28$ nm			

Anhand eines CPK-Modells wurde die Länge des Moleküls (Biegungswinkel 120°) bestimmt. Der erhaltene Wert von $4,56$ nm weicht vom b -Parameter der Elementarzelle ($b = 4,28$ nm) ab. Diese Differenz weist auf eine Neigung der Moleküle zur a - b -Ebene hin. Da keine orientierten Proben erhalten werden konnten, kann ein eindeutiger experimenteller Nachweis einer Neigung der Moleküle nicht erbracht werden. Die Untersuchungen der B_1 -Phasen anderer Verbindungen ergab jedoch Hinweise auf eine Neigung, so daß sie auch im Fall der B_1 -Phase der Verbindung **2a-Cl** angenommen werden kann.

Für die B_1 -Phase kann man somit das in Bild 7.11 schematisch dargestellte Strukturmodell annehmen.

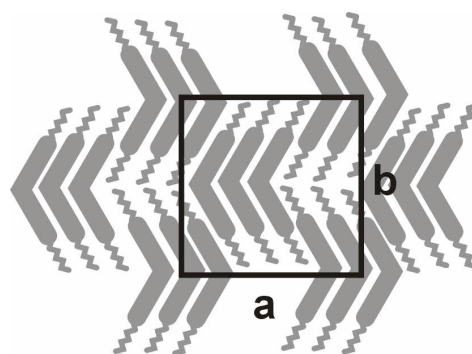


Bild 7.11: Schematische Darstellung des Strukturmodells der B_1 -Phase, zusätzlich ist eine Neigung der Moleküle denkbar

Die Röntgenuntersuchungen der Substanzen **2b-Cl** bis **2f-Cl** konnten an unorientierten und orientierten Proben durchgeführt werden. Die Streudiagramme der unorientierten Proben zeigen mehrere scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich, deren Streuvektoren Vielfache voneinander sind. Folglich handelt es sich bei der untersuchten flüssig-kristallinen Phase um eine Phase mit Schichtstruktur. Im Weitwinkelbereich werden ausschließlich Streuungen mit diffusem Charakter ($\Theta \sim 10^\circ$) beobachtet. Demnach existiert innerhalb der smektischen Schicht keine Positionsfernordnung, d.h. die Molekülschwerpunkte sind innerhalb der Schichten statistisch verteilt – der mittlere laterale Abstand der Moleküle beträgt 0,44 nm (vgl. Bild 7.12 und Tabelle 7.7). Es wird keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit der d-Werte beobachtet. So nimmt der d-Wert der Verbindung **2b-Cl** beispielsweise beim Abkühlen von 123 °C auf 60 °C nur um 0,04 nm zu.

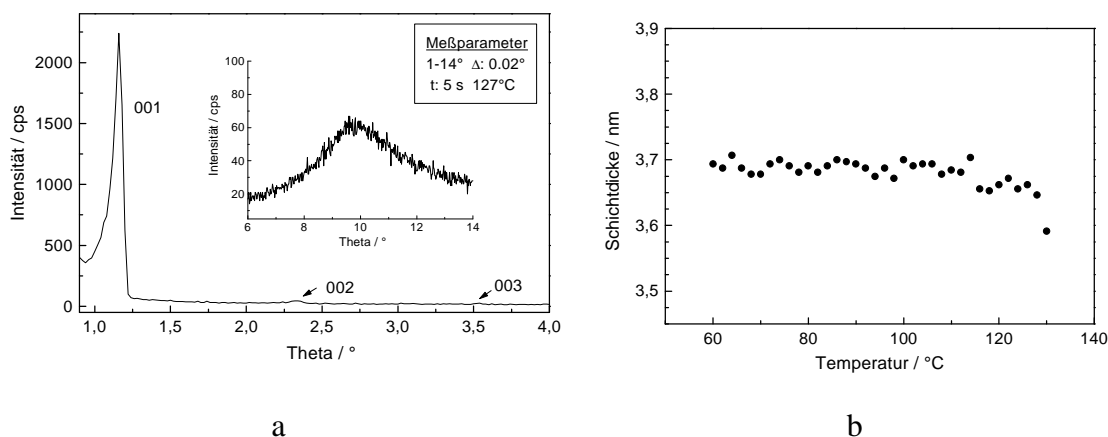


Bild 7.12: Röntgenuntersuchungen an unorientierten Proben von Verbindung **2b-Cl**; a: Streukurve der B_2 -Phase (123 °C), b: Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke für die B_2 -Phase

Das Bild 7.13 a zeigt das Streubild einer gut orientierten Monodomäne der Verbindung **2b-Cl**. Zur Orientierung wurde ein Substanztropfen auf ein Glasplättchen gebracht und anschließend wurde langsam aus der isotropen Schmelze in die flüssig-kristalline Phase gekühlt (Kühlrate ~ 1 K/h). Die Röntgenuntersuchung wurde mit Hilfe des 2D-Detektors durchgeführt. Wie aus der Abbildung hervorgeht, liegen die Schichtreflexe auf dem Meridian der Aufnahme, während die Maxima der diffusen Weitwinkelstreuungen außerhalb des Äquators des Streubildes liegen.

Mit Hilfe eines χ -Scans konnte der Winkel zwischen den beiden Maxima bestimmt werden. Dieser Winkel beträgt 105° , daraus ergibt sich ein Neigungswinkel von 37° .

Aus den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen kann man auf eine Schichtstruktur mit geneigter Molekülanordnung schließen. Aufgrund der gebogenen Molekülform läßt sich die Zugehörigkeit zum Phasentyp B_2 vermuten. Erst bei Einbeziehung der Ergebnisse der elektrooptischen Untersuchungen ist eine eindeutige Zuordnung des Phasentyps möglich.

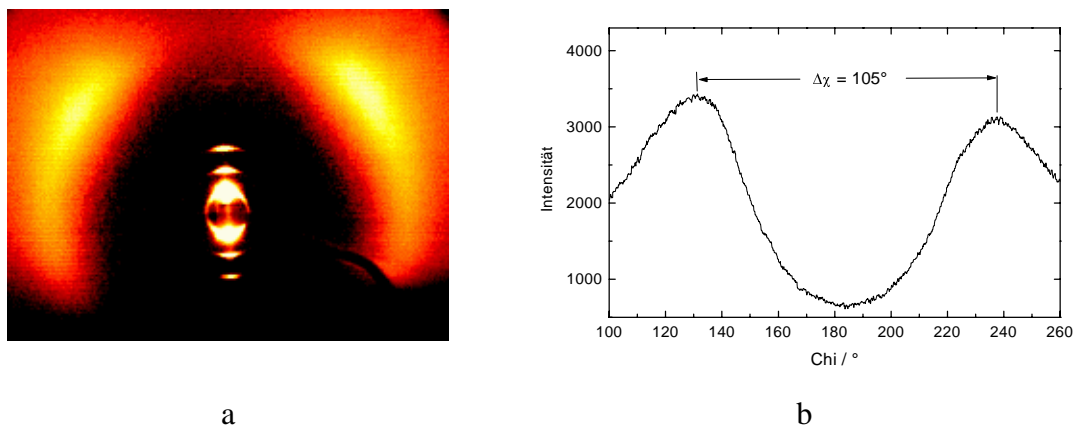


Bild 7.13: Röntgenografische Untersuchungen an B_2 -Monodomänen; a: Streubild einer Monodomäne der Verbindung **2b-Cl** (128°C), b: χ -Scan über die Weitwinkelstreuungen

Die Tabelle 7.7 zeigt eine Zusammenstellung der d-Werte, Moleküllängen und zum Vergleich die berechneten und experimentell aus den Streubildern der orientierten Proben ermittelten Neigungswinkel für die B_2 -Phasen der homologen Monochlorverbindungen. Die Übereinstimmung zwischen beiden Winkeln kann aufgrund der Unsicherheit bei der angenommenen Molekülform als sehr gut angesehen werden.

Tabelle 7.7: Zusammenstellung der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen für die B_2 -Phasen der Verbindungen **2b-Cl** bis **2e-Cl**; links: schematische Darstellung der Streukurve der unorientierten Probe, rechts: d-Werte, Moleküllängen, berechnete und experimentell ermittelte Neigungswinkel

Substanzen 2b-Cl bis 2f-Cl , B_2 -Phase	Verb.	d/nm	L_{120° /nm	$\vartheta_{\text{ber}}/^\circ$ ⁱ	$\vartheta_{\text{exp}}/^\circ$ ⁱⁱ
	2b-Cl	3,66	4,78	40	37
	2c-Cl	4,24	5,66	41	35
	2d-Cl	4,04	5,07	37	33
	2e-Cl	4,33	5,51	38	35
	2f-Cl	4,60	5,95	39	38

ⁱ ϑ_{ber} : berechnet nach (7.1)

ⁱⁱ ϑ_{exp} : experimentell ermittelt aus den χ -Scans der Streubilder der orientierten Proben

7.2.4 Weitere Untersuchungsergebnisse

- NMR-Untersuchungen

Bevor die Ergebnisse der NMR-Messungen für die B₂-Phase der Monochlorverbindungen vorgestellt werden, erscheint es sinnvoll, zunächst die grundlegenden Voraussetzungen und Probleme bei der Untersuchung der B-Phasen zu diskutieren.

Eine erste Voraussetzung ist die homogene Orientierung der Moleküle der Mesophasen im anliegenden Magnetfeld (11,7 T). Die Orientierung gelang an B₂-, B₁- und B₅-Phasen ausgewählter Verbindungen. Eine weitere wichtige Voraussetzung ist die richtige Zuordnung der Signale. In der isotropen Phase gelingt das durch die Anwendung von Inkrementsystemen. In den flüssig-kristallinen Phasen hilft ein Vergleich der Spektren verschiedener „bananenförmiger“ Moleküle und die Beobachtung der Veränderung von Intensität und Breite der Linien in Abhängigkeit bestimmter experimenteller Parameter.

Bei symmetrischen „bananenförmigen“ Molekülen wurde gefunden, daß die Signale von identischen Positionen des rechten und des linken Molekülsegmentes nicht unterscheidbar sind. Dieser Befund spricht für eine molekulare Symmetrie mit einer Spiegelebene und erlaubt die Festlegung einer Moleküllängsachse symmetrisch zum zentralen Kern. Das Bild 7.14 zeigt die Bezeichnung der Teile des Moleküls der Verbindung **2b-Cl** (die Längsachse wurde auch bei der Betrachtung der asymmetrischen Verbindungen angenommen).

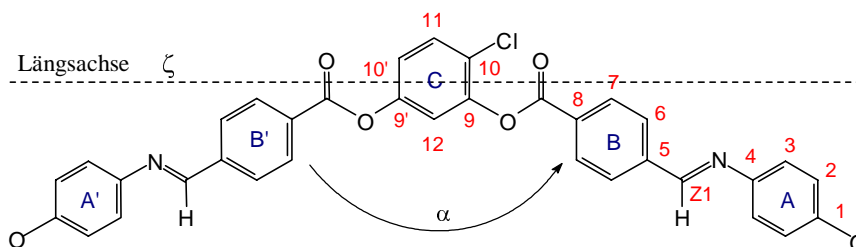


Bild 7.14: Bezeichnung der Atome und Teile des Moleküls, α : Biegungswinkel des Moleküls, ζ : Längsachse des Moleküls

Das Bild 7.15a zeigt das ¹³C-Spektrum der Verbindung **2b-Cl** in der isotropen Phase, in welchem die einzelnen Signale gut aufgelöst werden konnten. Im Spektrum der B₂-Phase (Bild 7.15b) findet man stark verbreiterte überlappende Signale, deren chemische Verschiebung mit sinkender Temperatur größer wird.

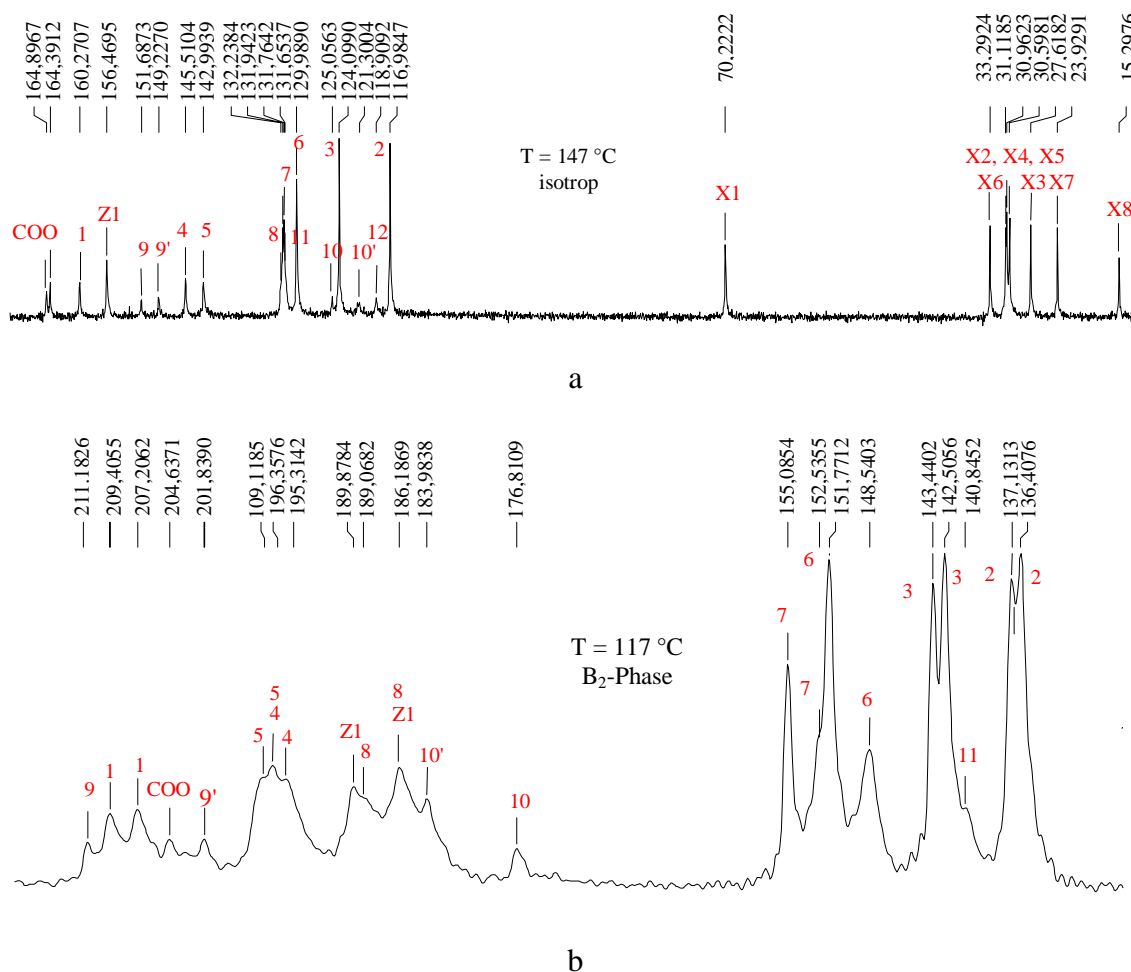


Bild 7.15: ^{13}C -Spektren; a: isotrop bei 147 °C mit einfacher Impulsanregung und Waltz-Entkopplung, b: Spektrum der B_2 -Phase bei 117 °C mit Cross-Polarisation und HP-Entkopplung

Anhand der Spektren konnte gefunden werden, daß die lokale Umgebung der Ringe A und A' durch die asymmetrische Substitution des zentralen Ringes nicht beeinflußt wird, d.h. die isotropen chemischen Verschiebungen sind identisch. Aber bereits die Ringe B und B' sind nicht mehr identisch, was sich durch eine geringe Differenz der isotropen Verschiebungen von C7, C8 und COO äußert.

Die unterschiedliche anisotrope Verschiebung von 9 und 9' ist eine Folge der verschiedenen chemischen Umgebungen, während die jeweils zwei Linien von C1 bis C8 durch die verschiedenen Geometrien bedingt sind. Mit Hilfe der anisotropen Verschiebung des zentralen Rings (aber auch mit der Protonenaufspaltung am zentralen Ring) kann der Orientierungsgrad bestimmt werden. Der ermittelte Orientierungsgrad kann wiederum verwendet werden, um für alle Kohlenstoff-Atome der aromatischen Ringe und Verknüpfungsgruppen die anisotropen Verschiebungen $\delta_{\zeta\zeta}^i$ parallel zur Längsachse nach der Gleichung (7.2) zu berechnen.

$$\delta_{\text{exp}}^i(T) = \delta_{\text{iso}}^i + S \delta_{\zeta\zeta}^i \quad (7.2)$$

δ_{exp}^i ist der experimentell ermittelte Wert der Verschiebung, δ_{iso}^i ist die chemische Verschiebung in der isotropen Flüssigkeit. Der Einfluß des Querordnungsgrades D wurde dabei vernachlässigt.

Die $\delta_{\zeta\zeta}^i$, welche man nach obiger Gleichung für die Kohlenstoff-Atome der seitlichen Segmente ermitteln kann, unterscheiden sich deutlich von entsprechenden Werten für vergleichbare kalamitische Referenzmoleküle. Letztere bestehen aus zwei aromatischen Ringen und besitzen die gleiche Verknüpfungsgruppe wie die seitlichen Segmente der gebogenen Moleküle. Die Referenzverbindungen sollten nematische oder smektische Phasen ausbilden, deren Ordnungsgrad bekannt sein muß. Der Unterschied der $\delta_{\zeta\zeta}^i$ -Werte, der für identische Kohlenstoff-Positionen der „bananenförmigen“ Verbindung und der Referenzverbindung gefunden wird, ist neben dem unterschiedlichen Ordnungsgrad vor allem auf die charakteristische Konformation der „bananenförmigen“ Moleküle zurückzuführen. Es läßt sich folgender allgemeiner Zusammenhang zwischen der anisotropen Verschiebung und dem Ordnungsgrad von „bananenförmigen“ Verbindung und Referenzverbindung formulieren (S_B, S_R : Ordnungsparameter von „bananenförmigen“ Molekülen bzw. Referenzmolekülen; $\Delta\nu_B, \Delta\nu_R$: anisotrope Verschiebung eines bestimmten Kohlenstoff-Atoms der „bananenförmigen“ Verbindung bzw. der Referenzverbindung):

$$\frac{\Delta\nu_B}{S_B} = k(\beta, \varphi) \frac{\Delta\nu_R}{S_R} \quad (7.3)$$

Die Gleichung (7.3) gestattet die Ermittlung des Geometriefaktors $k(\beta, \varphi)$, der nur vom Winkel β (Winkel zwischen der Moleküllängsachse und der Para-Achse des entsprechenden Rings) und vom Torsionswinkel φ abhängt (vgl. dazu Bild 7.16).

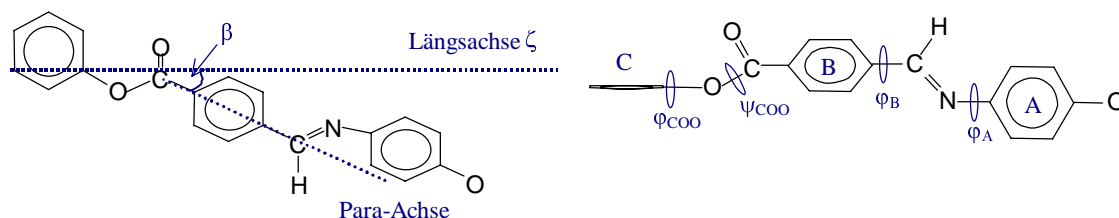


Bild 7.16: Schematische Darstellungen (nicht maßstabsgerecht) zur Erläuterung der Geometrieparameter, die für die NMR-Messungen verwendet wurden. β : Winkel zwischen der Längsachse und der Para-Achse des entsprechenden Rings, φ, ψ : Torsionswinkel, ζ : Längsachse des Moleküls

Nach dem beschriebenen Prinzip können aus den experimentellen Daten der Untersuchungen der „bananenförmigen“ Verbindungen und Referenzverbindungen β und φ für jeden Ring der Molekülsegmente ermittelt werden.

Aus β ist z.B. mit Hilfe der Gleichung (7.4) der Biegungswinkel α des Moleküls zugänglich.

$$\alpha = 180 - 2\beta \quad (7.4)$$

Die Auswertung der Meßdaten für die monochlor-substituierten Verbindungen ist erschwert, weil diese Moleküle asymmetrisch sind und daher auch die Moleküllängsachse nicht mehr symmetrisch zum mittleren Kern liegt. Durch zusätzliche

Annahmen können aber auch für derartige Verbindungen nach dieser allgemeinen Prozedur der Ordnungsgrad und Informationen über die Konformation der Moleküle erhalten werden.

Für die Verbindung **2b-Cl** wurde ein nahezu temperaturunabhängiger Orientierungsordnungsgrad von 0,8 bestimmt [80, 82]. Im Vergleich dazu besitzen analoge smektische Phasen kalamitischer Verbindungen (analog, d.h. ohne Ordnung innerhalb der Schichten: SmA, SmC) Orientierungsordnungsgrade zwischen 0,5 – 0,8, die zudem eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Für die Verbindung **2b-Cl** wurde mit 131° ein Biegungswinkel gefunden, welcher größer ist als der der untersuchten unsubstituierten Verbindung (120° , vgl. [44]), jedoch deutlich kleiner als der Winkel der analogen Dichlorverbindung (165° im kristallinen Zustand, vgl. Kap. 7.3). Die für die Verbindung **2b-Cl** erhaltenen Neigungswinkel (β) und Torsionswinkel (φ und ψ) sind in der Tabelle 7.8 zusammengestellt.

Tabelle 7.8: Ergebnisse der NMR-Untersuchung an der B_2 -Phase der Verbindung **2b-Cl**, angegeben sind der Biegungswinkel α , der Ordnungsparameter S sowie die Winkel β_B , β_A , φ_B und φ_A [80, 82]

Verbindung	$\alpha / ^\circ$	S		$\beta_A / ^\circ$	$\varphi_A / ^\circ$	$\beta_B / ^\circ$	$\varphi_B / ^\circ$
2b-Cl	131	0,80	H	24,2	46,7	24,5	51,6
			Cl	25,4	46,9	24,3	45,2

- Dielektrische Untersuchungen

Die Substanzen **2b-Cl** und **2f-Cl** sind im Frequenzbereich von $10^{-3} - 10^7$ Hz umfassend dielektrisch untersucht worden [78, 82]. Es wurde ein hochfrequentes und niederfrequentes Absorptionsgebiet beobachtet. Die Absorption bei hohen Frequenzen wird auch nach der Umwandlung in die isotrope Phase beobachtet und ist auf eine Rotation der Moleküle um die Längsachse zurückzuführen. Beim Übergang von der isotropen Phase in eine smektische A- oder C-Phase beobachtet man einen kontinuierlichen Anstieg dieser Relaxationszeit. Im Gegensatz dazu wurde bei beiden untersuchten Substanzen ein sprunghafter Anstieg der Relaxationszeit beim Übergang von der isotropen Phase in die B_2 -Phase gefunden. Dieses Verhalten ist ein Hinweis auf das Auftreten einer zusätzlichen Hinderung der Rotation der Moleküle um ihre Längsachse infolge einer polaren Packung der Moleküle.

Unterstützt wird diese Annahme außerdem durch die Tatsache, daß für die dielektrischen Inkremente in der B_2 -Phase sehr hohe Werte erhalten wurden. Mit Hilfe der experimentell ermittelten statischen Dielektrizitätskonstanten in der isotropen Phase und der Dielektrizitätskonstanten in der festen Phase kann das maximal zu erwartende Inkrement in der B_2 -Phase abgeschätzt werden. So wurde beispielsweise für die Substanz **2b-Cl** ein Wert unter 9,4 erwartet, das Experiment ergab jedoch einen Wert von 11. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine starke positive Dipolkorrelation, d.h. eine polare Anordnung der Moleküle in der B_2 -Phase.

Die Alkyloxyverbindung (**2b-Cl**) zeigt einen deutlich höheren Grenzwerte der dielektrischen Konstante für die Hochfrequenzabsorption als die Alkylverbindung (**2f-Cl**). Daraus folgt, daß die Alkyloxy-Gruppe ein Relaxationsgebiet oberhalb 10 MHz besitzt. Es wird angenommen, daß die als Reorientierung um die Längsachse interpretierte Absorptionsstufe nur durch die Dynamik des starren Mittelteil der Moleküle entsteht. Bei niedrigen Frequenzen tritt normalerweise die Umorientierung der Moleküle um ihre kurze Achse auf [77]. Die experimentellen Befunde zur niederfrequenten Absorption in der B₂-Phase belegen jedoch, daß dieser Absorption ein anderer dynamischer Prozeß zugrunde liegen muß. Hierfür sprechen drei Argumente. Erstens: die Absorption wurde nur in der B₂-Phase, nicht aber in der isotropen Phase beobachtet, zweitens: das erhaltene dielektrische Inkrement beträgt 6 und sollte bei Umorientierung um die kurze Achse kleiner sein und drittens: beträgt die Aktivierungsenergie z.B. bei der Verbindung **2b-Cl** 44±4 kJ/mol, was zu niedrig ist, um die Bewegung um die kurze Molekülachse hervorzurufen (zum Vergleich: die Aktivierungsenergie für die Hochfrequenzabsorption beträgt in der B₂-Phase 95±1 kJ/mol). Daher wird die niederfrequente Absorption durch die Bewegung antiferroelektrischer Cluster im Sinne eines kollektiven Mechanismus diskutiert [82].

Daß die Absorption, die von der Reorientierung der Moleküle um ihre kurze Achse herrührt, nicht ermittelt werden konnte, kann durch die hohe Leitfähigkeit der Probe und die Kompensation der Längsdipolmomente erklärt werden [82].

7.3 Dichlor-substituierte Verbindungen

4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoat]

4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-tetradecylphenyliminomethyl)benzoat]

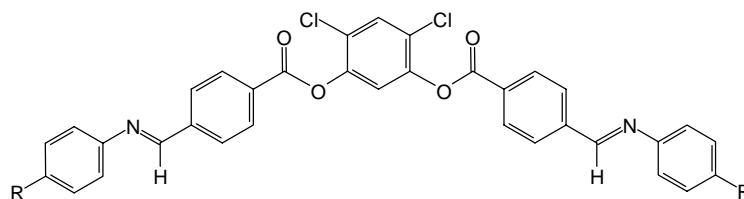
Durch die Einführung eines weiteren Chlorsubstituenten am zentralen Ring der Fünfkernverbindung wird die Modifizierung des Basismoleküls systematisch fortgesetzt und ein weiteres Wasserstoffatom durch ein Chloratom substituiert. Ziel war es, den Einfluß zweier elektronegativer Substituenten am zentralen aromatischen Ring zu studieren. Von besonderem Interesse war der Einfluß auf die Konformation und damit den Biegungswinkel der Moleküle.

7.3.1 Phasenverhalten und Texturen

Entgegen den Erwartungen wurden bei den mikroskopischen Untersuchungen der Substanzen **3a-Cl₂** bis **3f-Cl₂** Texturen beobachtet, die für Mesophasen kalamitischer Verbindungen typisch sind. Bereits 1994 berichteten Akutagawa et al. [40] vom Auftreten nematischer Phasen an ähnlichen Fünfringverbindungen. Im Unterschied zu den von uns untersuchten Verbindungen ist die verknüpfende Azomethingruppe in umgekehrter Richtung im Molekül angeordnet. In der Tabelle 7.9 ist das Phasenverhalten der untersuchten Dichlorverbindungen zusammengestelltⁱ [85].

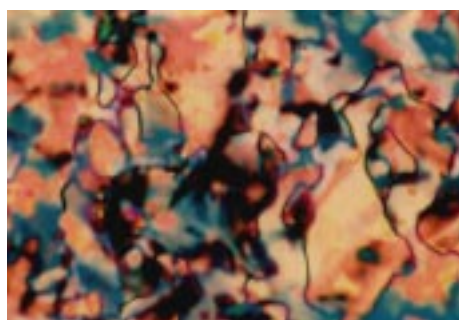
ⁱ Die Bestimmung der Phasentypen beruht auf den röntgenografischen Untersuchungen, die Texturbeobachtungen geben lediglich erste Hinweise auf den vorliegenden Phasentyp und ermöglichen die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen.

Tabelle 7.9: Phasenverhalten der Verbindungen 3a-Cl2 bis 3f-Cl2

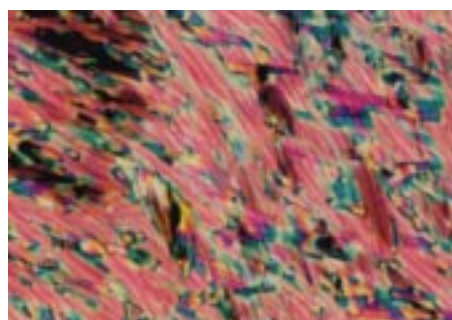


Verb.	R	Phasenverhalten
3a-Cl2	OC ₆ H ₁₃	Cr 127 N 165 I
3b-Cl2	OC ₈ H ₁₇	Cr 126 N 148 I
3c-Cl2	OC ₉ H ₁₉	Cr 106 (Sm \tilde{C} 88) N 143 I
3d-Cl2	OC ₁₀ H ₂₁	Cr 111 (Sm \tilde{C} 97) N 140 I
3e-Cl2	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 111 Sm \tilde{C} 111-113 SmC 121 N 137 I
3f-Cl2	C ₁₄ H ₂₉	Cr 94 Sm \tilde{C} 98-100 SmC 117 I

Alle untersuchten Alkyloxyverbindungen bilden eine nematische Phase aus. Die länger-kettigen Homologen, ebenso die Tetradecylverbindung, bilden darüber hinaus eine oder zwei smektische Phasen aus, deren Texturen zuweilen an die smektischer C-Phasen erinnern.



a



b

Bild 7.17: a: Textur der nematischen Phase der Verbindung 3b-Cl2, 135 °C, b: Textur der smektischen Phase der Verbindung 3c-Cl2, 80 °C

7.3.2 Röntgenografische Untersuchungen

Die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen in den Mesophasen konnten die Existenz nematischer und zweier smektischer Phasentypen in dieser Substanzreihe bestätigen. Grundsätzlich wurden keine Unterschiede zu den entsprechenden Mesophasen calamitischer Flüssigkristalle gefunden.

Die erhaltenen Röntgenbilder der nematischen Phasen zeigten eine Besonderheit, wie sie von nematischen Phasen calamitischer Verbindungen bekannt ist. Es wurden Streumaxima außerhalb des Meridians des Röntgenbildes gefunden, welche durch sogenannte cybotaktische Gruppen erklärt werden können. Als cybotaktische Gruppen werden Cluster von Molekülen bezeichnet, die smektisch-ähnliche Strukturen ohne Fernordnung aufweisen [86]. Diese können als Vorumwandlungseffekte beim Übergang von der nematischen Phase in eine smektische Phase auftreten.

Das Röntgenbild der nematischen Phasen zeigt im Weitwinkelbereich diffuse Streuungen auf dem Äquator des Bildes, der Präparation entsprechend senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes. Demzufolge sind die Moleküllängsachsen parallel zur Richtung des magnetischen Feldes orientiert. Im Kleinwinkelbereich beobachtet man vier diffuse Streumaxima, die auf eine Neigung der Moleküle innerhalb der cybotaktischen Gruppen hinweisen. Für die Verbindung **3a-Cl2** konnte aus einer Filmaufnahme eine Dichteperiode von ungefähr 3,7 nm und ein Winkel zwischen den Maxima im Kleinwinkelbereich von etwa 70° ermittelt werden. Dieser Winkel entspricht dem doppelten Neigungswinkel der Moleküle. Unter Verwendung der Gleichung (7.1) kann eine scheinbare Moleküllänge von $4,5 \pm 0,3$ nm abgeschätzt werden.

Bei der röntgenografischen Untersuchung der Mesophasen der Verbindung **3c-Cl2** wurden die in Bild 7.18 dargestellten Bilder erhalten. Die Probe wurde in einer Kapillare präpariert, im Magnetfeld orientiert und mit Hilfe des 2D-Detektors untersucht.

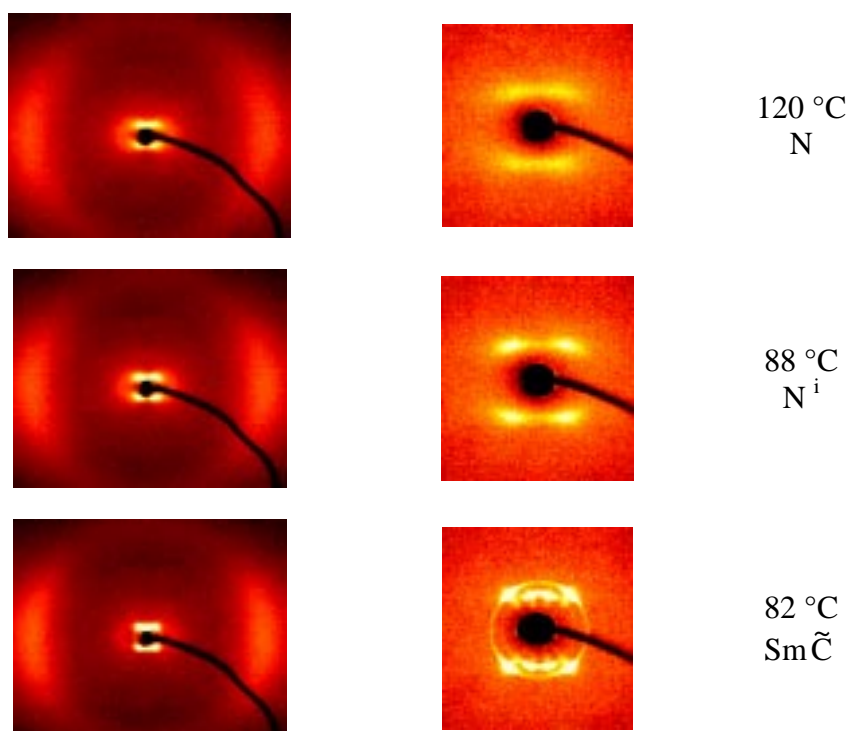


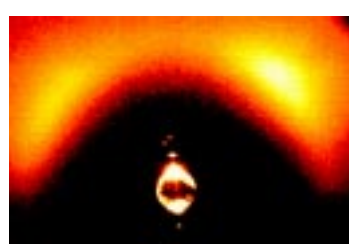
Bild 7.18: Röntgenografische Untersuchung einer orientierten Probe der Verbindung **3c-Cl2** (Präparation: Kapillare, Orientierung mit Magnetfeld, Untersuchung mit Hilfe des 2D-Detektors); links: Gesamtwinkelaufnahmen, rechts daneben: die Kleinwinkelaufnahmen bei der gleichen Temperatur

In der nematischen Phase wurde das oben beschriebene Bild erhalten (vgl. Röntgenbild bei 82°C). Mit Abnahme der Temperatur, besonders aber in der Nähe der Umwandlung in die Tieftemperaturphase, werden die Streuungen im Kleinwinkelbereich schärfer, d.h. die Halbwertsbreite verringert sich (vgl. Röntgenbild bei 88°C). Diese Streuungen kondensieren in der Tieftemperaturphase zu scharfen Reflexen und es treten zusätzlich Streuungen bei kleineren Beugungswinkeln auf.

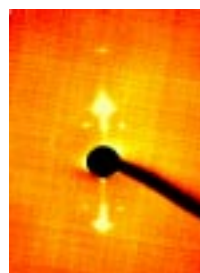
ⁱ In der Nähe der Umwandlung in $\text{Sm}\tilde{\text{C}}$.

Das Röntgenbild besitzt zwei Symmetrieachsen, die durch die Probenpräparation erklärt werden können. Die Symmetrieachse auf dem Äquator des Röntgenbildes entspricht der Längsachse der Kapillare, der Meridian der Aufnahme stimmt mit der Richtung des Magnetfeldes überein. Die Moleküle haben sich bereits in der nematischen Phase in Richtung des Magnetfeldes orientiert (parallel zum Meridian), die Schichtnormalen sind im Vergleich zum Meridian des Röntgenbildes geneigt. Der ermittelte Neigungswinkel beträgt 43° . Da die zu den Reflexen gehörenden Streuvektoren einen Winkel miteinander bilden, muß eine zweidimensionale Struktur angenommen werden.

Die Orientierung einer Probe der Verbindung **3c-Cl2** erwies sich ohne Magnetfeld als schwierig. Bei der röntgenografischen Untersuchung eines Substanztropfens, präpariert auf einem Glasplättchen, erhält man für die Tieftemperaturphase die in Bild 7.19 gezeigten Röntgenbilder.



a



b

85 °C
Sm \tilde{C}

Bild 7.19: Röntgenografische Untersuchung einer orientierten Probe der Verbindung **3c-Cl2** (Präparation: Substanztropfen auf Glasplatte, Orientierung durch Tempern bzw. langsames Abkühlen in die smektische Phase); a: Gesamtwinkelaufnahmen, b: die Kleinwinkelaufnahmen bei derselben Temperatur

Im Kleinwinkelbereich findet man auf dem Meridian der Aufnahme mehrere scharfe Reflexe, die Vielfache voneinander sind. Außerhalb des Meridians der Röntgenaufnahme liegen zwei weitere Streuungen bei kleineren Winkeln. Die diffuse Weitwinkelstreuung liegt außerhalb des Äquators der Aufnahme. Aus der relativen Lage dieser Streuungen zum Schichtreflex konnte mit Hilfe des χ -Scans ebenfalls ein Neigungswinkel von 43° bestimmt werden.

Nach genauerer Betrachtung der beiden auf den ersten Blick recht unterschiedlichen Röntgenbilder wurde festgestellt, daß sie durch dieselbe zweidimensionale schiefwinklige Elementarzelle beschrieben werden können. Unterschiedlich ist die Einstrahlrichtung des Röntgenstrahls, die von der Präparation der Monodomäne abhängt. In Bild 7.20 sind die Kleinwinkelbereiche der beiden Röntgenbildvarianten mit der schiefwinkligen Indizierung der Reflexe schematisch dargestellt.

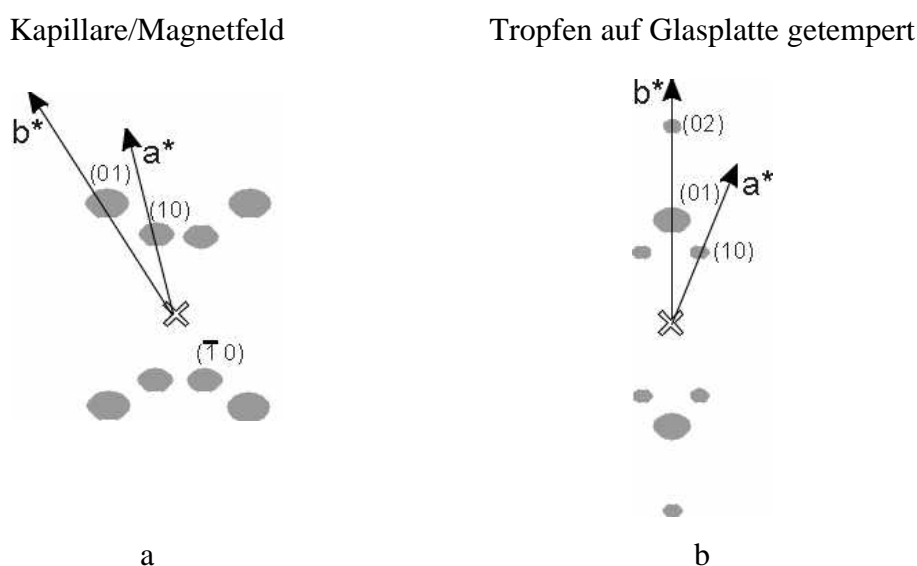


Bild 7.20: Schematische Darstellungen der Kleinwinkelbereiche der Röntgenbilder der $Sm\tilde{C}$ -Phase, Indizierung der Reflexe auf der Basis einer schiefwinkligen Elementarzelle

Daraus leitet sich das im Bild 7.21 dargestellte Strukturmodell ab. Die Anordnung der Moleküle in der schiefwinkligen Elementarzelle kann als undulierten Struktur geneigter Moleküle beschrieben werden, wie sie für die Phase $Sm\tilde{C}$ charakteristisch ist. Die Gitterparameter der zweidimensional schiefwinkligen Zelle für die Verbindung **3c-Cl2** betragen: $a = 4,7$ nm, $b = 3,6$ nm und $\gamma = 110^\circ$. Der Winkel γ wurde aus der Aufnahme Bild 7.19 b entnommen.

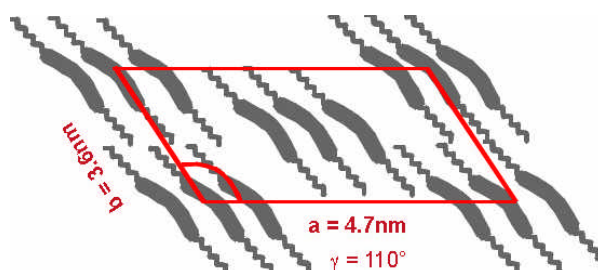


Bild 7.21: Schiefwinklige Elementarzelle der $Sm\tilde{C}$ -Phase von Verbindung **3c-Cl2**

In Tabelle 7.10 sind die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an den $Sm\tilde{C}$ - und SmC -Phasen Verbindungen **3c-Cl2** bis **3f-Cl2** zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 7.10: Zusammenstellung der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen für die $Sm\tilde{C}$ - und SmC -Phasen der Verbindungen **3c-Cl2** bis **3f-Cl2**; rechts: d -Werte, Moleküllängen,

Substanzen	SmC-Phase	Sm \tilde{C} -Phase		
	d /nm	d_{10} /nm	d_{01} /nm	$L_{\text{gestreckt}}$ /nm
3c-Cl2	-	4,74	3,60	5,5
3d-Cl2	-	5,00	3,79	5,8
3e-Cl2	4,43	6,26	4,29	6,3
3f-Cl2	4,54	5,88	4,56	6,5

7.3.3 Weitere Untersuchungsergebnisse

- NMR-Untersuchungen

Die Existenz einer nematischen Phase ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Moleküle eine gestreckte Form besitzen. Zur Konformationsaufklärung wurden von Prof. Grande in Leipzig NMR-Untersuchungen an den Substanzen **3b-Cl2** und **3e-Cl2** durchgeführt [80, 85].

Die ermittelten Ordnungsparameter sind sowohl von der Größenordnung als auch vom Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur typisch für klassische Mesogene mit nematischen und smektischen Phasen. Mit sinkender Temperatur nehmen die Ordnungsparameter in der nematischen Phase kontinuierlich zu, beim Übergang in die smektische Phase (Substanz **3e-Cl2**) tritt ein sprunghafter Anstieg auf.

Obwohl das Substitutionsmuster der zentralen aromatischen Ringe beider Verbindungen (1, 3 oder Metasubstitution) einen Winkel von 120° vorgibt, wurde für die untersuchten Dichlorverbindungen ein Biegungswinkel von etwa 165° gefunden. Offenbar durch den sterischen und elektronischen Einfluß der beiden Chlorsubstituenten an den Positionen 4 und 6 rotieren die seitlichen Molekülfragmente um die O-CO Bindung, woraus die nahezu gestreckte Molekülform resultiert.

Tabelle 7.11: Ergebnisse der NMR-Untersuchung an der Verbindung **3b-Cl2**, angegeben sind der Biegungswinkel α , der Ordnungsparameter S sowie die Winkel β_B , β_A , φ_B und φ_A [80, 85]

Verbindung	$\alpha / ^\circ$	S	$\beta_A / ^\circ$	$\varphi_A / ^\circ$	$\beta_B / ^\circ$	$\varphi_B / ^\circ$
3b-Cl2	165	0,42...0,61	7	40	5-10	0-30

- Einkristallstrukturuntersuchung

Auch im kristallinen Zustand ergab die Röntgenfeinstrukturanalyse ⁱ eine gestreckte Konformation der Moleküle. Das Bild 7.22 zeigt das Kalottenmodell eines solchen Moleküls mit einer Länge von 5,1 nm [85].

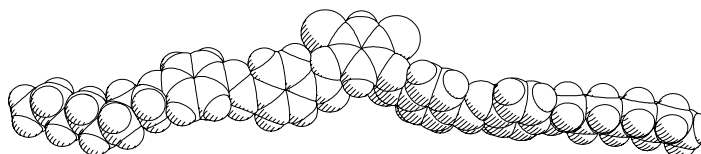


Bild 7.22: Kalottenmodell eines Moleküls der Verbindung **3a-Cl2** im kristallinen Zustand, erhalten als Ergebnis der Röntgenfeinstrukturanalyse eines Einkristalls (Moleküllänge 5,1 nm) ⁱⁱ [87]

ⁱ Durchgeführt von A. Stettler in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Hartung am Institut für Physikalische Chemie in Halle.

ⁱⁱ Modell erhalten unter der Annahme von van der Waals Radien nach Bondi [87].

- Dielektrische Untersuchungen

Auch die dielektrischen Untersuchungen zeigten ein Verhalten, das mit dem stäbchenförmiger Mesogene vergleichbar ist, jedoch keine Gemeinsamkeiten mit bis dahin untersuchten gebogenen Mesogenen (B₂-Phase) aufwies [78, 80, 85].

Bei der Substanz **3d-Cl2** zeigte sich, daß der Absorptionsbereich bei niedrigen Frequenzen maßgeblich durch die hohe Leitfähigkeit der Probe beeinflusst wird. Bei hohen Frequenzen wurde eine dielektrische Absorption beobachtet. Diese Absorption tritt in allen Phasen einschließlich der isotropen Phase auf und ist auf eine Umorientierung der Moleküle um die Moleküllängsachse zurückzuführen. Diesen Prozeß beobachtet man normalerweise bei Frequenzen im Gigahertzbereich. Das Auftreten dieses Prozesses bei niedrigeren Frequenzen kann mit der höheren Viskosität der Probe erklärt werden.

Betrachtet man die Relaxationszeiten beim Übergang von der isotropen Phase in die flüssig-kristalline Phase, so findet man einen kontinuierlichen Anstieg. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß die Moleküle ohne Hinderung rotieren können, was typisch für stäbchenförmige Moleküle ist. Im Gegensatz dazu änderte sich die Relaxationszeit der monochlor-substituierten Verbindungen sprunghaft beim Übergang von der isotropen Phase in die B₂-Phase, was durch eine Hinderung der Rotation der Moleküle durch die spezifische Packung der Moleküle in der B₂-Phase verursacht wird.

Die statischen dielektrischen Konstanten $\epsilon_{\perp 0}$ und $\epsilon_{\parallel 0}$ zeigen in der nematischen Phase einen für calamitische Verbindungen üblichen Verlauf. Unter 100 °C fällt der Wert für $\epsilon_{\perp 0}$ stark ab während, $\epsilon_{\parallel 0}$ leicht ansteigt. Dieses Verhalten kann durch die Umwandlung in eine Phase mit geneigter Molekülanordnung interpretiert werden.

7.4 Methyl-substituierte Verbindungen

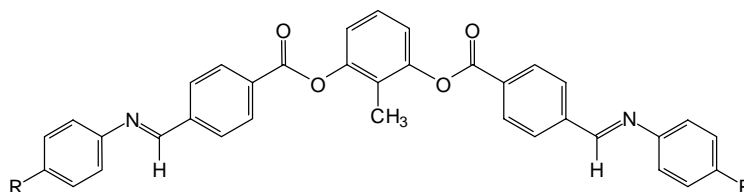
2-Methyl-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate]

Im folgenden Abschnitt werden weitere Fünfkernverbindungen vorgestellt, deren Verknüpfungsmuster mit dem des Basismoleküls übereinstimmt. Das besondere Merkmal dieser Verbindungen ist ein Methylsubstituent an der Position 2 und damit in der Biegung des Moleküls. Der elektronische Einfluß dieses Substituenten kann als gering eingeschätzt werden. Bedeutender sollte jedoch der sterische Einfluß der verhältnismäßig großen Methylgruppe sein. Wie sich der Methylsubstituent auf das Mesophasenverhalten und die Konformation der Moleküle auswirkt, soll hier diskutiert werden.

7.4.1 Phasenverhalten und Texturen

Die Tabelle 7.12 zeigt die chemische Formel und das Phasenverhalten der betreffenden methyl-substituierten Verbindungen.

Tabelle 7.12: Phasenverhalten der Verbindungen 4a-CH₃ und 4b-CH₃



Verb.	R	Phasenverhalten
4a-CH₃	OC ₈ H ₁₇	Cr 161 B ₅ 165 B ₂ 172 I
4b-CH₃	OC ₉ H ₁₉	Cr 157 B ₅ 163 B ₂ 168 I

Ähnlich den unsubstituierten Homologen bilden die Verbindungen **4a-CH₃** und **4b-CH₃** bei relativ hohen Temperaturen (um 170 °C) die schaltbare, für „bananenförmige“ Verbindungen typische B₂-Phase aus. Wie bereits beschrieben, ist die Textur dieser Phase unspezifisch – charakteristisch ist jedoch, daß unter entsprechenden Bedingungen eine Schlierentextur, aber keine homöotrope Textur möglich ist. Beim Abkühlen wird eine weitere Mesophase beobachtet, die das Phasensymbols B₅ erhielt. Im Verlauf der Phasenumwandlung B₅→B₂ ändert sich die Textur nur geringfügig. Die Umwandlungsenthalpie für den Übergang B₅/B₂ ist sehr gering. So beträgt sie z.B. bei der Substanz **4a-CH₃** nur 0,9 kJ/mol.

7.4.2 Röntgenografische Untersuchungen

Die Hochtemperaturphase wurde anhand der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen und der Beobachtungen des elektrooptischen Verhaltensⁱ dem Phasentyp B₂ zugeordnet.

Beim Abkühlen in die Tieftemperaturphase werden keine gravierenden Änderungen des Röntgendiagramms beobachtet. Der Schichtcharakter der Struktur bleibt erhalten; die Schichtdicke, die in der B₂-Phase kontinuierlich ansteigt, bleibt in der B₅-Phase konstant und verkleinert sich erst bei der Kristallisation sprunghaft (in Bild 7.23 ist die Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke der Verbindung **4b-CH₃** dargestellt).

ⁱ Diese Untersuchungen wurden durch die hohen Temperaturen und die starke Leitfähigkeit der Proben stark beeinträchtigt. Dennoch konnten typische Eigenschaften der B₂-Phase beobachtet, jedoch nicht quantitativ untersucht werden.

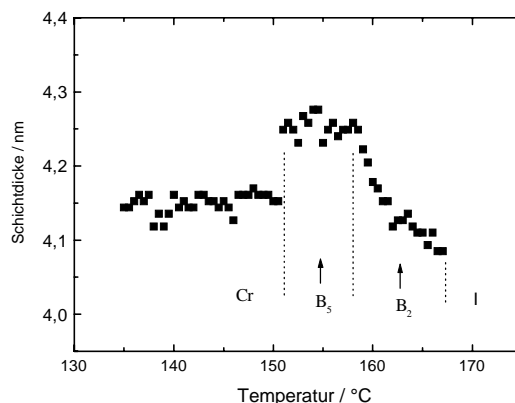


Bild 7.23: Temperaturabhängigkeit der Schichtdicken in der B_2 - und B_5 -Phase von Verbindung $4b-CH_3$

Neben einer Veränderung der Schichtdicke beobachtet man beim Übergang von der B_2 -Phase in die B_5 -Phase eine Veränderung der Streuung im Weitwinkelbereich. Die Röntgendiagramme unorientierter Proben zeigen eine deutliche Aufspaltung der Weitwinkelstreuung in drei diffuse Anteile.

Proben der methyl-substituierten Verbindungen konnten durch Tempern bzw. langsames Abkühlen aus der Schmelze auf einem Glasplättchen gut orientiert werden. Mit Hilfe des 2D-Detektors wurden die in Bild 7.24 abgebildeten Streubilder für die zwei verschiedenen Phasen erhalten.

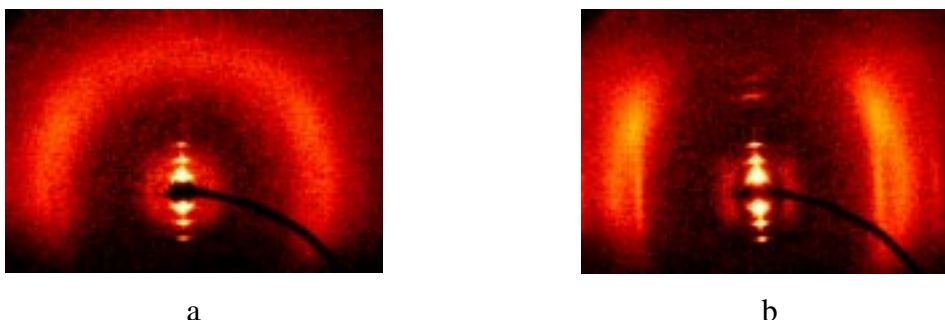


Bild 7.24: Röntgenografische Untersuchungen an Monodomänen der Verbindung $4a-CH_3$; a: Streubild der B_2 -Phase, b: Streubild der B_5 -Phase

Das Streubild der Hochtemperaturphase (a) entspricht dem Röntgenbild der B_2 -Phase bereits bekannter bzw. im Rahmen dieser Arbeit untersuchter „bananenförmiger“ Verbindungen. Der mit Hilfe des χ -Scans ermittelte Neigungswinkel beträgt etwa 28° und ist damit kleiner als in den B_2 -Phasen anderer Verbindungen. Beim Abkühlen der Probe in die Tieftemperaturphase werden zusätzliche diffuse Streuanteile im Weitwinkelbereich beobachtet, deren Maxima auf dem Äquator der Aufnahme liegen. Die Röntgenbilder der orientierten Proben zeigen an, daß diese drei diffusen Streumaxima senkrecht zur Schichtnormalen liegen. Die diesen Streuungen zugrunde liegenden Elektronendichteperioden müssen innerhalb der Schicht angeordnet sein. Im Röntgenbild der orientierten Probe der B_5 -Phase ist deutlich zu erkennen, daß die Weitwinkelstreuung außerhalb des Äquators der Aufnahme (wie in der B_2 -Phase) weiterhin vorhanden ist.

Zusätzlich erkennt man sowohl im Röntgenbild der B₂-Phase als auch im Röntgenbild der B₅-Phase deutlich eine weitere diffuse Streuung im Kleinwinkelbereich, deren Maximum auf dem Äquator liegt. Diese Streuung entspricht einer Periode von 2,1 nm innerhalb der smektischen Schicht und damit etwa dem lateralen Abstand von 4 bis 5 Molekülen. Erklärt werden kann dieser experimentelle Befund durch Cluster von Molekülen mit unterschiedlicher Biegungrichtung. Da diese Kleinwinkelstreuung auch bei der Untersuchung anderer „bananenförmiger“ Verbindungen beobachtet wurde, kann man davon ausgehen, daß sie kein Charakteristikum der methyl-substituierten Verbindungen darstellt. Eine systematische Untersuchung dieser Streuung wurde nicht vorgenommen.

Im Bild 7.25 a ist die Intensitätsverteilung der äquatorialen Weitwinkelstreuungen dargestellt. Aus den einzelnen Maxima erhält man Elektronendichteperioden von: $d_1 \cong 0,52$ nm, $d_2 \cong 0,45$ nm und $d_3 \cong 0,37$ nm senkrecht zur Schichtnormalen. Die Halbwertsbreiten der Anteile sind deutlich geringer als die der Weitwinkelstreuungen außerhalb des Äquators. Ordnet man die drei Streuvektoren den Gitterpunkten (110), (200) und (210) des reziproken Raumes zu, so kann man die Perioden mit einer zweidimensional-rechtwinkligen Elementarzelle mit den Parametern $a = 0,90$ nm und $b = 0,64$ nm beschreiben. In Bild 7.25 b ist eine schematische Skizze für die Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten dargestellt, wobei die Gitterpunkte der rechtwinkligen Zelle von den zentralen aromatischen Kernen der Moleküle besetzt werden. Offenbar wird bei der Umwandlung der B₂-Phase in die B₅-Phase eine zusätzliche Ordnung im Nahordnungsbereich ausgebildet. Man könnte sich vorstellen, daß sich die Mittelteile der Moleküle auf den Gitterpositionen zu ordnen beginnen, während die übrigen Molekülteile ihre ursprüngliche Unordnung beibehalten. Dafür spricht auch, daß die diffuse Weitwinkelstreuung außerhalb des Äquators, verursacht durch die Neigung der Moleküle, bei dieser Phasenumwandlung unverändert bleibt.

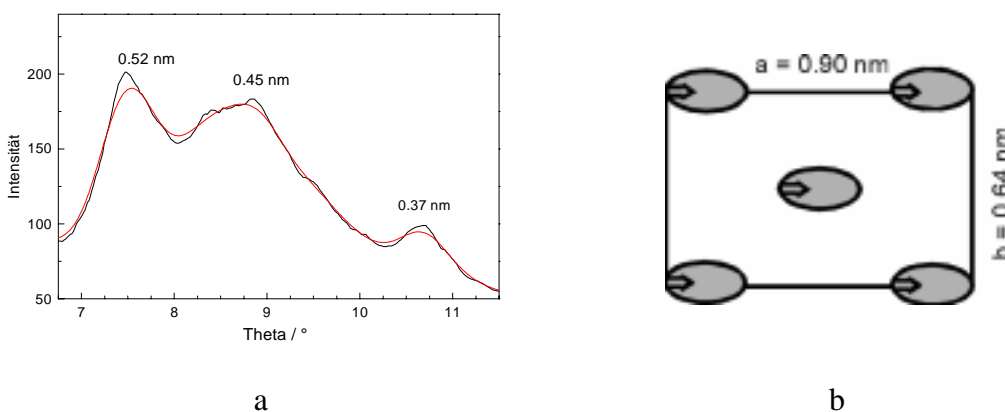
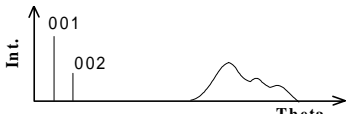


Bild 7.25: Auswertung der Untersuchungen an Monodomänen der Phase B₅ an Verbindung **4a-CH₃**; a: Aufspaltung der Weitwinkelstreuung auf dem Äquator des Streubildes, experimentell erhaltene und rechnerisch angepaßte Kurve und zu den Streumaxima gehörende d-Werte, b: Gitter zur Beschreibung der Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten

Die Tabelle 7.13 zeigt eine Zusammenstellung der d-Werte, Moleküllängen und zum Vergleich die berechneten und experimentell aus den Streubildern der orientierten Proben ermittelten Neigungswinkel für die B₂- und die B₅- Phasen der methyl-substituierten Verbindungen.

Tabelle 7.13: Zusammenstellung der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen für die B₂- und B₅-Phasen der Verbindungen **4a-CH₃** und **4b-CH₃**; links: schematische Darstellung der Streukurve der unorientierten Probe der Phase B₅, rechts: d-Werte, Moleküllängen, berechnete und experimentell ermittelte Neigungswinkel

Substanzen 4a-CH₃ und 4b-CH₃	Verb.	B ₂	B ₅	L ₁₂₀ /nm	ϑ _{ber} /° ⁱ	ϑ _{exp} /° ⁱⁱ
		d/nm	d/nm			
	4a-CH₃	3,99	4,05	4,78	32-34	27,5
	4b-CH₃	4,13	4,26	5,00	32-34	27,5

Die Abgrenzung der B₅-Phase von der B₂-Phase ist schwierig, da sich die Röntgenbilder kontinuierlich ändern. Doch läßt sich aus die Gesamtheit der Untersuchungsergebnisse (eingeschlossen ein geringer Umwandlungspeak in der DSC-Kurve) die Eigenständigkeit dieser Phase ableiten.

Die elektrooptischen Untersuchungen waren aufgrund der Verunreinigung der Substanzen mit elektrisch geladenen Teilchen und der daraus resultierenden hohen Leitfähigkeit der Proben nur in eingeschränktem Maße möglich. Grundsätzliche Änderungen des Schaltverhalten beim Übergang von der B₂-Phase in die B₅-Phase konnten jedoch nicht beobachtet werden. Da von Link [88] nach Experimenten an freistehenden Filmen für die B₅-Phase dieselbe Symmetrie wie für die B₂-Phase gefunden wurde, kann derselbe Schaltmechanismus wie für die B₂-Phase angenommen werden.

7.4.3 Weitere Untersuchungsergebnisse

- NMR-Untersuchungen

Mit Hilfe von NMR-Untersuchungen konnte Prof. Grande sowohl die Konformation der Moleküle als auch die Orientierungsordnungsparameter ermitteln. Er fand für die Substanz **4a-CH₃** einen Biegungswinkel von 120° und für die Verbindung **4b-CH₃** einen Biegungswinkel von 109°. Die Ordnungsparameter S ändern sich nicht in Abhängigkeit von der Temperatur und betragen für beide Substanzen 0,82. Beim Übergang von der Phase B₂ in die Phase B₅ ändert sich S nicht.

ⁱ ϑ_{ber}: berechnet nach (7.1)

ⁱⁱ ϑ_{exp}: experimentell ermittelt aus den χ-Scans der Streubilder der orientierten Proben

Tabelle 7.14: Ergebnisse der NMR-Untersuchung an Verbindung **4b-CH₃**, angegeben sind der Biegungswinkel α , der Ordnungsparameter S sowie die Winkel b_B , b_A , j_B und j_A

Verbindung	$\alpha / ^\circ$	S	$\beta_A / ^\circ$	$\varphi_A / ^\circ$	$\beta_B / ^\circ$	$\varphi_B / ^\circ$
4b-CH₃	109	0,82	36	46	35,5	52

7.5 Nitro-substituierte Verbindungen

2-Nitro-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate]

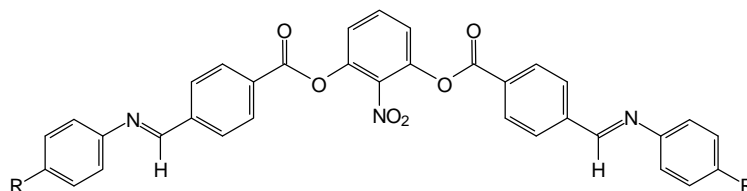
2-Nitro-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-decylphenyliminomethyl)benzoat]

Zu einer interessanten Klasse der untersuchten Flüssigkristalle gehören Verbindungen mit einem Nitrosubstituenten an der 2-Position des zentralen aromatischen Rings. Der Einfluß der Nitrogruppe auf das restliche Molekül sollte sowohl sterischer als auch elektronischer Natur sein. Der Nitrosubstituent sollte auch zu einem relativ großen Querdipolmoment führen.

7.5.1 Phasenverhalten und Texturen

Die Tabelle 7.15 zeigt das Phasenverhalten der untersuchten Homologen. Alle Verbindungen dieser Gruppe bilden eine Mesophase aus, welche als B₇ bezeichnet wird. Faszinierend sind die ungewöhnlichen Texturen, die diese Substanzen ausbilden, welche mit anderen bekannten Texturen thermotrope Flüssigkristalle, die „bananenförmigen“ Verbindungen eingeschlossen, nicht vergleichbar sind [80, 89].

Tabelle 7.15: Phasenverhalten der Verbindungen **5a-NO₂** bis **5e-NO₂**



Verb.	R	Phasenverhalten
5a-NO₂	OC ₆ H ₁₃	Cr 107 B ₇ 177 I
5b-NO₂	OC ₇ H ₁₅	Cr 80-85 B ₇ 176 I
5c-NO₂	OC ₈ H ₁₇	Cr 116 B ₇ 177 I
5d-NO₂	OC ₉ H ₁₉	Cr ? B ₇ 178 I
5e-NO₂	C ₁₀ H ₂₁	Cr 78 B ₇ 165 I

Beim schnellen Abkühlen aus der isotropen Schmelze bildet sich aus unregelmäßigen Bündeln von faden- und lanzenartigen Keimen eine unspezifische Textur aus (vgl. Bild 7.26a). Beim sehr langsamen Abkühlen kann man lang ausgedehnte fadenförmige Keime beobachten, welche bei genauerem Betrachten häufig als Spiralen (Bild 7.26b) oder Doppelspiralen (Bild 7.26c) beschrieben werden können. Im selben Präparat tritt etwa die gleiche Anzahl rechtshändiger und linkshändiger Spiralen (Helices) auf.

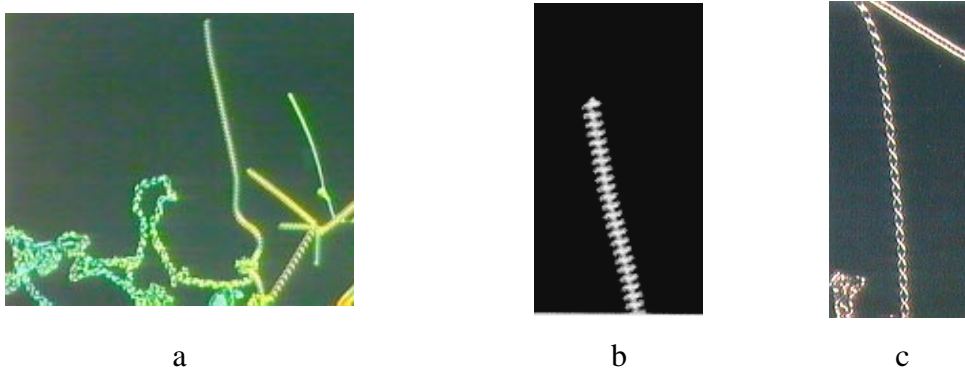


Bild 7.26: Bildung der Textur der B_7 -Phase aus der isotropen Schmelze von Substanz $5c-NO_2$;
 a: Wachstum faden-, lanzettenartiger und perlschnurähnlichen Keime, b: Spirale, c:
 Doppelspirale

Die nach dem Zusammenwachsen der Keime entstehenden Texturen sind ungewöhnlich und sehr komplex. Präpariert man eine Probe in einer Zelle mit einer Dicke von $2\ \mu\text{m}$, dann erscheint die B_7 -Phase stellenweise als schwach doppelbrechende Fächertextur, welche an die für SmA -Phasen typische Fächertextur erinnert (Bild 7.27a). Häufig kann man innerhalb der Fächer dunkle Streifen mit gleichen Abständen in der Größenordnung von $2\ \mu\text{m}$ beobachten, glatte Fächertexturen sind jedoch auch möglich. Vereinzelt wachsen auch zirkulare oder ovale Domänen, welche äquidistante Streifen bzw. Ringe aufweisen (deren Abstände liegen ebenfalls in der Größenordnung von $2\ \mu\text{m}$).

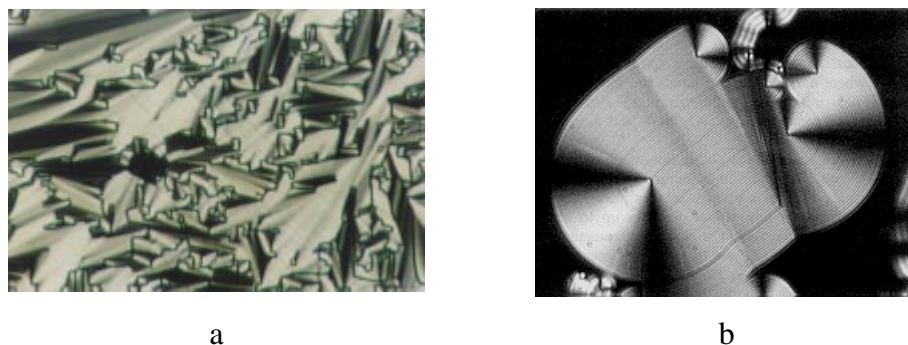


Bild 7.27: Texturen der B_7 -Phase von Verbindung $5c-NO_2$; a: Fächertextur in $2\ \mu\text{m}$ dicker Sandwichzelle,
 b: ovale Domäne mit Streifen gleichen Abstands

Sowohl das Auftreten spiralförmiger Keime als auch das Auftreten zirkularer und ovaler Domänen mit konzentrischen äquidistanten Ringen deutet auf eine helikale Überstruktur der B_7 -Phase hin. Zirkuläre Domänen mit äquidistanten Streifen sind auch von chiralen smektischen C-Phasen bekannt (SmC^*). Diese Linien werden auch als „Chiralitätslinien“ bezeichnet. Im Gegensatz zur SmC^* -Phase, die aus chiralen Molekülen gebildet wird, ist die B_7 -Phase aus achiralen Molekülen aufgebaut. Theoretische Betrachtungen von Link et al. [45] zeigten, daß durch bestimmte Anordnungen gebogener Moleküle chirale smektische Schichten resultieren, die eine helikale Überstruktur induzieren können.

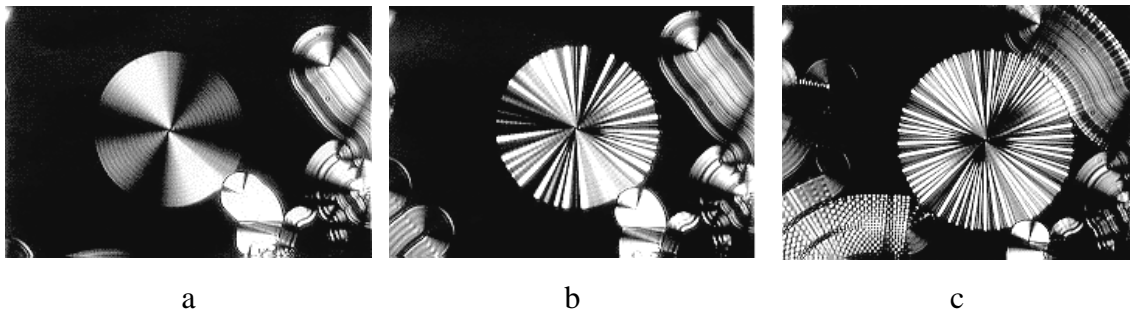


Bild 7.28: Entwicklung einer zirkularen Texturdomäne beim Abkühlen einer 2 μm dicken Probe der Verbindung 5c-NO_2 aus der isotropen Schmelze;

In Bild 7.28 ist die Entwicklung einer zirkularen Texturdomäne aus der isotropen Schmelze dokumentiert. Sie wächst spiralförmig - im gezeigten Beispiel im Uhrzeigersinn - und verfügt ebenfalls über äquidistante Ringe (Bild 7.28a). Diese Ringe bleiben auch beim Drehen der Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren erhalten und sind auch im natürlichen, nichtpolarisierten Licht sichtbar. Beim Abkühlen der Probe verändert sich die zirkuläre Domäne und nimmt das Aussehen einer Rosette an (Bild 7.28b). Wie Bild 7.28c zeigt, verändern sich auch andere Texturdomänen in ähnlicher Weise. So entstehen aus regelmäßigen eindimensionalen Periodizitäten ebenfalls regelmäßige zweidimensionale Bilder.

Nach dem vollständigen Zusammenwachsen der verschiedenen Domänen entstehen außergewöhnliche und sehr eindrucksvolle Texturen. Einige Beispiele sind im Bild 7.29 dargestellt. Gelegentlich treten Texturphänomene auf, welche an die Myelin-Texturen lyotroper Flüssigkristalle erinnern.

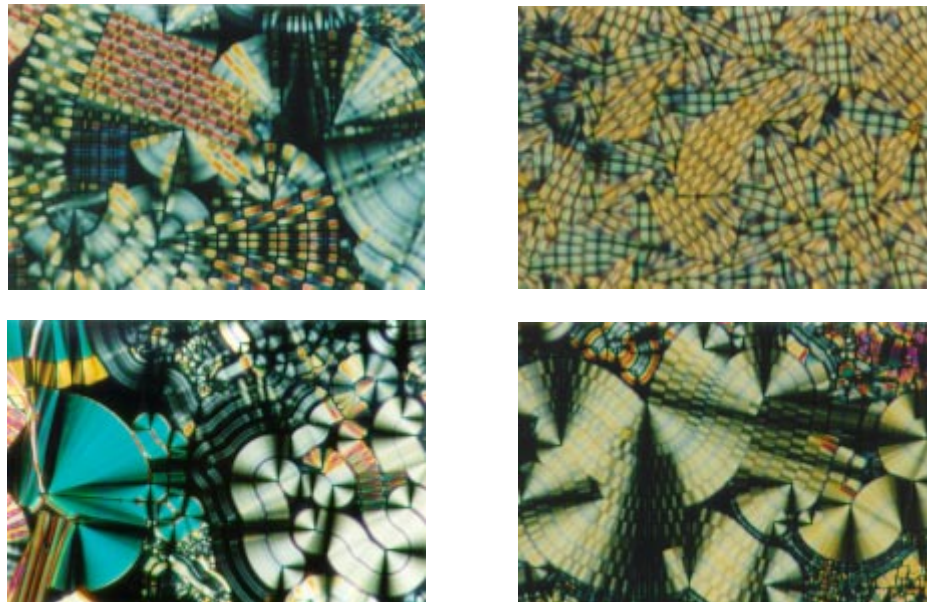


Bild 7.29: Texturvarianten der B_7 -Phase von Verbindung 5c-NO_2

Ungewöhnlich und bisher nicht vollständig verstanden ist das gleichzeitige Auftreten sehr unterschiedlicher Texturmerkmale. So treten beispielsweise ovale oder zirkuläre Domänen mit großer Doppelbrechung neben Domänen mit kleiner Doppelbrechung oder ausgedehnte strukturlose lanzen- oder fadenartige Gebilde neben Spiralen oder Doppelspiralen auf. Eine denkbare Erklärung ist die Koexistenz homochiraler und racemischer Bereiche. Die Existenz homochiraler und racemischer Domänen konnte an der B₇-Phase mit Hilfe detaillierter elektrooptischer Untersuchungen bereits nachgewiesen werden.

7.5.2 Röntgenografische Untersuchungen

Um nähere Informationen über die Struktur der B₇-Phase zu erhalten, wurden verschiedene Röntgenuntersuchungen durchgeführt. Das Bild 7.30 a zeigt das Streudiagramm einer unorientierten Probe der Verbindung **5a-NO₂**. Der Kleinwinkelbereich wurde ergänzend mit einer Kleinwinkelkammer untersucht. Das Bild 7.30 b zeigt als repräsentatives Beispiel die Aufnahme der Verbindung **5b-NO₂**. Die Streudiagramme der B₇-Phase besitzen eine diffuse Weitwinkelstreuung (~10°), welche anzeigt, daß die lateralen Abstandsbeziehungen der Moleküle flüssigkeitsähnlich sind. Bei kleinen und mittleren Winkeln treten mehrere Reflexe auf, die nicht mit einer einfachen Schichtstruktur zu erklären sind.

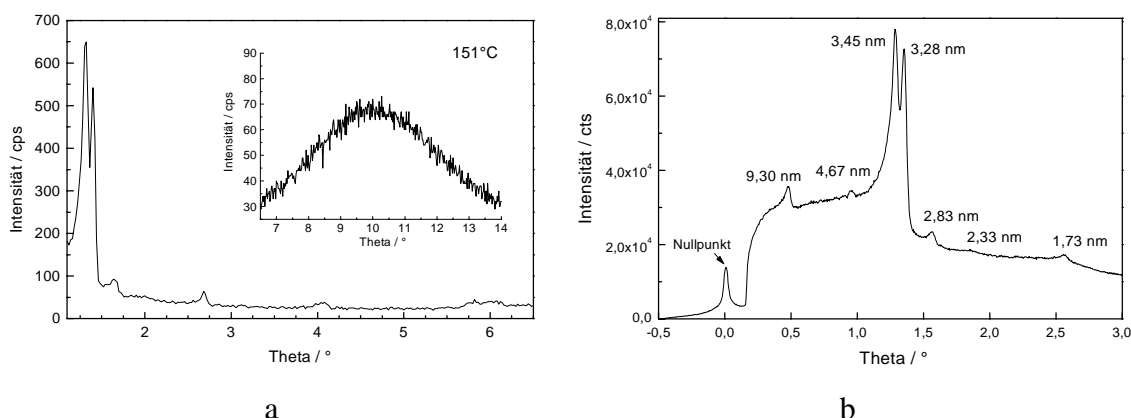


Bild 7.30: Röntgenografische Untersuchung der B₇-Phase; a: Streudiagramm (Klein- und Weitwinkelbereich) einer unorientierten Probe von Verbindung **5a-NO₂** bei 151 °C, aufgenommen mit dem Guinier-Goniometer, b: der Kleinwinkelbereich der B₇-Phase von Verbindung **5b-NO₂** bei 165 °C, erhalten mit der Kleinwinkelkammer

Alle nitro-substituierten Verbindungen der untersuchten homologen Reihe zeigen ein Streubild mit denselben charakteristischen Merkmalen, welche man am deutlichsten auf Filmaufnahmen erkennen kann.

Um die Eigenheiten des Röntgenbildes der B₇-Phase zu verdeutlichen, sind in der Tabelle 7.16 die Elektronendichteperioden (d-Werte) einer Substanz, die mit Hilfe der Guinier-Film-Methode erhalten wurden, zusammengestellt. Außerdem ist die Skizze einer Streukurve abgebildet, wobei versucht wurde, neben der Lage der Kleinwinkelreflexe auch deren relative Intensitäten zu berücksichtigen.

Tabelle 7.16: Schematische Darstellung der Streukurve einer unorientierten Probe der B₇-Phase von Verbindung **5a-NO₂**; Beugungswinkel, d-Werte und relative Intensitäten der Reflexe (Guinier-Film-Methode)

B ₇ -Phase der Verbindung 5a-NO₂	Beschreibung des Reflexes			
	Θ/°	d/nm	Art	Intensität
	0,511	8,63 ⁱ	scharf	gering
	0,988	4,47	scharf	gering
	1,319	3,34	scharf	sehr hoch
	1,413	3,12	scharf	sehr hoch
	1,653	2,76	scharf	gering
	1,975	2,23	scharf	sehr gering
	2,688	1,64	scharf	hoch
	4,003	1,10	scharf	hoch
	4,097	1,08	scharf	hoch
	6	0,74	diffus	Aufspaltung wahrscheinlich

In der Tabelle 7.17 sind die d-Werte aller untersuchten nitro-substituierten Verbindungen gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, daß die Perioden sich mit zunehmender Länge der Alkyl- bzw. Alkyloxyketten vergrößern.

Tabelle 7.17: Zusammenstellung der aus den Kleinwinkelreflexen erhaltenen Perioden der Verbindungen **5a-NO₂** bis **5e-NO₂** (ermittelt aus Filmaufnahmen unorientierter Proben und Kleinwinkel-aufnahmen)

Reflex Nr.	d-Werte/nm (Guinier-Film-Methode und Kleinwinkelkammer)				
	5a-NO₂	5b-NO₂	5c-NO₂	5d-NO₂	5e-NO₂
	OC ₆ H ₁₃	OC ₇ H ₁₅	OC ₈ H ₁₇	OC ₉ H ₁₉	C ₁₀ H ₂₁
1	8,63	9,30	10,08	11,35	10,08
2	4,47	4,61	4,97	5,59	4,93
3	3,35	3,45	3,56	3,70	3,65
4	3,12	3,28	3,45	3,53	3,31
5	2,67	2,84	3,03	3,24	2,78
6	2,23	2,33	2,46	2,68	– ⁱⁱ
7	1,64	1,71	1,79	1,87	1,91
8	1,10	– ⁱⁱ	1,20	– ⁱⁱ	– ⁱⁱ
9	1,08	1,13	1,18	1,23	1,27
10	0,74	0,75	0,75	0,77	0,75

Das Röntgenbild einer teilorientierten Probe der Verbindung **5a-NO₂** ist in Bild 7.31 dargestellt. Die Maxima der Kleinwinkelreflexe liegen mit Ausnahme der Streuung bei etwa 6° auf dem Meridian der Aufnahme. Die diffuse Weitwinkelstreuung bei ca. 10° zeigt keine Aufspaltung. Die Streuvektoren der scharfen Reflexe sind zueinander inkommensurabel. Dieser Befund schließt eine einfache Schichtstruktur aus.

ⁱ Aus der Kleinwinkel Aufnahme entnommen.

ⁱⁱ Der Reflex ist vorhanden, aber aufgrund zu geringer Intensität nicht auswertbar.

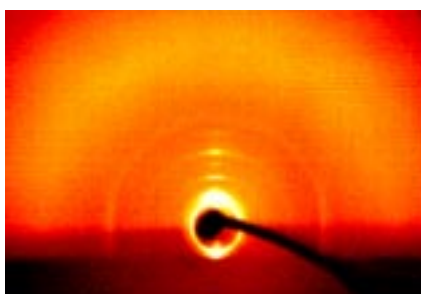


Bild 7.31: Röntgenbild der B₇-Phase einer teilorientierten Probe von Verbindung **5a-NO₂** bei 151 °C

Für die Verbindung **5c-NO₂** lagen auch Röntgenuntersuchungen von Bedel et al. [90] vor. Sie beschreiben 4 Hauptreflexe und mehrere Reflexe höherer Ordnung, die zu intensitätsschwach sind, um analysiert zu werden. Ein Modell zur Beschreibung des Röntgenbildes wurde nicht angegeben. Die Tabelle 7.18 zeigt einen Vergleich der von Bedel et al. [90] erhaltenen *d*-Werte mit denen, die wir bei der Untersuchung der Verbindung **5c-NO₂** mit Hilfe der Kleinwinkelkammer erhalten haben.

Tabelle 7.18: Vergleich der *d*-Werte von Bedel et al. [90] mit den eigenen Meßwerten

Bedel et al. (Bordeaux)			Eigene Messungen		
Strahlenquelle: rotierende Anode Detektor: Image Plate (2dim)			Strahlenquelle: konv. Röntgenröhre Detektor: Zählrohr (Kleinwinkelkammer)		
OC ₈ H ₁₇	OC ₉ H ₁₇	Beschreibung	5c-NO₂ OC ₈ H ₁₇	5d-NO₂ OC ₉ H ₁₇	
10,60	11,2		10,08	11,35	
5,19	5,32		4,97	5,59	
3,55	3,71	Reflex mit der höchsten Intensität	3,56	3,70	zwei scharfe Reflexe mit vergleichbarer Intensität
3,08	3,25		3,45	3,53	
4 Hauptreflexe im Kleinwinkelbereich, außerdem mehrere Vielfache schwacher Intensität			3,03	3,24	

Die untersuchten nitro-substituierten Verbindungen zeigten eine weitere Gemeinsamkeit. Weder bei den optischen und kalorimetrischen noch bei den röntgenografischen Untersuchungen wurde eine scharfe Umwandlung zwischen dem kristallinen Zustand und der Mesophase beobachtet. Die Kristallisation ist offenbar stark gehindert und erfolgt sehr langsam. Bei den röntgenografischen Untersuchungen wurde schon ab 10-15 °C unterhalb der Klärpunkte eine Vielzahl scharfer Reflexe im gesamten untersuchten Beugungswinkelbereich beobachtet. Dieser Befund ist nur durch eine beginnende Kristallisation erklärbar. Die Existenz einer weiteren Mesophase unterhalb der B₇-Phase, wie sie aufgrund der Ergebnisse der dielektrischen Untersuchungen angenommen wurde [78], ist aus diesem Grund äußerst unwahrscheinlich.

7.5.3 Weitere Untersuchungsergebnisse

- NMR-Untersuchungen

Die NMR-Spektren der B₇-Phase unterscheiden sich deutlich von denen der B₁- oder B₂-Phase. Im Rahmen der Meßgenauigkeit verändern sich die Positionen der Linien nicht merklich gegenüber der isotrop-flüssigen Phase, d.h. makroskopisch verhält sich die B₇-Phase quasi-isotrop, so daß keine Aussagen über die Orientierungsordnung oder über die Konformation getroffen werden können. Das quasi-isotrope Verhalten könnte damit zusammenhängen, daß aufgrund der helikalen Anordnung der smektischen Filamente innerhalb relativ kurzer Distanzen sehr verschiedene Molekülanordnungen auftreten können (innerhalb der Zeitskala der NMR-Messungen). Ein anderes Merkmal des ¹³C-Spektrums der B₇-Phase ist eine Verbreiterung der Linien mit abnehmender Temperatur. Da intermolekulare Wechselwirkungen als Ursache ausgeschlossen werden können, ist anzunehmen, daß dynamische Effekte wie z.B. Selbstdiffusion der Moleküle dafür verantwortlich sind [91].

- Dielektrische Untersuchungen

Die Verbindungen **5b-NO₂** und **5c-NO₂** wurden dielektrisch charakterisiert [78]. Es wurden keine molekularen Mechanismen (Umorientierung des Einzelmoleküls um kurze oder lange Molekülachse) gefunden. Die Ursache für diesen Befund könnte die Kompensation der Querdipolmomente der Moleküle sein. In der B₇-Phase wurde ein Absorptionsgebiet im Niederfrequenzbereich beobachtet, daß auf einen kollektiven Mechanismus zurückgeführt wird. Die dielektrischen Inkremente der untersuchten Verbindungen verändern sich bei 122 °C. Bei den genannten Temperaturen wurden kleine kalorimetrische Signale beobachtet. Daher wurde im Gegensatz zu den Ergebnissen der röntgenografischen Untersuchungen die Existenz einer weiteren neuen B-Phase angenommen, die mit B₈ bezeichnet wurde.

- Untersuchungen an freistehenden Filmen

Im Rahmen der Arbeit wurde auch versucht, freistehende Filme zu präparieren, indem wir die Substanz in einem Rahmensystem mit Hilfe eines beweglichen Gleiters bei einer Temperatur kurz unterhalb des Klärpunktes aufspannten (Bild 7.32).

Nach erfolgreicher Präparation untersuchten wir die freistehenden Filme mit Hilfe des Polarisationsmikroskops Leica DMRXP. Dieses Mikroskop kann neben der Beobachtung im Durchlicht auch als Auflichtmikroskop verwendet werden.

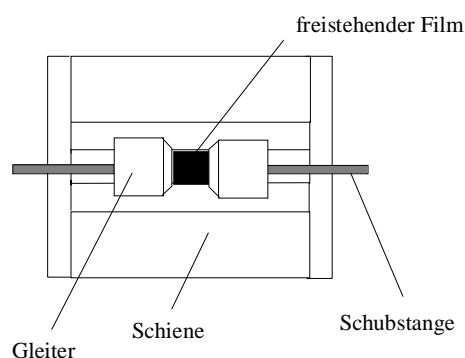


Bild 7.32: Zur Präparation freistehender Filme verwendeter Ofen, bestehend aus festen Schienen, einem feststehenden Gleiter und einem über eine Schubstange beweglichen Gleiter [92]

Durch die Verschiebung der beweglichen Gleiter konnte der Film bis etwa auf die dreifache Länge ausgedehnt werden. Bei Beobachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheinen unterschiedlich gefärbte Streifen von verschiedener Breite parallel zur Streckrichtung (Bild 7.33a). Oberhalb einer kritischen Länge zerreißt der Film in einzelne dünne Streifen bzw. Fäden (Bild 7.33c). Auf diese Weise konnten Fäden von etwa 10 μm Breite und 4-5 mm Länge gezogen werden. Beim Abkühlen bleiben die freistehenden Filme bzw. die Fäden bis Raumtemperatur erhalten, allerdings in glasartiger Form. Beim erneuten Aufheizen auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur entstehen wieder weiche, flexible Filme bzw. Fäden.



a



b



c



d

Bild 7.33: Mikroskopische Untersuchung freistehender Filme der Substanz **5c-NO₂**; a: Freistehender Film mit Streifen bei 175 °C, b: gerissener Film, c: Fäden bei 165 °C, d: Faden mit „Verjüngung“ bei 165 °C

Experimente, um die erhaltenen Filme röntgenografisch zu untersuchen, führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Die Ursache dafür ist die geringe „Probendicke“. Für die röntgenografische Untersuchung dünner Filme sind Röntgenquellen, die eine intensivere Strahlung liefern, notwendig.

- Optische Untersuchungen

Jákli et al. [93] führten intensive Studien über das Wachstum der schraubenförmigen Keime der B₇-Phase durch. Bei diesen Keimen handelt es sich offenbar um Spiralen oder Doppelspiralen von smektischen Filamenten. In den Filamenten selbst bilden die smektischen Schichten konzentrische Zylinder. In den meisten Fällen sind die smektischen Filamente in den spiralförmigen Keimen dicht gepackt. Dies ist günstiger, weil dadurch die Grenzfläche zwischen dem Flüssigkristallkeim und der umgebenden isotropen Schmelze und damit gleichzeitig die Grenzflächenenergie minimiert wird. Solche Keime sind auch relativ stabil gegenüber Undulationen, denn eine Biegung der Keime würde die Oberflächenenergie erhöhen. Das Bild 7.34 zeigt schematisch eine links- und eine rechtshändige Spirale smektischer Filamente.

Die Spiralen wachsen mit konstanter Geschwindigkeit ohne merkliche Änderung ihres Durchmessers. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist indirekt proportional zum Durchmesser der Spiralen. Keime, die keine helikale Gestalt aufweisen, sind dünner und wachsen schneller als die spiralförmigen Keime.

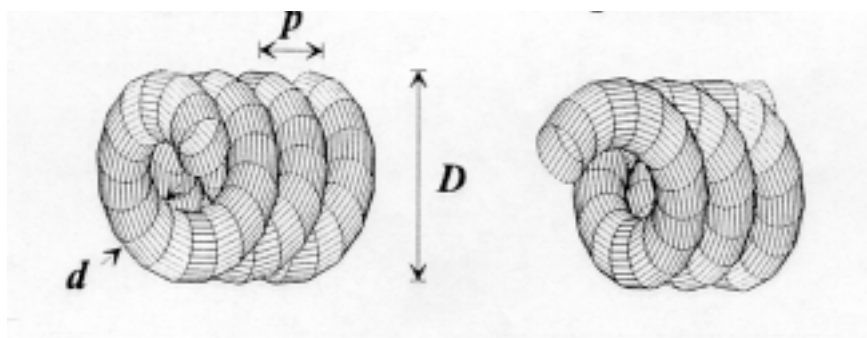


Bild 7.34: Modell für einfache links- und rechtshändige Spiralen nach Jákli et al. [93], p : Ganghöhe der Helix (pitch), d : Durchmesser der Filamente, D : Durchmesser der Spirale; links: linkshändige Spirale, rechts: rechtshändige Spirale

7.6 Brom-substituierte Verbindungen

Bis[(4-alkyloxyphenyloxy)carbonyl]phenyl]-4-brom-isophthalate

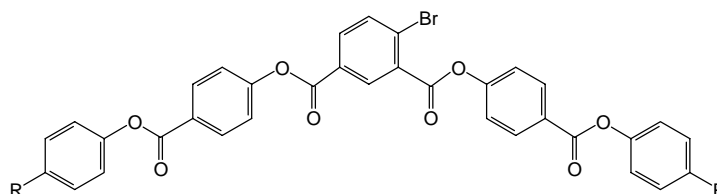
Im folgenden Abschnitt sollen Fünfkernverbindungen vorgestellt werden, welche sich von der 4-Bromisophthalsäure ableiten. Auch die äußeren aromatischen Ringe sind über Estergruppen mit der Zentraleinheit der Moleküle verbunden. Durch den Ersatz der Azomethingruppe durch Estergruppen sollte auch die thermische Stabilität der Verbindungen erhöht werdenⁱ.

ⁱ Die in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Dehne am Fachbereich Chemie der Universität Rostock synthetisiert.

7.6.1 Phasenverhalten und Texturen

Alle untersuchten Vertreter der homologen Reihe weisen eine stabile Mesophase auf, welche dem Phasentyp B_2 zugeordnet werden konnte. Die Klärpunkte der Verbindungen liegen um $165\text{ }^\circ\text{C}$; der Existenzbereich der Mesophase beträgt ca. $30\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Tabelle 7.19) [94, 95].

Tabelle 7.19: Phasenverhalten der Verbindungen **6a-Br** bis **6f-Br**



	R	Phasenverhalten
6a-Br	OC_5H_{11}	Cr 136 B_2 164 I
6b-Br	OC_6H_{13}	Cr 135 B_2 164 I
6c-Br	OC_7H_{15}	Cr 138 B_2 164 I
6d-Br	OC_8H_{17}	Cr 132 B_2 166 I
6e-Br	OC_9H_{19}	Cr 130 B_2 166 I
6f-Br	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	Cr 130 B_2 167 I

Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze erhält man uneinheitliche Texturen, welche körnige („grainy“) Bereiche, aber auch ovale und fächerförmige Domänen enthalten können (Bild 7.35). Bisweilen kann man Querstreifen beobachten, welche parallel zu den smektischen Schichten verlaufen. In Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Oberflächen der mikroskopischen Präparaten kann auch eine Schlierentextur erhalten werden.

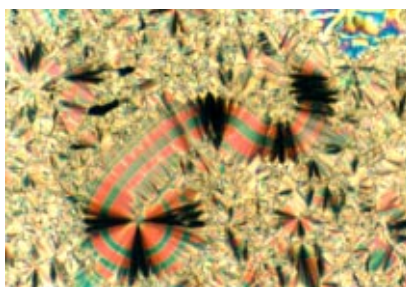


Bild 7.35: Textur der B_2 -Phase der Verbindung **6b-Br**, $160\text{ }^\circ\text{C}$

7.6.2 Elektrooptische Untersuchungen

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes an eine EHC-Zelle (z.B. 4 oder $6\text{ }\mu\text{m}$ dick), gefüllt mit einer der Substanzen der Reihe **6-Br**, beobachtet man zunächst eine Umwandlung der unspezifischen Textur in eine glatte Fächertextur. Danach beobachtet man als Nullzustand eine Fächertextur mit Querstreifen. Wie Bild 7.36 zeigt, sind die Texturen der Schaltzustände unabhängig von der Polarität des angelegten elektrischen Feldes. Der Sättigungswert ist bei der verwendeten $4\text{ }\mu\text{m}$ dicken Zelle bereits bei 30 V

erreicht. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten schaltbaren Verbindungen konnte bei der elektrooptischen Untersuchung der Verbindungen dieser Substanzreihe in keinem Fall eine Änderung der Auslöschungslinien (beispielsweise die Drehung eines Auslöschungskreuzes) beobachtet werden.

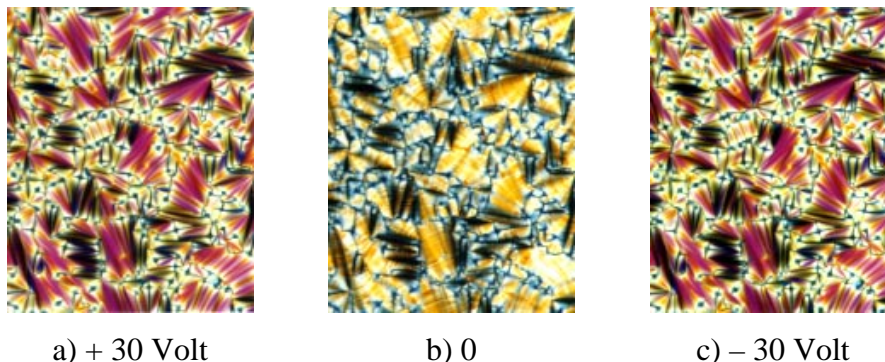


Bild 7.36: Optische Schaltbilder der B_2 -Phase von Verbindung **6f-Br** in Abhängigkeit von der Polarität des elektrischen Feldes, Zelle: $4 \mu\text{m}$ dick, Temperatur: $150 \text{ }^\circ\text{C}$

Ein Charakteristikum der Substanzreihe **6-Br** ist in Bild 7.37 dokumentiert. Die Umorientierung der Moleküle während des Schaltprozesses geht mit einer Domänenwandverschiebung einher, welche sich über ein begrenztes Spannungsintervall unterhalb der Sättigung erstreckt [96]. Dieses Verhalten wurde nur an dieser Substanzklasse beobachtet.

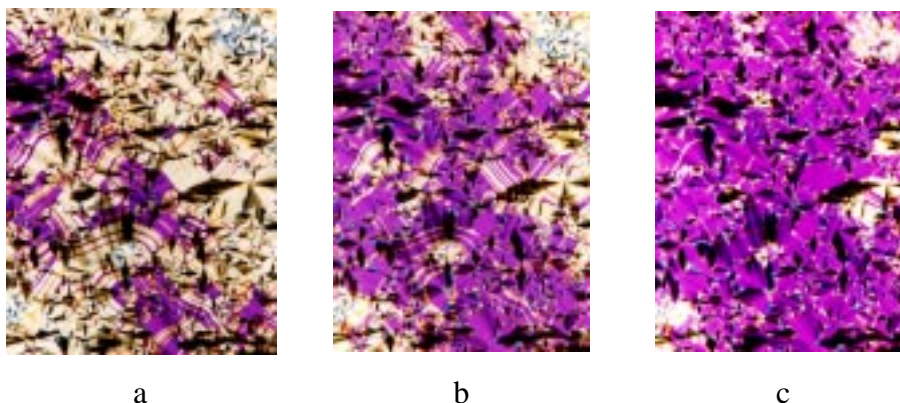


Bild 7.37: Optische Schaltbilder der B_2 -Phase von Verbindung **6e-Br** in Abhängigkeit von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes - Dokumentation der Domänenwandverschiebung [96]; Zelle: $4 \mu\text{m}$ dick, Temperatur: $147 \text{ }^\circ\text{C}$, a: $+37 \text{ V}$, b: $+39 \text{ V}$, c: $+41 \text{ V}$

Die Versuche zur Ermittlung der Stromantwortkurven erbrachten keine eindeutigen Ergebnisse, auch wenn die Substanzen zusätzlich gereinigt wurden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die optischen Schaltzustände der Substanzen der Reihe **6-Br** unabhängig von der Polarität des Feldes sind und die Auslöschungslinien sich während des Schaltprozesses nicht verändern. Nach dem Modell von Link et al. [45] sind diese Beobachtungen nicht mit einem homochiralen Grundzustand vereinbar. Beim Vorliegen eines homochiralen Grundzustandes sollten entsprechend dem Modell die Auslöschungslinien in Abhängigkeit vom Vorzeichen des angelegten Feldes in entgegengesetzter Richtung rotieren. Vielmehr weisen die Ergebnisse auf einen racemischen Grundzustand hin, in welchem die Moleküle eine synklinische antiferroelektrische Anordnung aufweisen. Das heißt, die Neigungsrichtung

der Moleküle ist in benachbarten Schichten gleich, während die polaren Achsen der Moleküle, also die Biegungrichtungen, alternieren [97, 98, 99].

7.6.3 Röntgenografische Untersuchungen

Das Bild 7.38a zeigt das Streudiagramm einer unorientierten Probe der Verbindung **6f-Br** als Beispiel für diese Substanzgruppe. Im Kleinwinkelbereich des Streudiagramms tritt ein intensitätsstarker Schichtreflex auf und vergleichsweise schwach seine höheren Ordnungen. Im Weitwinkelbereich findet man eine diffuse Streuung. Demnach sind die Moleküle zwar in Schichten geordnet, innerhalb der Schichten sind die Molekülschwerpunkte jedoch statistisch verteilt (flüssig-ähnlich).

Die Schichtdicken der 6 Verbindungen der homologen Substanzreihe **6-Br** sind in Bild 7.38b dargestellt. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Länge der Alkylketten und der Schichtdicke. Unter der Voraussetzung, daß alle Moleküle in der gleichen Konformation vorliegen (wird durch Ergebnisse der NMR-Untersuchungen gestützt, vgl. Kap. 7.6.4 S. 65), nehmen wir aufgrund des linearen Zusammenhanges an, daß die Alkylketten gestreckt vorliegen (all-trans-Konformation).

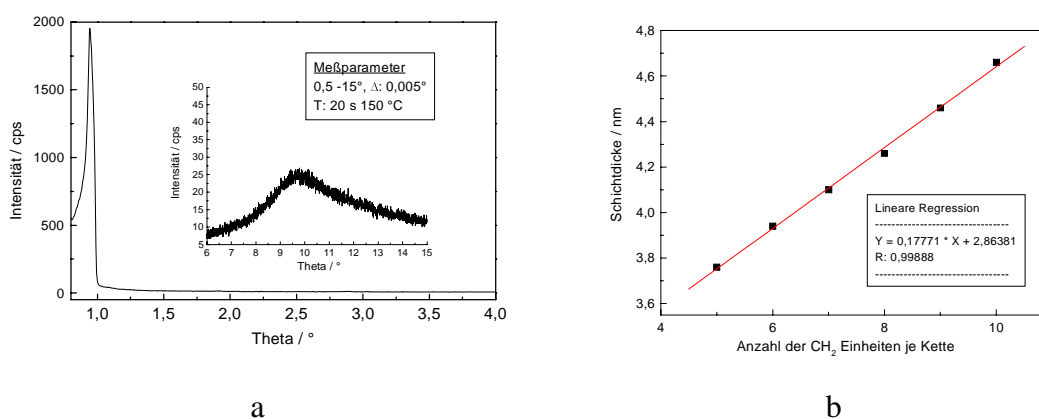
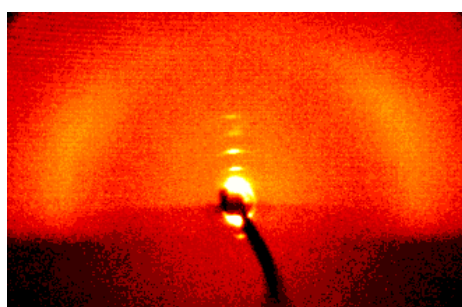
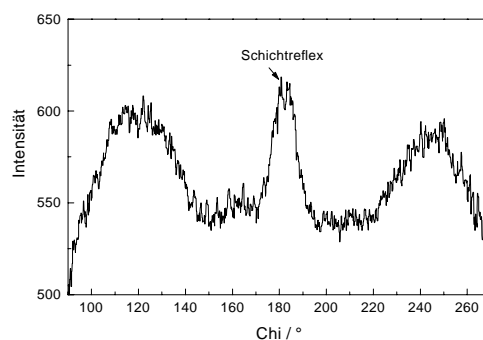


Bild 7.38: Röntgenuntersuchungen an unorientierten Proben; a: Streukurve der B_2 -Phase von Verbindung **6f-Br** (150 °C), b: Schichtdicken der B_2 -Phasen der Verbindungen **6a-Br** bis **6f-Br** in Abhängigkeit von der Länge der Alkylketten, ermittelt mit der Guinier-Methode

Durch langsames Abkühlen eines Substanztropfens konnten orientierte Proben erhalten werden, deren zweidimensionale Röntgenbilder mit Hilfe des 2D-Detektors registriert werden konnten. In Bild 7.39 werden die Ergebnisse der Untersuchung an Verbindung **6f-Br** als repräsentatives Beispiel gezeigt. Wie aus Bild 7.39a ersichtlich ist, liegen die Schichtreflexe auf dem Meridian der Aufnahme und die Maxima der diffusen Weitwinkelstreuungen außerhalb des Äquators.



a



b

Bild 7.39: Röntgenuntersuchung einer orientierten Probe der B_2 -Phase von Verbindung **6f-Br**; a: Streubild einer Monodomäne der B_2 -Phase (130 °C), b: zugehöriger χ -Scan

Die beiden Maxima der Weitwinkelstreuung schließen einen Winkel von 134° ein (vgl. χ -Scan in Bild 7.39 b), woraus man einen Neigungswinkel von $\vartheta_{\text{exp}} = 23^\circ$ ableiten kann. Aus den Kleinwinkelreflexen läßt sich eine Schichtdicke von 4,66 nm ermitteln. Unter Annahme eines Biegungswinkels von 126° (vgl. Ergebnisse der NMR-Untersuchungen Kap. 7.6.4, S. 65) wurde am Molekülmodell eine Moleküllänge von 5,36 nm bestimmt. Nach der Gleichung (7.1) erhält man einen Neigungswinkel $\vartheta_{\text{ber}} = 30^\circ$.

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, daß alle Verbindungen der Reihe **6-Br** eine Schichtstruktur mit zur Schichtnormalen geneigten Anordnung der Moleküle ausbilden. Die erhaltenen Röntgenbilder und Elektronendichteperioden können als charakteristisch für die B_2 -Phase bezeichnet werden.

In der Tabelle 7.20 sind die d -Werte, Moleküllängen sowie die Neigungswinkel der homologen Verbindungen **6-Br** zusammengestellt.

Tabelle 7.20: Zusammenstellung der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an der B_2 -Phase der Verbindungen **6a-Br** bis **6f-Br**; links: Kalottenmodell, rechts: d -Werte, Moleküllängen, berechnete und experimentell ermittelte Neigungswinkel

Kalottenmodell der Verbindung 6f-Br	Substanzen 6a-Br bis 6f-Br , B_2 -Phase				
	d/nm	L_{126°/nm	$\vartheta_{\text{ber}}/^\circ$ ⁱ	$\vartheta_{\text{exp}}/^\circ$ ⁱⁱ	
	6a-Br	3,76	4,24	28	22
	6b-Br	3,94	4,47	28	25
	6c-Br	4,10	4,69	29	23
	6d-Br	4,26	4,92	30	26
	6e-Br	4,46	5,14	30	20
	6f-Br	4,66	5,36	30	23

Eine Besonderheit wurde bei der Untersuchung der kurzketigen Homologen beobachtet. Die Film-Guinier-Aufnahmen gaben deutliche Hinweise auf eine zusätzliche diffuse Streuung im Weitwinkelbereich. Das Bild 7.40 zeigt eine genauere Analyse der Weitwinkelstreuung von Verbindung **6a-Br**. Das Streudiagramm wurde mit dem Guinier-Goniometer bei langen Zählzeiten aufgezeichnet. Anschließend wurde von der

ⁱ ϑ_{ber} : berechnet nach (7.1)

ⁱⁱ ϑ_{exp} : experimentell ermittelt aus den χ -Scans der Streubilder der orientierten Proben

erhaltenen Kurve die Untergrundstreuung abgezogen und das resultierende asymmetrische Profil der Streuung mit zwei Gauss-Funktionen angepaßt. Die erhaltenen Daten sind ebenfalls in Bild 7.40 dargestellt.

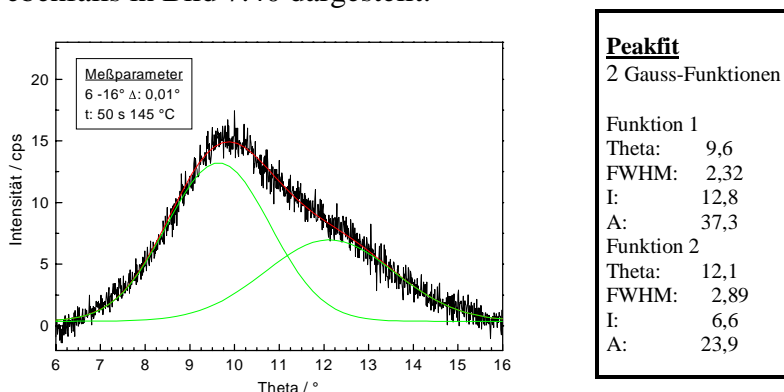


Bild 7.40: Detaillierte Analyse der Weitwinkelstreuung der B_2 -Phase von Verbindung **6a-Br**, 145 °C, Kurve gefittet unter Annahme zweier Gauss-Funktionen

Die Maxima der beiden Funktionen entsprechen Elektronendichteperioden von $d_1 = 0,45$ nm und $d_2 = 0,36$ nm. Die erste Periode entspricht dem lateralen Abstand der ungeordneten Alkylketten. Für die Interpretation der zweiten Periode gibt es zwei Möglichkeiten. Da weder die ähnlichen unsubstituierten Verbindungen noch die Verbindungen mit wesentlich kleineren Substituenten diese zusätzliche Streuung aufweisen, liegt es nahe, die Ursache bei den Brom-Atomen zu suchen. Nach Bondi [87] beträgt der van der Waals Radius eines Bromatoms 0,185 nm. Die Elektronendichteperiode von $d_2 = 0,36$ nm entspricht etwa dem doppelten Radius der Bromatome und könnte durch den lateralen Abstand der Bromatome innerhalb der smektischen Schichten verursacht werden. Von kolumnaren Phasen ist allerdings bekannt, daß eine solche Elektronendichteperiode auch durch den mittleren Abstand zwischen Phenylringen in den Kolumnen verursacht werden kann. Die Aufspaltung der Weitwinkelstreuung ist bei den hohen Homologen weit weniger ausgeprägt. Im Fall dieser länger-kettigen Verbindungen nimmt der Anteil des Broms an der Elektronendichte im Vergleich zum Gesamtmolekül ab, was als deutlicher Hinweis auf die erste Variante gewertet werden kann.

7.6.4 Weitere Untersuchungsergebnisse

- NMR-Untersuchungen

An den Verbindungen **6a-Br** und **6f-Br** wurden NMR-Untersuchungen vorgenommen. Auch für die B_2 -Phasen dieser Verbindungen wurden relativ hohe Ordnungsgrade (um 0,8) ermittelt. Die Ordnungsparameter steigen mit fallender Temperatur leicht an.

Es wurden die in der Tabelle 7.21 zusammengestellten Konformationsparameter ermittelt [95]. Für die beiden am zentralen aromatischen Ring asymmetrisch substituierten Verbindungen wurde gefunden, daß die beiden Segmente des gebogenen Moleküls unterschiedliche Winkel mit der Moleküllängsachse einschließen (ähnlich wie bei den monochlor-substituierten Verbindungen). Für die Biegungswinkel der untersuchten Moleküle konnte ein Wert von ungefähr 126° ermittelt werden.

Tabelle 7.21: Ergebnisse der NMR-Untersuchungen an der B₂-Phase der Verbindungen **6a-Br** und **6f-Br**, angegeben sind der Biegungswinkel α , der Ordnungsparameter S sowie die Winkel β_B , β_A , φ_B und φ_A . [95]

Verbindung	$\alpha / ^\circ$	S		$\beta_A / ^\circ$	$\varphi_A / ^\circ$	$\beta_B / ^\circ$	$\varphi_B / ^\circ$
6a-Br	126	0,8	H	28,5	44	26	44
			Br	30,5	42,5	27	57
6f-Br	126	0,8	H	29	44	26,5	43
			Br	31	42,5	28	56

- Dielektrische Untersuchungen

An der Verbindung **6a-Br** wurden dielektrische Untersuchungen im Frequenzbereich zwischen 1 Hz und 10 MHz durchgeführt. In der Mesophase wurde eine dielektrische Absorption bei hohen Frequenzen beobachtet, welche auf der Umorientierung der starren Mittelteile der gebogenen Moleküle um die Moleküllängsachse zurückgeführt werden kann. In der isotropen Phase konnte keine dielektrische Absorption ermittelt werden, obwohl die relativ hohe Dielektrizitätskonstante auf das Vorhandensein eines weiteren Relaxationsprozesses mit kürzeren Relaxationszeiten (außerhalb des zugänglichen Meßbereiches) hinweist.

Der relativ hohe Wert für statische dielektrische Konstante in der Mesophase im Vergleich zur isotropen Phase ist ein Hinweis auf das Vorhandensein ferroelektrischer Ordnung im Nahordnungsbereich.

Die erhaltenen Ergebnisse können als charakteristisch für die B₂-Phase gewertet werden [95].

7.7 Gebogene Moleküle mit perfluorierten Ketten

3,5-Bis[4-(4-n-alkyloxybenzoyloxy)benzylidenimino]benzoesäuremethylester

Eine weitere Möglichkeit der Variation flüssig-kristalliner Verbindungen besteht in der partiellen oder vollständigen Substitution von Alkylketten durch perfluorierte Ketten. Die Stabilität der aus perfluorierten Verbindungen gebildeten Mesophasen im Vergleich zu den nichtfluorierten Analoga sollte aufgrund der Steifheit der Perfluorketten erhöht sein.

7.7.1 Phasenverhalten und Texturen

Im diesem Abschnitt soll das Mesophasenverhalten von Substanzen diskutiert werden, die aus 5 aromatischen Ringen bestehen, welche über Azomethin- und Estergruppen miteinander verknüpft sind. Der zentrale Ring ist metasubstituiert, die Verknüpfungsgruppen sind jedoch anders angeordnet als im „bananenförmigen“ Basismolekül. An den terminalen Phenylringen sind über OCH₂-Gruppen die perfluorierten Ketten angeknüpft.

Ein Substituent an der Position 5 ist für die Herabsetzung der Umwandlungstemperaturen verantwortlich, während er an nichtfluorierten „bananenförmigen“ Verbindungen nach bisherigen Erkenntnissen zum Verlust der flüssig-kristallinen Eigenschaften führt. Die Tabelle 7.22 zeigt das Phasenverhalten der beiden untersuchten Verbindungen [100].

Tabelle 7.22: Phasenverhalten der Verbindungen **7a-C_F** und **7b-C_F**

Verb.	R	Phasenverhalten
7a-C_F	OCH ₂ C ₉ F ₁₉	Cr 160 B ₂ 165 SmA 250 I
7b-C_F	OCH ₂ C ₁₁ F ₂₃	Cr 175 B ₂ 182 SmA 265 I

Beim Abkühlen der Verbindungen **7a-C_F** und **7b-C_F** aus der isotropen Schmelze beobachtet man sogenannte „Batonnets“, welche sich zu einer für smektische A-Phasen typischen Fächertextur vereinigen (vgl. Bild 7.41a). Neben der Fächertextur kann auch eine homöotrope Textur beobachtet werden, was als ein weiterer deutlicher Hinweis auf eine SmA-Phase zu bewerten ist. Kühlt man die Fächertextur weiter ab, so erhält man die Tieftemperaturphase B₂ in Form einer unspezifischen körnigen Textur („grainy texture“, vgl. Bild 7.41b). Die homöotropen Texturbereiche wandeln sich in eine Schlierentextur um.



a



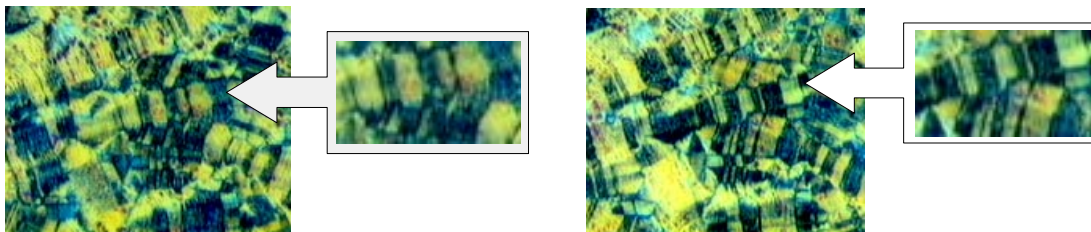
b

Bild 7.41: Texturen der Verbindung **7a-C_F**; a: Fächertextur der SmA-Phase (166 °C), b: körnige Textur der B₂-Phase (160 °C)

7.7.2 Elektrooptische Untersuchungen

Die elektrooptischen Untersuchungen wurden durch die hohen Klärtemperaturen der Verbindungen beeinträchtigt, weil die Präparation der Meßzellen im isotropen Zustand (über 250 °C) erfolgt. Um eine gut orientierte B₂-Phase zu erhalten, muß man bereits aus der isotropen Phase sehr langsam in die SmA-Phase abkühlen. Unterzieht man die Substanzen dieser Prozedur, ist mit thermischer Zersetzung und infolgedessen mit störenden elektrohydrodynamischen Prozessen zu rechnen. Die Ladungsträger können

während der Messung die Textur beeinträchtigen und sind dafür verantwortlich, daß keine Stromantwort gemessen werden kann. Ungeachtet dieser Beeinträchtigungen gibt das elektrooptische Verhalten der Tieftemperaturphase deutliche Hinweise auf ferroelektrisches bzw. antiferroelektrisches Verhalten.

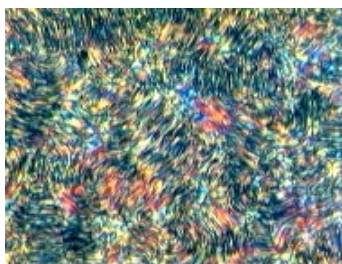


a: - 40 Volt

b: + 40 Volt

Bild 7.42: Elektrooptische Untersuchung der Verbindung **7a-C_F**, optische Schaltbilder einer homochiralen Domäne, Zelle: 6 μm dick, Temperatur: 153 $^{\circ}\text{C}$, konträre Bereiche sind vergrößert dargestellt

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes treten Streifen auf, die parallel zu den smektischen Schichten liegen. Dieses Verhalten wurde an den B₂-Phasen anderer Verbindungen ebenfalls beobachtet. Das Bild 7.42 zeigt optische Schaltbilder der Verbindung **7a-C_F**, die kleine Bereiche enthalten, in welchen eine Abhängigkeit von der Polarität des angelegten Feldes deutlich zu erkennen ist (diese Bereiche sind vergrößert dargestellt). Nach dem Modell von Link et al. handelt es sich hierbei um Bereiche, die einen homochiralen Grundzustand besitzen [45]. Das Bild 7.43 zeigt dagegen die optischen Bilder eines racemischen Grundzustandes und die des feldinduzierten ferroelektrischen Zustandes. Entsprechend dem Modell von Link et al. sind beim racemischen Grundzustand die Schaltzustände unabhängig von der Polarität des angelegten elektrischen Feldes [45].



a) 0 Volt

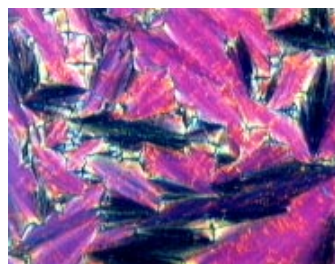
b) \pm 80 Volt

Bild 7.43: Elektrooptische Untersuchung der B₂-Phase von Verbindung **7a-C_F**, optische Schaltbilder einer racemischen Domäne, Zelle: 6 μm dick, Temperatur: 150 $^{\circ}\text{C}$

Aufgrund der störenden Ladungsträger konnte keine Stromantwort gemessen werden und damit nicht eindeutig zwischen ferroelektrischem und antiferroelektrischem Verhalten unterschieden werden. Unter Berücksichtigung der bekannten Charakteristika des elektrooptischen Verhaltens der B₂-Phase und der oben beschriebenen Beobachtungen nehmen wir an, daß ein antiferroelektrischer Grundzustand vorliegt. Wir gehen davon aus, daß die Tieftemperaturphase eine B₂-Phase ist, d.h. die gebogenen Moleküle sind zur Schichtnormalen geneigt.

7.7.3 Röntgenografische Untersuchungen

Das Bild 7.44 zeigt die Streudiagramme der SmA- und der B₂-Phase von Verbindung **7a-C_F**. In den Streudiagrammen beider Phasen werden im Kleinwinkelbereich scharfe Reflexe beobachtet, die Vielfache voneinander sind, während im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung auftritt. Daraus kann gefolgert werden, daß bei beiden Mesophasen Schichtstrukturen mit statistischer Verteilung der Molekülschwerpunkte in den Schichten vorliegen.

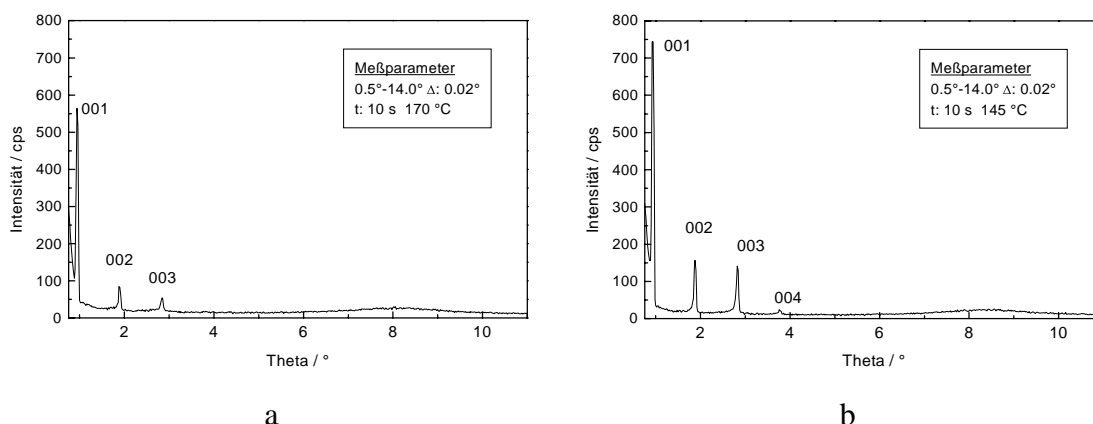


Bild 7.44: Röntgenuntersuchungen an einer unorientierten Probe der Substanz **7a-C_F** mit dem Guinier-Goniometer; a: Streudiagramm der smektischen A-Phase bei 170 °C; b: Streudiagramm der B₂-Phase, 145 °C

Da die Tieftemperaturphase nach den optischen und elektrooptischen Untersuchungen eine geneigte Molekülanordnung aufweisen sollte, wurde eine Verringerung der Schichtdicke beim Übergang von der SmA-Phase in diese Phase erwartet. Gefunden wurde jedoch, daß die Schichtdicke nahezu konstant bleibt. Lediglich die relativen Intensitäten der Kleinwinkelreflexe der Streudiagramme beider Phasen sind verschieden. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die d-Werte erheblich kleiner als die Moleküllängen sind. Aufgrund der hohen Klärtemperaturen konnten keine Monodomänen der Verbindungen mit perfluorierten Ketten erhalten werden.

Von einer Dreikernverbindung mit perfluorierten Ketten konnte mit Hilfe von NMR-Untersuchungen die Konformation ermittelt werden, die in Bild 7.45a gezeigt wird. Für diese Verbindung wurde ein Biegungswinkel des Mittelteils von etwa 125° ermittelt. Die terminalen perfluorierten Ketten liegen jedoch parallel zur Längsachse des Moleküls. Wir nehmen für die Fünfkernverbindungen eine ähnliche Konformation an. Das Bild 7.45b zeigt das Kalottenmodell von Verbindung **7a-C_F**, das einer Moleküllänge von 5,7 nm entspricht, während die Schichtdicke der SmA-Phase 4,7 nm beträgt. Die gleiche Differenz zwischen Schichtdicke und Moleküllänge wurde auch für die SmA-Phase der analogen dreikernigen Verbindung gefunden. Daher schlagen wir für die SmA-Phase ein Strukturmodell vor, in welchem die perfluorierten Ketten der Moleküle mehr oder weniger interkalieren.

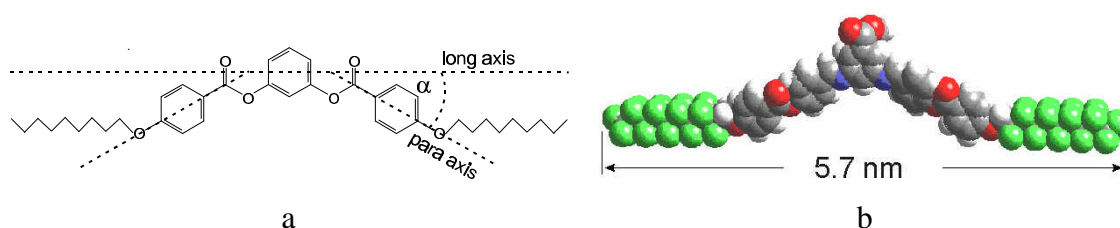


Bild 7.45: a: Schematische Darstellung der Molekülkonformation einer analogen Dreikernverbindung, ermittelt mit Hilfe von NMR-Untersuchungen b: Kalottenmodell der Verbindung **7a-C_F**,

Beim Übergang in die B₂-Phase ordnen sich die Moleküle derart, daß die Interkalation aufgehoben wird und sich die Moleküle zur Schichtnormalen neigen.

Zusätzlich ist aber auch eine Konformationsänderung der Moleküle denkbar. Da die Umwandlungstemperaturen der Verbindungen aber sehr hoch sind, ist eine systematische Untersuchung der Konformation mit Hilfe von NMR-Untersuchungen nicht möglich.

In der Tabelle 7.23 sind die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen an den Verbindungen **7a-C_F** und **7b-C_F** zusammengestellt. Sie beinhaltet die schematische Darstellung des Streudiagramms, d-Werte und Moleküllängen.

Tabelle 7.23: Zusammenstellung der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an den Verbindungen **7a-C_F** und **7b-C_F**, links: schematische Darstellung der Streukurve der unorientierten Probe, rechts: d-Werte, Moleküllängen

Substanzen 7a-C_F und 7b-C_F , SmA- und B ₂ -Phase	Verb.	Phase	d/nm	L/nm ⁱ	L-d/nm	L _{120°} /nm
	7a-C_F	SmA	4,7	5,7	1	-
		B ₂	4,7	-	-	5,22
	7b-C_F	SmA	5,2	6,2	1	-
		B ₂	5,3	-	-	5,66

Die Verbindungen **7a-C_F** und **7b-C_F** sind die ersten Verbindungen, an denen neben einer SmA-Phase auch eine B₂-Phase, die typisch für Verbindungen mit gebogener Form ist, an derselben Substanz auftritt.

7.8 Cyan-substituierte Verbindungen

4-Cyan-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate]

4-Cyan-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkylphenyliminomethyl)benzoate]

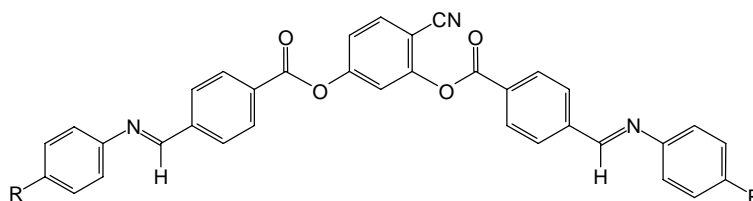
Im folgenden Abschnitt wird eine weitere Variante des Basismoleküls vorgestellt. Die Substanzen besitzen im Gegensatz zum Basismolekül einen Cyan-Substituenten an der Position 4 des zentralen aromatischen Kerns. Die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Cyanogruppe am aromatischen Ring führt im allgemeinen zu einer Verschiebung des π -Elektronensystems. Der Einfluß auf das Mesophasenverhalten und die elektrooptischen Eigenschaften wurde an den folgenden Substanzen untersucht.

ⁱ Moleküllängen entsprechend Bild 7.45b.

7.8.1 Phasenverhalten und Texturen

Die Tabelle 7.24 zeigt die Molekülstruktur und das ungewöhnliche Phasenverhalten der untersuchten Verbindungen [101, 102]. Die Klärtemperaturen liegen im Bereich derer des Basismoleküls, unterscheiden sich jedoch deutlich von den monochlor-substituierten Verbindungen mit identischem Substitutionsmuster.

Tabelle 7.24: Phasenverhalten der Verbindungen **8a-CN** bis **8f-CN**



Verb.	R	Phasenverhalten
8a-CN	OC ₆ H ₁₃	Cr 122 (B ₂ 103) SmC 133 SmA 156 N 165 I
8b-CN	OC ₈ H ₁₇	Cr 97 B ₂ 142 SmC 146 SmA 175 I
8c-CN	OC ₉ H ₁₉	Cr 62 B ₂ 134 SmC 138,5 SmA 180 I
8d-CN	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 65 B ₂ 122 SmC 141 SmA 188 I
8e-CN	C ₁₂ H ₂₅	Cr 80 B ₂ 124 SmA 164 I
8f-CN	C ₁₄ H ₂₉	Cr 90 B ₂ 128 SmC 142 SmA 166 I

Im Verlauf der Texturuntersuchungen konnten vier Mesophasen beobachtet werden. Gemeinsamkeit aller Vertreter dieser Substanzgruppe ist das Auftreten der B₂-Phase als Tieftemperaturphase. Neben dieser für gebogene Moleküle typischen Mesophase werden noch ein bis drei für stäbchenförmige Moleküle typische Mesophasen beobachtet (SmC, SmA, N).

Die Verbindung **8f-CN** ist die erste „bananenförmige“ Verbindung, an der die Polymorphie SmA-SmC-B₂ beobachtet wurde [101]. Diese drei Mesophasen konnten anhand ihrer Texturen unterschieden werden. Die smektische A-Phase kann in Abhängigkeit von der Orientierung der Probe eine glatte Fächertextur oder eine homöotrope Textur ausbilden. Beim Abkühlen der Fächertextur wandelt diese sich in eine gebrochene Fächertextur der SmC-Phase um, welche bei der Umwandlung in die B₂-Phase eine weitere Veränderung erfährt. Die Änderungen, die eine Fächertextur der Verbindung **8b-CN** beim Abkühlen erfährt, sind in Bild 7.46 dargestellt.

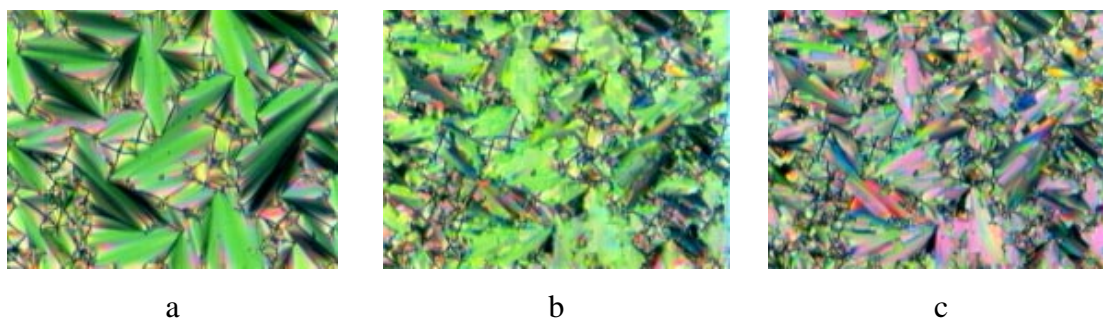


Bild 7.46: Texturen der Verbindung **8f-CN**; a: Fächertextur der SmA-Phase (142 °C), b: durchbrochene Fächertextur der SmC-Phase (128 °C), c: durchbrochene Fächertextur der B₂-Phase (125 °C)

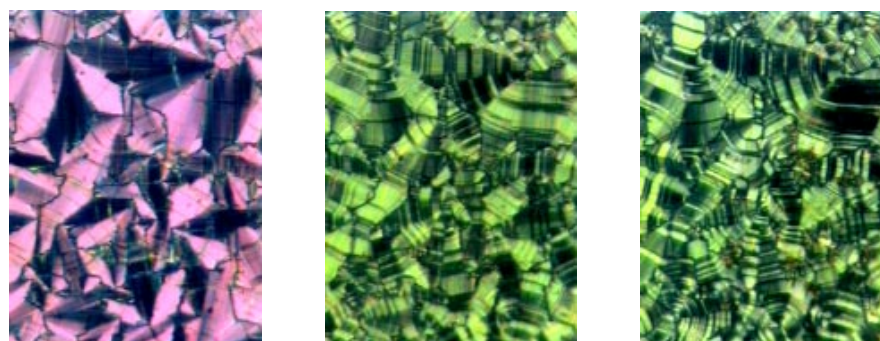
Die homöotrope Textur der SmA-Phase wandelt sich beim Phasenübergang in die SmC-Phase in eine Schlierentextur um, deren Doppelbrechung sich bei der Umwandlung in die B₂-Phase verändert. Bei den DSC-Untersuchungen wurde für die Umwandlung der smektischen A-Phase in die smektische C-Phase kein Umwandelungspeak beobachtet, woraus man auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung schließen kann. Bei der Umwandlung in die Tieftemperaturphase dagegen wurde ein kalorimetrisches Signal beobachtet. Die entsprechende Umwandlungsenthalpie ist mit einem Wert von 1,8 kJ/mol relativ niedrig (Umwandlungsenthalpien zum Vergleich Cr→B₂: 19,5 kJ/mol, SmA→I: 7,6 kJ/mol).

Wie aus der Tabelle 7.24 ersichtlich ist, weist die Hexyloxyverbindung **8a-CN** eine Polymorphie B₂-SmC-SmA-N auf und ist somit die erste Verbindung, an welcher eine B₂-Phase und eine nematische Phase beobachtet wurde. Im Gegensatz zur Verbindung **8f-CN** ist die Phasenumwandlung SmC→SmA mit einer Enthalpieänderung verbunden, man kann demnach von einer Phasenumwandlung erster Ordnung sprechen.

7.8.2 Elektrooptische Untersuchungen

In der smektischen C-Phase wird beim Anlegen einer Spannung oberhalb einer Schwellspannung eine Veränderung der Interferenzfarbe beobachtet. Diese Veränderungen waren unabhängig von der Polarität des angelegten elektrischen Feldes. Da dieses Verhalten auch beim Anlegen von Wechselfeldern mit Frequenzen bis zu 5 kHz beobachtet wird, kann auf eine dielektrische Umorientierung der Moleküle geschlossen werden (Freedericksz-Umwandlung).

In der Tieftemperaturphase wird ein völlig anderes Schaltverhalten beobachtet, welches typische Merkmale der B₂-Phase aufweist. Es wurden racemische und homochirale Domänen beobachtet. Im Falle der racemischen Domänen sind die Schaltzustände unabhängig und im Falle der homochiralen Domänen abhängig vom Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes (vgl. Bild 7.47, [45]). Wie in Bild 7.47 dargestellt ist, treten beim Anlegen eines elektrischen Feldes an eine Fächertextur Querstreifen auf, die parallel zu den smektischen Schichten liegen. Bei der Umkehrung des Vorzeichens des elektrischen Feldes wird eine Veränderung von Auslöschungslinien (Rotation bei Auslöschungskreuzen) beobachtet.



a: 0 Volt

b: + 42 Volt

c: – 42 Volt

Bild 7.47: Elektrooptische Untersuchung der B_2 -Phase von Verbindung **8f-CN**, optische Schaltbilder, überwiegend homochiraler Domänen, Zelle: 10 μm dicke EHC-Zelle, Temperatur: 110 $^\circ\text{C}$

Bei der quantitativen Untersuchung des Schaltverhaltens der Tieftemperaturphase mit Hilfe der Dreiecksmethode erhielten wir eine Stromantwortkurve mit zwei Schaltpeaks pro Halbperiode, die typisch für einen antiferroelektrischen Schaltprozeß sind. Aus der Stromantwortkurve in Bild 7.48 konnte eine spontane Polarisation von 330 nC/cm^2 ermittelt werden.

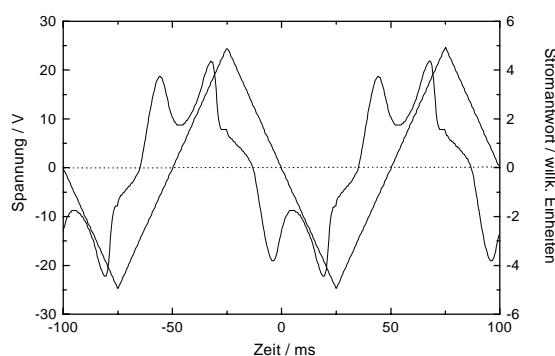


Bild 7.48: Elektrooptische Untersuchung der B_2 -Phase von Verbindung **8f-CN**, Stromantwort auf eine angelegte Dreiecksspannung von 10 Hz und 50 Vpp, Zelle: 6 μm dick, Temperatur: 90 $^\circ\text{C}$

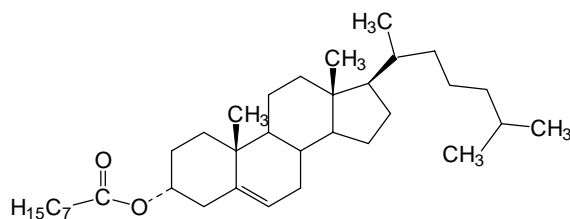
Die Existenzbereiche der B_2 -Phase der untersuchten Verbindungen sind stark unterkühlbar. An der Substanz **8c-CN** konnte beispielsweise das Schaltverhalten bis zu einer Temperatur von 30 $^\circ\text{C}$ studiert werden. Dabei wurde festgestellt, daß mit abnehmender Temperatur die Schwellspannung deutlich ansteigt und die Schaltzeiten größer werden. Diese Beobachtungen können durch eine Zunahme der elastischen Konstanten und die höhere Viskosität bei sinkender Temperatur erklärt werden.

Sowohl das optische Schaltverhalten als auch die ermittelte spontane Polarisation sind charakteristisch für B_2 -Phasen

7.8.3 Elektrooptische Untersuchungen nach chiraler Dotierung

Das Vorhandensein der Polymorphie B_2/SmC in der Gruppe der cyano-substituierten Verbindungen eröffnete uns die Möglichkeit, den Einfluß eines chiralen Additivs auf das Schaltverhalten der B_2 - und insbesondere der SmC-Phase zu studieren. Eines der verwendeten chiralen Additive war das Cholesterinoctanoat. Die Tabelle 7.25 zeigt die Formel und das Phasenverhalten dieser Verbindung.

Tabelle 7.25: Formel und Phasenverhalten des chiralen Additivs Cholesterinoctanoat

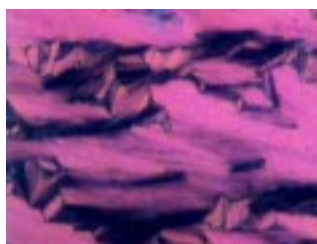


Cr 80,5 (SmA 77,5) N* 92 I

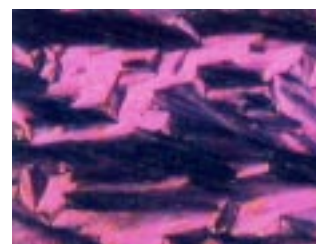
Das von uns näher untersuchte System bestand aus der Verbindung **8f-CN** und 1,2 Gewichts-% Cholesterinoctanoat. Im Vergleich zur reinen Substanz **8f-CN** wurde eine geringfügige Erniedrigung der Phasenumwandlungstemperaturen beobachtet. Das Schaltverhalten der B₂-Phase ändert sich nicht. Wie Bild 7.49 zeigt, wurden die für die B₂-Phase charakteristischen Schaltbilder beobachtet. Es konnte auch eine Stromantwort mit zwei Peaks pro Halbperiode registriert und damit antiferroelektrisches Schalten nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur reinen Substanz wurden große Bereiche einheitlicher Händigkeit beobachtet. Daraus kann gefolgert werden, daß durch die chirale Dotierung eine bestimmte Händigkeit bevorzugt auftritt.



a: 0 Volt



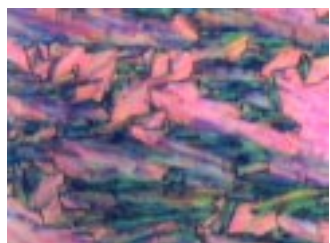
b: + 12 Volt



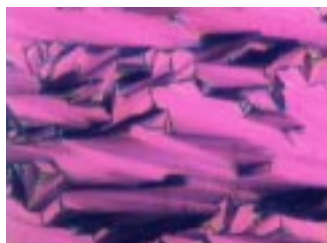
c: - 12 Volt

Bild 7.49: Elektrooptische Untersuchung der B₂-Phase des Systems **8f-CN**+1,2 % **Cholesterinoctanoat**, optische Schaltbilder, überwiegend homochirale Domänen, Zelle: 6 µm dicke EHC-Zelle, Temperatur: 119 °C

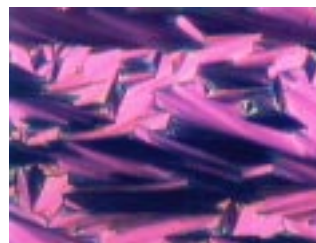
Das Schaltverhalten der SmC-Phase verändert sich im Vergleich zur reinen Substanz drastisch. Während in der smektischen C-Phase der reinen Verbindung nur ein schwacher Schalteffekt beobachtet wird, der durch eine dielektrische Umorientierung der Moleküle erklärt wird, registriert man im chiral dotierten System ein Schaltverhalten, das dem der B₂-Phase ähnelt. Wie Bild 7.50 zeigt, beobachtet man dieselben Effekte bei der Umkehrung der Polarität des angelegten elektrischen Feldes.



a: 0 Volt



b: + 6 Volt



c: - 6 Volt

Bild 7.50: Elektrooptische Untersuchung der SmC*-Phase des Systems **8f-CN**+1,2 % **Cholesterinoctanoat**, optische Schaltbilder, überwiegend homochirale Domänen, Zelle: 6 µm dicke EHC-Zelle, Temperatur: 124 °C

Aber es gibt auch Unterschiede im Schaltverhalten der beiden Mesophasen. Wie aus den Bildern ersichtlich ist, sind die Texturen der Grundzustände verschieden. Beim Übergang in die SmC-Phase wird eine deutliche Verringerung der Schwellspannung beobachtet. Im Gegensatz zur B₂-Phase konnte in der SmC-Phase keine Stromantwort erhalten werden. Bezieht man die Ergebnisse anderer Untersuchungen (röntgenografische Untersuchungen, NMR-Untersuchungen) in die Beurteilung dieses experimentellen Befundes mit ein, so kann vermutet werden, daß durch einen sehr kleinen Neigungswinkel die spontane Polarisation ebenfalls sehr klein ist. Letztere kann so gering sein, daß sie durch die Leitfähigkeit der Probe „überdeckt“ wird. Unsere Ergebnisse sind aber trotzdem ein deutlicher Hinweis darauf, daß durch die Zugabe einer chiralen Verbindung die SmC-Phase in eine antiferroelektrische SmC*_A umgewandelt wird, deren Schaltverhalten analog dem der B₂-Phase ist.

7.8.4 Röntgenografische Untersuchungen

Die röntgenografischen Untersuchungen ergaben, daß es sich bei allen drei mikroskopisch beobachteten Mesophasen um Schichtstrukturen mit flüssigkeitsähnlicher Anordnung der Molekülschwerpunkte innerhalb der Schichten handelt. Prinzipiell erhält man bei der röntgenografischen Untersuchung unorientierter Proben für alle drei Mesophasen dieselbe Streukurve. Das Bild 7.51 a zeigt den Kleinwinkelbereich und den Weitwinkelbereich der Streukurve der B₂-Phase von Verbindung **8b-CN**. Im Kleinwinkelbereich findet man den scharfen Schichtreflex und im Weitwinkelbereich die diffuse Streuung, die durch die statistische Verteilung der lateralen Abstände der Moleküle in den Schichten hervorgerufen wird.

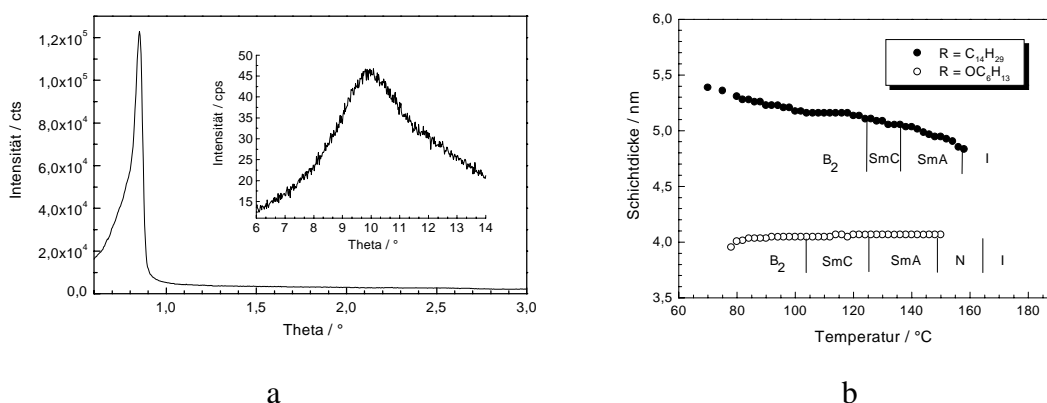


Bild 7.51: Röntgenografische Untersuchung unorientierter Proben der Verbindungen **8a-CN** und **8f-CN**, a: Streukurve der B₂-Phase von Verbindung **8f-CN** bei 100 °C, b: Temperaturabhängigkeit der Schichtdicken der Verbindungen **8a-CN** und **8f-CN**, ermittelt mit Hilfe der Kleinwinkelkammer

Im Bild 7.51 b ist die Temperaturabhängigkeit der Schichtdicken der Verbindungen **8a-CN** und **8f-CN** wiedergegeben. Das beobachtete Verhalten ist ungewöhnlich. Im Fall der kurz-kettigen Verbindung **8a-CN** ist die Schichtdicke nahezu unabhängig von der Temperatur. Die Untersuchung der länger-kettigen Verbindung **8f-CN** ergab, daß die Schichtdicke dieser Verbindung mit fallender Temperatur kontinuierlich steigt. Erwartet wird aber eine Abnahme der Schichtdicke beim Übergang von einer SmA- in eine Phase mit geneigter Molekülanordnung, wie der smektischen C- oder B₂-Phase.

In einem solchen Fall kann aus den Schichtdicken zweier Phasen unter Anwendung der Gleichung (7.1), wobei für L die Schichtdicke der smektischen A-Phase eingesetzt wird, der Neigungswinkel errechnet werden. Die Anwendung dieses Verfahrens ist aber nur zulässig, wenn die Konformation und der Ordnungsgrad in beiden Phasen gleich sind.

Im Fall der Verbindung **8a-CN** nutzten wir die Existenz der nematischen Hochtemperaturphase zur Erzeugung einer Monodomäne mit Hilfe eines Magnetfeldes aus. In Bild 7.52 sind die Streubilder der vier verschiedenen Mesophasen dargestellt, die bei der Untersuchung der Monodomäne mit Hilfe des 2D-Detektors erhalten wurden. Das Bild a zeigt das Streubild der nematischen Phase. In den Bildern b, c und d sind die Streubilder der SmA-, SmC- und der B₂-Phase dargestellt. Diese drei Röntgenbilder weisen auf den ersten Blick keine merklichen Unterschiede auf. Die scharfen Kleinwinkelreflexe befinden sich auf dem Meridian der Aufnahme während die Maxima der diffusen Weitwinkelstreuung scheinbar in allen drei Phasen auf dem Äquator liegen.

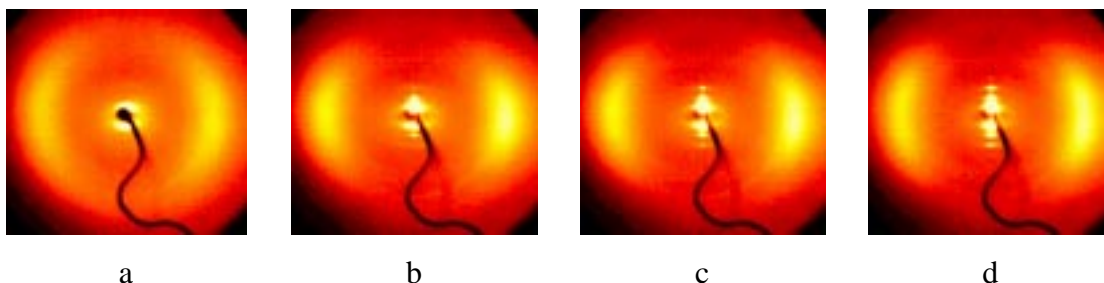


Bild 7.52: Röntgenografische Untersuchungen an Monodomänen der Verbindung **8a-CN**, Probenpräparation in einer Kapillare, Orientierung im Magnetfeld; Streubilder der verschiedenen Phasen; a: nematische Phase bei 165 °C, b: SmA-Phase bei 145 °C, c: SmC-Phase bei 120 °C, d: B₂-Phase bei 80 °C

Mit Hilfe des χ -Scans wurden die Weitwinkelstreuungen näher untersucht. Bei genauer Betrachtung findet man in den SmC- und B₂-Phasen eine schwache Aufspaltung in zwei Maxima. Im Bild 7.53 ist eine detaillierte Analyse der χ -Scans, die aus zwei der oben gezeigten Röntgenbilder erhalten wurden, dargestellt. Erwähnt werden muß, daß diese Aufspaltung in zwei Maxima an der Verbindung **8e-CN** noch ausgeprägter ist.

Die Profile der Streukurven in Bild 7.53 wurden mit Hilfe von Gauss-Funktionen angepaßt. Dabei wurde gefunden, daß die Maxima der Weitwinkelstreuung in der B₂-Phase der Verbindung **8a-CN** einen Winkel von 29° einschließen. In Übereinstimmung mit den elektrooptischen Messungen ergibt sich daraus ein Neigungswinkel von 14-15°.

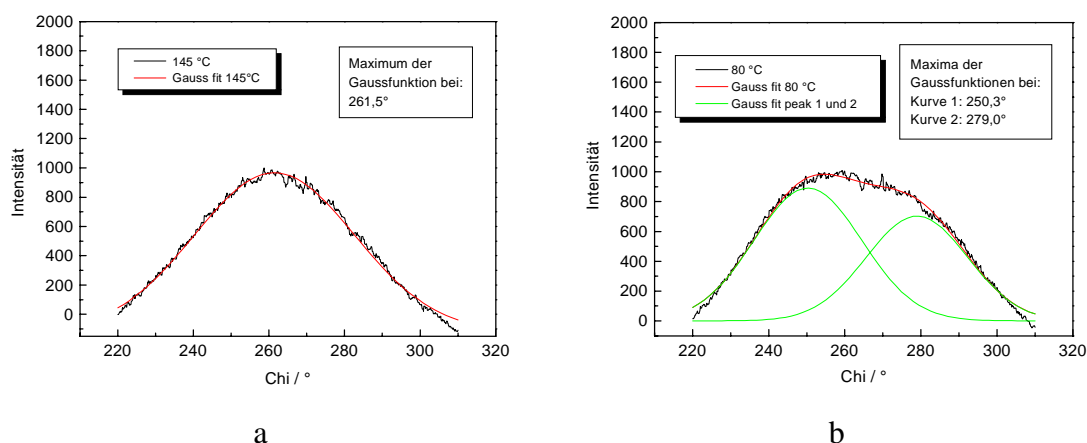


Bild 7.53: Detaillierte Analyse der χ -Scans der SmA- und B₂-Phase von der Verbindung **8a-CN**, a: SmA-Phase bei 145 °C, der Kurvenverlauf ist mit einer Gauss-funktion angepaßt, b: B₂-Phase bei 80 °C (im unterkühlten Gebiet), der Kurvenverlauf ist mit zwei Gauss-Funktionen angepaßt

Um die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen zu erklären, ist es notwendig, etwas über die Konformation der Moleküle und die Ordnungsgrade in den einzelnen Phasen zu wissen. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen näher erläutert werden. Dort wird gezeigt, daß der Ordnungsparameter mit abnehmender Temperatur stark ansteigt und in der SmC- und in der B₂-Phase deutlich höher ist als in der SmA-Phase. Der deutliche Anstieg des Ordnungsgrades und die Möglichkeit der Änderung der Konformation der terminalen Alkylketten (Abnahme des Anteils der gauche-Konformere bei sinkender Temperatur) können den ungewöhnlichen Verlauf der Schichtdicke der langkettigen Verbindung **8f-CN** erklären. Im Fall der kurz-kettigen Verbindung **8a-CN** kann ein Änderung der Konformation der Alkylketten jedoch nicht angenommen werden. Die NMR-Untersuchungen an dieser Verbindung ergaben, daß der Biegungswinkel des Moleküls mit abnehmender Temperatur kleiner wird, was zusammen mit dem Neigungswinkel zu einer Verkleinerung des d-Wertes führt. Andererseits führt die starke Zunahme des Ordnungsgrades zu einer Vergrößerung der Schichtdicke. Die Konkurrenz dieser gegenläufigen Effekte ist vermutlich die Ursache dafür, daß sich die Schichtdicke der Verbindung **8a-CN** kaum ändert.

7.8.5 Weitere Untersuchungsergebnisse

- NMR-Untersuchungen

An den Verbindungen **8a-CN** und **8f-CN** wurden NMR-Untersuchungen durchgeführt [102]. Die anisotropen Verschiebungen äquivalenter Positionen der beiden Segmente der Moleküle sind unterschiedlich. Ursache dafür ist die asymmetrische Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Cyanogruppe an den zentralen aromatischen Ringen. Der Ordnungsgrad und der Biegungswinkel wurden für beide Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Der Ordnungsgrad von Verbindung **8a-CN** steigt von 0,42 in der nematischen Phase auf 0,82 in der smektischen Tieftemperaturphase an (vgl. Bild 7.54 a).

Die gefundenen Werte sind typisch für nematische und für smektische A- bzw. C-Phasen. Für die Verbindung **8f-CN** wurden geringere Ordnungsgrade ermittelt (0,6 in der SmA bis 0,74 in der B₂-Phase). Für beide Verbindungen konnten auch Konformationsparameter ermittelt werden. Der Biegungswinkel der Verbindung **8a-CN** nimmt beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze und in der nematischen Phase ab. In der smektischen A-Phase bleibt er nahezu konstant um 140° und verringert sich in der C-Phase bis auf einen Wert von etwa 135°. Für die Verbindung **8f-CN** wurden vergleichbare Biegungswinkel erhalten. Lediglich beim Übergang von der SmC-Phase in die B₂-Phase wurde ein größerer Sprung im temperaturabhängigen Verlauf des Biegungswinkels beobachtet.

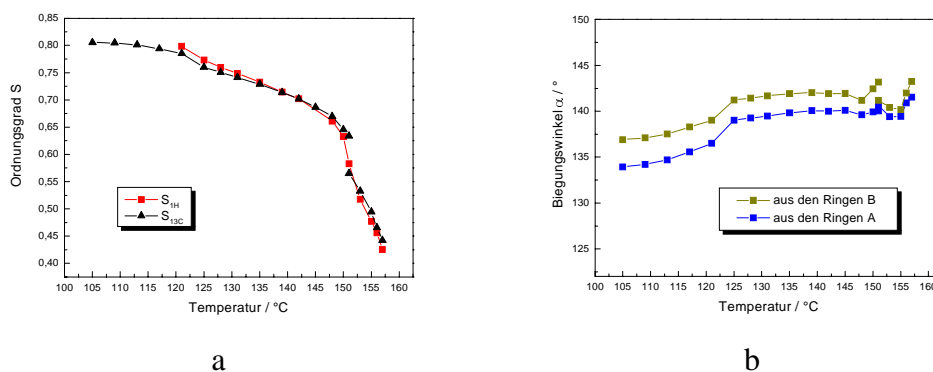


Bild 7.54: Ergebnisse der NMR-Untersuchungen an der Verbindung **8a-CN**; a: Ordnungsgrad S in Abhängigkeit von der Temperatur, b Biegungswinkel α in Abhängigkeit von der Temperatur

- Dielektrische Untersuchungen

Die Verbindung **8f-CN** wurde mit Hilfe dielektrischer Messungen untersucht [101]. Beeinträchtigt wurden die Arbeiten durch die fortschreitende Zersetzung der Probe bei thermischer Belastung.

In der isotropen Phase und in allen drei Mesophasen wurde eine Absorption bei hohen Frequenzen beobachtet, die auf die Umorientierung der Moleküle um die Längsachse zurückgeführt wird. Die statische dielektrische Konstante verhält sich in der isotropen und in der SmA-Phase wie in schwach polaren calamitischen Flüssigkristallen (ϵ -Werte von 5 bzw. 8). Das Verhalten der SmC-Phase dagegen ist ungewöhnlich. Die dielektrischen Konstanten und die Relaxationszeiten steigen mit abnehmender Temperatur. So nimmt die statische Dielektrizitätskonstante einen Wert von 30 an, der nicht allein durch die Dynamik einzelner Dipole hervorgerufen werden kann. Daraus wurde geschlußfolgert, daß bereits in der SmC-Phase eine allmähliche Veränderung der Struktur mit einer Zunahme der positiven Dipolkorrelation eintritt. Somit kann die SmC-Phase als „Übergangszustand“ bei der Umwandlung in die B₂-Phase verstanden werden. In der B₂-Phase steigt die statische dielektrische Konstante weiter bis auf Werte um 100 an. Beim Übergang in die B₂-Phase wird eine zusätzliche Absorption bei niedrigen Frequenzen beobachtet. Im Gegensatz zum Übergang isotrop→B₂ steigt beim Übergang SmC→B₂ die Relaxationszeit kontinuierlich an.

7.9 Abkömmlinge des m-Phenylendiamins

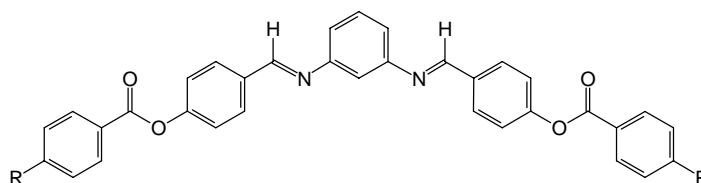
N,N'-Bis[4-(4-*n*-alkyloxybenzoyloxy)benzyliden]phenylen-1,3-diamine

Der folgende Abschnitt befaßt sich mit Fünfkernverbindungen, welche sich vom m-Phenylendiamin ableiten. Die äußeren aromatischen Ringe sind jeweils über Estergruppen mit dem dreikernigen Mittelteil des Moleküls verbunden. Die untersuchten Verbindungen besitzen Alkyloxyketten verschiedener Längen. Aus zurückliegenden Untersuchungen war bekannt, daß die Art und die Richtung der Verknüpfungsgruppen zwischen den aromatischen Ringen einen entscheidenden Einfluß auf die Struktur der ausgebildeten Mesophasen hat [41, 43].

7.9.1 Phasenverhalten und Texturen

Es wurden die in Tabelle 7.26 gezeigten Vertreter der Substanzreihe näher untersucht. Zunächst fällt auf, daß die Verbindungen dieser Reihe relativ niedrige Klärpunkte besitzen im Vergleich zur Basisreihe der bananenförmigen Verbindungen.

Tabelle 7.26: Phasenverhalten der Verbindungen **9a** bis **9c**



	R	Phasenverhalten
9a	OC ₆ H ₁₃	Cr 134 B ₁ 142 B ₆ 148 I
9b	OC ₈ H ₁₇	Cr 113 B ₁ 132 I
9c	OC ₉ H ₁₉	Cr 115 B ₁ 122 I

Beim langsamen Abkühlen der isotropen Flüssigkeit in einem mikroskopischen Präparat der Verbindung **9a** erhält man eine glatte Fächertextur, die typisch für smektische A-Phasen calamitischer Verbindungen ist (Bild 7.55, links). Beim Aufdrücken auf das Präparat wird jedoch keine homöotrope Textur erhalten, wie man für eine smektische A-Phase erwarten würde, sondern eine Schlierentextur, die ein Hinweis auf eine biaxiale Struktur ist. Kühlt man das Präparat weiter ab, ändert sich die Textur der Hochtemperaturphase von Verbindung **9a** bei 142 °C geringfügig. Kühlt man dagegen die isotrope Phase der Verbindungen **9b** und **9c** ab, kann man das dendritische Wachstum einer Mosaiktextur beobachten, welches an die Ausbildung kolumnarer Phasen erinnert. In Bild 7.55, rechts ist dieses Wachstum dokumentiert.



Bild 7.55: Links oben: Fächertextur der B_6 -Phase von Verbindung **9a**, 145 °C
rechts: dendritisches Wachstum der Mosaiktextur der B_1 -Phase von Verbindung **9b**

7.9.2 Röntgenografische Untersuchungen

Die Streukurve der Hochtemperaturphase B_6 der Verbindung **9a** zeigt im Kleinwinkelbereich scharfe Reflexe, die als Schichtreflex und seine höheren Ordnungen identifiziert werden können. Der d -Wert beträgt 1,96 nm und ist kleiner als die halbe Moleküllänge, bezogen auf eine gewinkelte Molekülform. Im Weitwinkelbereich der Streukurve findet man eine diffuse Streuung, die eine smektische Struktur ohne Ordnung innerhalb der Schichten anzeigt. Beim Übergang in die Tieftemperaturphase B_1 beobachtet man einen weiteren scharfen Kleinwinkelreflex bei einem kleineren Winkel. Im Weitwinkelbereich der Streukurve der B_1 -Phase beobachtet man ebenfalls eine diffuse Streuung, die das Vorliegen einer hochgeordneten Mesophase ausschließt. Das Bild 7.56 zeigt die Kleinwinkelstreuungen der Phasen B_6 und B_1 der Verbindung **9a**, die mit dem Guinier-Goniometer aufgezeichnet wurden.

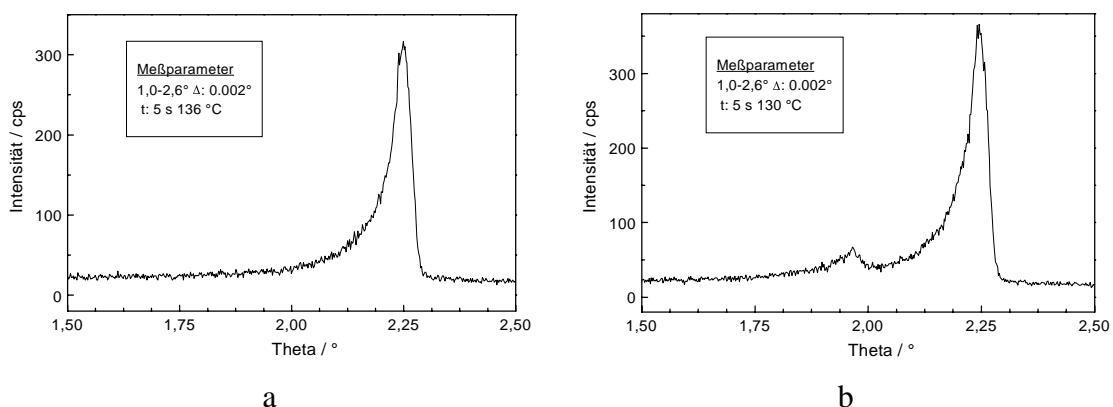


Bild 7.56: Röntgenuntersuchungen an einer unorientierten Probe der Substanz **9a** mit dem Guinier-Goniometer; a: Kleinwinkelstreuung der B_6 -Phase, 143 °C; b: Kleinwinkelstreuung der B_1 -Phase, 130 °C

Es gelang, in Kapillaren gefüllte Proben der Substanz **9a** durch langsames Abkühlen aus der isotropen Schmelze in die Mesophase unter Einwirkung eines Magnetfeldes von ca. 1,5 T zu orientierenⁱ. Bei Anwendung dieser Präparationsmethode wurde zur Detektion der Streustrahlung ein Röntgenfilm verwendet. Das erhaltene Röntgenbild ist in Bild 7.57a dargestellt. Durch die Lage der scharfen Kleinwinkelreflexe kann der Meridian des Röntgenbildes definiert werden. Die Maxima der diffusen Weitwinkelstreuungen liegen außerhalb des Äquators der Röntgenaufnahme und schließen einen Winkel von etwa 120° ein, woraus sich nach der Gleichung (7.1) ein Neigungswinkel von 30° ergibt. Zusätzlich findet man weitere, schwach ausgebildete diffuse Streuungen im Kleinwinkelbereich, deren Maxima außerhalb des Äquators liegen. Diese Streuungen entsprechen einer Periode von ca. 4 nm. Erklärt werden kann dieser experimentelle Befund durch Molekülreihen, die nicht miteinander korrelieren.

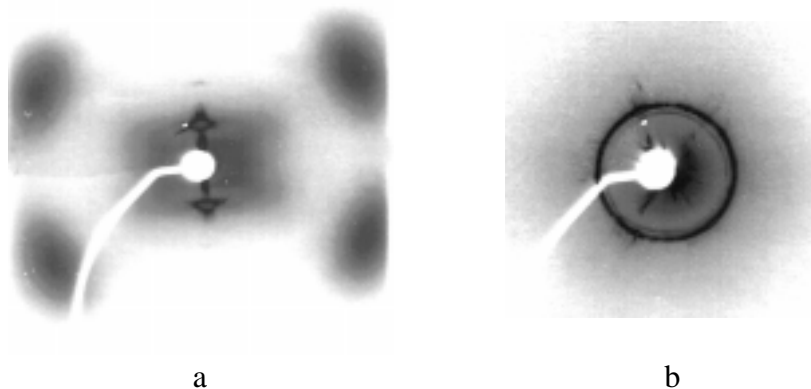
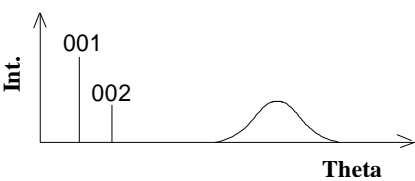


Bild 7.57: Röntgenuntersuchung der Verbindung **9a** mit der Flachkamera; a: Streubild einer Monodomäne der B_6 -Phase, 140 °C, b: Streubild einer unorientierten Probe der B_1 -Phase, 115 °C

ⁱ Vermutlich wird die orientierende Wirkung des Magnetfeldes durch die Wechselwirkung mit der Wand unterstützt.

Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung an der Phase B_6 sind in der Tabelle 7.27 zusammengefaßt.

Tabelle 7.27: Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an der Phase B_6 von Verbindung **9a**; links: schematische Darstellung der Streukurve, rechts: d -Werte, Moleküllängen, berechnete und experimentell ermittelte Neigungswinkel

Substanz 9a , B_6 -Phase	Verb.	d /nm	L_{120° /nm	$\vartheta_{\text{ber}}/^\circ$	$\vartheta_{\text{exp}}/^\circ$
	9a	1,96	4,34	25	30

Anhand der erhaltenen Ergebnisse kann man annehmen, daß die Moleküle in der B_6 -Phase interkalieren und zusätzlich zur Schichtnormalen geneigt sind. Somit ergibt sich das in Bild 7.59 schematisch dargestellte Strukturmodell.

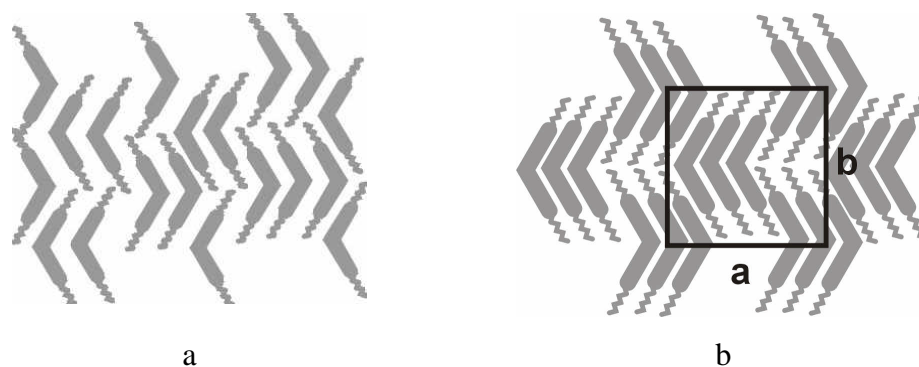
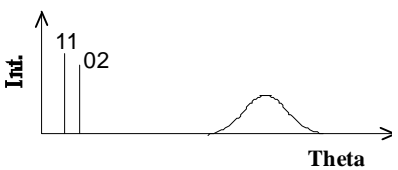


Bild 7.58: Schematische Darstellungen des Strukturmodelle a: der B_6 -Phase und b: der B_1 -Phase (Darstellungen ohne Neigung)

Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, die Orientierung einer Probe der Substanz **9a** beim Übergang in die Tieftemperaturphase aufrecht zu erhalten. Das Bild 7.57b zeigt den Kleinwinkelbereich des Röntgenbildes einer unorientierten Probe der Phase B_1 . Dicht neben dem intensitätsstarken ringförmigen Reflex ist zusätzlich ein intensitätsschwächerer Reflex erkennbar. Auch an den Substanzen **9b** und **9c**, die ausschließlich die B_1 -Phase aufweisen, schlugen die Orientierungsversuche fehl.

Auf der Grundlage von Mischbarkeitsuntersuchungen mit der Verbindung **2a-Cl** wurde jedoch festgestellt, daß die Mesophasen demselben Phasentyp, also der B_1 -Phase, angehören. Infolgedessen wurde für die Kleinwinkelreflexe dieselbe Indizierung auf der Basis einer rechtwinklig zentrierten Zelle vorgenommen. In der Tabelle 7.28 sind die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an der B_1 -Phase und die sich aus der vorgenommenen Indizierung ergebenden Gitterparameter zusammengestellt.

Tabelle 7.28: Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an der Phase B₁ der Verbindungen **9a**, **9b** und **9c**; links: schematische Darstellung der Streukurve einer unorientierten Probe; rechts: Zusammenstellung der d-Werte, Gitterparameter, Moleküllängen und berechneten Neigungswinkel,ⁱ

Substanzen 9a-9c , B ₁ -Phase	in nm		in nm		L _{120°} /nm	ϑ _{ber} /°	
	d ₁₁	d ₀₂	a	b			
	9a	2,24	1,96	2,73	3,92	4,34	25
	9c	2,54	2,14	3,15	4,28	4,78	26
	9b	2,77	2,22	3,55	4,44	5	27

Der Übergang von der B₆- in die B₁-Phase kann durch eine durch Blockbildung gleichgerichteter Moleküle entstehende Periode senkrecht zur Schichtnormalen erklärt werden. Die Differenz zwischen der b-Achse und der Moleküllänge (vgl. Tabelle 7.28) läßt wieder auf eine Neigung der Moleküle zur a-b Ebene schließen.

7.9.3 Weitere Untersuchungsergebnisse

- NMR-Untersuchungen

Für die B₁-Phasen aller Verbindungen wurde gefunden, daß der Ordnungsgrad mit 0,84 etwas höher ist als in der B₂-Phase und sich kaum mit der Temperatur ändert.

Für die Biegunswinkel der untersuchten Moleküle konnten Werte um 120° ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.29 zusammengefaßt [80].

Tabelle 7.29: Ergebnisse der NMR-Untersuchungen an der B₁-Phase der Verbindungen der Substanzgruppe **9**, angegeben sind der Biegunswinkel α , der Ordnungsparameter S sowie die Winkel β_B , β_A , φ_B und φ_A

Substanz	$\alpha / ^\circ$	S	$\beta_A / ^\circ$	$\varphi_A / ^\circ$	$\beta_B / ^\circ$	$\varphi_B / ^\circ$
9a	123	0,84	29	47	28,5	38
9b	120	0,84	31	46	30	37,5
9c	122	0,84	32	45	29	38

- Dielektrische Messungen

An der Verbindung **9a** wurden dielektrische Untersuchungen im Frequenzbereich 1 Hz bis 10 MHz durchgeführt [103]. Interessant ist zum einen der Vergleich der beiden strukturell ähnlichen Mesophasen B₁ und B₆ und zum anderen der Vergleich mit dem Verhalten der B₂-Phase.

Die Dielektrizitätskonstanten nehmen beim Übergang von der isotropen Phase in die B₆-Phase ab. Dieser Befund kann als erster Hinweis auf eine antiparallele Anordnung der Moleküle im Nahordnungsbereich gedeutet werden. Es wurde ferner eine

ⁱ Der Neigungswinkel wurde berechnet nach der Gleichung (7.1), wobei für d der Gitterparameter b eingesetzt wurde.

Relaxation im Hochfrequenzbereich gefunden, die der Orientierung der Moleküle um die Längsachse zugeordnet werden kann. Die entsprechende Relaxationszeit nimmt beim Übergang von der B₆-Phase in die isotrope Phase sprunghaft ab, was als Hinweis auf eine Hinderung der Rotation der Moleküle aufgrund der speziellen Packung in der B₆-Phase gewertet werden kann. Das relativ kleine dielektrische Inkrement von 0,4 bestätigt die Vermutung, daß die Dipole der Moleküle aufgrund der antiparallelen Packung einander kompensieren und somit eine positive Dipolkorrelation verhindert wird [104].

Aus den dielektrischen Untersuchungen ergaben sich außerdem Hinweise für das Vorliegen einer sehr schwachen Absorption im Hochfrequenzbereich außerhalb des Meßbereiches der verwendeten Apparatur. Der damit verbundene schnelle Prozeß wird wahrscheinlich durch die Umorientierung der lateralen Dipole der Estergruppen verursacht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß keine grundsätzlichen Unterschiede im dynamischen Verhalten der Phasen B₁ und B₆, aber deutliche Unterschiede zum Verhalten der B₂-Phase existieren. Im Gegensatz zur B₂-Phase kann durch die Kompensation der Dipole im Nahordnungsbereich weder in der B₆ noch in der B₁-Phase eine positive Dipolkorrelation auftreten.

7.10 Asymmetrische Sechskernverbindungen ⁱ

3,4'-Bis[4-(4-alkylbenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyle

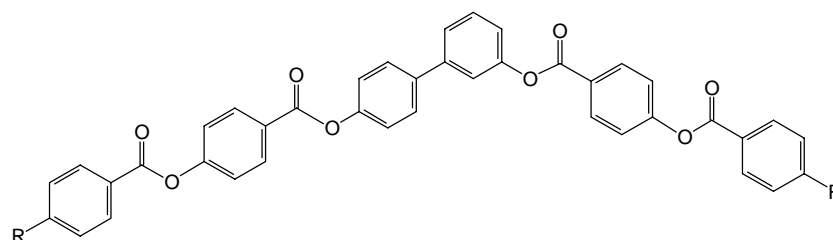
3,4'-Bis[4-(4-alkyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyle

Im folgenden Abschnitt werden Substanzen vorgestellt, deren chemische Struktur vom Basismolekül auffallend abweicht. Es handelt sich um Verbindungen mit 6 aromatischen Ringen, welche ein gewinkeltes asymmetrisches Molekül ergeben. Die zentrale Einheit, welche die Biegung des Moleküls bedingt, ist eine Biphenylgruppe, die über die 3- und 4'-Position mit identischen mesogenen Einheiten verknüpft ist. Die Verknüpfungsgruppen sind ebenso wie im Fall der Substanzen der Gruppe 7 ausschließlich Estergruppen [105].

7.10.1 Phasenverhalten und Texturen

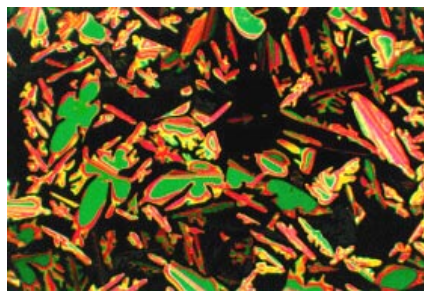
In Abhängigkeit von der Temperatur und der Kettenlänge treten in der betrachteten Substanzgruppe die Mesophasen B₁ und B₂ auf. In der Tabelle 7.30 ist das Phasenverhalten einiger typischer Vertreter dieser Substanzgruppe aufgelistet [106, 107].

ⁱ Die in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. C. Tschierske am Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle synthetisiert.

Tabelle 7.30: Phasenverhalten der asymmetrischen Verbindungen **10a** bis **10f**ⁱ

	R	Phasenverhalten
10a	C ₄ H ₉	Cr 161 (B ₁ 153) I
10b	C ₆ H ₁₃	Cr 119 B ₁ 158 I
10c	C ₈ H ₁₇	Cr 85 SmX 86 B ₂ 152 I I 152 B ₁ 147 B ₂ 86 SmX ⁱⁱ
10d	C ₁₀ H ₂₁	SmX 79 B ₂ 148 I
10e	OC ₉ H ₁₉	Cr 116 B ₁ 169 I
10f	OC ₁₄ H ₂₉	Cr 85 B ₂ 162 I

Wie schon an anderen Substanzgruppen zu beobachten war, bilden die Homologen mit relativ kurzen terminalen Ketten die B₁-Phase aus, wogegen die Vertreter mit längeren Ketten die Ausbildung der B₂-Phase bevorzugen (vgl. die Verbindungen **10a** und **10d**). Die kurzkettige Verbindung **10a** zeigt eine monotrope B₁-Phase. Beim Abkühlen eines mikroskopischen Präparats beobachtet man das typische dendritische Wachstum der Keime, die dann zu einer Mosaiktextur verschmelzen (Bild 7.59 a). Beim Aufheizen der Verbindung **10c** beobachtet man als Hochtemperaturphase eine B₂-Phase. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze dagegen tritt zuerst eine B₁-Phase auf, die bei 147 °C in eine B₂-Phase übergeht.

Bild 7.59: Dendritisches Wachstum der Textur der B₁-Phase von Verbindung **10a** bei 152 °C

Auch am Beispiel der Verbindungen **10e** und **10f** zeigt sich, daß die B₁-Phase bei den Homologen mit relativ kurzen terminalen Ketten und die B₂-Phase bei länger-kettigen Homologen auftritt.

ⁱ SmX: hochgeordnete smektische Phase, deren genaue Struktur nicht bekannt ist.

ⁱⁱ Dieses Phasenverhalten wurde beim Abkühlen beobachtet.

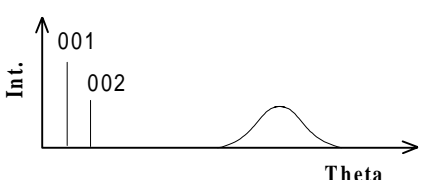
7.10.2 Röntgenografische Untersuchungen

Von allen vorgestellten Verbindungen wurden unorientierte Proben untersucht - die Ergebnisse sind in den Tabelle 7.31 und Tabelle 7.32 (am Ende des Kapitels) zusammengefaßt.

Das Bild 7.60 zeigt die Streukurven unorientierter Proben der Verbindung **10c** als repräsentatives Beispiel dieser Substanzgruppe.

In beiden Mesophasen werden die charakteristischen Streudiagramme ungeordneter Mesophasen beobachtet. Im Weitwinkelbereich werden diffuse Streumaxima gefunden, im Kleinwinkelbereich dagegen scharfe Reflexe. Die Kleinwinkelreflexe der B₂-Phase weisen auf eine Schichtstruktur mit einer Periode von $d = 3,70$ nm hin. Bei einer Moleküllänge von $L_{120^\circ} = 4,8$ nm ergibt sich nach der Gleichung (7.1) ein Neigungswinkel von 40° . Die Tabelle 7.31 zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen an der B₂-Phase der Substanzgruppe **10**.

Tabelle 7.31: Zusammenstellung der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an der Phase B₂ der Verbindungen **10**; links: schematische Darstellung der Streukurve, rechts: d -Werte, Moleküllängen, berechnete Neigungswinkel

Substanzgruppe 10 , B ₂ -Phase	Verb.	d /nm	L_{120° /nm	$\vartheta_{\text{ber}} / ^\circ$
	10c	3,70	4,8	40
	10d	3,72	5,3	45
	10f	4,05	6,4	50

In der B₁-Phase der Verbindung **10c** treten Kleinwinkelreflexe auf, deren Streuvektoren den Perioden 3,18 nm und 2,34 nm entsprechen. Da diese Werte keine Vielfachen voneinander sind, kann eine einfache Schichtstruktur ausgeschlossen und eine zweidimensionale Struktur angenommen werden.

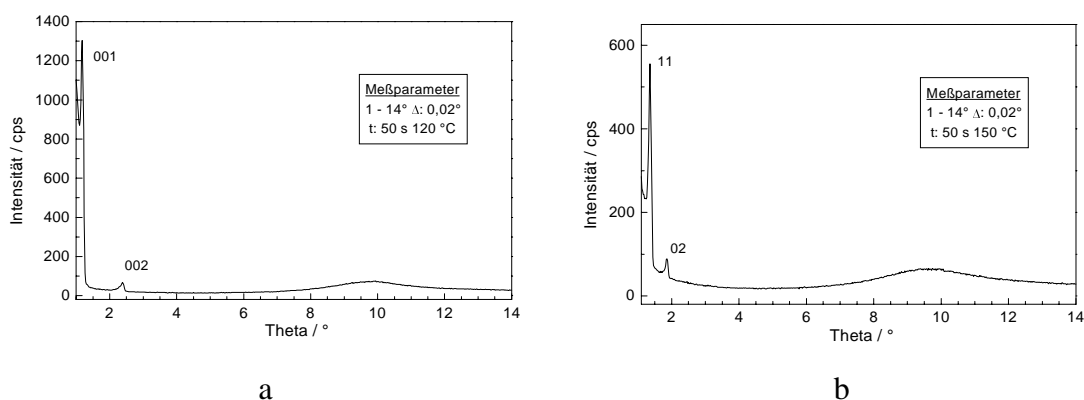


Bild 7.60: Röntgenuntersuchungen an einer unorientierten Probe der Substanz **10c** mit dem Guinier-Goniometer; a: Streudiagramm der B₂-Phase, 120 °C; b: Streudiagramm der B₁-Phase, 150 °C

ⁱ ϑ_{ber} : berechnet nach der Gleichung (7.1).

Die Orientierung der B_1 -Phase hatte sich im Laufe der Untersuchungen als recht schwierig herausgestellt. Die Präparation von Substanztropfen auf Oberflächen (Glas, Beryllium, Glimmer - frisch gespalten) erwies sich als Orientierungsmethode für die B_1 -Phase als wenig erfolgreich. Schließlich gelang es aber, eine Probe der Verbindung **10a**, präpariert in einer Kapillare, durch sehr langsames Abkühlen homogen zu orientieren. Zusätzlich wurde ein Magnetfeld mit einer Stärke von ungefähr 1,5 T angelegt. Die erhaltene Monodomäne wurde mit Hilfe der Flachkamera röntgenografisch untersucht. Das Bild 7.61 a zeigt das erhaltene Röntgenbild. Im Kleinwinkelbereich findet man sowohl auf dem Meridian als auch außerhalb des Meridians scharfe Reflexe. Die relative Lage der Kleinwinkelreflexe ist ein eindeutiger Hinweis auf eine zwei-dimensional-rechtwinklige Zelle. Das Bild 7.61 b zeigt eine schematische Darstellung der Kleinwinkelreflexe und die angenommene Indizierung.

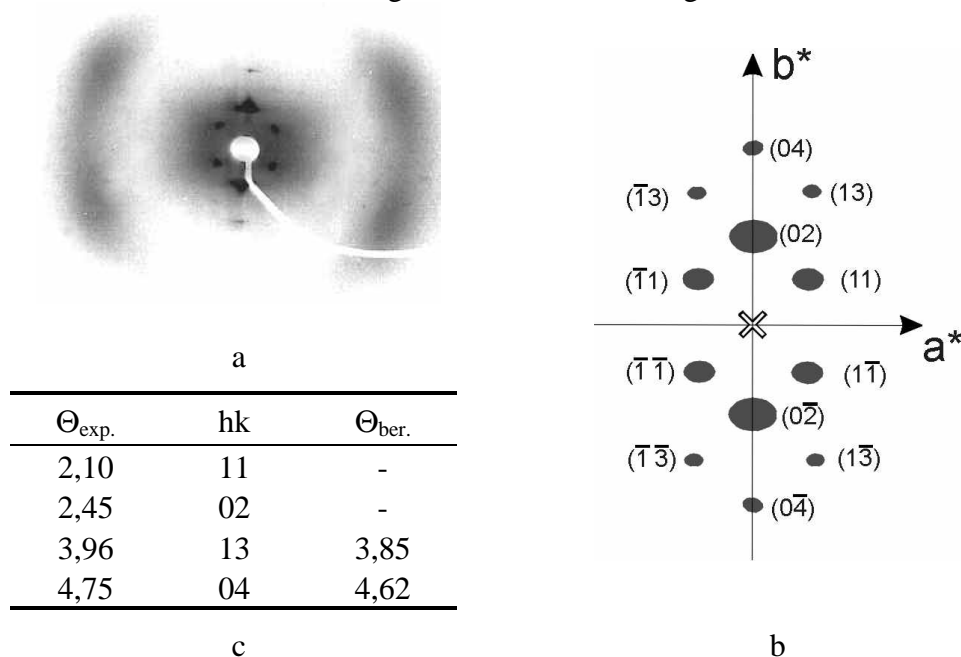


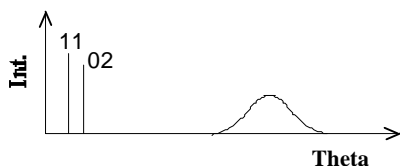
Bild 7.61: Röntgenuntersuchung einer orientierten Probe der B_1 -Phase von Verbindung **10a** mit Hilfe der Flachkamera; a: Streubild einer Monodomäne der B_1 -Phase (153 °C), b: schematische Darstellung des Kleinwinkelbereiches mit einer Indizierung der Reflexe auf der Basis einer rechtwinkligen Elementarzelle, c: gemessene und berechnete Reflexe

Die diffusen Maxima der Weitwinkelstreuung liegen außerhalb des Äquators der Röntgenaufnahme und schließen einen Winkel von 120° ein, was eine Neigung der Moleküle von 30° nahelegt.

Die Tabelle 7.32 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen an den B_1 -Phasen der Verbindungen der Gruppe **10**.

Tabelle 7.32: Zusammenstellung der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an der Phase B₁ der Verbindungen **10**; links: schematische Darstellung der Streukurve, rechts: d-Werte, Indizierung der Reflexe, Gitterparameter und Moleküllängen

Substanzgruppe 10 , B ₁ -Phase	in nm		in nm		L _{120°} nm
	d ₁₁	d ₀₂	a	b	
10a	2,19	1,93	2,66	3,86	3,9
10b	2,49	2,10	3,09	4,20	4,3
10c	3,18	2,34	4,33	4,68	4,8
10e	2,80	2,40	3,46	4,75	5,3



Berechnet man mit Hilfe der Gleichung (7.1) (unter Verwendung des b-Parameters anstelle von d) einen Neigungswinkel, so erhält man für die Verbindung **10a** lediglich einen Wert von 8°. Für die Verbindungen der Gruppe **10** gibt es jedoch keine zuverlässigen Werte für den Biegungswinkel. Es kann demnach vermutet werden, daß die Moleküle einen Biegungswinkel >120° besitzen, so daß die wirkliche Moleküllänge größer ist als in der Tabelle 7.32 angegeben.

7.10.3 Weitere Untersuchungsergebnisse

- Dielektrische Untersuchungen

An der B₁-Phase von Verbindung **10e** wurden dielektrische Untersuchungen im Frequenzbereich zwischen 1 Hz und 10 MHz durchgeführt [108]. Im Vergleich zum Verhalten der B₂-Phase sind Gemeinsamkeiten und Unterschiede festzustellen. Ähnlich wie in der B₂-Phase wurde eine Hochfrequenzabsorption beobachtet, die der Reorientierung der Moleküle um die Längsachse zugeordnet werden kann. Wie in der B₂-Phase (und im Gegensatz zur SmA- bzw. SmC-Phase) steigt die Relaxationszeit beim Übergang von der isotropen Phase in die Mesophase aufgrund der sterisch bedingten Rotationshinderung sprunghaft an. Im Gegensatz zur B₂-Phase kann es aufgrund der „Bänderstruktur“ nicht zur positiven Dipolkorrelation kommen. Die Dipole der einzelnen Cluster kompensieren sich durch die Ausbildung der B₁-Phase. Aus diesem Grund wird beim Übergang von der isotropen Phase in die B₁-Phase ein Absinken der mittleren Dielektrizitätskonstanten beobachtet und nicht wie im Fall der B₂-Phase ein starkes Ansteigen.

Zusätzlich wurde an Verbindung **10e** eine weitere Hochfrequenzabsorption mit einer Relaxationszeit von 10⁻⁷ s beobachtet, deren molekularer Mechanismus nicht zufriedenstellend erklärt werden kann. Eine mögliche Ursache könnten intramolekulare Prozesse der senkrechten Komponenten der vier Dipole der Estergruppen sein. Außerdem wird eine Niederfrequenzabsorption beobachtet, die wahrscheinlich auf einen kollektiven Prozeß zurückzuführen ist.

8 Zwillingsmesogene mit flexiblen Spacern

Ausgewählte Ergebnisse der Untersuchungen an symmetrischen Zwillingsverbindungen mit flexiblen Spacern sollen im folgenden Kapitel vorgestellt werden. Es wurden zwei Substanzgruppen untersucht, die den gleichen ungeradzahligen Spacer, aber unterschiedliche mesogene Einheiten besitzen. Das Bild 8.1 zeigt eine schematische Darstellung der Grundstruktur der untersuchten Verbindungen.

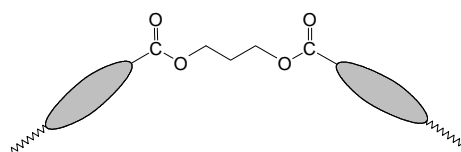


Bild 8.1: Schematische Darstellung der Grundstruktur der untersuchten Zwillingsmesogene

8.1 Symmetrische Zwillingsmesogene mit vier aromatischen Ringen

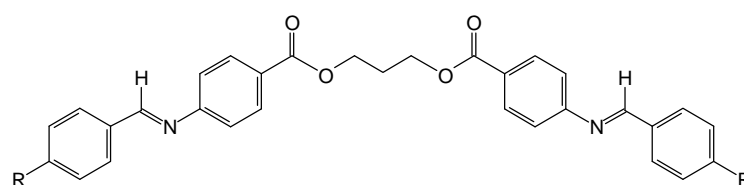
1,3-Propandiol-bis-[4-(4-n-alkyloxy-benzylidenamino)benzoate]

In diesem Abschnitt werden Zwillingsmesogene vorgestellt, deren mesogene Einheiten jeweils zwei aromatische Ringe enthalten, welche über eine Azomethingruppe verbunden sind. Aus einer homologen Reihe wurden einige repräsentative Vertreter ausgewählt.

8.1.1 Phasenverhalten und Texturen

Die Tabelle 8.1 zeigt das Phasenverhalten der ausgewählten Verbindungen.

Tabelle 8.1: Phasenverhalten der Verbindungen **12a** bis **12e**



Verb.	R	Phasenverhalten
12a	OC ₃ H ₇	Cr 127 SmC 141 I
12b	OC ₄ H ₉	Cr 142 SmC 143 I
12c	OC ₇ H ₁₅	Cr 122 (SmC 108) I
12d	OC ₈ H ₁₇	Cr 119 (SmC 104) I
12e	OC ₉ H ₁₉	Cr 121 (SmA 98) I

Anhand optischer Untersuchungen wurden zwei Mesophasen gefunden. An den kurzkettingen Verbindungen tritt eine smektische C-Phase und an längerkettingen Verbindungen eine smektische A-Phase auf. Wie aus der Tabelle 8.1 zu entnehmen ist, handelt es sich lediglich in zwei Fällen um enantiotrope Mesophasen [109].

Kühlt man Proben der Verbindungen **12a...12d** aus der isotropen Schmelze ab, beobachtet man bevorzugt zirkulare doppelbrechende Keime, die zu einer glatten Fächertextur verschmelzen (vgl. Bild 8.2 a). Diese Textur deutet zwar auf eine SmA-

Phase hin, dies kann jedoch aufgrund der Existenz einer Schlierentextur ausgeschlossen werden (Bild 8.2 b). Die Schlierentextur zeigt Disklinationen mit 4 „brushes“ ($s = 1$), die typisch für eine SmC-Phase sind. Aber außerdem kann man Disklinationen der Stärke $s = 1/2$ (2 „brushes“) und $s = 3/2$ (6 „brushes“) beobachten. Derartige Singularitäten wurden für SmC_A-Phasen und interkalierte C-Phasen mesogener Zwillingsmoleküle beschrieben [50, 54, 110, 111]. Verursacht werden sie durch eine alternierende Neigung der mesogenen Einheiten [112].

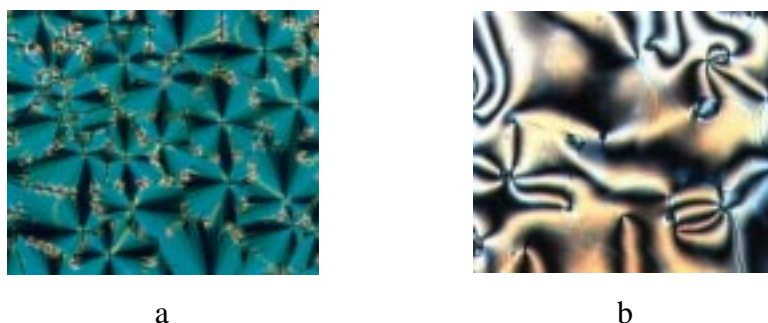


Bild 8.2: Texturen der Verbindung **12a** bei 134 °C a: Fächertextur, b: Schlierentextur mit 2 „brushes“ ($s = 1/2$), mit 4 „brushes“ ($s = 1$) und mit 6 „brushes“ ($s = 3/2$)

Die Mesophase der länger-kettigen Verbindung **12e** zeigt entweder eine Fächertextur oder eine homöotrope Textur. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf das Vorliegen einer smektischen A-Phase.

Eine Besonderheit wurde an der festen Phase der Verbindung **12e** beobachtet. Sie zeigt stellenweise eine intensive Blaufärbung und erinnert damit stark an die B₄-Phase, die an einigen „bananenförmigen“ Verbindungen beobachtet wird. Ausgehend von der gekreuzten Stellung zwischen Polarisator und Analysator im Polarisationsmikroskop beobachtet man nach Drehen des Analysator um einen kleinen Winkel schwach doppelbrechende dunkle und helle Domänen (Bild 8.3).

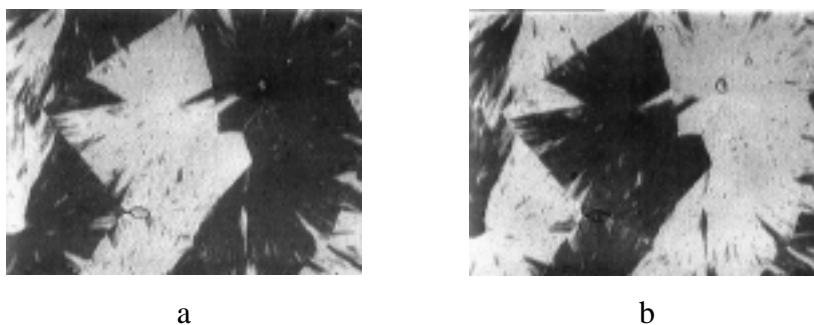


Bild 8.3: Polarisationsmikroskopische Untersuchung der kristallinen Phase von Verbindung **12e** bei 80 °C, Veränderung von Domänen durch Drehen des Analysators, a: Analysator um 10° im Uhrzeigersinn gedreht, b: Analysator um 10° gegen den Uhrzeigersinn gedreht

Bei der Drehung des Analysators in die entgegengesetzte Richtung kehrt sich die Helligkeit der Domänen um. Bereiche, die in Bild 8.3 a hell waren, sind in Bild 8.3 b dunkel und umgekehrt. Die Domänen drehen die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes im Uhrzeigersinn oder entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn, was ein Hinweis auf eine helikale Überstruktur dieser festen Phase ist. Entsprechende experimentelle Befunde wurden bereits für die B₄-Phase beschrieben [113].

8.1.2 Elektrooptische Untersuchungen

Elektrooptische Untersuchungen wurden an der SmC-Phase der Verbindung **12a** durchgeführt. Bei der Präparation erhält man von dieser Verbindung Fächertexturen mit zirkularen Domänen. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes ändert sich die Farbe der Fächertextur von grün nach rosa, was auf eine Vergrößerung der Doppelbrechung hinweist (vgl. Bild 8.4). Die Schwellenspannung diese elektrooptischen Effektes liegt bei 4 V.

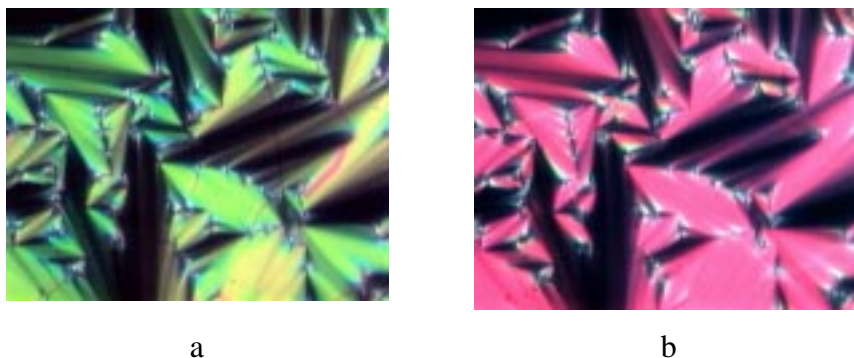


Bild 8.4: Elektrooptische Untersuchung der SmC-Phase von Verbindung **12a** bei 128 °C in einer 5 μm dicken EHC-Zelle, Fächertextur mit zirkularen Domänen, a: ohne elektrisches Feld, b: ± 12 Volt

Die optischen Bilder der Schaltzustände sind unabhängig von der Polarität des angelegten elektrischen Feldes. Die Auslöschungslinien zwischen den gekreuzten Polarisatoren verändern sich nicht. Das gleiche Schaltverhalten kann man beim Anlegen einer Wechselspannung mit einer Frequenz von 10 kHz beobachten. Bei Anwendung der Dreieckmethode konnte keine Stromantwort erhalten werden. Aufgrund dieser experimentellen Befunde kann ferroelektrisches oder antiferroelektrisches Schalten ausgeschlossen werden. Die gefundenen elektrooptischen Effekte deuten auf eine dielektrische Umorientierung hin.

8.1.3 Röntgenografische Untersuchungen

Röntgenografische Untersuchungen konnten nur an der enantiotropen SmC-Phase der Verbindungen **12a** und **12b** durchgeführt werden, da die monotropen Phasen sehr schnell nach ihrer Ausbildung kristallisierten. Das Streudiagramm einer unorientierten Probe der Verbindung **12a** ist in Bild 8.5 a dargestellt. Es zeigt die typischen Eigenschaften einer smektischen Schichtstruktur ohne Positionsfernordnung. Im Kleinwinkelbereich tritt ein Schichtreflex und seine zweite Ordnung auf und im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung. Aus dem Schichtreflex konnte eine Schichtdicke von 1,73 nm ermittelt werden. Dieser Wert entspricht etwa der Hälfte der Moleküllänge bei gebogener Konformation (3,60 nm).

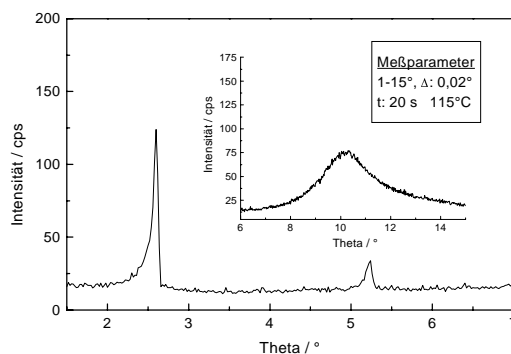


Bild 8.5: Röntgenografische Untersuchung einer unorientierten Probe der SmC-Phase von Verbindung **12a** mit dem Guinier-Goniometer, Streudiagramm bei 115 °C (unterkühlt)

Die Erzeugung von Monodomänen der Verbindung **12a** für die weitere röntgenografische Untersuchung gelang nicht.

Die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen können durch eine interkalierte Struktur erklärt werden, in welcher die Neigung der mesogenen Einheiten alterniert und die Spacer und terminalen Alkylketten „gemischt“ vorliegen [50, 54, 110, 111]. Durch die Ergebnisse der optischen Untersuchungen wird dieses Modell sehr stark unterstützt, da zum einen keine durchbrochene Fächertextur beobachtet wird, zum anderen aber eine Schlierentextur mit Singularitäten, die auf eine antikline Schichtstruktur zurückgeführt werden kann.

Die Röntgenuntersuchungen an den monotropen smektischen A-Phasen der länger-kettigen Homologen waren aus eingangs geschilderten Gründen nicht erfolgreich. Bei der Untersuchung eines binären Systems aus einem lang- und einem kurzkettigen Homologen wurde in einem begrenzten Konzentrationsbereich mit fallender Temperatur eine Phasensequenz SmA-SmC beobachtet. Es handelt sich um metastabile Phasen, so daß auch an diesen Systemen keine Strukturuntersuchungen möglich waren. Man kann aber vermuten, daß die SmA-Phase ebenso wie die SmC-Phase eine interkalierte Struktur aufweist.

8.2 Symmetrische Zwillingsmesogene mit sechs aromatischen Ringen

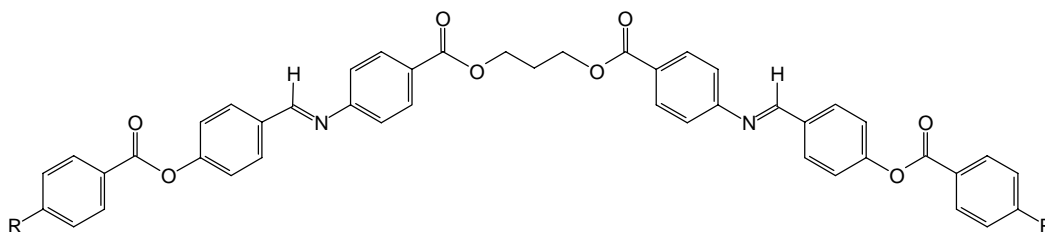
1,3-Propandiol-bis-{4-[4-(4-n-alkyloxybenzoyloxy)benzyliden]aminobenzoate}

Im nächsten Abschnitt stehen symmetrische Zwillingsmesogene im Blickpunkt, deren mesogene Einheiten aus drei aromatischen Ringen bestehen. Beim Vergleich der chemischen Struktur dieser Zwillingsverbindungen mit den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Verbindungen stellt man fest, daß die mesogene Einheit lediglich um eine Benzoateinheit verlängert ist. Unsere besondere Aufmerksamkeit erweckten diese Verbindungen aufgrund ihres ungewöhnlichen Phasenverhaltens.

8.2.1 Phasenverhalten und Texturen

Sechs Vertreter der homologen Reihe sollen vorgestellt werden. Ihr Phasenverhalten ist in der Tabelle 8.2 zusammengestellt [114]. Die kurzkettigen Vertreter dieser Reihe bilden eine SmC-Phase aus, während die langkettigen Homologen eine SmA-Phase zeigen. An Verbindungen mit mittleren Kettenlängen treten beide smektische Phasen und in zwei Fällen auch eine nematische Phase auf. Letztere konnte jedoch aufgrund der hohen Temperaturen ihres Existenzbereiches nur mikroskopisch und kalorimetrisch untersucht werden. Ungewöhnlich ist die Tatsache, daß die smektische C-Phase die Hochtemperaturphase in Bezug auf die smektische A-Phase darstellt. Bisher wurden Phasenfolgen, in denen die SmC-Phase als Hochtemperaturphase bezüglich der SmA-Phase auftritt, nur an binären Systemen in einem schmalen Konzentrationsbereich gefunden [115, 116]. Erwähnenswert ist außerdem, daß an allen sechs vorgestellten Substanzen eine kristalline E-Phase auftritt.

Tabelle 8.2: Phasenverhalten der Verbindungen **13a** bis **13f**



Verb.	R	Phasenverhalten
13a	OC ₅ H ₁₁	Cr 167 E 174 SmC 259 I
13b	OC ₆ H ₁₃	Cr 142 E 177 SmC 252 I
13c	OC ₇ H ₁₅	Cr 154 E 170 SmA 181 SmC 245 I
13d	OC ₈ H ₁₇	Cr 155 E 167 SmA 205 SmC 238 N 239 I
13e	OC ₉ H ₁₉	Cr 163 E 165 SmA 231 SmC 232 N 233 I
13f	OC ₁₀ H ₂₁	Cr 151 E 167 SmA 232 I

Die smektischen Phasen konnten eindeutig anhand ihrer Texturen unterschieden werden. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze bildet sich eine Fächertextur aus, die an eine smektische A-Phase erinnert. Da aber ebenso eine Schlierentextur auftreten kann, muß es sich um eine smektische Phase mit geneigter Molekülanordnung handeln. Kühlt man weiter ab, ändert sich bei der nächsten Phasenumwandlung die Doppelbrechung der Fächertextur, während sich die Schlierentextur in eine homöotrope Textur umwandelt. Das Bild 8.6 zeigt die Veränderungen, die an einer Fächertextur der Verbindung **13c** beobachtet wurden. Bei der Umwandlung von SmC in SmA werden vorübergehend Streifen in der Fächertextur („transition bars“) beobachtet.

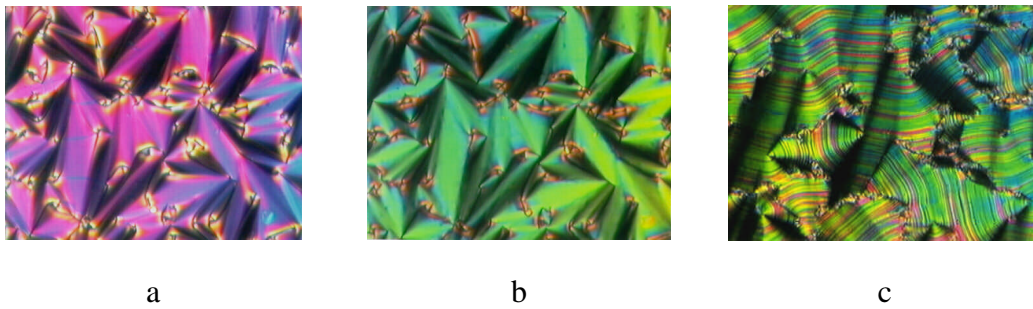


Bild 8.6: Texturen der Verbindung **13c**, a: Fächertextur der SmC-Phase bei 182 °C, b: Fächertextur der SmA-Phase bei 180 °C, c: Textur der E-Phase bei 145 °C

Das Bild 8.7a zeigt eine Schlierentextur der SmC-Phase der Verbindung **13b**, die neben Singularitäten der Stärke $s = 1$ (4 „brushes“), welche typisch für smektische C-Phasen sind, auch Singularitäten der Stärke $s = 1/2$ (2 „brushes“) und $s = 3/2$ (6 „brushes“) ausbildet. Dies ist ein Hinweis auf eine antikline Schichtstruktur, d.h. es liegt eine alternierende Neigung der mesogenen Einheiten vor (vgl. hierzu S. 89 ff).

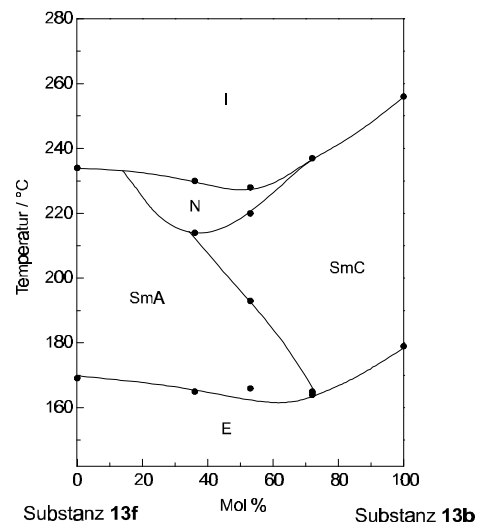
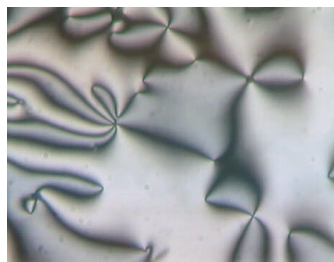


Bild 8.7: a: Schlierentextur der Verbindung **13b** mit 2 „brushes“ ($s = 1/2$), mit 4 „brushes“ ($s = 1$) und mit 6 „brushes“ ($s = 3/2$), b: Phasendiagramm des binären Systems **13f/13b**

Mischbarkeitsuntersuchungen innerhalb der homologen Reihe ergaben, daß die entsprechenden Phasen (SmA, SmC) vollständig mischbar sind. Das Bild 8.7b zeigt das Phasendiagramm des binären Systems der Verbindungen **13f** und **13b**, welche jeweils nur eine der beiden smektischen Phasen aufweisen. Auch in diesem binären System tritt die SmC-Phase als Hochtemperaturphase bezüglich der SmA-Phase auf. Außerdem wird bei mittleren Konzentrationen eine nematische Phase beobachtet.

8.2.2 Röntgenografische Untersuchungen

Die röntgenografischen Untersuchungen wurden durch die hohen Klär- und Umwandlungstemperaturen erheblich erschwert. Die smektischen Mesophasen der homologen Verbindungen konnten dennoch klar unterschieden werden.

Die Streudiagramme von unorientierten Proben der SmC- und SmA-Phase sind typisch für Schichtstrukturen mit statistischer Verteilung der Molekülschwerpunkte. Das Bild 8.8a zeigt das Streudiagramm der SmC-Phase von Verbindung **13b** mit dem Schichtreflex (und zweite Ordnung) im Kleinwinkelbereich sowie der diffusen Streuung im Weitwinkelbereich. Daneben ist das Streudiagramm der E-Phase dargestellt, welches neben mehreren scharfen Reflexen im Kleinwinkelbereich auch scharfe Reflexe im Weitwinkelbereich aufweist.

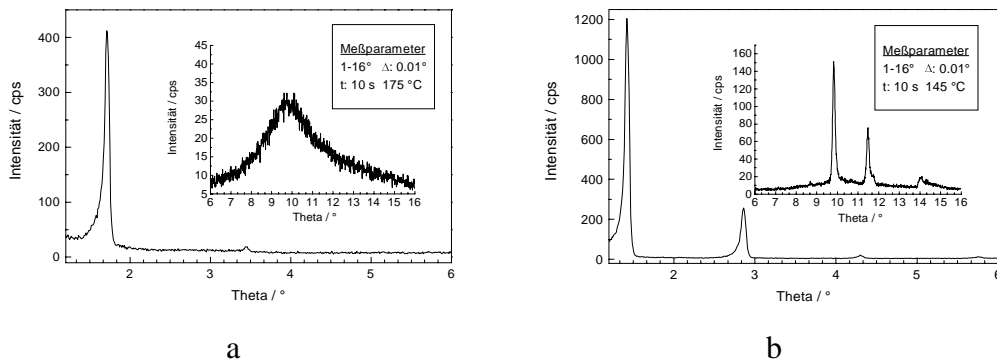


Bild 8.8: Röntgenuntersuchung an einer unorientierten Probe der Verbindung **13b** mit dem Guinier-Goniometer, a: Streudiagramm der SmC-Phase bei 175 °C, b: Streudiagramm der E-Phase bei 145 °C

Wie das Bild 8.9 a zeigt, ändern sich die Schichtdicken der Mesophasen im experimentell zugänglichen Temperaturbereich nicht auffallend. Im Gegensatz zu gewöhnlichen SmC/SmA-Übergängen ändert sich die Schichtdicke nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft. Innerhalb eines schmalen Temperaturgradienten in der Probe konnten die charakteristischen Schichtreflexe beider smektischen Phasen gleichzeitig beobachtet werden (Bild 8.9 b). Dieser experimentelle Befund ist typisch für Phasenübergänge erster Ordnung, was gut mit den hohen Umwandlungsenthalpien am Übergang SmC/SmA (14,6 kJ/mol bei Verbindung **13e**) korreliert. Die erhaltenen Schichtdicken entsprechen wieder nur etwa der Hälfte der Moleküllängen.

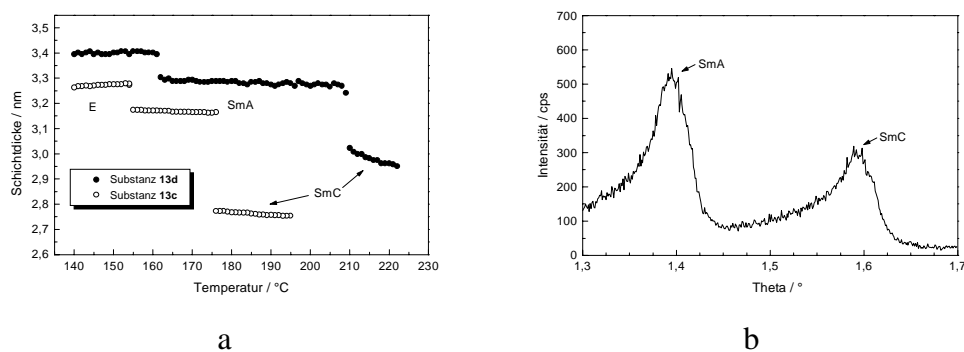
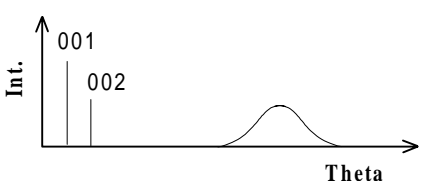


Bild 8.9: Röntgenuntersuchung von unorientierten Proben mit dem Guinier-Goniometer; a: Temperaturabhängigkeit der Schichtdicken der Verbindungen **13c** und **13d**, b: Kleinwinkelbereich des Streudiagrammes der Verbindung **13c** beim Übergang SmC → SmA (Temperaturgradient: ~ 1 °C)

In der Tabelle 8.3 sind die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen an unorientierten Proben zusammengestellt.

Tabelle 8.3: Zusammenstellung der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an unorientierten Proben der Verbindungen **13a** bis **13f**; links: schematische Darstellung der Streukurve der unorientierten Probe einer SmC- bzw. SmA-Phase, rechts: d -Werte der beiden Mesophasen und Moleküllängen

Substanzen 13a bis 13f , SmC- und SmA-Phase	Verb.	d_{SmC}/nm	d_{SmA}/nm	$L_{\text{gestreckt}}/\text{nm}$
	13a	2,44	-	5,90
	13b	2,54	-	6,12
	13c	2,74	3,09	6,34
	13d	2,95	3,26	6,56
	13e	ⁱ	3,34	6,78
	13f	-	3,51	7,00

Weitere Beweise dafür, daß die SmC-Phase als Hochtemperaturphase gegenüber der SmA-Phase auftritt, lieferten die zweidimensionalen Röntgenstreubilder orientierter Proben. In Bild 8.10 a ist das Streubild der Hochtemperaturphase dargestellt. Es zeigt scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich und diffuse Weitwinkelstreuungen außerhalb des Äquators der Röntgenaufnahmen. Aus dem χ -Scan wurde für die Verbindung **13c** ein Neigungswinkel von $17,5^\circ$ und für die Verbindung **13d** von 20° ermittelt.

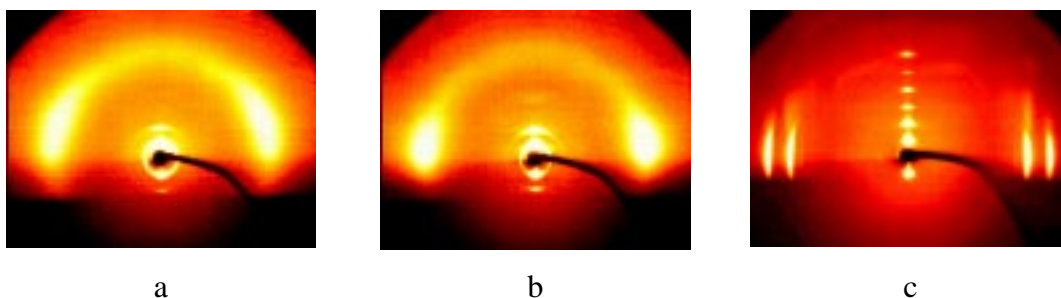


Bild 8.10: Röntgenografische Untersuchung orientierter Proben der Verbindungen **13b** und **13d** mit dem 2D-Detektor, a: Streubild der SmC-Phase der Verbindung **13d** bei 213°C , b: Streubild der SmA-Phase der Verbindung **13d** bei 202°C , c: Streubild der E-Phase der Verbindung **13b** bei 148°C

Für die smektische A-Phase wurde ein charakteristisches Röntgenbild erhalten (Bild 8.10 b). Die diffusen Weitwinkelstreuungen sind gegenüber der Hochtemperaturphase deutlich in Richtung des Äquators der Aufnahme verlagert. Beim weiteren Abkühlen wird eine Tieftemperaturphase erhalten, die früher als SmE, nach einer neueren Übereinkunft jedoch als kristalline E-Phase (E) bezeichnet wird [13, 117]. Das Röntgenbild dieser Phase ist in Bild 8.10 c dargestellt und zeichnet sich durch scharfe Reflexe sowohl im Kleinwinkelbereich als auch im Weitwinkelbereich aus. Die Weitwinkelstreuungen liegen auf dem Äquator des Röntgenbildes, woraus folgt, daß die senkrecht in den Schichten stehenden Moleküle innerhalb der Schichten geordnet vorliegen. Die exakte Struktur dieser Phase wurde jedoch nicht näher untersucht.

ⁱ Konnte nicht ermittelt werden. Existenzbereich der SmC-Phase: 231°C - 232°C

Ähnlich wie für die untersuchten Zwillingsmoleküle, deren mesogene Einheiten je zwei aromatische Ringe enthalten, diskutieren wir auch für die Zwillinge mit drei aromatischen Ringen je mesogener Einheit eine interkalierte Struktur der smektischen Phasen. Nicht überraschend ist, daß die Homologen mit kurzen Alkylketten SmC-Phasen bilden, denn der ungeradzahlige Spacer und die Ketten haben vergleichbare Längen und können optimal „gemischt“ vorliegen. Wird dagegen die Länge der Alkylkette größer als die des Spacers, so werden SmA-Phasen ausgebildet, obwohl der Spacer mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen die Ausbildung einer gebogenen Molekülstruktur begünstigen sollte. Verbindungen mit mittleren Alkylkettenlängen zeigen eine Polymorphie SmA/SmC.

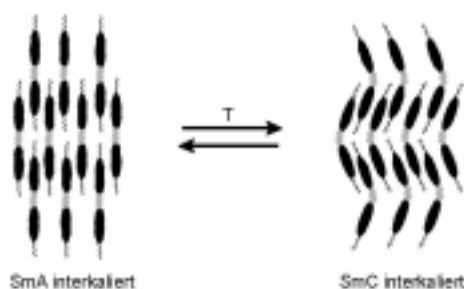


Bild 8.11: Schematische Darstellung der Strukturmodelle der interkalierten SmA- und SmC-Phase

Wir gehen davon aus, daß die Moleküle in der A-Phase eine gestreckte Konformation besitzen und in der SmC-Phase eine gebogene Molekülform annehmen. Im Fall der Verbindungen **13c**, **13d** und **13e** tritt demnach beim Abkühlen eine Änderung der Molekülkonformation auf. Daraus folgen die im Bild 8.11 schematisch dargestellten Modelle für die SmA- und SmC-Phase.

Wie ist nun aber diese Änderung der Konformation auf molekularer Ebene erklärbar? Der Einfluß der Kettenlänge wurde schon mehrfach erwähnt. Sind die Ketten etwa so lang wie der Spacer, so liegen die Spacer und Ketten „gemischt“ vor und die Neigung der mesogenen Einheiten alterniert von Schicht zu Schicht. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen und durch die Beobachtung charakteristischer Singularitäten ($s = 1/2$, $s = 3/2$) untermauert. Bei einem großen Längenunterschied von Spacer und Kette ist vorstellbar, daß der Spacer aus sterischen Gründen (um eine optimale Packung zu erzielen) „gestreckt“ wird. Mit abnehmender Temperatur sollte dieser Packungseffekt noch verstärkt werden. Auch die laterale Wechselwirkung der mesogenen Einheiten dürfte ein Rolle spielen, wobei auch die Wechselwirkung der Dipole der Verknüpfungsgruppen benachbarter Moleküle beachtet werden muß.

9 Diskussion der Ergebnisse

Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Meßergebnisse zeigen, daß die flüssig-kristallinen Phasen von Verbindungen mit gebogener Molekülform sich bezüglich ihrer Eigenschaften deutlich von denen kalamitischer Verbindungen unterscheiden. In diesem Zusammenhang spielt neben der chemischen Struktur der Biegungswinkel zwischen den beiden Molekülsegmenten eine bedeutende Rolle. Da bisher in keinem Fall eine vollständige Mischbarkeit mit den flüssig-kristallinen Phasen kalamitischer Verbindungen gefunden werden konnte, wurde unter der Annahme, daß die gebogenen Moleküle eine eigenständige Klasse bilden, das Phasensymbol B eingeführt (Workshop über die „bananenförmigen“ Flüssigkristalle („Chirality by Achiral Molecules“, Dezember 1997, vgl. hierzu S. 10).

9.1 Zur Polymorphie

Vielfach wird an „bananenförmigen“ Verbindungen das Auftreten nur einer Mesophase beobachtet. Sehr häufig handelt es sich dabei um die schaltbare B₂- oder um die kolumnare B₁-Phase. An einigen homologen Reihen wurde gefunden, daß kurzkettige Verbindungen eine B₁-Phase zeigen, während länger-kettige Verbindungen eine B₂-Phase ausbilden [80, 82, 105, 107]. Die B₅-Phase wurde bisher als Tieftemperaturphase bezüglich der B₂-Phase gefunden (**4a-CH₃**, **4b-CH₃**), wobei bereits die geringe Umwandlungsenthalpie andeutet, daß keine gravierende Änderung der Struktur an diesem Phasenübergang auftritt [44, 80]. Die B₆-Phase wurde bisher nur an wenigen Verbindungen beobachtet [80, 118]. Die an der Verbindung **9a** gefundene B₆-Phase wandelt sich beim Abkühlen in die B₁-Phase um. Die B₇-Phase konnte an einer homologen Reihe nitro-substituierter Fünfringverbindungen (**5a-NO₂**-**5e-NO₂**) gefunden werden [89, 91]. In der Tabelle 9.1 sind die beobachteten Polymorphie-Varianten zusammengestellt.

Die kristallinen Modifikationen B₃ und B₄ werden entweder als Tieftemperaturphase der B₂-Phase beobachtet [80, 135, 119, 120], oder wie an der Ausgangsverbindung (**1**) beschrieben, in der Phasenfolge B₄→B₃→B₂ [80, 120].

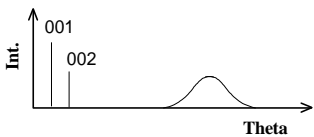
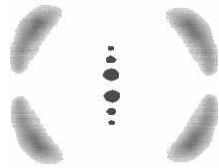
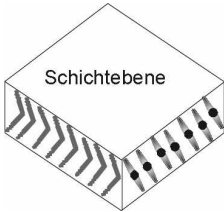
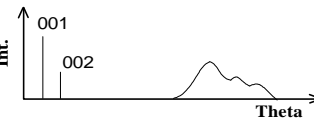

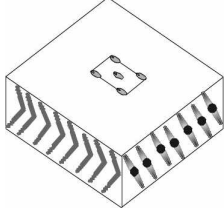
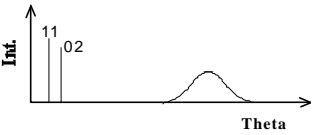
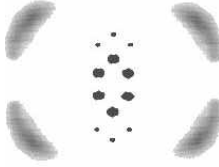
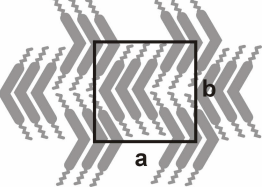
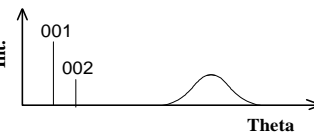
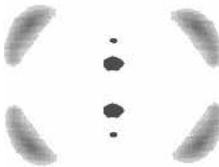

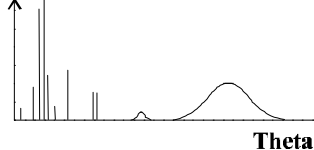
Tabelle 9.1: Polymorphie-Varianten „bananenförmiger“ Moleküle

Nur B-Phasen			
Monomorphie		Dimorphie	
B ₂		B ₁	B ₂
B ₁		B ₆	B ₁
B ₇		B ₂	B ₅
B-Phase und smektische Phase(n)			
Dimorphie		Trimorphie	Tetramorphie
SmA	B ₂	SmA	SmC
		B ₂	N
			SmA
			SmC
			B ₂
←			
<i>Temperatur</i>			

9.2 Vergleichende Betrachtung zur Struktur der B-Phasen

Aufbauend auf den eigenen Ergebnissen und den in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen, sollen nun die Struktur und die Eigenschaften der verschiedenen B-Phasen zusammenfassend diskutiert werden, wobei auch strukturelle Beziehungen zwischen den B-Phasen von Interesse sind. Die Tabelle 9.2 gibt einen Überblick über die charakteristischen Streudiagramme unorientierter Proben und die Streubilder orientierter Proben (mit Ausnahme der B₇-Phase, für die bisher keine Struktur vorgeschlagen werden konnte). Neben den Röntgendiagrammen werden die Strukturmodelle der einzelnen B-Phasen vorgestellt, die sich von den röntgenografischen Daten, aber auch von den Ergebnissen der NMR- und elektrooptischen Untersuchungen ableiten lassen.

Tabelle 9.2: Schematische Darstellung der Röntgenbilder und Strukturmodelle der B-Phasen

	Röntgendiagramme		Strukturmodell
	unorientierte Probe	orientierte Probe	
B ₂			
B ₅			
B ₁			
B ₆			
B ₇			

9.2.1 Die B₂-Phase

Die am häufigsten untersuchte B-Phase ist die von Niori et al. [8] erstmals beschriebene B₂-Phase [80]. Die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchung an dieser Phase belegen, daß es sich um eine Schichtstruktur handelt (z.B. Verbindungen **1**, **2b-Cl** bis **2f-Cl**, **6a-Br** bis **6f-Br**). Im Röntgenbild der orientierten Proben liegen die diffusen Weitwinkelstreuungen außerhalb des Äquators, was auf eine Neigung der Moleküle in der Schicht hinweist. Da es zu Beginn der Untersuchungen an zuverlässigen Aussagen über den Biegungswinkel und damit der Moleküllänge mangelte, war zunächst nicht klar, ob die gewinkelte Form der Moleküle einen Einfluß auf den röntgenografisch ermittelten Neigungswinkel hat. Bei geeigneter Orientierung der Proben konnte aber auch mit Hilfe elektrooptischer Untersuchungen der Neigungswinkel ermittelt und mit dem röntgenografischen Neigungswinkel verglichen werden [45, 83]. Beide Winkel stimmten gut überein.

Die elektrooptischen Messungen lieferten den Beweis, daß die Moleküle (d.h. die Moleküllängsachsen) gegenüber der Schichtnormalen geneigt sind. Eine derartige Schicht besitzt eine C₂-Symmetrie im Gegensatz zur SmC-Phase, die eine C_{2h} Symmetrie aufweist.

Bei bisherigen elektrooptischen Untersuchungen der B₂-Phase (die eigenen eingeschlossen) wurden beim Anlegen hinreichend großer elektrischer Felder zwei Schaltpeaks in der Stromantwort der Proben beobachtet. Demnach liegt ein antiferroelektrischer Grundzustand vor, der sich durch äußere Felder in ferroelektrische Zustände schalten läßt. Das bedeutet, daß innerhalb einer smektischen Schicht die gewinkelten Moleküle aus sterischen Gründen in Biegungsrichtung gepackt sind. Im antiferroelektrischen Grundzustand alterniert die polare Achse, die mit der Biegungsrichtung der Moleküle identisch ist, von Schicht zu Schicht. Die Kombination von polarer Packung und Neigung der Moleküle führt zu einer Chiralität der smektischen Schichten, welche sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Im Fall der Abwesenheit einer molekularen Chiralität sollten beide „enantiomeren“ Strukturen gleich wahrscheinlich sein [45, 46].

Von einer „racemischen“ Grundstruktur spricht man, wenn die Händigkeit von Schicht zu Schicht wechselt. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen können auch „homochirale“ Bereiche beobachtet werden, in denen die smektischen Schichten eines größeren Bereiches die gleiche Händigkeit besitzen. Bei den elektrooptischen Messungen kann anhand der Texturen der Schaltzustände zwischen dem racemischen und dem homochiralen Grundzustand unterschieden werden [45].

Die polare Packung der gebogenen Moleküle in der B₂-Phase hat einen wesentlichen Einfluß auf die Moleküldynamik. Es wurde gefunden, daß die Rotation der Moleküle um ihre Längsachse in der B₂-Phase deutlich behindert ist, denn die entsprechende Relaxationszeit steigt beim Übergang von der isotropen in die B₂-Phase stark und sprunghaft an. Dieser Befund steht im Gegensatz zu Umwandlungen von der isotropen Phase in SmA oder SmC-Phasen, wo sich die Relaxationszeit kontinuierlich ändert. Auch die hohen Werte der dielektrischen Inkremente lassen sich nur mit einer positiven Dipolkorrelation erklären [78, 82, 121]. Die Ergebnisse dielektrischer Untersuchungen lieferten demnach weitere Beweise für die polare Packung der Moleküle.

Mit Hilfe der NMR-spektroskopischen Messungen konnten die Biegungswinkel und die Orientierungsordnungsgrade einiger Verbindungen mit B₂-Phasen ermittelt werden (vgl. Kapitel 7.1.3, 7.2.4, 7.6.4, 7.8). Die Ordnungsgrade liegen bei etwa 0,8 und sind nahezu unabhängig von der Temperatur. Auch in dieser Hinsicht unterscheidet sich die B₂-Phase deutlich von der SmC-Phase, deren Ordnungsgrad niedriger ist und eine klare Temperaturabhängigkeit zeigt [80, 82].

9.2.2 Die B₅-Phase

Die B₅-Phase wurde an den Verbindungen **4a-CH₃** und **4b-CH₃** als Tieftemperaturphase bezüglich der B₂-Phase beobachtet und unterscheidet sich strukturell von dieser nur sehr wenig. Die Untersuchungen ergaben, daß im Röntgenbild der orientierten Probe im Vergleich zur B₂-Phase im Weitwinkelbereich zusätzlich diffuse Streuungen auf dem Äquator des Röntgenbildes auftreten. Diese Streuung ist in drei diffuse Maxima aufgespalten, deren Halbwertsbreite aber deutlich geringer als die der Streumaxima außerhalb des Äquators ist. Dennoch beschränkt sich die Ordnung der Moleküle in den Schichten auf den Nahordnungsbereich. Offenbar wird der Struktur der B₂-Phase eine bestimmte Ordnung „aufgeprägt“. Die Lage der Streumaxima läßt sich durch eine zweidimensional-rechtwinklige Elementarzelle beschreiben. So ist vorstellbar, daß die zentralen aromatischen Ringe der Moleküle sich auf den Gitterpunkten anordnen, während die übrigen Molekülsegmente eher ungeordnet vorliegen, was zu den diffusen Streuungen außerhalb des Äquators der Röntgenaufnahme führt.

Elektrooptische Messungen von Link [88] zeigten, daß die B₅-Phase dieselbe Symmetrie wie die B₂-Phase besitzt. Trotz der höheren Viskosität ist die B₅-Phase ebenso mit elektrischen Feldern schaltbar wie die B₂-Phase. Die strukturelle Verwandtschaft beider Phasen spiegelt sich außerdem in den geringen Umwandlungsenthalpien und dem nahezu identischen Ordnungsgrad wider [44, 80].

9.2.3 Die B₆-Phase

Die B₆-Phase wurde nur an der Verbindung **9a** gefunden. Das Röntgendiagramm der B₆-Phase unterscheidet sich nicht prinzipiell von dem der B₂-Phase oder der SmC-Phase. Der wesentliche Unterschied ist, daß der d-Wert im Fall der B₆-Phase deutlich kleiner ist als die halbe Moleküllänge. Die Moleküllänge wurde an einem Modell mit einem Biegungswinkel von 120° ermittelt. Die NMR-Untersuchungen bestätigten diesen Winkel [80]. Diese Ergebnisse führen zu einem Strukturmodell, bei dem die Moleküle interkalieren, aber ähnlich wie in der B₂-Phase gegenüber der Schichtnormalen geneigt sind. Eine genauere Analyse des Röntgendiagrammes zeigt, daß außerdem diffuse Linien senkrecht zum Meridian der Aufnahme existieren, die einer Periode von ca. 4 nm entsprechen. Diese Streuung kann durch Molekülreihen, die nicht miteinander korrelieren, verursacht werden.

Eine strukturelle Verwandtschaft zur B₂-Phase geht deutlich aus den Ergebnissen der dielektrischen Untersuchungen hervor [103]. So brachten sie den Nachweis, daß auch in der B₆-Phase die Rotation der Moleküle um ihre Längsachse behindert ist. Die Untersuchungen zeigten aber außerdem, daß keine positive Dipolkorrelation wie in der B₂-Phase, sondern eine Kompensation der Dipolmomente der einzelnen Moleküle vorliegt.

Diese Schlußfolgerung wurde aus der beobachteten Verringerung der mittleren Dielektrizitätskonstanten beim Übergang isotrop→B₆ gezogen. Ursache hierfür ist die antiparallele Anordnung der Moleküle in der B₆-Phase.

9.2.4 Die B₁-Phase

Im Gegensatz zur B₆-Phase wird die B₁-Phase sehr häufig an „bananenförmigen“ Mesogenen beobachtet [106, 107, 122, 123, 124, 125]. Die eindeutige Zuordnung zum Phasentyp B₁ ist aber erschwert, da die Orientierung der Proben für detaillierte Röntgenuntersuchungen selten gelingt und die Zuordnung anhand der Röntgendiagramme unorientierter Proben spekulativ ist. Eine Möglichkeit, die Phasen dennoch zuzuordnen, besteht in der Durchführung von Mischbarkeitsuntersuchungen mit einer Referenzsubstanz.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es, eine Probe der B₁-Phase zu orientieren und zu untersuchen (Verbindung **10a**) [107]. Das erhaltene Röntgenbild kann durch eine zweidimensional-rechtwinklige Zelle beschrieben werden. Demzufolge handelt es sich bei der B₁-Phase um eine kolumnare Phase, in der die Säulen durch Schichtfragmente gebildet werden. Es konnte eine Verbindung mit der Polymorphie B₁-B₆ untersucht werden. Bei der röntgenografischen Untersuchung wurde festgestellt, daß der Schichtreflex der B₆-Phase erhalten bleibt und Streumaxima bei kleineren Beugungswinkeln hinzukommen. Aus den NMR-Messungen an B₁-Phasen ist außerdem bekannt, daß die Moleküle eine gebogene Gestalt mit einem Biegungswinkel um 120° besitzen. Aufgrund dieser experimentellen Befunde nehmen wir an, daß wie in der B₆-Phase die Moleküle auch innerhalb der Schichtfragmente der B₁-Phase geneigt vorliegen. Die Interkalation der Einzelmoleküle wird am Übergang von der B₆-Phase in die B₁-Phase offenbar aufgehoben. Es bilden sich Gruppen von Molekülen (Cluster), die sich in dem in der Tabelle 9.2 dargestellten Gitter antiparallel anordnen, wobei benachbarte Cluster um den Translationsbetrag $c/2$ verschoben sind.

Auch die dielektrischen Untersuchungen gaben deutliche Hinweise darauf, daß die B₁- und die B₆-Phase viele Ähnlichkeiten zeigen. Wie in der B₁-Phase ist die Rotation um die Längsachse der Moleküle durch die sterischen Besonderheiten der gebogenen Moleküle behindert. Die experimentellen Befunde deuten ebenfalls auf eine Kompensation der Dipole hin, was auf die antiparallele Anordnung von Molekülclustern zurückgeführt werden kann [103, 108].

An dieser Stelle soll noch angemerkt werden, daß sowohl in der B₆- als auch in der B₁-Phase mit Hilfe der NMR-Spektroskopie Ordnungsgrade von 0,84 ermittelt wurden [80]. Sie sind damit höher als in den untersuchten B₂-Phasen.

Die B₁-Phase ist nicht spezifisch für Mesogene mit gebogener Molekülform. Kolumnar-rechtwinklige Phasen werden ebenso von Verbindungen mit anderen Molekülformen gebildet (z.B. von scheibenförmigen, terminal-polaren stäbchenförmigen oder von polycatenaren Verbindungen). Auch in diesen Phasen werden durch Molekülaggregate Säulen gebildet, die sich in einem rechtwinkligen Gitter anordnen.

9.2.5 Die B₇-Phase

Wie in Kapitel 7.5 erörtert (Verbindungen **5a-NO₂** bis **5e-NO₂**), ist über die Struktur der B₇-Phase bisher wenig bekannt. Aus den Röntgenuntersuchungen geht hervor, daß die lateralen Abstandsbeziehungen der Moleküle wie in den anderen B-Phasen flüssigkeitsähnlich sind. Die Vielzahl der Reflexe im Kleinwinkelbereich und bei mittleren Beugungswinkeln weist jedoch auf eine komplizierte Struktur hin, auf eine zweidimensionale oder gar eine dreidimensionale Überstruktur. Bei der Untersuchung einer teilorientierten Probe wurden auf dem Meridian des Röntgenbildes Reflexe gefunden, deren Streuvektoren zueinander inkommensurabel sind, was den Ausschluß einer einfachen Schichtstruktur untermauert.

Die Beobachtung von spiral- und doppelspiralförmigen Keimen, ebenso die Bildung zirkularer und ovaler Domänen mit äquidistanten Streifen in den Texturen, spricht eindeutig für die Existenz einer helikalen Überstruktur, welche offenbar mit der Chiralität der smektischen Schichten im Zusammenhang steht [89]. Das Auftreten schraubenförmiger Wachstumskeime, die auch bei chiralen lyotropen Systemen beobachtet werden, kann mit einer helikalen Anordnung smektischer Filamente erklärt werden [93].

Gemessen an dem relativ großen Dipolmoment der NO₂-Gruppe, ist die mittlere Dielektrizitätskonstante der B₇-Phase relativ gering (~ 4,4). Dies ist ein Hinweis auf eine teilweise Kompensation der Dipole. Außerdem wurde eine deutlicher Verringerung der Dynamik bei der Umwandlung von der isotropen Flüssigkeit in die B₇-Phase beobachtet. In der B₇-Phase wurde ein niederfrequentes Absorptionsgebiet beobachtet, welches nur durch einen kollektiven, nicht aber durch einen molekularen Mechanismus erklärt werden kann [78].

Die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen belegen, daß unterhalb der Mesophase B₇ lediglich eine kristalline Modifikation auftritt. Die Existenz einer weiteren Mesophase (**B₈-Phase**), wie sie aufgrund der Ergebnisse der dielektrischen Untersuchungen von Schmalfuß [78] angenommen wird, konnte röntgenografisch nicht nachgewiesen werden.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß kürzlich von drei Arbeitsgruppen neue „bananenförmige“ Verbindungen vorgestellt wurden, welche Mesophasen ausbilden, die Merkmale der B₂- und der B₇-Phase aufweisen [90, 126, 127, 128]. Sie besitzen einfache Schichtstrukturen, zeigen antiferroelektrisches Schalten und bilden aber auch spiralförmige Keime wie in der B₇-Phase. Bisher konnte noch nicht geklärt werden, ob es sich um eine neue eigenständige Mesophase oder um eine spezielle Variante der B₂-Phase handelt.

9.2.6 Kristalline Phasen

Im Zusammenhang mit der homologen Reihe der Ausgangsverbindung findet man in der Literatur zwei weitere B-Phasen, die B₃- und die B₄-Phase. Wie in Kapitel 7.1 diskutiert, handelt es sich bei diesen Phasen um kristalline Phasen und nicht um flüssigkristalline Phasen. Dennoch sollen ihre Eigenschaften an dieser Stelle kurz beschrieben werden.

Die **B₃-Phase** (auch bezeichnet als SmX₂ [129, 130], HexB_b [79] oder X_{B3} [42]) wurde als Tieftemperaturphase bezüglich der B₂-Phase beschrieben. Nach Sekine et al. [79] handelt es sich bei der B₃-Phase um eine höher geordnete smektische Phase mit ferroelektrischem Schaltverhalten. Das Röntgenbild der B₃-Phase ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl scharfer Reflexe im Weitwinkelbereich, was nur durch eine kristalline Struktur erklärbar ist. Von Choi et al. [131] wurde eine SHG-Aktivität beschrieben, die von einer anderen Arbeitsgruppe nicht bestätigt werden konnte [132, 133, 134]

Dielektrische Untersuchungen zeigten, daß ein dynamischer Prozeß bei niedrigen Frequenzen vorhanden ist, welcher im Zusammenhang mit der Dynamik von Überstrukturen diskutiert wird. Im Gegensatz zu den röntgenografischen Untersuchungen wurden Hinweise gefunden, daß es sich bei der B₃-Phase nicht um eine klassische kristalline Modifikation handelt [135]. Zum einen ist die dielektrische Konstante bei hohen Frequenzen höher als in der isotropen Phase und fällt deutlich ab, wenn die Probe längere Zeit bei Raumtemperatur gehalten wird. Ungewöhnlich ist außerdem, daß beim Übergang von der B₂- in die B₃-Phase ein starker Anstieg der Leitfähigkeit gefunden wurde.

Die **B₄-Phase** wird häufig beim Abkühlen der B₃-Phase beobachtet, in einigen Fällen tritt sie aber auch direkt als Tieftemperaturphase der B₂-Phase auf. In der Literatur findet man für die B₄-Phase auch die Bezeichnungen SmX₃ oder SmBlue. Die Bezeichnung SmBlue rührt von der intensiven Blaufärbung, einem Charakteristikum dieser Phase, her.

Bei der röntgenografischen Untersuchung am Übergang B₃→B₄ wurde eine Vergrößerung der Halbwertsbreiten der Streuungen im Weitwinkelbereich beobachtet, was darauf hinweist, daß es sich um eine gestörte kristalline Struktur handelt.

Dielektrische Untersuchungen zeigten, daß auch in der B₄-Phase eine Absorption bei niedrigen Frequenzen auftritt. Zurückgeführt wird dieser Befund auf die Dynamik innerhalb der Überstrukturen. Es wurde außerdem beobachtet, daß dieser Prozeß bei abnehmender Temperatur „einfriert“. Beim Übergang B₃→B₄ wurde eine Verringerung der Leitfähigkeit gefunden. Die Beobachtungen wurden dahingehend interpretiert, daß es sich bei der B₄-Phase nicht um eine übliche kristalline Phase handelt [135].

Erwähnenswert sind die ausgeprägten nichtlinear-optischen Eigenschaften der B₄-Phase. Das beobachtete Verhalten und die ermittelten Parameter ähneln denen des kristallinen Quarzes und machen damit die B₄-Phase für praktische Anwendungen interessant [136, 137].

9.3 Mögliche Anordnungen „bananenförmiger“ Moleküle in smektischen Schichten

Brand et al. [46] zeigten, daß es vier Varianten der Packung von gebogenen Molekülen in smektischen Schichten (vgl. Bild 9.1) gibt. Die Anordnung der Moleküle kann unter Zuhilfenahme von drei Vektoren, dem Direktor \hat{n} , der Richtung \hat{l} und der polaren Richtung \hat{m} , beschrieben werden (\hat{k} ist die Schichtnormale).

Die einfachste Variante ist die orthogonale Anordnung, in der \hat{n} senkrecht sowie \hat{l} und \hat{m} parallel zur Schichtebene liegen. Diese Struktur hat das Symbol C_P und besitzt die Symmetriegruppe C_{2v} . Dementsprechend ergibt sich eine makroskopische Polarisation in der Richtung \hat{m} , welche die Ausbildung einer ferro-, ferri- oder antiferroelektrische Struktur ermöglicht.

In den mit C_{B1} und C_{B2} bezeichneten Anordnungen ist der Direktor \hat{n} gegenüber der Schichtnormalen \hat{k} geneigt. In C_{B2} (Symmetriegruppe C_2) ist \hat{l} ebenfalls geneigt, während die polare Richtung \hat{m} parallel zur Schichtebene verbleibt. Auch für die Struktur C_{B2} sollte die Ausbildung ferro-, ferri- oder antiferroelektrischer Eigenschaften möglich sein. Von Link et al. [45] konnte gezeigt werden, daß die smektischen Schichten eine Chiralität annehmen, deren Händigkeit von der Neigungsrichtung abhängig ist.

In der Struktur C_{B1} (Symmetriegruppe C_{1h}) sind \hat{n} und \hat{m} geneigt, während \hat{l} parallel zur Schichtebene liegt. Aus dieser Anordnung folgt, daß die polare Achse \hat{m} nicht mehr parallel zur Schichtebene, dafür aber in der Neigungsebene liegt.

Wenn keiner der drei Vektoren \hat{n} , \hat{l} , \hat{m} einen Winkel von 0° bzw. 90° mit der Schichtebene einschließt, resultiert die vierte Anordnungsvariante, die mit dem Symbol C_G versehen ist und die die Symmetrie C_1 besitzt. Die Moleküle nehmen in dieser Struktur eine zweifach geneigte Anordnung an. Keiner der drei Vektoren liegt parallel zur Schichtebene.

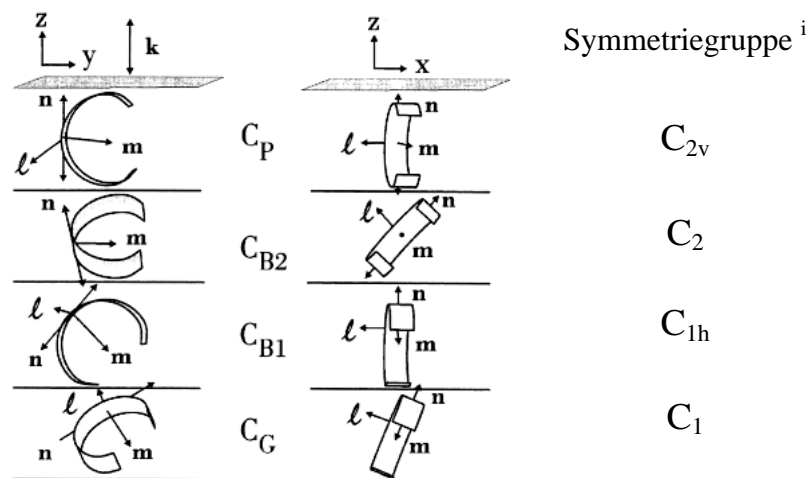


Bild 9.1: Anordnungsmöglichkeiten eines gebogenen Moleküls in einer Schicht nach Brand et al. (x - y -Ebene: Schichtebene, z : Schichtnormale, n : Moleküllängsachse, m : polare Achse und l -Achse: senkrecht zu n und m ; rechts: die sich aus den Anordnungen ergebenden Symmetriegruppen der smektischen Schichten [46])

Betrachtet man die Symmetrieverhältnisse, dann können in allen vier Varianten in Abhängigkeit der Abfolge der polaren Achse in den smektischen Schichten ferro-, antiferro- oder ferrielektrische Eigenschaften auftreten. Mesophasen der Anordnungen C_{B2} und C_G können außerdem helikale Überstrukturen ausbilden. Daraus resultiert eine helikale Chiralität, obwohl die Moleküle, aus denen die Strukturen bestehen, achiral sind.

ⁱ Bezeichnung nach Schönflies.

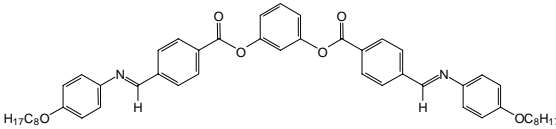
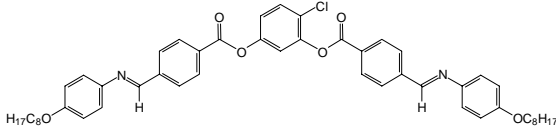
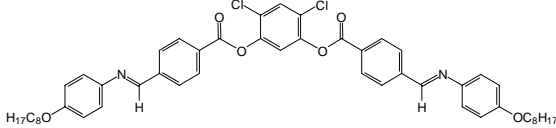
Es stellt sich die Frage, wie die in dieser Arbeit beschriebenen B-Phasen in dieses allgemeine Schema eingeordnet werden müssen. Offenbar handelt es sich bei der B₂-Phase um eine antiferroelektrische Modifikation der C_{B2}-Struktur. Die B₅-Phase muß grundsätzlich in die gleiche Rubrik eingeordnet werden, obwohl innerhalb der Schichten eine gewisse Ordnung existiert, die vermutlich mit der „bond orientational order“ vergleichbar ist. Die B₁-Phase ist eine zweidimensionale Modifikation der C_{B2}-Struktur, wenn man nur die Moleküle in den Schichtfragmenten berücksichtigt. Die B₆-Phase ist eine interkalierte Variante der C_{B2}-Struktur. Da nur die C_{B2}- und die C_G-Struktur zur Ausbildung einer helikalen Überstruktur fähig sind, sollte die B₇-Phase im weitesten Sinn einem dieser allgemeinen Typen zuzuordnen sein.

Nicht außer acht lassen sollte man die Tatsache, daß sich die Erforschung der „bananenförmigen“ Flüssigkristalle im Anfangsstadium befindet. Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, daß in der Zukunft weitere Mesophasen entdeckt und strukturell charakterisiert werden. Solche Mesophasen könnten beispielsweise höher geordnete Schichtstrukturen oder ferroelektrische bzw. ferrielektrische Varianten der C_{B2}-Struktur sein. Auch bei der Ausbildung zweidimensionaler Strukturen sind noch weitere Varianten denkbar (z.B. hexagonale oder schiefwinklige Phase).

9.4 Grenze zwischen kalamitischen und „bananenförmigen“ Mesogenen

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß Moleküle, deren zentrale Einheit ein meta substituierter aromatischer Ring („bananenförmiges“ Molekül) ist, dazu befähigt sind, B-Phasen auszubilden. Sie können sich aber auch wie kalamitische Moleküle verhalten. Nach den Erfahrungen, die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen wurden, muß der Biegungswinkel in einem Bereich von 100° bis 140° liegen, damit eine B-Phase ausgebildet werden kann. Geringfügige Abwandlungen der Molekülstruktur können den Biegungswinkel so stark vergrößern, daß die Ausbildung einer polaren Packung nicht mehr möglich ist. Zur Verdeutlichung dieses Befundes sind in der Tabelle 9.3 die Formel, der Biegungswinkel und die ausgebildete Mesophase von drei sehr ähnlichen Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 9.3: Übersicht zum Einfluß von Substituenten am zentralen aromatischen Ring auf den Biegungswinkel der Moleküle und damit auf die ausgebildeten Mesophasen

Verbindung	Formel	$\alpha/^\circ$	Phasen
1 [44, 80]		122	B ₂
2b-Cl [80, 82]		131	B ₂
3b-Cl [80, 85]		165	N

Überschreitet der Biegungswinkel einen bestimmten Wert, so sind die Moleküle besser in der Lage, Rotationsbewegungen um ihre mittlere Schwerpunktsachse auszuführen. Sie nehmen im Mittel eine Zylindersymmetrie an und verhalten sich wie stäbchenförmige Moleküle.

Großes Interesse beanspruchen in diesem Zusammenhang solche Verbindungen, an denen B-Phasen und SmA- oder SmC-Phasen an der gleichen Substanz auftreten. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, derartige Verbindungen erstmals zu untersuchen und strukturell zu charakterisieren. Es soll versucht werden, allgemeine Schlußfolgerungen aus den bisherigen Ergebnissen zu ziehen.

Im Kapitel 7.7 wurden „bananenförmige“ Verbindungen mit perfluorierten Ketten diskutiert, die eine Polymorphie $B_2 \rightarrow \text{SmA}$ besitzen. Die Existenz der B_2 -Phase konnte mit Hilfe elektrooptischer Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden. Während in der B_2 -Phase der Direktor der gebogenen Moleküle gegenüber der Schichtnormalen geneigt ist, muß für die SmA-Phase angenommen werden, daß im Mittel der Moleküldirektor parallel zur Schichtnormalen ausgerichtet ist. Die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchung an der SmA-Phase konnten mit einem Strukturmodell interpretiert werden, bei dem die perfluorierten Ketten interkalieren. Es ist anzunehmen, daß sich bei der Umwandlung $\text{SmA} \rightarrow B_2$ die Konformation der Moleküle nicht wesentlich ändert, wohl aber die Packung der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten. Die treibende Kraft für diese Strukturänderung ist vermutlich die Segregationstendenz der perfluorierten Ketten, die sich mit fallender Temperatur verstärkt.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den cyan-substituierten Verbindungen, die eine Polymorphie $B_2 \rightarrow \text{SmC} \rightarrow \text{SmA} (\rightarrow N)$ aufweisen. Aus NMR-Messungen folgt, daß auch in der SmA- bzw. SmC-Phase die Moleküle einen Biegungswinkel von etwa 140° aufweisen. Dieser verkleinert sich mit fallender Temperatur bis zu einem Wert von 130° in der B_2 -Phase. Die Existenz der B_2 -Phase konnte auch hier mit Hilfe elektrooptischer Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden. Der Neigungswinkel in der B_2 -Phase und der SmC-Phase liegt im Fall der cyano-substituierten Verbindungen nur bei 15° . In der SmA-Phase überwiegt die thermische Beweglichkeit der Moleküle. Die sterisch bedingte Hinderung der Rotation, die bei niedrigeren Temperaturen zur Ausbildung der B_2 -Phase führt, ist in der SmA-Phase nicht vorhanden. Aus diesem Grund ist eine polare Packung der Moleküle nicht möglich und es resultiert eine optisch einachsige Schichtstruktur. Nicht vollständig geklärt ist die Struktur der SmC-Phase, deren Neigungswinkel ebenfalls mit $10\text{-}15^\circ$ sehr klein ist. Obwohl die Ergebnisse der dielektrischen Messungen für die Existenz ferroelektrischer Cluster sprechen, konnte bei den elektrooptischen Untersuchungen kein ferro- oder antiferroelektrisches Schalten nachgewiesen werden. Es scheint, als ob bei den Cyanoverbindungen die Änderung der Konformation die Bildung der B_2 -Phase bei fallender Temperatur ermöglicht. Offenbar erreicht bei der Phasenumwandlung $\text{SmC} \rightarrow B_2$ der Biegungswinkel einen kritischen Wert. Da andererseits die lateralen Wechselwirkungen generell mit fallender Temperatur ansteigt, sind die Voraussetzungen für die Ausbildung einer für die B_2 -Phase charakteristischen polaren Packung gegeben.

9.5 Ferroelektrizität/Antiferroelektrizität und Chiralität von Mesophasen achiraler „bananenförmiger“ Moleküle

Von den bisher bekannten B-Phasen zeichnen sich drei durch elektrooptisches Schalten aus – die B₂-, B₅- und B₇-Phase. Dabei fällt auf, daß bis auf eine Ausnahme diese schaltbaren Phasen eine antiferroelektrische Grundstruktur aufweisen, obwohl prinzipiell in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung in aufeinanderfolgenden Schichten auch ferro- oder ferrielektrische Strukturen möglich sind. Es kann angenommen werden, daß die antiferroelektrische Natur mit der Minimierung der Coulomb-Energie einhergeht, wodurch eine antiparallele Orientierung der makroskopischen Polarisation in aufeinanderfolgenden smektischen Schichten energetisch begünstigt wird. Auch die Interkalation der Moleküle in der B₆-Phase oder die Bildung von Schichtfragmenten mit entgegengesetzter polarer Achse in der B₁-Phase führen zu einer Kompensation der Dipole und zusammen mit der ausgeprägten sterischen Wechselwirkung zu einer Stabilisierung dieser Phasen.

Die einzige ferroelektrische B-Phase wurde von Walba et al. [138] an einer asymmetrischen „bananenförmigen“ Verbindung beschrieben. Das charakteristische Strukturmerkmal dieser Verbindung ist eine terminale 1-Methyl-hexyloxycarbonyl-Kette, welche bei kalamitischen Verbindungen die Ausbildung einer antiklinen Grenze zwischen smektischen Schichten begünstigt. Dieser Effekt kommt offenbar auch bei der „bananenförmigen“ Verbindung zum Tragen, denn diese Verbindung (Racemat) bildet eine B₇-Phase mit ferroelektrischer Grundstruktur, die ein bistabiles Schalten wie eine chirale SmC*-Phase zeigt.

Es scheint plausibel zu sein, die Chiralität von B-Phasen auf die Chiralität der smektischen Schichten zurückzuführen, welche erstmals von Link et al. [45] beschrieben wurde. Im Fall der B₇-Phase findet offenbar ein Chiralitätstransfer von einer Phasenchiralität auf eine Gestaltschiralität statt, die z.B. durch spiralförmige Keime angezeigt wird. Es kann jedoch nicht vollkommen ausgeschlossen werden, daß auch die Twistkonformation der Moleküle für die Chiralität einer Phase verantwortlich sein kann, wie dies kürzlich von Zennyoji et al. [139] diskutiert wurde. Allerdings erscheint der experimentelle Nachweis (durch NMR-Messungen oder FT-IR-Spektroskopie) bisher nicht überzeugend. Die Separation von Twist-Konformeren im flüssigen Zustand bei Temperaturen >150 °C erscheint unwahrscheinlich. Es ist aber durchaus denkbar, daß bei einer sehr dichten Packung, d.h. im kristallinen oder glasartigen Zustand, z.B. in der chiralen B₄-Phase, auch die molekulare Chiralität von Twist-Konformeren eine Phasenchiralität induzieren kann.

9.6 Bananenförmige Mesogene und gebogene Zwillingsverbindungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden symmetrische Zwillingsverbindungen zweier homologer Reihen untersucht. In beiden Fällen besitzen die Moleküle einen $\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{OOC}$ -Spacer. Der Unterschied zwischen beiden untersuchten Reihen besteht in der Anzahl aromatischer Ringe je mesogener Einheit.

In der Reihe der Zwillingsverbindungen mit je zwei aromatischen Ringen je mesogener Einheit wurden **SmA**- und **SmC**-Phasen gefunden, die bis auf zwei Ausnahmen monotropen Charakter hatten, was die Charakterisierung erschwerte. Dennoch konnten Schaltbarkeitsuntersuchungen zeigen, daß in der SmC-Phase lediglich dielektrisches, nicht aber ferro- bzw. antiferroelektrisches Schalten möglich ist. Röntgenuntersuchungen erbrachten den Nachweis für die Interkalation der Moleküle. Die Beobachtung charakteristischer Singularitäten in der Schlierentextur der C-Phase gilt als Hinweis auf eine von Schicht zu Schicht alternierende Neigung der mesogenen Einheiten [112].

Ungewöhnliche Polymorphien wurden in der homologen Reihe der Zwillingsverbindungen mit je drei aromatischen Ringen je mesogener Einheit beobachtet. Während die kurz-kettigen Vertreter eine SmC- und die lang-kettigen eine SmA-Phase ausbilden, wurden bei Homologen mit mittlerer Kettenlänge Polymorphien erhalten, in denen die SmC-Phase als Hochtemperaturphase zur SmA-Phase auftritt. Eine Polymorphie dieser Art wurde bis dahin nur in begrenzten Temperaturbereichen in binären Systemen gefunden. Die optischen Untersuchungen ergaben Hinweise auf diese inverse Phasenfolge, die dann auch durch röntgenografische Untersuchungen bewiesen werden konnte. Die Schichtdicken der smektischen Phasen entsprechen etwa den halben Moleküllängen, weshalb eine Interkalation der Moleküle angenommen werden muß. Die Schlierentexturen der C-Phasen zeigten ebenfalls Singularitäten, die auf eine alternierende Neigung der mesogenen Einheiten hinweisen.

Aufgrund der gebogenen Molekülform sollten Zwillingsverbindungen neben interkalierten und undulierten smektischen Phasen auch ferroelektrische oder antiferroelektrische (vgl. Bild 5.3), [52, 55] Phasen ausbilden können. Die spontane Polarisierung sollte in diesen Phasen in Biegrichtung der gewinkelten Moleküle liegen. Bisher ist nicht geklärt, ob die gebogenen Zwillingsmoleküle senkrecht zur Schichtebene angeordnet sind (entspricht der C_P -Phase nach Brand et al. [46]) oder geneigt (entspricht B_2). Bei Vorhandensein einer Neigung der gebogenen Zwillingsmoleküle in den Schichten scheint es möglich zu sein, daß sie Mesophasen ausbilden, die bisher als spezifisch für Moleküle mit „bananenförmiger“ Molekülgestalt angesehen wurden, d.h. das Auftreten von B_1 -, B_6 -, B_2 - und B_5 -Phasen ist denkbar.

10 Zusammenfassung

Mesogene, die sich von „bananenförmigen“ Molekülen ableiten, repräsentieren eine **neue Unterklasse von thermotropen Flüssigkristallen**. Sie sind in den Blickpunkt des Interesses getreten, weil sie eine Reihe neuer smektischer Phasen ausbilden, die sich von den smektischen Phasen kalamitischer Verbindungen deutlich unterscheiden und einige von ihnen ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Molekülgestalt gewinkelter Mesogene, der Struktur der auftretenden Mesophasen und den physikalischen Eigenschaften. Zu diesem Zweck wurden 45 Verbindungen mit „bananenförmiger“ Molekülform sowie 12 symmetrische Zwillingsverbindungen untersucht, die in den Arbeitsgruppen von Prof. W. Weißflog, Prof. C. Tschierske und Prof. H. Dehne synthetisiert wurden. Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden mit Hilfe der Kalorimetrie (differential scanning calorimetrie) und der Polarisationsmikroskopie ermittelt. Erste Hinweise zur Phasencharakterisierung wurden durch die polarisationsmikroskopische Untersuchung der Texturen erhalten. Die Strukturauflösung erfolgte durch röntgenografische Untersuchungen an unorientierten und, soweit es möglich war, an orientierten Proben. Die elektrooptischen Untersuchungen dienten der Beschreibung des Schaltverhaltens der neuen Phasen und spielten bei deren Zuordnung eine wesentliche Rolle.

Es wurden fünf neue, für gewinkelte Verbindungen charakteristische Mesophasen, untersucht und näher charakterisiert (B_1 , B_2 , B_5 , B_6 , B_7). Die B_6 -Phase wurde im Rahmen dieser Arbeit entdeckt und charakterisiert, die Struktur der B_1 -Phase wurde aufgeklärt und zu den übrigen Mesophasen wurden zusätzliche Erkenntnisse gewonnen.

- Detaillierte Röntgenbeugungsmessungen an Monodomänen der B_2 -Phase konnten beispielsweise an den Verbindungen **1**, **2b-Cl** bis **2f-Cl** und **6a-Br** bis **6f-Br** durchgeführt werden. So konnten neben den Schichtdicken auch die Neigungswinkel ermittelt werden. Mit Hilfe der Schaltbarkeitsuntersuchungen konnte gezeigt werden, daß alle untersuchten B_2 -Phasen eine antiferroelektrische Grundstruktur besitzen, die sich in ferroelektrische Zustände schalten läßt. Die spontane Polarisation der untersuchten Substanzen liegt zwischen 200 und 400 nC/cm² und ist nahezu unabhängig von der Temperatur. Systematische Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Molekülkonformation und Mesophasenverhalten zeigten, daß zur Ausbildung von B_2 -Phasen der Biegungswinkel des Moleküls zwischen 100 und 140° liegen muß.
- Die Struktur der B_5 -Phase (Verbindungen **4a-CH₃** und **4b-CH₃**) unterscheidet sich von der B_2 -Phase nur sehr wenig. Im zweidimensionalen Röntgenbild der B_5 -Phase wurde eine zusätzliche Streuung auf dem Äquator der Aufnahme detektiert, die durch eine Aufspaltung in drei Maxima gekennzeichnet ist. Die zugehörigen Perioden lassen sich durch eine zweidimensional-rechtwinklige Elementarzelle beschreiben. Offenbar ordnen sich die zentralen aromatischen Ringe der Moleküle auf den Gitterpunkten an, während die übrigen Segmente weitestgehend ungeordnet

vorliegen (wie in der B_2 -Phase). Diese Ordnung innerhalb der Schichten ist allerdings auf den Nahordnungsbereich beschränkt. Im Schaltverhalten wurden keine wesentlichen Unterschiede zur B_2 -Phase gefunden.

- Durch die Variation der Präparationstechnik gelang es, auch von der B_1 -Phase (Verbindung **10a**) eine Monodomäne zu erhalten, deren Röntgenbild die Aufstellung eines Strukturmodells gestattete. Die Kleinwinkelreflexe des Röntgenbildes konnten mit Hilfe einer zweidimensional-rechtwinkligen Elementarzelle beschrieben werden. Demnach handelt es sich bei der B_1 -Phase um eine kolumnar-rechtwinklige Phase, deren Säulen durch Schichtfragmente gebildet werden. Die Moleküle innerhalb der Schichtfragmente sind geneigt wie in der B_2 -Phase; die polaren Achsen von benachbarten Schichtfragmenten liegen antiparallel, so daß keine makroskopische Polarisierung auftritt.
- Die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen an der B_6 -Phase (Verbindung **9a**) geben Anlaß zur Annahme einer Struktur mit interkalierenden Molekülen. Da die Schichtdicke aber außerdem deutlich kleiner ist als die halbe Moleküllänge, kann man von einer Neigung der Moleküle gegenüber der Schichtnormalen ausgehen. Die B_6 -Phase ist nicht schaltbar und zeigt keine makroskopische Polarisierung.
- Die Struktur der B_7 -Phase (Verbindungen **5a-NO₂** bis **5e-NO₂**) konnte bisher nicht aufgeklärt werden, da das Röntgenbild sehr komplex ist und Monodomänen bisher nicht erhalten werden konnten. Die Vielzahl der zum Teil inkommensurablen Kleinwinkelreflexe deutet auf eine komplizierte zwei- oder dreidimensionale Überstruktur hin, wobei die lateralen Abstandsbeziehungen der Moleküle flüssigkeitsähnlich sind. Bei den mikroskopischen Untersuchungen wurden schraubenförmiger Wachstumskeime sowie zirkulare und ovale Domänen mit äquidistanten Streifen beobachtet. Diese Befunde sprechen für eine helikale Überstruktur, die vermutlich auf die Chiralität der smektischen Schichten zurückzuführen ist. Hervorzuheben sind die ungewöhnlichen und vielgestaltigen Texturen.
- An zwei Substanzklassen wurden erstmals B_2 -Phasen – typisch für eine gewinkelte Molekülform – und die für kalamitische Verbindungen charakteristischen SmA- und SmC-Phasen an einer Substanz beobachtet. Im Fall der Verbindung mit perfluorierten terminalen Ketten (**7a-C_F** und **7b-C_F**) ist die Phasensequenz **B₂-SmA** offenbar auf eine unterschiedliche Packung, bedingt durch die temperaturabhängige Segregation der fluorierten Ketten, zurückzuführen. Bei den cyano-substituierten Mesogenen (**8a-CN** bis **8f-CN**) wurden erstmals die Polymorphien **B₂-SmC-SmA** bzw. **B₂-SmC-SmA-N** gefunden. Diese ungewöhnlichen Phasensequenzen sind die Folge einer starken Temperaturabhängigkeit der Molekülkonformation.

- Die in der Literatur häufig als flüssig-kristallin beschriebenen **B₃**- und **B₄**-Phasen (z.B. an Verbindung **1**) konnten nach den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen als kristalline Phasen identifiziert werden.
- Die Zwillingsverbindungen mit zweikernigen mesogenen Einheiten (**12a** bis **12e**) bilden in Abhängigkeit von der Kettenlänge interkalierte SmC- bzw. SmA-Phasen aus. Die interkalierte SmC-Phase zeigt überraschenderweise eine dielektrische Umorientierung.
- Ungewöhnliches Phasenverhalten wurde an Zwillingsverbindungen mit dreikernigen mesogenen Einheiten (**13a** bis **13f**) beobachtet. Die kurzkettigen Homologen bilden interkalierte SmC-Phasen, die langkettigen Homologen interkalierte SmA-Phasen aus. An Homologen mit mittleren Kettenlängen konnte eine **inverse Phasensequenz SmA-SmC** (SmC ist die Hochtemperaturphase bezüglich der SmA-Phase) nachgewiesen werden. Die Phasenumwandlung ist eindeutig von 1. Ordnung. Diese ungewöhnliche Phasensequenz ist offenbar die Folge einer temperaturabhängigen Konformationsänderung von einer gestreckten in eine gewinkelte Molekülform.

Literatur

- [1] Stegemeyer, H.; Guest Ed.: *Liquid Crystals*. Darmstadt: Steinkopf, New York: Springer, 1994
- [2] Reinitzer, F.: *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins*, Monatsh. Chem. **9**, 421 (1888)
- [3] Lehmann, O.: *Flüssig-Kristalle sowie Plastizität von Kristallen im Allgemeinen, Molekulare Umwandlungen und Aggregatzustandsänderungen*. Leipzig: W. Engelmannverlag, 1904
- [4] Sage, I.C.: *Displays*, in Handbook of Liquid Crystals Vol. 1: Fundamentals ed. Demus, D.; Goodby, J.W.; Gray, G.W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Weinheim: Wiley-VCH, 1998, ch. IX, 731
- [5] Gleeson, H.F.: *Thermography using liquid crystals*, in Handbook of Liquid Crystals Vol. 1: Fundamentals, ed. Demus, D.; Goodby, J.W.; Gray, G.W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Weinheim: Wiley-VCH, 1998, ch. IX, 823
- [6] Parker, R.A.; Kürschner, K.: *Application of cholesteric liquid crystals in commercial products*, 29. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Tagungsband **3** (2000)
- [7] Demus, D.: *Chemical structure and mesogenic properties*, in Handbook of Liquid Crystals Vol. 1: Fundamentals, ed. Demus, D.; Goodby, J.W.; Gray, G.W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Weinheim: Wiley-VCH, 1998, ch. VI, 133
- [8] Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, T.; Takezoe, H.: *Distinct ferroelectric smectic liquid crystal consisting of banana shaped achiral molecules*, J. Mater. Chem. **6**, 1231 (1996)
- [9] Vorländer, D.: *Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinen Flüssigkeiten*, Z. phys. Chem. **105**, 211 (1923)
- [10] Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B.K.; Suresh, K.A.: *Liquid crystals of disk-like molecules*, Pramana **9**, 471 (1977)
- [11] Osipov, M.A.: *Molecular theories of liquid crystals*, in Handbook of Liquid Crystals Vol. 1: Fundamentals, ed. Demus, D.; Goodby, J.W.; Gray, G.W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Weinheim: Wiley-VCH, 1998, ch. III, 41
- [12] Cotter, M.A.: *Hard spherocylinders in an anisotropic mean field: A simple model for a nematic liquid crystal*, J. Chem. Phys. **67**, 1098 (1977)
- [13] Goodby, J.W.; Gray, G.W.: *Guide to the nomenclature and classification of liquid crystals*, in Handbook of Liquid Crystals Vol. 1: Fundamentals, ed. Demus, D.; Goodby, J.W.; Gray, G.W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Weinheim: Wiley-VCH, 1998, ch. II, 17
- [14] Meyer, R.B.; Liebert, L.; Strelecki, L.; Keller, P.: *Ferroelectric Liquid Crystals*, J. Phys. Lett. **36**, L 69 (1975)
- [15] Hiji, N.; Chandani, A.D.L.; Nishiyama, S.; Ouchi, Y.; Takezoe, H.; Fukuda, A.: *Layer structure and electro-optic properties in surface stabilized ferroelectric liquid crystal cells*, Ferroelectrics **85**, 99 (1988)
- [16] Chandani, A.D.L.; Hagiwara, T.; Suzuki, Y.; Ouchi, Y.; Takezoe, H.; Fukuda, A.: *Tristable switching in surface stabilized ferroelectric liquid crystals with a large spontaneous polarization*, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L 729 (1988)
- [17] Chandani, A.D.L.; Ouchi, Y.; Takezoe, H.; Fukuda, A.; Terashima, K.; Furukawa, K.; Kishi, A.: *Novel phases exhibiting tristable switching*, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L 1261 (1989)

- [18] Chandani, A.D.L.; Gorecka, E.; Ouchi, Y.; Takezoe, H.; Fukuda, A.: *Antiferroelectric chiral smectic phases responsible for the tristable switching in MHPOBC*, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L 1265 (1989)
- [19] Tarumi, K.: *Recent liquid crystal developments for advanced LCD technologies*, 29. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Tagungsband **1** (2000)
- [20] Yoshida, T.; Ogura, J.; Takei, M.; Wakai, H.; Aoki, H.: *TFT-LCD using antiferroelectric liquid crystals*, 7th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, **I-23**, Conference summaries 138 (1999)
- [21] Clark, N.A.; Crandall, C.M.; Handschy, M.A.; Malzbender, R.M.; Meadows, M.R.; Sissom, B.; Walker, C.M.; Xue, J.Z.: *Ferroelectric liquid crystal microdisplays*, 7th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, **I-24**, Conference summaries 141 (1999)
- [22] Lagerwall, S.T.: *Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999
- [23] Stierstadt, K.: *Physik der Materie*. Weinheim, Verlag Chemie, 1989
- [24] Lagerwall, S.T.; Dahl, I.: *Ferroelectric liquid crystals*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **114**, 151 (1984)
- [25] Clark, N.A.; Lagerwall, S.T.: *Surface-stabilized ferroelectric liquid crystal electro-optics: New multistate structures and devices*, Ferroelectrics **59**, 25 (1984)
- [26] Takanishi, Y.; Takezoe, H.; Fukuda, A.; Komura, H.; Watanabe, J.: *Simple method for confirming the antiferroelectric structure of smectic liquid crystals*, J. Mater. Chem. **2**, 71 (1992)
- [27] Skarp, K.; Handschy, M.A.: *Ferroelectric liquid crystals. Material properties and applications*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **165**, 439 (1988)
- [28] Prost, J.; Barois, P.: *Polymorphism in polar mesogens. II - theoretical aspects*, J. of chim. Phys. **80**, 65 (1983)
- [29] Petschek, R.G.; Wiefling: *Novel ferroelectric fluids*, Phys. Rev. Lett. **59**, 343 (1987)
- [30] Lin Lei: *Bowlic liquid crystals*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **146**, 41 (1987)
- [31] Skoulios, A.; Guillon, D.: *Amphiphilic character and liquid crystallinity*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **165**, 317 (1988)
- [32] Tournilhac, F.; Bosio, L.; Simon, J.; Blinov, L.M.; Yablonsky, S.V.: *Synthesis of polyphilic compounds. Evidence for ferroelectricity in a non-chiral mesophase*, Liq. Cryst. **14**, 405 (1993)
- [33] Tournilhac, F.; Blinov, L.M.; Simon, J.; Yablonsky, S.V.: *Ferroelectric liquid crystals from achiral molecules*, Nature **359**, 621 (1992)
- [34] Tournilhac, F.; Blinov, L.M.; Simon, J.; Subachius, D.B.; Yablonsky, S.V.: *Physical properties of achiral mesomorphic ferroelectrics*, Synthetic Metals **54**, 253 (1993)
- [35] Soto Bustamante, E.A.; Yablonsky, S.V.; Ostrovskii, B.I.; Beresnev, L.A.; Blinov, L.M.; Haase, W.: *Antiferroelectric behaviour of achiral mesogenic polymer mixtures*, Liq. Cryst. **21**, 829 (1996)
- [36] Schroedter, E.: *Untersuchungen der Struktur aromatischer Verbindungen*. Dissertation, Halle, 1925
- [37] Vorländer, D.: *Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzolabkömmlingen*, Chemische Berichte **62**, 2831 (1929)
- [38] Vorländer, D.; Apel, A.: *Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzolabkömmlingen II*, Chemische Berichte **65**, 1101 (1932)
- [39] Pelzl, G.; Wirth, I.; Weissflog, W.: *The first „banana phase“ found on an original Vorländer substance*, Liq. Cryst. **28**, 969 (2001)

- [40] Akutagawa, T.; Matsunaga, Y.; Yasuhara, K.: *Mesomorphic behaviour of 1,3-phenylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates] and related compounds*, Liq. Cryst. **17**, 659 (1994)
- [41] Wirth, I.: *Zuordnung und Charakterisierung kristallin-flüssiger Phasen von niedermolekularen Verbindungen mit "bananenförmiger" Molekülgestalt*. Diplomarbeit, Halle, 1997
- [42] Heppke, G.; Krüerke, D.; Löhning, C.; Löttsch, D.; Rauch, S.; Sharma, N.K.: *Some properties of banana shaped molecules: influence of chiral doping*, 26. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle; Tagungsband **P-70** (1997)
- [43] Weissflog, W.; Lischka, Ch.; Benne, I.; Scharf, T.; Pelzl, G.; Diele, S.; Kruth, H.: *New banana-shaped mesogens*, Proc. SPIE: Int. Soc. Opt. Eng. **14**, 3319 (1998)
- [44] Diele, S.; Grande, S.; Kruth, H.; Lischka, Ch.; Pelzl, G.; Weissflog, W.; Wirth, I.: *Structure and properties of liquid crystalline phases formed by achiral banana-shaped molecules*, Ferroelectrics **212**, 169 (1998)
- [45] Link, D.R.; Natale, G.; Shao, R.; MacLennan, J.E.; Clark, N.A.; Körblova, E.; Walba, D.M.: *Spontaneous formation of polar chiral layers from achiral molecules in a novel antiferroelectric smectic liquid crystal phase*, Science **278**, 1924 (1997)
- [46] Brand, H.R.; Cladis, P.E.; Pleiner, H.: *Macroscopic properties of Smectic C_G Liquid Crystals*, Eur. Phys. J. B **6**, 347 (1998)
- [47] Vorländer, D.: *Über die Natur der Kohlenstoffketten in kristallin-flüssigen Substanzen*, Z. phys. Chem. **126**, 449 (1927)
- [48] Griffin, A.C.; Britt, T.R.: *Effect of molecular structure on mesomorphism. 12. Flexible-centre siamese-twin liquid crystalline diesters - a "prepolymer" model*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4957 (1981)
- [49] Watanabe, J.; Hayashi, M.: *Thermotropic liquid crystals of polyesters having a mesogenic p,p'-bibenzoate unit. 2. X-ray study on smectic mesophase structures of BB-5 and BB-6*, Macromol. **22**, 4083 (1989)
- [50] 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. **13**, 455 (1993)
- [51] Watanabe, J.; Nakata, Y.; Simizu, K.: *Frustrated bilayer smectic phase in main-chain polymers with two different spacers*, J. Phys. II France **4**, 581 (1994)
- [52] 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. **37**, L 401 (1998)
- [53] Watanabe, J.; Izumi, T.; Niori, T.; Zennyoji, M.; Takanishi, Y.; Takezoe, H.: *Smectic mesophase properties of dimeric compounds. 2. Distinct formation of smectic structures with antiferroelectric ordering and frustration*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **346**, 77 (2000)
- [54] Niori, T.; Adachi, S.; Watanabe, J.: *Smectic mesophase properties of dimeric compounds. 1. Dimeric compounds based on the mesogenic azobenzene unit*, Liq. Cryst. **19**, 139 (1995)
- [55] Choi, S.-W.; Zennyoji, M.; Takanishi, Y.; Takezoe, H.; Niori, T.; Watanabe, J.: *Structure and switching in bent-shaped molecular liquid crystal systems with two mesogenic groups linked by alkylene spacer*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **328**, 185 (1999)
- [56] Demus, D.; Richter, L.: *Textures of liquid crystals*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1980
- [57] Sackmann, H.; Demus, D.: *Isomorphiebeziehungen zwischen kristallin-flüssigen Phasen*, Z. phys. Chem. **222**, 3-4 (1962)

- [58] Sackmann, H.; Demus, D.: *Isomorphiebeziehungen zwischen kristallin-flüssigen Phasen*, Z. phys. Chem. **227**, 1-2 (1963)
- [59] Kofler, A.; Kofler, L.: *Thermomikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*. Weinheim: Verlag Chemie, 1954
- [60] Hemminger, W.; Höhne, G.: *Grundlagen der Kalorimetrie*. Weinheim: Verlag Chemie, 1979
- [61] Kleber, W.: *Einführung in die Kristallographie*. Berlin: VEB Verlag Technik, 1983
- [62] Nef, H.: *Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse*. München: R. Oldenbourg Verlag, 1959
- [63] Krischner, H.: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*. Braunschweig/Wiesbaden: Friedrich Vieweg & Sohn, 1990
- [64] Sagel, K.: *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer Verlag, 1958, Bd. VIII
- [65] Beschreibung zum HUBER Guiniersystem G 600
- [66] Neuendorf, M.: *Aufbau eines Guinier-Systems und Messungen an kristallin-flüssigen Phasen chiraler Pyrimidinderivate*. Diplomarbeit, Halle, 1991
- [67] Neuendorf, M.: *Strukturuntersuchungen an ferroelektrischen Phasen neuer chiraler Verbindungen*. Dissertation, Halle, 1993
- [68] SIEMENS, General Area Detector Diffraction Software, Reference Manual
- [69] Lose, D.: *Mikrosegregation in niedermolekularen Flüssigkristallen*. Dissertation, Halle 2000
- [70] CERIOUS^{2TM}, Version 2.0, BIOSYM/Molecular Simulation (1995)
- [71] Matsumura, H.: *The ferroelectricity in the mixtures of chiral with non-chiral smectic C*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **49**, 105 (1978)
- [72] Uemoto, T.; Yoshino, K.; Inuishi, Y.: *Ferroelectric properties of chiral smectic liquid crystal*, Jpn. J. Appl. Phys. **18**, 1261 (1979)
- [73] Uemoto, T.; Yoshino, K.; Inuishi, Y.: *Electrical and optical properties of ferroelectric liquid crystals and influence of applied pressure*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **67**, 137 (1981)
- [74] Jahn, K.: *Untersuchungen an chiralen smektischen Flüssigkeiten*. Dissertation, Halle, 1991
- [75] Hoffmann, J.; Kuczynski, W.; Malecki, J.: *Dielectric study of ferroelectric properties in chiral smectic C*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **44**, 287 (1978)
- [76] Miyasato, K.; Abe, S.; Takezoe, H.; Fukuda, A.; Kuze, E.: *Direct method with triangular waves for measuring spontaneous polarization in ferroelectric liquid crystals*, Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 661 (1983)
- [77] Kresse, H.: *Dielectric behavior of liquid crystals in Advances in Liquid Crystals 6*. New York: Academic Press, 1983 (Editor: Brown, G.H.)
- [78] Schmalfuß, H.: *Dynamik und Phasenumwandlungen an mesomorphen Systemen*. Dissertation, Halle, 1999
- [79] Sekine, T.; Niori, T.; Sone, M.; Watanabe, J.; Choi, S.-W.; Takanishi, Y.; Takezoe, H.: *Origin of helix in achiral banana-shaped molecular systems*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6455 (1997)
- [80] Pelzl, G.; Diele, S.; Weissflog, W.: *Banana-shaped compounds-a new field of liquid crystals*, Adv. Mater. **11**, 9, 707 (1999)
- [81] Weissflog, W.; Lischka, Ch.; Diele, S.; Pelzl, G.; Wirth, I.: *New banana-shaped mesogens exhibiting switchable phase at relatively low temperatures*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **328**, 101 (1999)

- [82] Pelzl, G.; Diele, S.; Grande, S.; Jákli, A.; Lischka, Ch.; Kresse, H.; Schmalfuss, H.; Wirth, I.; Weissflog, W.: *Structural and electro-optical investigations of the smectic phase of chlorine-substituted banana-shaped compounds*, Liq. Cryst. **26**, 401 (1999)
- [83] Goodby, J.W. et al.: *Ferroelectric Liquid Crystals: Principles, Properties and Applications*. Gordon and Breach Science Publishers, 1991
- [84] Watanabe, J.; Niori, T.; Sekine, T.; Takezoe, H.: *Frustrated structure induced on ferroelectric smectic phases in banana-shaped molecular systems*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L 139 (1998)
- [85] Weissflog, W.; Lischka, Ch.; 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. **333**, 203 (1999)
- [86] Seddon, J.M.: *Structural studies of liquid crystals by X-ray diffraction*, in Handbook of Liquid Crystals Vol. 1: Fundamentals, ed. Demus, D.; Goodby, J.W.; Gray, G.W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Weinheim: Wiley-VCH, 1998, ch. VIII, 651
- [87] Bondi, A.: *van der Waals volumes and radii*, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964)
- [88] Link, D., Department of Physics, Condensed Matter Laboratory, University of Colorado, Boulder (USA), Privatmitteilung
- [89] Pelzl, G.; Diele, S.; Jákli, A.; Lischka, Ch.; Wirth, I.; Weissflog, W.: *Preliminary communication: Helical superstructures in a novel smectic mesophase formed by achiral banana-shaped molecules*, Liq. Cryst. **26**, 135 (1999)
- [90] Bedel, J.P.; Rouillon, J.C.; Marcerou, J.P.; Laguerre, M.; Nguyen, H.T.; Achard, M.F.: *Novel mesophases in fluorine substituted banana-shaped mesogens*, Liq. Cryst. **27**, 1411 (2000)
- [91] Wirth, I.; Weissflog, W.; Pelzl, G.; Lischka, Ch.; Jákli, A.; Hauser, A.; Grande, S.; Diele, S.: *Helical superstructures in achiral nitro-substituted banana-shaped liquid crystals*, 28. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Tagungsband **P-39** (1999)
- [92] Kain, J.: *Strukturuntersuchungen an flüssig-kristallinen Phasen von polycatenaren und amphiphilen Verbindungen*. Dissertation, Halle, 2000
- [93] Jákli, A.; Lischka, Ch.; Weissflog, W.; Pelzl, G.; Saupe, A.: *Helical filamentary growth in liquid crystals consisting of banana-shaped molecules*, Liq. Cryst. **27**, 1405 (2000)
- [94] Dehne, H.; Pötter, M.; Sokolowski, S.; Holzlehner, U.; Reinke, H.; Weissflog, W.; Diele, S.; Pelzl, G.; Wirth, I.; Kresse, H.; Schmalfuss, H.; Grande, S.: *New banana-shaped mesogens and their dimers*, 7th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, **PC02**, Conference summaries 196 (1999)
- [95] Dehne, H.; Pötter, M.; Sokolowski, S.; Weissflog, W.; Diele, S.; Pelzl, G.; Wirth, I.; Kresse, H.; Schmalfuss, H.; Grande, S.: *New banana-shaped mesogens with bromine-substituted central core*, Liq. Cryst. **28**, 1269 (2001)
- [96] Schiller, P.; Pelzl, G.; Demus, D.: *Bifurcation and domain walls in thin films of liquid crystals*, Liq. Cryst. **6**, 417 (1989)
- [97] Jákli, A.; Lischka, Ch.; Weissflog, W.; Rauch, S.; Heppke, G.: *Layer structures of ferroelectric smectic liquid crystals formed by bent-core molecules*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **328**, 299 (1999)
- [98] Heppke, G.; Jákli, A.; Rauch, S.; Sawade, H.: *Electric-field-induced chiral separation in liquid crystals*, Phys. Rev. E **60**, 5575 (1999)
- [99] Zennyoji, M.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Thisayukta, J.; Watanabe, J.; Takezoe, H.: *Partial mixing of opposite chirality in a bent-shaped liquid crystal molecular system*, J. Mater. Chem. **9**, 2775 (1999)

- [100] Kovalenko, L.; Weissflog, W.; Grande, S.; Diele, S.; Pelzl, G.; Wirth, I.: *Preliminary communication: Dimorphism SmA - B₂ in bent-core mesogens with perfluorinated terminal chains*, Liq. Cryst. **27**, 683 (2000)
- [101] Weissflog, W.; Kovalenko, L.; Wirth, I.; Diele, S.; Pelzl, G.; Schmalfuss, H.; Kresse, H.: *Preliminary communication: SmA - SmC - B₂ polymorphism in an achiral cyano-substituted banana-shaped compound*, Liq. Cryst. **27**, 677 (2000)
- [102] Wirth, I.; Diele, S.; Pelzl, G.; Grande, S.; Kovalenko, L.; Weissflog, W.: *Banana-shaped mesogens with cyano-substituted central core*, J. Mater. Chem. **11**, 1642 (2001)
- [103] Kresse, H.; Schmalfuss, H.; Weissflog, W.: *Characterization of the B₆ phase by dielectric measurements*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. im Druck
- [104] Kresse, H.; Heinemann, S.; Hauser, A.; Weissflog, W.: *Dielectric investigations of a binary system with strong correlation of the molecules*, Cryst. Res. Technol. **25**, 603 (1990)
- [105] Shen, D.: *Syntheses and mesophase characterizations of novel bent-core molecules*. Dissertation, Halle, 2000
- [106] Shen, D.; Diele, S.; Wirth, I.; Tschierske, C.: *A novel class of non-chiral banana-shaped liquid crystals with ferroelectric properties*, Chem. Commun., 2573 (1998)
- [107] 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. **122**, 1593 (2000)
- [108] Schmalfuss, H.; Shen, D.; Tschierske, C.; Kresse, H.: *Dielectric behaviour of the B₁ phase*, Liq. Cryst. **27**, 1235 (2000)
- [109] Weissflog, W.; Lischka, C.; Pelz, K.; Wirth, I.; Diele, S.; Pelzl, G.: *1,3-Propanediol bis (4-(4-alkyloxybenzylideneamino)benzoates - A new series of mesogenic dimers*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., im Druck
- [110] Attard, G.S.; Date, R.W.; Imrie, C.T.; Luckhurst, G.R.; Roskilly, S.J.; Seddon, J.M.; Taylors, L.: *Non-symmetric dimeric liquid crystals. The preparation and properties of the a-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)-v-(4-n-alkylanilinebenzylidene-4'-oxy)alkanes*, Liq. Cryst. **16**, 529 (1994)
- [111] Weissflog, W.; Richter, S.; Dietzmann, E.; Risse, J.; Diele, S.; Schiller, P.; Pelzl, G.: *The structure and unusual optical textures of smectic C₂ phases of new tail-to-tail twins*, Cryst. Res. Technol. **32**, 271 (1997)
- [112] Takamishi, Y.; Takezoe, H.; Fukuda, A.; Komura, H.; Watanabe, J.: *Simple method for confirming the antiferroelectric structure of smectic liquid crystals*, J. Mater. Chem. **2**, 71 (1992)
- [113] Thisayukta, J.; Kamee, H.; Kawachi, S.; Watanabe, J.: *Spontaneous formation of a chiral structure in an achiral banana-shaped molecular system*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **346**, 63 (2000)
- [114] Weissflog, W.; Lischka, Ch.; Diele, S; Wirth, I.; Pelzl, G.: *The inverse phase sequence SmA - SmC in symmetric dimeric liquid crystals*, Liq. Cryst. **27**, 43 (2000)
- [115] Pelzl, G.; Diele, S.; Latif, I.; Demus, D.; Schäfer, W.; Zschke, H.: *A new polymorphism variant N S_A S_C S_A in a binary mixture of terminal-nonpolar compounds*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. **1**, 39 (1985)
- [116] Diele, S.; Pelzl, G.; Humke, A.; Wunsch, S.; Schäfer, W.; Zschke, H.; Demus, D.: *New binary liquid crystal systems with the phase sequence S_A S_C S_A*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **173**, 113 (1989)
- [117] Demus, D.; Diele, S.; Grande, S.; Sackmann, H.: *Polymorphism in thermotropic liquid crystals in Advances in Liquid Crystals 6*, New York: Academic press, 1983 (Editor: Brown, G.H.)

- [118] Sadashiva, B.K.; Raghunathan, V.A.; Pratibha, P.: *Evidence of columnar structure in compounds composed of banana-shaped molecules*, *Ferroelectrics* **243**, 249 (2000)
- [119] Nádasi, H.; Lischka, Ch.; Weissflog, W.; Wirth, I.; Diele, S.; Pelzl, G.; Kresse, H.: *Phase sequence B_2 - B_4 in a new series of banana-shaped mesogens*, *Liq. Cryst.*, im Druck
- [120] Zennoji, M.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Thisayukta, J.; Watanabe, J.; Takezoe, H.: *Electrooptic and dielectric properties in bent-shaped liquid crystals*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 3536 (2000)
- [121] Schmalfuss, H.; Shen, D.; Tschierske, C.; Kresse, H.: *Dielectric investigations of the B_2 phase*, *Liq. Cryst.* **26**, 1767 (1999)
- [122] Shen, D.; Diele, S.; Pelzl, G.; Wirth, I.; Tschierske, C.: *Designing banana-shaped liquid crystals without Schiff's base units: m-terphenyls, 2,6-diphenylpyridines and V-shaped tolane derivatives*, *J. Mater. Chem.* **9**, 661 (1999)
- [123] Bedel, J.P.; Rouillon, J.C.; Marcerou, J.P.; Laguerre, M.; Achard, M.F.; Nguyen, H.T.: *Physical characterisation of B_1 and B_2 phases in a newly synthesized banana shaped series*, *Liq. Cryst.* **27**, 103 (2000)
- [124] Sadashiva, B.K.; Raghunathan, V.A.; Pratibha, P.: *Evidence of columnar structure in compounds composed of banana-shaped molecules*, *Ferroelectrics* **243**, 249 (2000)
- [125] Amaranatha Reddy, R.; Sadashiva, B.K.: *Synthesis and mesomorphic properties of banana-shaped compounds derived from 2,7-dihydroxynaphthalene*, *Liq. Cryst.* **27**, 1613 (2000)
- [126] Lee, C.K.; Chien, L.C.: *Helical superstructures from an achiral banana-shaped liquid crystal*, *Ferroelectrics* **243**, 231 (2000)
- [127] Heppke, G.; Parghi, D.D.; Sawade, H.: *Novel sulphur-containing banana-shaped liquid crystal molecules*, *Liq. Cryst.* **27**, 313 (2000)
- [128] Heppke, G.; Parghi, D.D.; Sawade, H.: *A laterally fluoro-substituted "banana-shaped" liquid crystal showing antiferroelectricity*, *Ferroelectrics* **243**, 269 (2000)
- [129] Sekine, T.; Takanishi, Y.; Niori, T.; Watanabe, J.; Takezoe, H.: *Ferroelectric properties in banana-shaped achiral liquid crystalline molecular systems*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1201 (1997)
- [130] Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, T.; Takezoe, H.: *Distinct ferroelectric smectic liquid crystal consisting of achiral molecules with banana shape*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **301**, 337 (1997)
- [131] Choi, S.-W.; Kinoshita, Y.; Park, B.; Takezoe, H.; Niori, T.; Watanabe, J.: *Second-harmonic generation in achiral bent-shaped liquid crystals*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 3408 (1998)
- [132] Macdonald, R.; Kentischer, F.; Warnick, P.; Heppke, G.: *Antiferroelectricity and chiral order in new liquid crystals of nonchiral molecules studied by optical second harmonic generation*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 20 (1998)
- [133] Kentischer, F.; Macdonald, R.; Warnick, P.; Heppke, G.: *Second harmonic generation (SHG) investigations of different phases of banana shaped molecules*, *Liq. Cryst.* **25**, 341 (1998)
- [134] Kentischer, F.: *Optische Frequenzverdopplung in neuen Flüssigkristallen gewinkelter Mesogene*. Dissertation, Berlin, 1999
- [135] Salfetnikova, J.; Schmalfuss, H.; Nádasi, H.; Weissflog, W.; Kresse, H.: *Dielectric characterisation of B_3 and B_4 phases*, *Liq. Cryst.* **27**, 1663 (2000)
- [136] Macdonald, R.; Kentischer, F.; Warnick, P.; Heppke, G.: *Investigation of polar order in liquid crystals of nonchiral banana shaped molecules by Second Harmonic Generation*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **320**, 101 (1998)

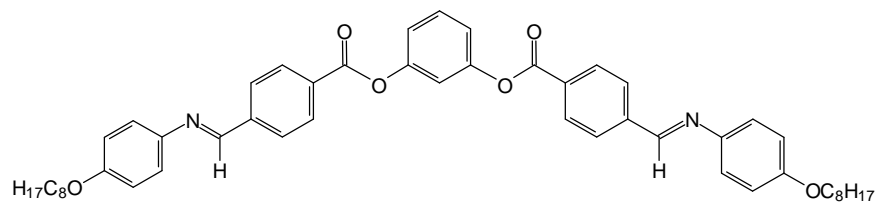
-
- [137] Kentischer, F.; Macdonald, R.; Warnick, P.; Heppke, G.: *Second harmonic generation (SHG) investigations of different phases of banana shaped molecules*, Liq. Cryst. **25**, 341 (1998)
- [138] Walba, D.M.; Körblová, E.; Shao, R.; MacLennan, J.E.; Link, D.R.; Glaser, M.A.; Clark, N.A.: *A ferroelectric liquid crystal conglomerate composed of racemic molecules*, Science **288**, 2181 (2000)
- [139] Zennyoji, M.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Thisayukta, J.; Watanabe, J.; Takezoe, H.: *Molecular chirality due to twisted conformation in a bent-shaped liquid crystal studied by polarized FT-IR spectroscopy*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., im Druck

Anhangⁱ

Untersuchte Substanzen

Verbindungen mit bananenförmiger Molekülgestalt

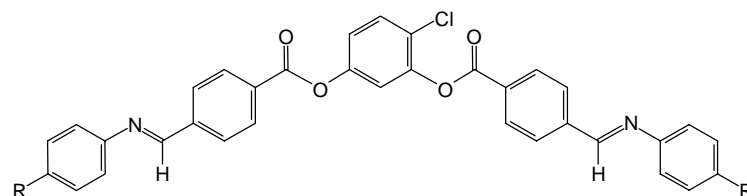
1,3-Phenylen-bis[4-(4-n-octyloxyphenyliminomethyl)benzoat]



Phasenverhalten		Röntgenuntersuchung							
		B ₂ d/nm	L _{120°} /nm	ϑ _{ber} /°	ϑ _{exp} /°				
1	B ₄ (cr-blue) [5,5]	140 [5,5]	B ₃ 152 [3,3]	B ₂ 174 [5,7]	I	3,85	4,78	36	40

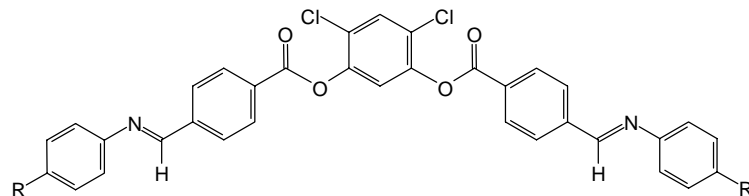
ⁱ Alle Zahlenangaben in eckigen Klammern in der Einheit kJ/mol.

4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate] und 4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkylphenyliminomethyl)benzoate]



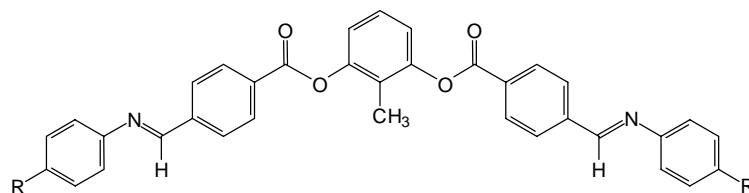
	R	Phasenverhalten	Röntgenuntersuchung					Elektrooptik P _S /nC cm ⁻²
			B ₁ a, b/nm	B ₂ d/nm	L _{120°} /nm	ϑ _{ber} /°	ϑ _{exp} /°	
2a-Cl	OC ₇ H ₁₅	Cr 130 (B ₁ 124) I [60,8] [-17,8]	4,52 4,28	-	4,56	-	-	
2b-Cl	OC ₈ H ₁₇	Cr 120 B ₂ 133 I [33,2] [16,8]	-	3,66	4,78	40	37	
2c-Cl	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 115 B ₂ 142 I [16,8] [16,5]	-	4,24	5,66	41	35	330
2d-Cl	C ₁₀ H ₂₁	Cr 74 B ₂ 125 I [19,0] [14,2]	-	4,04	5,07	37	33	290
2e-Cl	C ₁₂ H ₂₅	Cr 75 B ₂ 127 I [14,7] [14,9]	-	4,33	5,51	38	35	350
2f-Cl	C ₁₄ H ₂₉	Cr 68 B ₂ 127 I [18,6] [15,6]	-	4,60	5,95	39	38	230

4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate] und 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-tetradecylphenyliminomethyl)benzoat]



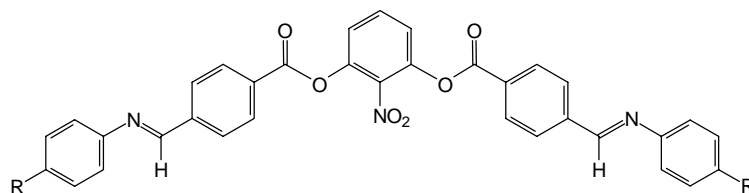
	R	Phasenverhalten	Röntgenuntersuchung			
			SmC d/nm	Sm \tilde{C} d ₁₀ /nm	d ₀₁ /nm	L/nm
3a-Cl2	OC ₆ H ₁₃	Cr 127 N 165 I [46,2] [1,8]	-	-	-	4,8
3b-Cl2	OC ₈ H ₁₇	Cr 126 N 148 I [45,7] [0,9]	-	-	-	5,3
3c-Cl2	OC ₉ H ₁₉	Cr 106 (Sm \tilde{C} 88) N 143 I [13,9] [-1,6] [0,5]	-	4,74	3,60	5,5
3d-Cl2	OC ₁₀ H ₂₁	Cr 111 (Sm \tilde{C} 97) N 140 I [43,8] [-] [1,5]	-	5,00	3,79	5,8
3e-Cl2	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 111 Sm \tilde{C} 111-113 SmC 121 N 137 I [47,2] [-] [0,9] [1,9]	4,43	6,26	4,29	6,3
3f-Cl2	C ₁₄ H ₂₉	Cr 94 Sm \tilde{C} 98-100 SmC 117 I [33,5] [-] [6,1]	4,54	5,88	4,56	6,5

2-Methyl-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate]



	R	Phasenverhalten	Röntgenuntersuchung				
			B ₂ d/nm	B ₅ d/nm	L _{120°} /nm	ϑ _{ber} /°	ϑ _{exp} /°
4a-CH₃	OC ₈ H ₁₇	Cr 161 B ₅ 165 B ₂ 172 I [14,5] [0,9] [40,1]	3,99	4,05	4,78	32-34	27,5
4b-CH₃	OC ₉ H ₁₉	Cr 157 B ₅ 163 B ₂ 168 I [14,1] [1,6] [41,6]	4,13	4,26	5,00	32-34	27,5

2-Nitro-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate] und 2-Nitro-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-decylphenyliminomethyl)benzoat]

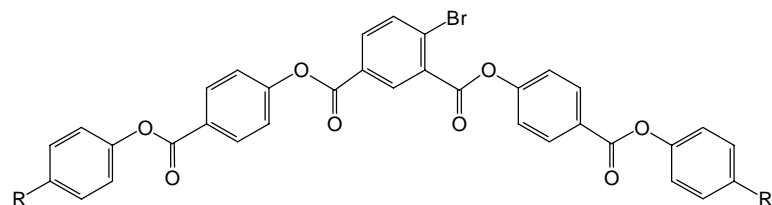


	R	Phasenverhalten	Röntgenuntersuchung (alle Angaben in nm)									
			d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈	d ₉	d ₁₀
5a-NO₂	OC ₆ H ₁₃	Cr 107 B ₇ 177 I [17,7] [29,3]	8,63	4,47	3,35	3,12	2,67	2,23	1,64	1,10	1,08	0,74
5b-NO₂	OC ₇ H ₁₅	Cr 85 B ₇ 176 I [17,7] [29,9]	9,30	4,61	3,45	3,28	2,84	2,33	1,71	- ⁱ	1,13	0,75
5c-NO₂	OC ₈ H ₁₇	Cr 116 B ₇ 177 I [6,6] [30,2]	10,08	4,97	3,56	3,45	3,03	2,46	1,79	1,20	1,18	0,75
5d-NO₂	OC ₉ H ₁₉	Cr { ⁱⁱ } B ₇ 174 I [30,2]	11,35	5,59	3,70	3,53	3,24	2,68	1,87	- ⁱ	1,23	0,77
5e-NO₂	C ₁₀ H ₂₁	Cr 78 B ₇ 165 I [11,4] [28,5]	10,08	4,93	3,65	3,31	2,78	- ⁱ	1,91	- ⁱ	1,27	0,75

ⁱ Der Reflex ist vorhanden, aber aufgrund zu geringer Intensität nicht auswertbar.

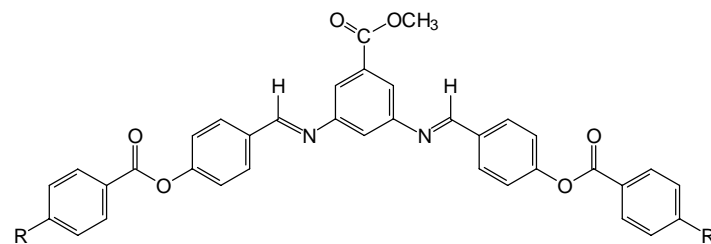
ⁱⁱ Der Schmelzpunkt konnte weder kalorimetrisch noch mikroskopisch bestimmt werden.

Bis[(4-alkyloxyphenyloxycarbonyl)phenyl]-4-brom-isophthalate



	R	Phasenverhalten	Röntgenuntersuchung			
			d/nm	L _{126°} /nm	ϑ _{ber} /°	ϑ _{exp} /°
6a-Br	OC ₅ H ₁₁	Cr 136 B ₂ 164 I [20,9] [18,4]	3,76	4,24	28	22
6b-Br	OC ₆ H ₁₃	Cr 135 B ₂ 164 I [19,9] [19,6]	3,94	4,47	28	25
6c-Br	OC ₇ H ₁₅	Cr 138 B ₂ 164 I [22,8] [19,8]	4,10	4,69	29	23
6d-Br	OC ₈ H ₁₇	Cr 132 B ₂ 166 I [22,8] [21,9]	4,26	4,92	30	26
6e-Br	OC ₉ H ₁₉	Cr 130 B ₂ 166 I [23,1] [21,9]	4,46	5,14	30	20
6f-Br	OC ₁₀ H ₂₁	Cr 130 B ₂ 167 I [23,7] [22,8]	4,66	5,36	30	23

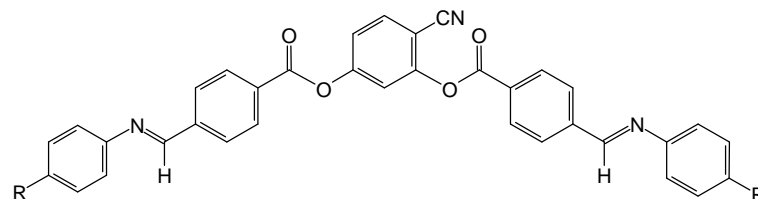
3,5-Bis[4-(4-n-alkyloxybenzoyloxy)benzylideneimino]benzoesäuremethylester



	R	Phasenverhalten						Röntgenuntersuchung					
								SmA			B ₂		
							d/nm	L ⁱ /nm	L-d	d/nm	L _{120°} /nm		
7a-C_F	OCH ₂ C ₉ F ₁₉	Cr	160	B ₂	165	SmA	250	I	4,70	5,70	1,00	4,70	5,22
			[20,6]	[6,7]			[1,8]						
7b-C_F	OCH ₂ C ₁₁ F ₂₃	Cr	175	B ₂	182	SmA	265	I	5,20	6,20	1,00	5,30	5,66
			[19,0]	[8,8]			[1,9]						

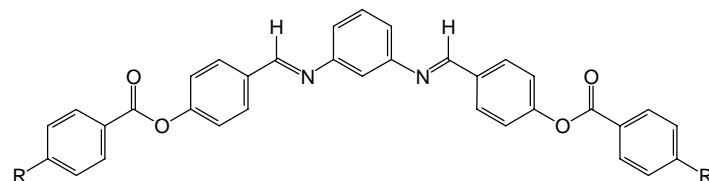
ⁱ Moleküllänge entsprechend Bild 7.45 b.

4-Cyan-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate]und 4-Cyan-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkylphenyliminomethyl)benzoate]



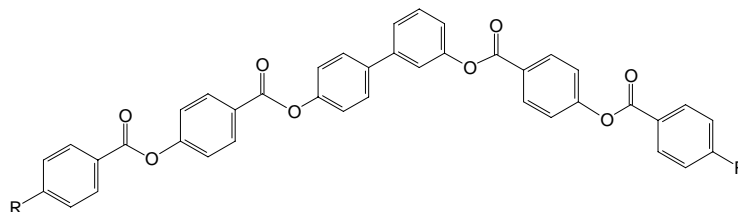
	R	Phasenverhalten								
8a-CN	OC ₆ H ₁₃	Cr	122	(B ₂ 103)	SmC	133	SmA	156	N 165	I
			[32,3]	[-0,2]		[1,8]		[0,6]		[0,9]
8b-CN	OC ₈ H ₁₇	Cr	97	B ₂ 142	SmC	146	SmA	175	I	
			[37,4]	[1,9]		[2,1]		[4,8]		
8c-CN	OC ₉ H ₁₉	Cr	62	B ₂ 134	SmC	138,5	SmA	180	I	
			[45,9]	[3,5]		[2,7]		[5,8]		
8d-CN	OC ₁₂ H ₂₅	Cr	65	B ₂ 122	SmC	141	SmA	188	I	
			[14,7]	[4,8]		[-]		[7,2]		
8e-CN	C ₁₂ H ₂₅	Cr	80	B ₂ 124	SmA	164	I			
			[13,2]	[1,3]		[6,8]				
8f-CN	C ₁₄ H ₂₉	Cr	90	B ₂ 128	SmC	142	SmA	166	I	
			[19,5]	[1,8]		[-]		[7,6]		

N,N'-Bis[4-(4-n-alkyloxybenzoyloxy)benzyliden]phenylen-1,3-diamine



	R	Phasenverhalten	Röntgenuntersuchung						
			B ₆ -Phase d/nm	B ₁ -Phase d ₁₁ /nm	d ₀₂ /nm	a/nm	b/nm	L _{120°} /nm	ϑ _{ber} /°
9a	OC ₆ H ₁₃	Cr 134 B ₁ 142 B ₆ 148 I [36,3] [-] [13,1]	1,96	2,24	1,96	2,73	3,92	4,34	25
9b	OC ₈ H ₁₇	Cr 113 B ₁ 132 I [20,0] [16,4]	-	2,54	2,14	3,15	4,28	4,78	26
9c	OC ₉ H ₁₉	Cr 115 B ₁ 122 I [20,0] [11,1]	-	2,77	2,22	3,55	4,44	5	27

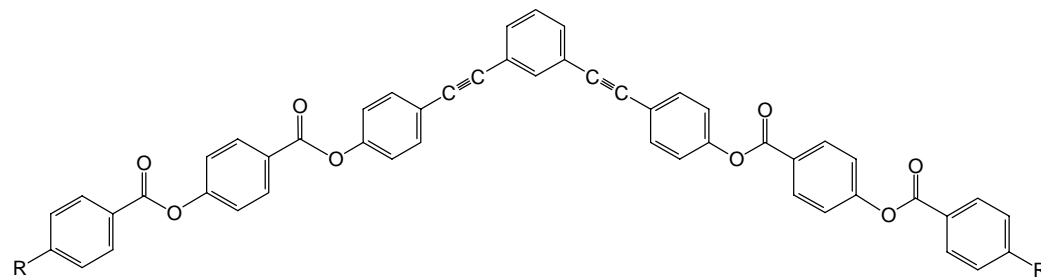
3,4'-Bis[4-(4-alkylbenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyle und 3,4'-Bis[4-(4-alkyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyle



	R	Phasenverhalten	Röntgenuntersuchung					
			B ₂ -Phase d/nm	B ₁ -Phase d ₁₁ /nm	d ₀₂ /nm	a/nm	b/nm	L _{120°} /nm
10a	C ₄ H ₉	Cr 161 (B ₁ 153) I [34,2] [-11,7]	-	2,19	1,93	2,66	3,86	3,9
10b	C ₆ H ₁₃	Cr 119 B ₁ 158 I [12,4] [14,6]	-	2,49	2,10	3,09	4,20	4,3
10c	C ₈ H ₁₇	Cr 85 SmX 86 B ₂ 152 I [9,2] [6,3] [19,6] I 152 B ₁ 147 B ₂ 86 SmX [-16,2] [-3,4] [-6,3]	3,70	3,18	2,34	4,33	4,68	4,8
10d	C ₁₀ H ₂₁	SmX 79 B ₂ 148 I [9,2] [18,4]	3,72	-	-	-	-	5,3
10e	OC ₉ H ₁₉	Cr 116 B ₁ 169 I [2,9] [18,6]	-	2,8	2,4	3,46	4,75	5,3
10f	OC ₁₄ H ₂₉	Cr 85 B ₂ 162 I [39,4] [24,8]	4,05	-	-	-	-	6,4

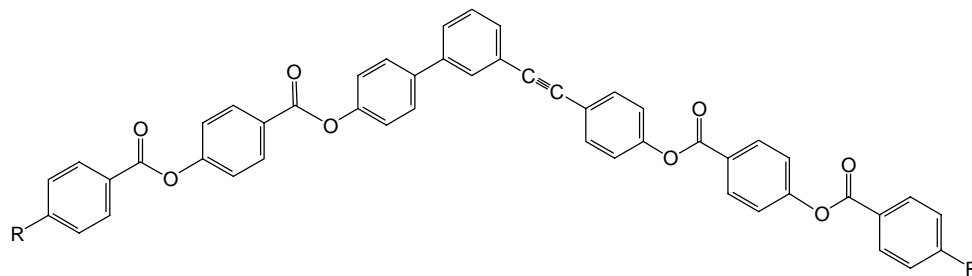
SmX: hochgeordnete smektische Phase, deren genaue Struktur nicht bekannt ist.

1,3-Bis{4-[4-(4-tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]phenylethynyl}benzen



	R	Phasenverhalten	Röntgenuntersuchung				
			d ₁₁ /nm	d ₀₂ /nm	a/nm	b/nm	L _{120°} /nm
11a	OC ₁₄ H ₂₉	Cr 136 B ₁ 207 I [38,8] [17,7]	3,74	3,06	4,72	6,13	7,1

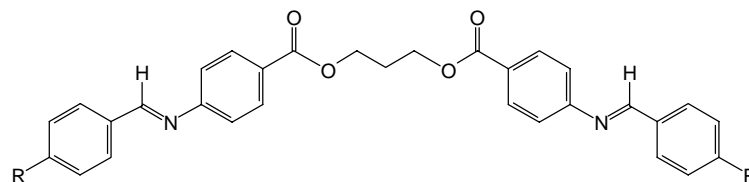
3-{4-[4-(4-tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]phenylethynyl}-4'-[4-(4-tetradecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl



	R	Phasenverhalten	Röntgenuntersuchung				
			d ₁₁ /nm	d ₀₂ /nm	a/nm	b/nm	L _{120°} /nm
11b	OC ₁₄ H ₂₉	Cr 137 B ₁ 203 I [18,3] [24,3]	3,97	2,96	5,36	5,92	6,9

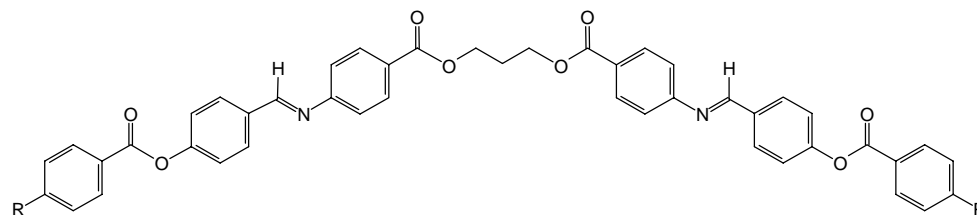
Zwillingsmesogene mit gebogener Molekülgestalt

1,3-Propandiol-bis[4-(4-n-alkyloxybenzylidenamino)benzoate]



	R	Phasenverhalten
12a	OC ₃ H ₇	Cr 127 SmC 141 I [43,3] [11,7]
12b	OC ₄ H ₉	Cr 142 SmC 143 I
12c	OC ₇ H ₁₅	Cr 122 (SmC 108) I [59,4] [-11,5]
12d	OC ₈ H ₁₇	Cr 119 (SmC 104) I [65,4] [-11,9]
12e	OC ₉ H ₁₉	Cr 121 (SmA 98) I
12f	OC ₁₂ H ₂₅	Cr 123 (SmA 101) I

1,3-Propanediol-bis-{4-[4-(4-n-alkyloxybenzoyloxy)benzyliden]aminobenzoate}



	R	Phasenverhalten	Röntgenuntersuchung		
			d_{SmC}/nm	d_{SmA}/nm	$L_{gestreckt}^{\circ}/nm$
13a	OC ₅ H ₁₁	Cr 167 E 174 SmC 259 I [42,3] [28,3] [13,4]	2,44	-	5,90
13b	OC ₆ H ₁₃	Cr 142 E 177 SmC 252 I [3,1] [55,2] [13,2]	2,54	-	6,12
13c	OC ₇ H ₁₅	Cr 154 E 170 SmA 181 SmC 245 I [12,9] [53,1] [4,3] [16,2]	2,74	3,09	6,34
13d	OC ₈ H ₁₇	Cr 155 E 167 SmA 205 SmC 238 N 239 I [11,2] [42,2] [2,7] [12,9] [-]	2,95	3,26	6,56
13e	OC ₉ H ₁₉	Cr 163 E 165 SmA 231 SmC 232 N 233 I [15,3] [37,6] [14,6] [-] [-]	i	3,34	6,78
13f	OC ₁₀ H ₂₁	Cr 151 E 167 SmA 232 I [11,9] [41,3] [16,4]	-	3,51	7,00

ⁱ Konnte nicht ermittelt werden. Existenzbereich der SmC-Phase: 231 °C-232 °C

Erklärung

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 Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Halle, den 25.04.2001

Die Arbeiten zur dieser Dissertation wurden im Zeitraum Januar 1998 bis Dezember 2000 am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt.

Mein besondere Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Pelzl für die Überlassung des interessanten und äußerst aktuellen Forschungsthemas. Ihm und Herrn Dr. S. Diele möchte ich für ihr förderndes Interesse am Fortgang meiner Arbeit, die stets gewährte Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen danken.

Für die Überlassung der Substanzen und die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Weißflog, Herrn Prof. Dr. C. Tschierske, Herrn Prof. Dr. H. Dehne und ihren Mitarbeitern.

Bei Herrn Prof. Dr. S. Grande bedanke ich mich für die Durchführung und Auswertung der NMR-Untersuchungen.

Den Herren Prof. Dr. H. Kresse und Dr. Schmalfuß danke ich für die Möglichkeit, die Ergebnisse ihrer dielektrischen Untersuchungen in meiner Arbeit zu diskutieren.

Allen Mitarbeitern des Instituts, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, sei ebenfalls gedankt.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima. Mein Dank gilt Petra, Jens, Dirk und Alex. HB danke ich für die Geduld bei der Einweisung in die röntgenografischen und elektrooptischen Untersuchungsmethoden.

Ein besondere Dank gilt meinem Lebensgefährten, der mit viel Geduld die Höhen und Tiefen meines „Doktorandendaseins“ ertrug und immer ein offenes Ohr und tröstendes Wort für meine Probleme hatte.

Mein besondere Dank gilt meiner Mutter und meiner Großmutter, die mir meine Ausbildung ermöglichten. Bei der Fertigstellung dieser Arbeit gaben sie mir Kraft und Unterstützung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

<i>Name</i>	Wirth
<i>Vorname</i>	Ina
<i>Geburtsdatum/Geburtsort</i>	20.02.1974/Quedlinburg
<i>Familienstand</i>	ledig

Schulbildung

<i>1980 - 1990</i>	Polytechnische Oberschule Gernrode/Sachsen-Anhalt, Abschluß: 10. Klasse
<i>1990 - 1992</i>	Erweiterte Oberschule (EOS) bzw. Gymnasium GutsMuths Quedlinburg/Sachsen Anhalt Abschluß: Abitur/Allgemeine Hochschulreife

Studium

<i>1992 - 1997</i>	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg/Sachsen-Anhalt, Vertiefungsfach: Physikalische Chemie Abschluß: Diplomchemikerin (09/97)
--------------------	--

Wissenschaftliche Tätigkeit

<i>seit 10/1997</i>	am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mitarbeit im Sonderforschungsbereich „Anisotrope Fluide“ anschließend Förderung der Forschungstätigkeit durch ein Graduiertenstipendium des Landes Sachsen-Anhalt
---------------------	---

derzeitige Tätigkeit

<i>seit 01/2001</i>	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der heterogenen Katalyse“
---------------------	--

Praktika

<i>07.08.95-15.09.95</i> <i>und</i> <i>15.07.96 - 31.08.96</i>	Hoechst AG/ Werk Cassella, Frankfurt/ Main, Arbeit in der Analytisch- Physikalischen Abteilung, Qualitätskontrolle pharmazeutischer Zwischen- und Endprodukte
--	---

Publikationen

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind in folgende Publikationen eingeflossen:

- Shen, D.; Diele, S.; Wirth, I.; Tschierske, C.: *A novel class of non-chiral banana-shaped liquid crystals with ferroelectric properties*, Chem. Commun. 2573 (1998)
- Diele, S.; Grande, S.; Kruth, H.; Lischka, Ch.; Pelzl, G.; Weissflog, W.; Wirth, I.: *Structure and properties of liquid crystalline phases formed by achiral banana-shaped molecules*, Ferroelectrics **212**, 169 (1998)
- Shen, D.; Diele, S.; Pelzl, G.; Wirth, I.; Tschierske, C.: *Designing banana-shaped liquid crystals without Schiff's base units: m-terphenyls, 2,6-diphenylpyridines and V-shaped tolane derivatives*, J. Mater. Chem. **9**, 661 (1999)
- Pelzl, G.; Diele, S.; Jakli, A.; Lischka, Ch.; Wirth, I.; Weissflog, W.: *Preliminary communication: Helical superstructures in a novel smectic mesophase formed by achiral banana-shaped molecules*, Liq. Cryst. **26**, 135 (1999)
- Pelzl, G.; Diele, S.; Grande, S.; Jakli, A.; Lischka, Ch.; Kresse, H.; Schmalfuss, H.; Wirth, I.; Weissflog, W.: *Structural and electro-optical investigations of the smectic phase of chlorine-substituted banana-shaped compounds*, Liq. Cryst. **26**, 401 (1999)
- Weissflog, W.; Lischka, Ch.; Diele, S.; Pelzl, G.; Wirth, I.: *New banana-shaped mesogens exhibiting switchable phase at relatively low temperatures*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **328**, 101 (1999)
- Weissflog, W.; Lischka, Ch.; 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. **333**, 203 (1999)
- Weissflog, W.; Lischka, Ch.; Diele, S.; Wirth, I.; Pelzl, G.: *The inverse phase sequence SmA - SmC in symmetric dimeric liquid crystals*, Liq. Cryst. **27**, 43 (2000)
- Weissflog, W.; Kovalenko, L.; Wirth, I.; Diele, S.; Pelzl, G.; Schmalfuss, H.; Kresse, H.: *Preliminary communication: SmA - SmC - B2 polymorphism in an achiral cyano-substituted banana-shaped compound*, Liq. Cryst. **27**, 677 (2000)
- Kovalenko, L.; Weissflog, W.; Grande, S.; Diele, S.; Pelzl, G.; Wirth, I.: *Preliminary communication: Dimorphism SmA-B2 in bent-core mesogens with perfluorinated terminal chains*, Liq. Cryst. **27**, 683 (2000)
- 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. **122**, 1593 (2000)
- Pelzl, G.; Wirth, I.; Weissflog, W.: *The first „banana phase“ found on an original Vorländer substance*, Liq. Cryst. **28**, 969 (2001)
- Dehne, H.; Pötter, M.; Sokolowski, S.; Weissflog, W.; Diele, S.; Pelzl, G.; Wirth, I.; Kresse, H.; Schmalfuss, H.; Grande, S.: *New banana-shaped mesogens with bromine-substituted central core*, Liq. Cryst. **28**, 1269 (2001)
- Wirth, I.; Diele, S.; Pelzl, G.; Grande, S.; Kovalenko, L.; Weissflog, W.: *Banana-shaped mesogens with cyano-substituted central core*, J. Mater. Chem. **11**, 1642 (2001)
- Weissflog, W.; Lischka, C.; Pelz, K.; Wirth, I.; Diele, S.; Pelzl, G.: *1,3-Propandiol bis (4-(4-alkyloxybenzylideneamino)benzoates - A new series of mesogenic dimers*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., im Druck
- Nádasi, H.; Lischka, Ch.; Weissflog, W.; Wirth, I.; Diele, S.; Pelzl, G.; Kresse, H.: *Phase sequence B₂-B₄ in a new series of banana-shaped mesogens*, Liq. Cryst., im Druck