

1 Einleitung und Motivation

Für eine Vielzahl von organischen Verbindungen vollzieht sich der Übergang vom hochgeordneten kristallinen Zustand, in dem die Moleküle eine wohldefinierte Positions- und Orientierungsfernordnung besitzen, zum ungeordneten, isotrop flüssigen Zustand oft in mehreren Schritten mit der Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen (Mesophasen). In diesen Phasen geht die Ordnung des kristallinen Zustandes zum Teil verloren, die Einzelmoleküle besitzen aber zusätzlich einen gewissen Grad an Beweglichkeit. Derartige Mesophasen können für reine Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur (thermotrope Mesophasen) und in Multikomponenten-Systemen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur (z.B. lyotrope Mesophasen) beobachtet werden. Die einzigartigen Eigenschaften von Flüssigkristallen begründen sich in einer Kombination von Ordnung und Beweglichkeit auf molekularer Ebene. Die Beweglichkeit resultiert aus der thermischen Eigenbewegung der Moleküle und Molekülteile (Konformationsänderungen), die Ordnung aus der Kombination von molekularer Anisometrie, attraktiven Wechselwirkungen und Mikroseggregationseffekten.

Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften sind Flüssigkristalle sowohl aus materialwissenschaftlichen als auch unter allgemein naturwissenschaftlichen Gesichtspunkten von stetem Interesse. So finden thermotrope Flüssigkristalle beispielsweise Anwendung in elektrooptischen Anzeigen, Temperatursensoren oder in Form selektiv reflektierender Pigmente.^{1,2} Lyotrope Systeme spielen bei Waschprozessen³ und in der Kosmetikindustrie eine Rolle und dienen als Modellsysteme für Biomembranen.⁴ Auch in lebender Materie ist der flüssigkristalline Zustand allgegenwärtig. An erster Stelle wären hier biologische Membranen zu nennen, aber auch die DNS kann lyotrope Mesophasen ausbilden.^{2,5}

Im klassischen Sinne können Materialien, die flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen, in eine von zwei unterschiedlichen Klassen mesomorpher Materialien eingeordnet werden: anisometrische und amphiphile Moleküle. In der ersten Klasse lassen sich anisometrische, stäbchenförmige (calamitische) oder scheibenförmige (diskotische) Moleküle zusammenfassen, die vorwiegend thermotrope flüssigkristalline Phasen aufweisen. Die zweite Klasse steht für typische amphiphile Moleküle wie Detergenzien und Lipide, die neben lyotropen⁶ oft auch thermotrope Mesophasen⁷ ausbilden können.

Die flüssigkristallinen Phasen werden nach dem Grad der Fernordnung ihrer Bestandteile und der Symmetrie der Mesophasen eingeteilt. Mesophasen ohne Orientierungsordnung aber mit Positionsfernordnung werden als plastische Kristalle bezeichnet.⁸ Wird die Orientierungsordnung beibehalten, aber die Positionsfernordnung geht komplett verloren, bezeichnet man die Mesophasen als nematische flüssigkristalline Phasen. Geht die Positionsfernordnung nur in einer oder in zwei Raumrichtungen verloren, so handelt es sich um positionsferngeordnete Mesophasen, zu denen smektische und kolumnare Phasen gehören (siehe Abbildung 1-2).²

Betrachtet man die Gesamtzahl der bis zum heutigen Zeitpunkt bekannten positionsferngeordneten flüssigkristallinen Systeme, so sind diese fast durchgehend aus amphiphilen Molekülen aufgebaut. Auch calamitische und diskotische Moleküle können als Amphiphile in einem weiteren Sinne betrachtet werden, da die rigiden, zumeist aromatischen starren Molekülteile inkompatibel mit den flexiblen terminalen bzw. peripheren Ketten sind. Die Mesophasenbildung amphiphiler Moleküle vollzieht sich durch räumliche Separation von untereinander unverträglichen Molekülteilen in voneinander getrennte Mikrodomänen. Diese Separation führt zur Ausbildung verschiedener Regionen, die auf molekularer Ebene durch Grenzflächen mit einer unterschiedlichen Grenzflächenkrümmung voneinander getrennt sind. Lamellare (smektische) Mesophasen besitzen planare Grenzflächen, kolumnare Mesophasen sind durch zylindrische Grenzflächen zwischen den inkompatiblen Molekülteilen gekennzeichnet. Zwischen den lamellaren und kolumnaren Phasen findet man oft intermediäre Phasen, wie z.B. bikontinuierliche kubische Phasen (Cub_V) und *mesh*-Phasen. Sie stellen

einen Übergang von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation dar. Bikontinuierliche kubische Phasen können als miteinander verwobene Netzwerke der einen inkompatiblen Komponente im Kontinuum der anderen beschrieben werden. In den *mesh*-Phasen treten in den Schichten der einen Komponente Defekte auf, die mit der anderen Komponente gefüllt sind (Lösungsmittel oder anderes inkompatibles Molekülsegment).⁹ Für flexible Systeme, wie lyotrope Flüssigkristalle (stark segregierende Amphiphile, wie z.B. Tenside), Blockcopolymerer oder niedermolekulare Blockmoleküle, beobachtet man die Ausbildung vielfältiger Mesophasen, wie lamellare, kolumnare, kubische und verschiedene intermediäre Phasen. Die Raumauffüllung der inkompatiblen Segmente bestimmt hier ganz wesentlich die Grenzflächenkrümmung und somit die Ordnung in den entsprechenden Mesophasen.

Neben den Raumauffüllungseffekten spielt aber auch die Rigidität und Gestalt der Moleküle eine entscheidende Rolle. So begünstigen langgestreckte rigide Einheiten (stäbchenförmig, calamitisch) generell die Ausbildung smektischer Phasen und führen weiterhin zur Ausbildung getilteter smektischer Phasen (SmC), die bei lyotropen Systemen und Blockcopolymeren nicht beobachtet werden können. Die Ausbildung von kubischen Phasen kann zwar in derartigen Systemen auch beobachtet werden, jedoch im Vergleich zu lyotropen Systemen bzw. Blockcopolymeren in untergeordnetem Maße.¹⁰ Werden scheibenförmige rigide (diskotische) Einheiten integriert, organisieren sich die Moleküle bevorzugt in kolumnaren Mesophasen.

Besonders interessant erscheint vor diesem Hintergrund der Übergang zwischen lamellarer und kolumnarer Organisation in niedermolekularen Flüssigkristallen mit rigiden Segmenten. Prinzipiell vollzieht sich dieser Übergang, wenn man von einer calamitischen zu einer diskotischen Molekülform übergeht. Zu diesem Zweck wurden in einer Reihe von Arbeiten verschiedenste Möglichkeiten zur Modifikation der molekularen Gestalt der Moleküle eingehend untersucht. Zuerst wurde bei ausgedehnten calamitischen Strukturen die Anzahl terminal verknüpfter Alkylketten schrittweise erhöht. Solche polycatenaren Moleküle können neben smektischen und verschiedenen kolumnaren Phasen (Col_t, Col_{ob}, Col_h)¹¹ auch bikontinuierlich kubische Phasen (Cub_v) ausbilden.^{12,13} In anderen Arbeiten wurde die Anzahl der an einer scheibenförmigen Zentraleinheit fixierten Alkylketten systematisch reduziert,^{14,15} wobei für eine Reihe von Verbindungen die Ausbildung von diskotisch lamellaren Phasen (L_D) beschrieben wurde, in denen die scheibenförmigen Moleküle in Schichten angeordnet sind.^{14,16}

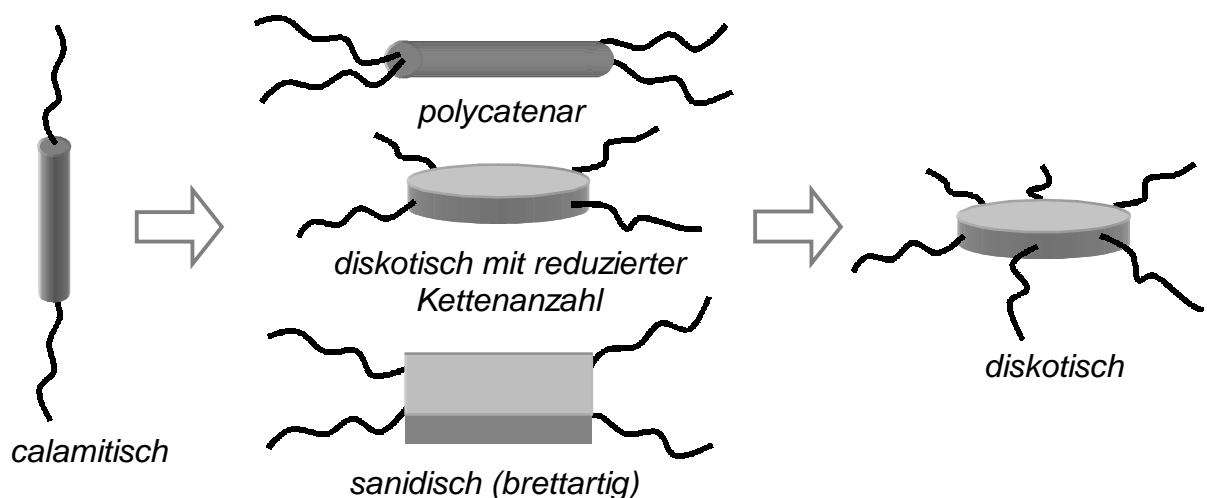


Abbildung 1-1: Molekülstrukturen anisometrischer Mesogene.

Ein weiterer möglicher Übergang von calamitischen zu diskotischen Strukturen lässt sich durch die Ausdehnung von scheibenförmigen zu brettartigen Strukturen realisieren (sanidische Flüssigkristalle).^{14,17} Mit der Synthese von Molekülen mit einer solchen brettartigen molekularen Gestalt wurde in zahlreichen Arbeiten versucht, flüssigkristalline Materialien zu erzeugen, die biaxiale nematische Phasen (N_b) ausbilden,¹⁸ deren Existenz in thermotropen Systemen nach wie vor umstritten ist.¹⁹ Des Weiteren bestünde die Möglichkeit der Ausbildung von biaxialen smektischen Phasen, wenn sich derartige sanidische Moleküle in Schichten anordnen, und es gelingt, die Rotation um die Moleküllängsachse hinreichend einzuschränken.

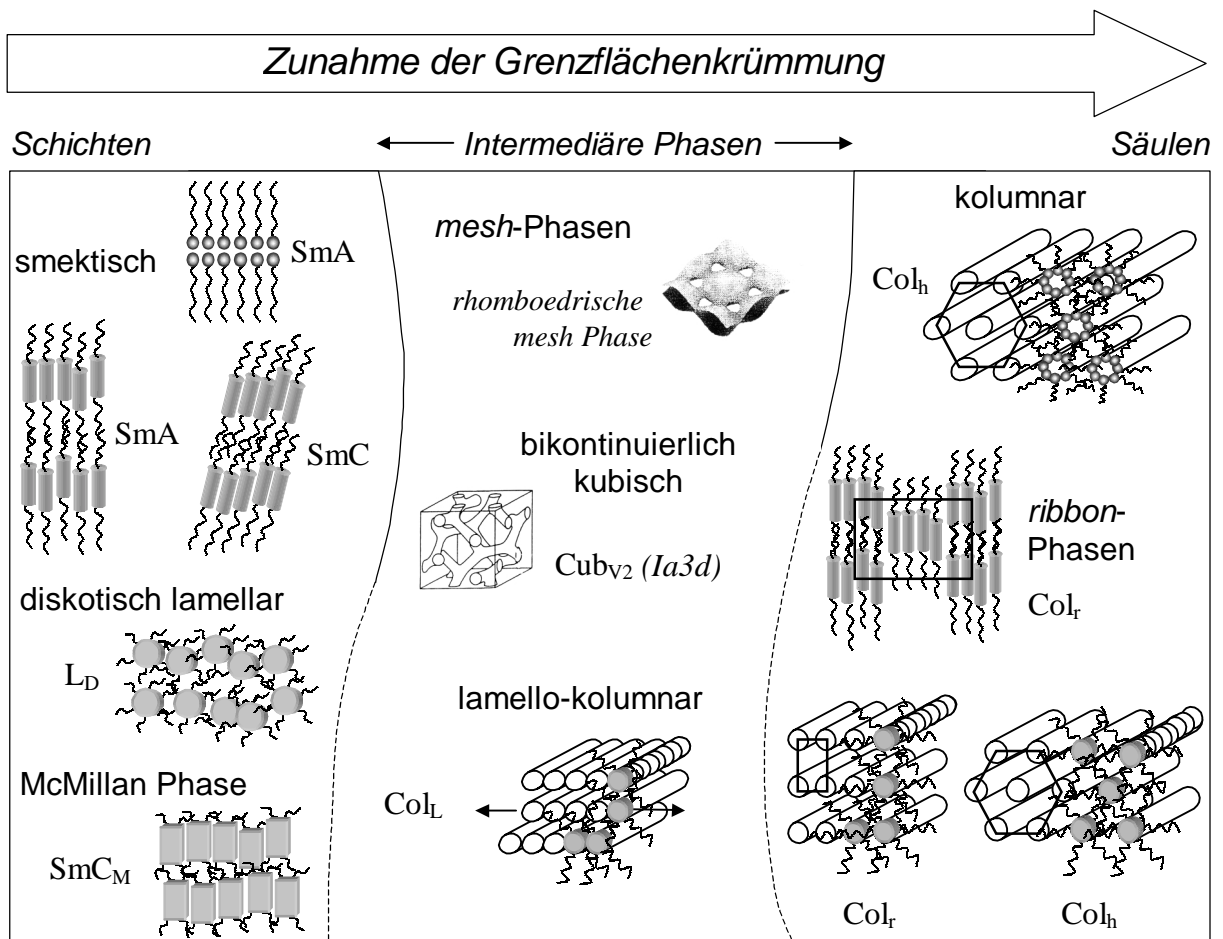


Abbildung 1-2: Übergänge zwischen lamellarer und kolumnarer Organisation in flüssigkristallinen Systemen.

So beschreibt DE GENNES theoretisch die Ausbildung einer biaxialen smektischen A Phase (MCMILLAN Phase, SmC_M), in der die Moleküle in den Schichten orthogonal ausgerichtet sein sollten.²⁰ Neben den bisher genannten intermediären Phasen, die einen Übergang zwischen lamellarer und kolumnarer Organisation repräsentieren, fand man für verschiedene, strukturell unterschiedliche Systeme auch lamello-kolumnare Phasen (Col_L).²¹ In diesen Phasen sind die säulenförmigen Aggregate in Schichten angeordnet, die untereinander keine Korrelation der Position aufweisen.

In allen bisher besprochenen Systemen wurde versucht, durch Modifikation der molekularen Gestalt rigider stäbchenförmiger bzw. scheibenförmiger Moleküle einen Übergang zwischen calamitischen und diskotischen Strukturen zu realisieren. Als eine weitere Möglichkeit, den Übergang zwischen einer lamellaren und einer kolumnaren Organisation zu untersuchen, sind die Ansätze zu verstehen, in denen molekulare Scheiben mit einem oder mehreren

stäbchenförmigen Molekül(en) direkt oder über geeignete Spacer miteinander verknüpft wurden.^{22,23}

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sollen neue unkonventionelle Mesogene mit rigiden Strukturelementen synthetisiert werden, deren molekulare Gestalt Übergänge von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation erwarten lassen. Hierfür wurden zwei Substanzklassen ausgewählt. Einerseits handelt es sich um makrocyclische Paracyclophan-derivate mit lateral fixierten Alkylketten. Andererseits sollen neuartige Metallomesogene synthetisiert werden, in denen unterschiedliche Molekülgeometrien miteinander verknüpft sind. So sollen makrocyclische, calamitische und halbscheibenförmige Strukturen miteinander kombiniert werden.

1.1 Metallomesogene

Metallomesogene²⁴ sind Metallsalze organischer Verbindungen, Metallkomplexe sowie organometallische Verbindungen, die flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen. Als Substanzklasse zeigen sie die gleiche Vielfalt an flüssigkristallinen Phasen, wie sie für rein organische Materialien auch gefunden werden.²⁵

Durch die verschiedensten Koordinationsgeometrien der Metalle in Komplexen, durch die Wahl zwei- oder mehrzähliger Liganden bzw. durch die Kombination mehrerer unterschiedlicher Ligandentypen (chemische Natur, Art der chemischen Bindung zum Metall) kann jedoch die Vielfalt der Molekülgeometrien gegenüber rein organischen Verbindungen wesentlich einfacher erweitert werden. Zusätzlich besteht für diese variationsreichen Systeme die Möglichkeit, dass neue Mesophasen oder neue molekulare Organisationsformen gefunden werden, die eventuell eine Basis für neue Effekte und Anwendungen sein könnten. In einer Vielzahl von Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Einbindung von Metallen einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften von Flüssigkristallen haben kann. In diesem Zusammenhang sind besonders die magnetischen und elektronischen Eigenschaften einer Reihe von flüssigkristallinen Organometall- und Metallkomplexverbindungen hervorzuheben.^{24,25} So findet man Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit in Serien mesomorpher Metallkomplexe mit Porphyrin- und Phthalocyaninliganden, die mit dem Hintergrund der Entwicklung von molekularen eindimensionalen Leitern besonders interessant erscheinen.^{26,27} Des Weiteren zeigt auch die jedes Jahr stetig wachsende Anzahl an Publikationen das zunehmende Interesse für dieses Spezialgebiet der Flüssigkristallforschung.

Eine weitreichende und prominente ‚Familie‘ von Metallomesogenen erregte unser spezielles Interesse. Es handelt sich dabei um organometallische Verbindung des Palladiums bzw. des Platins auf der Basis der von COPE und SIEKMANN 1965 vorgestellten *ortho*-Palladierung von Azobenzene.²⁸ Mit den Arbeiten auf diesem Gebiet sind in besonderem Maße die Namen SERRANO²⁹ und GHEDINI³⁰ verbunden. So wurden vielfältige Serien sowohl von *ortho*-palladierten Iminen und Azinen²⁹ als auch von Azobenzene, Azoxybenzene und Phenylpyrimidinen³⁰ mit flüssigkristallinen Eigenschaften vorgestellt. Die Verbindungen entsprechen den in Abbildung 1-3 dargestellten allgemeinen Typen **A** und **B** und zeigen Mesophasen, wie sie gewöhnlich für calamitische Flüssigkristalle gefunden werden (nematische und smektische Phasen).

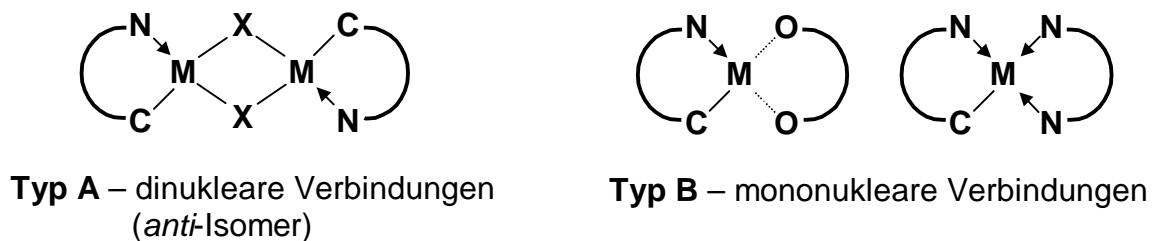


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung der allgemeinen Strukturen dinuklearer (Typ A) und mononuklearer (Typ B) *ortho*-metallierter Flüssigkristalle.

Schon in den allgemeinen Strukturen zeigt sich die Bandbreite der möglichen Variationen. Für den allgemeinen Typ A wurde neben den verschiedensten Ligandentypen und der Art des Metalls in einer Reihe von Arbeiten auch der Einfluss der verbrückenden Gruppe X eingehend untersucht (Abbildung 1-4). Fungieren Halogenatome (X = Cl, Br, I) bzw. Pseudohalogene (z.B. X = SCN) als intermetallische Brücken (a, b), so zeigen die planaren oder nur

wenig gewinkelten Strukturen zumeist mesomorphe Eigenschaften, die sich untereinander hinsichtlich der beobachteten Mesophasentypen und der Existenzbereiche dieser Phasen nur unwesentlich unterscheiden.^{24,30b,31} Werden jedoch die beiden cyclometallierten Einheiten über Acetatgruppen ($X = \text{OAc}$) miteinander verbrückt (**c**, molekulare Struktur: ‚*open book*‘), so führt dies mit Ausnahme der Iminderivate für Azobenzen-, Benzylidenanilin- und Phenylpyrimidinderivate zum Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften, während verbrückende chirale Carboxylate (**d**), wie z.B. (*S*)-2-Chlorpropionat, zu Verbindungen mit chiralen smektischen C Phasen (SmC^*)^{32,33} und ferroelektrischen Eigenschaften führen.^{29b} Ein Ersatz einer der beiden Propionateinheiten durch chirale Thiolatfunktionen verschiedener Kettenlängen (**e-g**) führt zur Ausbildung chiraler nematischer (cholesterinischer) Phasen, die wie von ESPINET und KITZEROW berichtet, glasartig erstarrt, als optische Speichermedien Einsatz finden können (**f**).³⁴

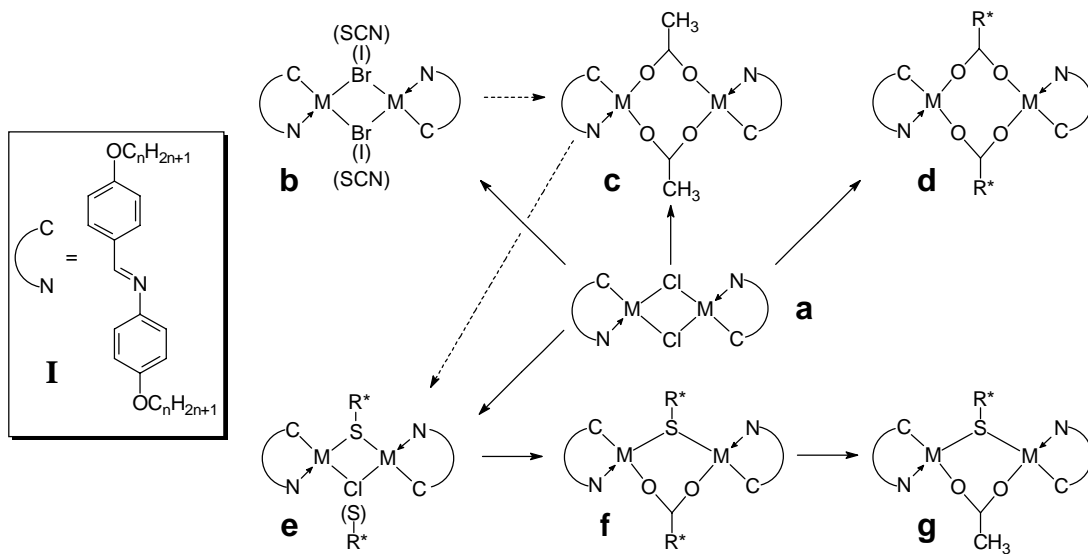


Abbildung 1-4: Strukturvariationen von dinuklear *ortho*-metallierten Flüssigkristallen am Beispiel der Iminderivate **I**.

Neben den bisher diskutierten Systemen, in denen ausnahmslos calamitische Strukturelemente durch *ortho*-Metallierung miteinander verknüpft wurden, was zur Ausbildung nematischer und smektischer Flüssigkristallphasen führte, wurden von PRAEFCKE und Mitarbeitern Serien von scheibenförmigen Metallomesogenen mit diskotisch nematischen Mesophasen vorgestellt.³⁵ Bei diesen Systemen handelt es sich um *ortho*-palladierte und *ortho*-platinierte Imin-Derivate mit einer erhöhten Anzahl an terminalen Alkylketten, die essentiell für die Ausbildung dieser diskotisch nematischen Phasen ist, was ein Vergleich mit strukturell analogen Verbindungen mit ‚nur‘ vier Alkylketten (SmA Phasen) zeigt.^{29a} In Weiterführung dieser Arbeiten berichtete PRAEFCKE auch über strukturell verwandte große makroheterocyclische Tetrametallorganyle auf der Basis polycatenarer Bis(imin)-Liganden, die sowohl thermotrope^{35a,36} als auch lyotrope flüssigkristalline Eigenschaften aufwiesen.³⁷ So wurden für die reinen Verbindungen hauptsächlich schiefwinklige (oblique) kolumnare Phasen mit zum Teil ausgedehnten Existenzbereichen gefunden und in binären Systemen mit apolar organischen Lösungsmitteln lyotrope kolumnare und nematische Phasen innerhalb breiter Temperatur- und Konzentrationsbereiche. Zusätzlich wurde für diese Systeme der Einfluss von EDA (Elektronen-Donator-Akzeptor)-Wechselwirkungen in binären und ternären Mischungen mit Elektronenakzeptoren wie TNF (2,4,7-Trinitrofluoren-9-on) oder TAPA [(+)- oder (–)-2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidaminoxy)propionsäure]/*n*-Alkan eingehend untersucht.³⁸

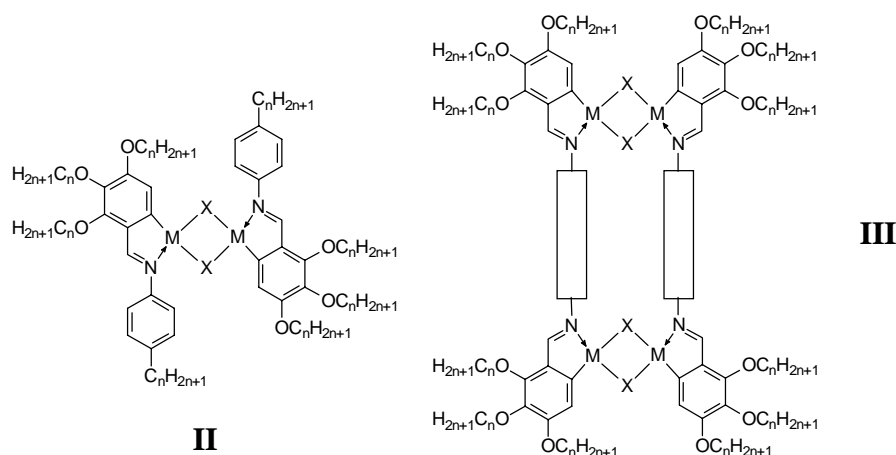


Abbildung 1-5: Zwei Serien von scheibenförmigen Metallomesogenen, die diskotisch nematische Phasen (N_D) II und schiefwinklige kolumnare Phasen ($Col_{ob,d}$) III ausbilden.

Bei den bisher beschriebenen dinuclear *ortho*-metallierten Verbindungen des allgemeinen Typs $[M(L)(\mu-X)]_2$ (Typ A, Abbildung 1-3) handelt es sich um symmetrische Verbindungen („Zwillingsstruktur“), die in vielen Fällen recht hohe Umwandlungstemperaturen aufweisen, was nicht nur die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Mesophasen z.B. mittels Röntgenstreuung erschwert, sondern auch die Möglichkeiten von potentiellen Anwendungen limitiert. Bringt man diese dinuclear cyclometallierten Verbindungen in einem Ligandenaustausch mit ein- oder zweizähligen Liganden zur Reaktion, so erhält man neutrale oder kationische mononukleare Verbindungen des allgemeinen Typs $[MLL']$ (Typ B, Abbildung 1-3). Dies führt in manchen Fällen zu einer Erniedrigung der Umwandlungstemperaturen von nahezu 100 °C beim Übergang von dinuclearen zu mononuclearen Neutralkomplexen.³⁹

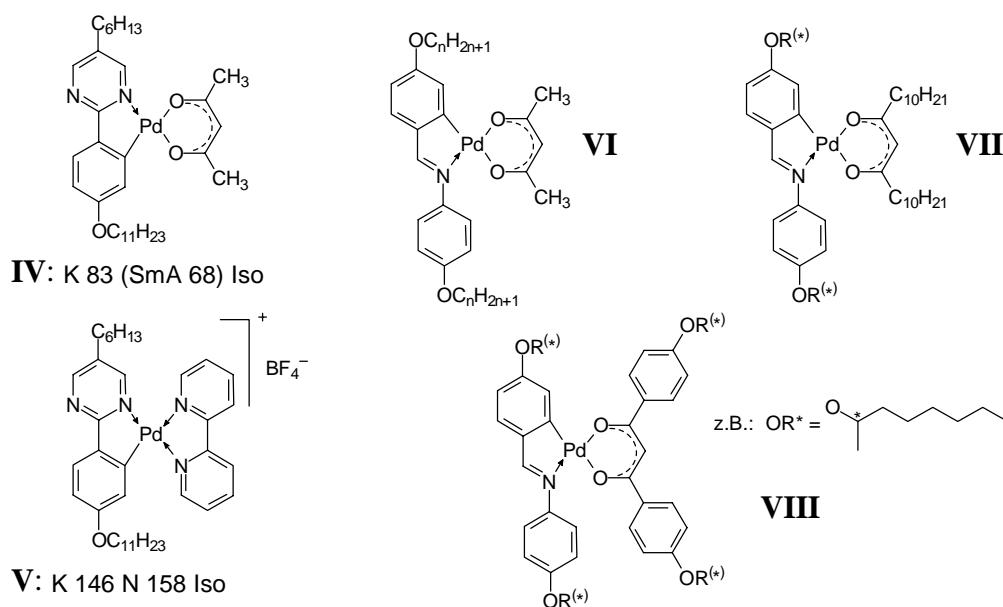


Abbildung 1-6: Beispiele für mononukleare *ortho*-palladierte Metallomesogene: IV, V⁴⁰ und VI⁴¹, VII, VIII⁴⁵.

So berichtete GHEDINI über mononukleare *ortho*-palladierte 2-Phenylpyrimidinderivate mit zum Teil flüssigkristallinen Eigenschaften, die mittels Ligandenaustausch mit verschiedenen

Acetylacetonaten **IV** (SmA Phasen) oder Distickstoff-Liganden, wie z.B. 2,2'-Bipyridin, erhalten wurden. Im letzteren Fall handelt es sich um eines der wenigen Beispiele einer ionisch aufgebauten Substanz **V**, die eine nematische Phase ausbildet.⁴⁰ In ähnlicher Art und Weise wurden auch von strukturell verwandten dinuklearen Imin- und Azoxybenzenderivaten Acetylacetonato-^{30d,33,41,42,43} (z.B. **VI**, **VII**) oder Cyclopentadienyl-Gemischtligandenkomplexe^{42,44} synthetisiert, die zumeist smektische A Phasen und nematische Phasen aufwiesen. Bei den von ESPINET und SERRANO vorgestellten mononuklearen Metallomesogenen **VIII**, aufgebaut aus cyclometallierten Schiff-Basen und aromatischen 1,3-Diketonaten, handelt es sich um besonders interessante Verbindungen, da sie niedrige Umwandlungstemperaturen mit ferroelektrischen Eigenschaften verbinden, und dadurch erste vielversprechende Schritte für den Einsatz von Metallomesogenen in optischen Anzeigen erzielt wurden. Erreicht wurde dies durch Fixierung von chiralen Seitenketten, deren Anzahl (nie mehr als 4 Alkylketten) und Position systematisch variiert wurde.^{29f,39,45}

1.2 Makrocyclische Flüssigkristalle – Paracyclophane

Eine weitere interessante Klasse mesomorpher Verbindungen sind makrocyclische Flüssigkristalle. So wurde nach der Entdeckung scheibenförmiger Flüssigkristalle⁴⁶ der Einbau von makrocyclischen Strukturen in solche Moleküle eine große Herausforderung. Dies war in der Hoffnung begründet, dass derartige Moleküle den Aufbau säulenförmiger Aggregate erlauben, in denen Gastmoleküle oder Ionen eingeschlossen werden können.⁴⁷ Solche Effekte könnten eine potentielle technologische Nutzung als molekulare Schalter bzw. als Ionentransportkanäle ermöglichen.⁴⁸ Eine große Anzahl dieser makrocyclischen Flüssigkristalle sind strukturell verwandt mit rigiden Porphyrinen und Phthalocyaninen, Cyclotriveratrylenen, semiflexiblen Cyclotetraveratrylenen und Calixarenen oder flexiblen Kronenethern und Azakronen (siehe z.B.: **IX** und **X**).^{i,26,49}

In anderen Makrocyclen, die flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen, sind rigide^{50,51} oder flexible⁵² stäbchenförmige (calamitische) Einheiten über flexible Spacer wie z.B. Polyether- und/oder Alkylketten miteinander verbunden. Die Fixierung dieser calamitischen Elemente über deren terminale Enden innerhalb der cyclischen Struktur (z.B. Verb. **XI**) führt zu nematischen und smektischen Phasen, die weitaus stabiler sind als die der strukturell vergleichbaren konventionellen calamitischen Flüssigkristalle und flüssigkristallinen Oligo- und Polymere.^{50,51,53,54}

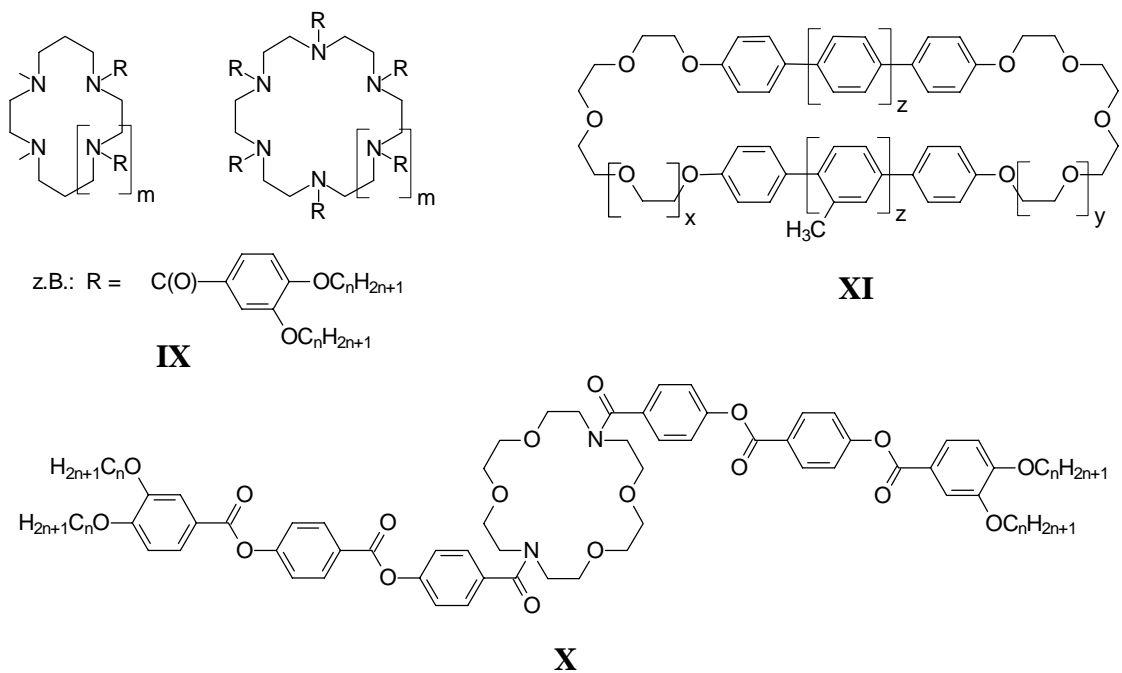


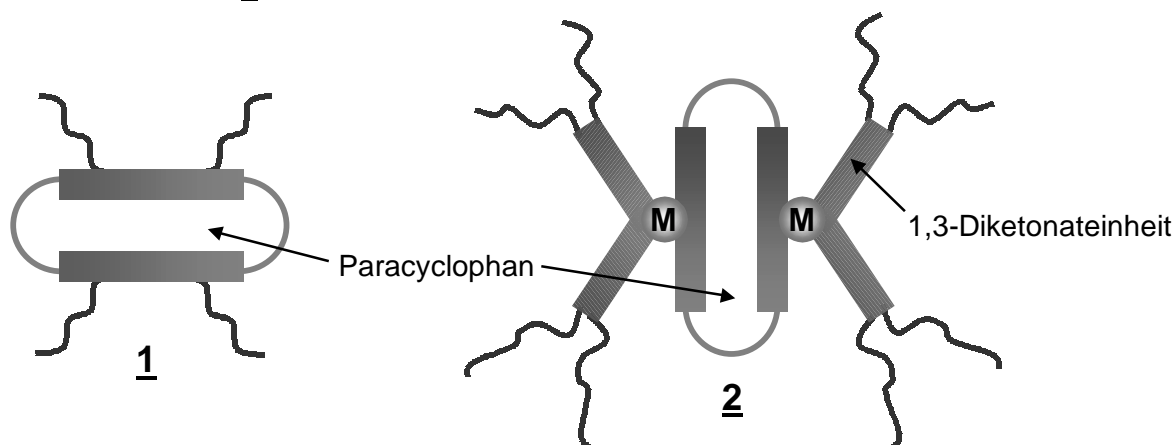
Abbildung 1-7: Ausgewählte Beispiele für flüssigkristalline Azakronenderivate **IX**, phasmodische Kronenetherderivate **X** und Paracyclophanverbindungen **XI**.

ⁱ a) Kolumnare Mesophasen wurden für makroheterocyclischen Tetrametallorganyle **III** gefunden (siehe Abbildung 1-5).[35,36] b) Hexagonal kolumnare phasmodische und smektische Phasen wurden für phasmodische Flüssigkristalle mit makrocyclischen Zentraleinheiten gefunden (z.B. Verb. **X**).[49]

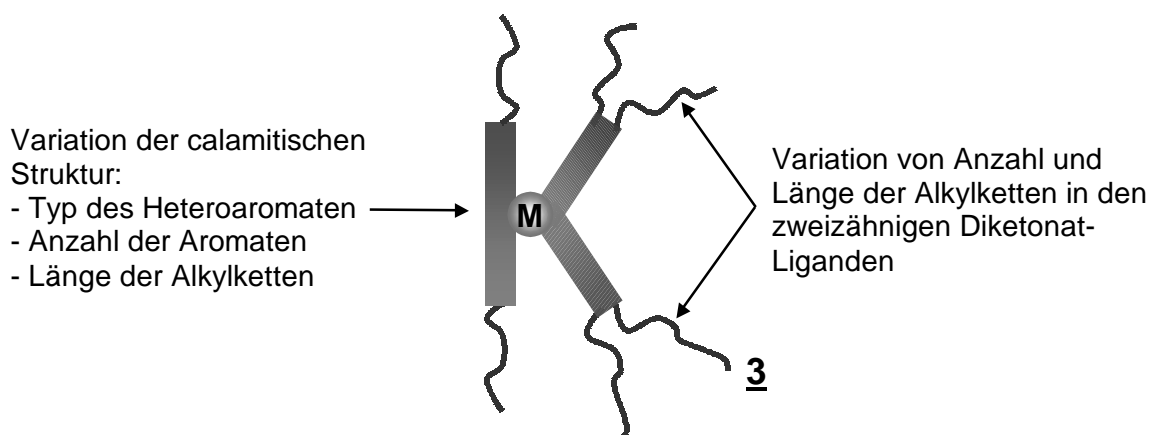
1.3 Zielstellung

Die Ziele der vorliegenden Arbeit lassen sich in fünf Teile untergliedern:

- 1) Zunächst soll versucht werden, neue Paracyclophanderivate zu erhalten, die zur Ausbildung von kolumnaren Phasen befähigt sind. Zu diesem Zweck sollen Paracyclophane synthetisiert werden, in denen die rigiden aromatischen Einheiten mit lateralen Alkylketten flankiert sind (Typ 1).



- 2) Es ist weiterhin geplant, N-heterocyclische calamitische Strukturen in diese Makrocyclen zu integrieren. Die Cyclometallierung gefolgt von einem Ligandenaustausch mit halbscheibenförmigen 1,3-Diketonaten sollte einen alternativen Zugang zu Verbindungen mit kolumnaren Mesophasen ermöglichen (Typ 2).
- 3) Durch eine schrittweise Veränderung der Anzahl an Alkylketten in der Diketonat-Einheit dieser metallorganischen Paracyclophanverbindungen soll eine schrittweise Änderung der Molekülgestalt vorgenommen werden.
- 4) Die Cyclophanderivate 2 mit jeweils zwei Alkylketten an der 1,3-Diphenyl-1,3-diketonat-einheit können als cyclische Dimere der von GHEDINI und SERRANO vorgestellten Metallo-mesogene **VIII** angesehen werden. Daher sollen auch calamitische N-Heterocyclen (2-Phenylpyrimidine, 2,5-Diphenylpyrimidine und 2-Phenylpyridine) über verschiedene Metalle ($M = Pd, Pt$) mit 1,3-Diphenyl-1,3-diketonateinheiten verknüpft werden, bei denen die Anzahl der Alkylketten systematisch erhöht wird (Typ 3).



- 5) Da es sich bei allen diesen Substanzen um Verbindungen mit ausgedehnten, elektronenreichen aromatischen Systemen handelt, wird die Frage aufgeworfen, ob sich die flüssig-kristallinen Eigenschaften durch die Zugabe des Elektronenakzeptors TNF modifizieren lassen.⁵⁵