

7 Zusammenfassung

Ionische und nichtionische Amphiphile, Blockcopolymerer und niedermolekulare Blockmoleküle sind wichtige Verbindungsklassen, die flüssigkristallines Verhalten aufweisen können. Die Flexibilität dieser Systeme führt zur Ausbildung vielfältiger Mesophasen, wie lamellarer, kolumnarer und verschiedener intermediärer Phasen, so z.B. kubischer Phasen, in Abhängigkeit vom Raumbedarf der inkompatiblen Segmente.²

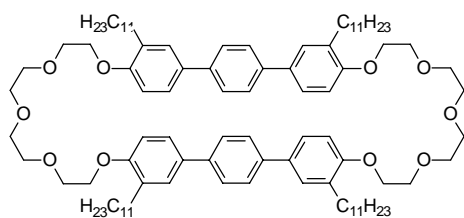
Durch starre, zumeist aromatische Segmente lässt sich die Struktur von Mesophasen modifizieren. Hierbei begünstigen stäbchenförmige (calamitische) rigide Einheiten die Ausbildung von Schichtstrukturen (smektische Mesophasen) und scheibenförmige (diskotische) rigide Einheiten die Ausbildung säulenförmiger Stapelstrukturen (kolumnare Mesophasen).

Prinzipiell vollzieht sich der Übergang von lamellarer zu kolumnarer Organisation, wenn man von einer calamitischen zu einer diskotischen Molekülgestalt übergeht – also durch eine Modifikation der molekularen Gestalt. In den letzten Jahren wurden verschiedene Strategien zur Synthese von Molekülen verfolgt, die einen Übergang calamitisch – diskotisch darstellen. Hierzu wurde die Anzahl terminal verknüpfter Alkylketten bei calamitischen Strukturen erhöht (polycatenare Verbindungen)¹¹ und bei diskotischen Strukturen systematisch reduziert,^{14,15} diskotische Strukturen wurden zu brettartigen Strukturen ausgedehnt^{14,17} und in einem weiteren Ansatz mit calamitischen Strukturen kombiniert.^{22,23} Derartige Materialien erwecken aus materialwissenschaftlicher und aus akademischer Sicht besonderes Interesse, da die Ausbildung interessanter flüssigkristalliner Phasen, wie kubischer Phasen,¹² diskotisch lamellarer Phasen,^{14,16} lamello-kolumnarer²¹ bzw. biaxial nematischer¹⁸ und biaxial smektischer A Phasen,²⁰ eventuell neuartige Anwendungsgebiete eröffnet.

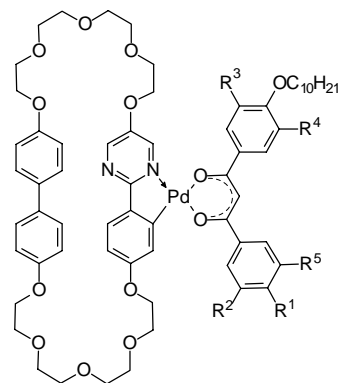
Ziel dieser Arbeit sollte es sein, neue Konzepte für Übergänge von einer calamitischen zu einer diskotischen Molekülgestalt und somit für einen Übergang von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation in flüssigkristallinen Systemen zu erarbeiten.

Zur Umsetzung dieses Vorhabens wurden verschiedene Strategien verfolgt:

- Es wurden Polyethermakrocyclen synthetisiert, in denen zwei calamitische Einheiten über deren terminale Enden durch Polyetherbrücken miteinander verknüpft sind. Durch Verknüpfung mit lateralen Alkylketten (Verb. **19**) sollte geprüft werden, ob Polyethercyclophane mit kolumnaren Mesophasen zugänglich sind. Der Einbau heterocyclischer calamitischer Einheiten (Phenylpyrimidineinheiten) in diese Polyethercyclophane ermöglicht den Zugang zu neuartigen Metallomesogenen. Diese Makrocyclen mit N-Donorgruppen können über Cyclometallierungsreaktionen und anschließenden Ligandenaustausch mit einem (Verb. **35**) oder zwei (Verb. **48**) halbscheibenförmigen 1,3-Diketonatliganden verknüpft werden. Eine schrittweise Veränderung der Anzahl der Alkylketten an den 1,3-Diketonatliganden erlaubt eine schrittweise Änderung der Molekülgestalt.



19: K 146 Iso

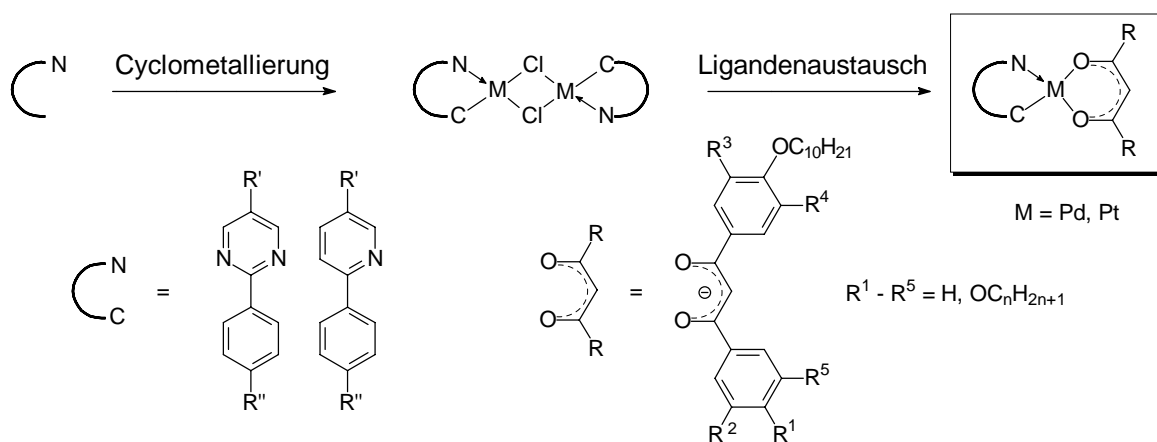


35a – g: R¹ – R⁵ = H, OC₆H₁₃, OC₁₀H₂₁

- Schließlich können durch Cyclometallierung von heteroaromatischen Mesogenen, gefolgt von Ligandenaustauschreaktionen mit 1,3-Diketonaten, nicht-cyclische Modellverbindungen der metallorganischen Paracyclophanderivate erhalten werden. Hier kann durch Vergrößerung der Anzahl der Alkylketten ein schrittweiser Übergang von einer K-förmigen zu einer halbscheibenförmigen Molekülgestalt realisiert werden.

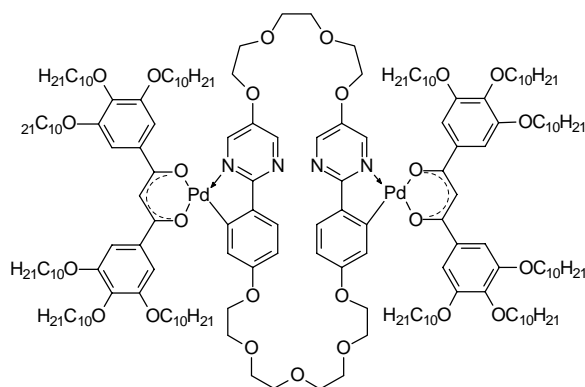
Die Darstellung der Cyclophane erfolgte durch *template*-gesteuerte Makrocyclisierungsreaktionen.⁶⁸ Die *ortho*-Metallierungsreaktionen (*ortho*-Palladierung,³⁰ *ortho*-Platinierung³⁴) zu den μ -chloro-verbrückten Zwillingstrukturen und die Ligandenaustauschreaktionen mit den entsprechend substituierten Thallium-1,3-diphenylpropan-1,3-dionaten³⁰ waren die Schlüsselschritte der Synthesen der neuen Metallomesogene.

Die Untersuchungen der flüssigkristallinen Eigenschaften erfolgten durch Polarisationsmikroskopie, Differenzthermoanalyse und Röntgenbeugungsexperimente.



Die flüssigkristallinen Eigenschaften der Verbindungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Eine direkte Anbindung von flexiblen Alkylketten an die rigiden aromatischen Einheiten der Paracyclophanderivate führt zu Verbindungen, die keine thermotrop flüssigkristallinen Eigenschaften aufweisen (z.B. Verbindung **19**).



48: K 108 Col_h 208 Iso

- In beiden Serien der makrocyclischen Metallomesogene, den mononuklearen Verbindungen mit einer Diketonateinheit (Verbindungen **35a** – **g**) und den dinuklearen Verbindungen mit zwei Diketonateinheiten („Schmetterlings“-Mesogene, z.B. Verbindung **48**)⁸⁰, bestimmt die Anzahl der am 1,3-Diketonat fixierten Alkylketten den Mesophasentyp. Sind je zwei bzw. drei Alkylketten an den Diketonateinheiten fixiert, beobachtet man smektische Phasen (SmA, SmC), sind fünf bzw. sechs Alkylketten fixiert, werden kolumnare Phasen

ausgebildet (Col_h). Bei einer Anzahl von vier Alkylketten je Diketonateinheit bestimmt die Verteilung der Ketten den Mesophasentyp. Bei den hier vorgestellten mono- bzw. dinuklearen palladiumorganischen Verbindungen handelt es sich um die ersten Paracyclophanderivate, die thermotrope kolumnare Mesophasen aufweisen.

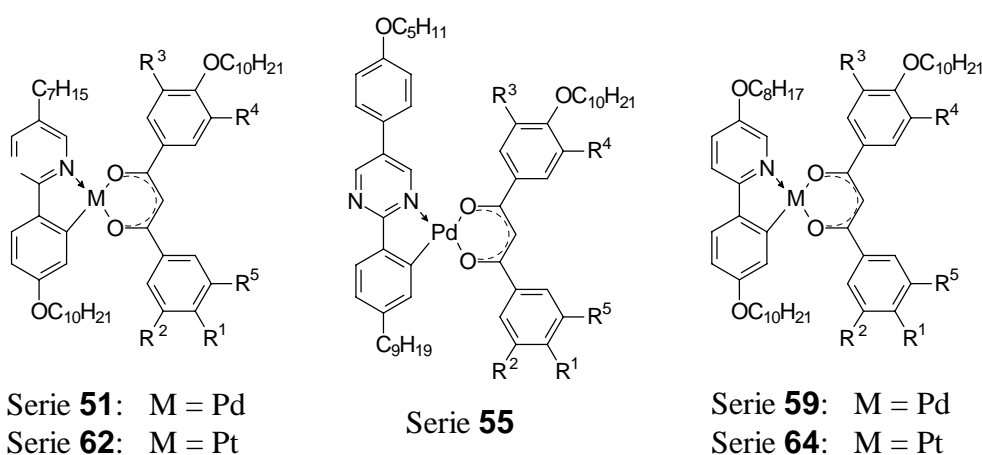
– Für die Verbindungsreihen der 2-Phenylpyrimidin/1,3-Bis(*n*-alkoxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladiumderivate (Serie **51** und **53**) findet man in Analogie zu den palladiumorganischen Verbindungen mit Paracyclophan-Einheiten für die Derivate mit insgesamt vier und fünf Alkylketten smektische Phasen (SmA, SmC) und für die Derivate mit sechs bis acht Alkylketten hexagonal kolumnare Phasen. Bei zunehmender Alkylkettenzahl verlieren die smektischen Phasen an Stabilität, und die kolumnaren Phasen werden stabilisiert.

– Eine Verlängerung der rigiden aromatischen Einheit durch den Ersatz der 2-Phenylpyrimidin- mit einer 2,5-Diphenylpyrimidin-Einheit (Serie **55**) führt zu einer deutlichen Stabilisierung der smektischen Phasen bei den Derivaten mit geringerer Anzahl an Alkylketten und zu einer Einschränkung der Existenzbereiche der kolumnaren Phasen bei den Derivaten mit einer höheren Anzahl an Alkylketten.

– Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig potentielle Metallomesogene mit *ortho*-palladierten 2-Phenylpyridin-Einheiten synthetisiert (Serie **59**). Diese Verbindungen sind nicht flüssigkristallin, wenn die Zentraleinheit von weniger als acht Alkylketten umgeben ist. Hierfür scheint u.a. die Abweichung der Zentraleinheit von der ideal planaren Konformation, hervorgerufen durch eine sterische Hinderung der *ortho*-ständigen H-Atome der 2-Phenylpyridin-Einheit, verantwortlich zu sein.

– Durch Ersatz des Pd-Atom durch ein Pt-Atom in diesem System wurden erste mononuklear *ortho*-platinerte 2-Phenylpyridin/1,3-Diketonatverbindungen (Serie **64**) erhalten, die durchgehend auch bei geringerer Anzahl fixierter Alkylketten flüssigkristallines Verhalten aufweisen. Hiermit konnte eindeutig festgestellt werden, dass die höhere Polarisierbarkeit und die wesentlich stärkeren Metall-Metall-Wechselwirkungen der d^8 -konfigurierten Pt(II)-Atome^{112,114} in diesen Verbindungen zu einer Mesophaseninduktion führen.

– Aus den gleichen Gründen beobachtet man für die mononuklear *ortho*-platinerten 2-Phenylpyrimidin/1,3-Diketonatverbindungen (Serie **62**) unter Beibehaltung des Mesophasentyps eine Stabilisierung der Mesophasen im Vergleich zu den strukturell verwandten Pd-Verbindungen (Serie **51**).



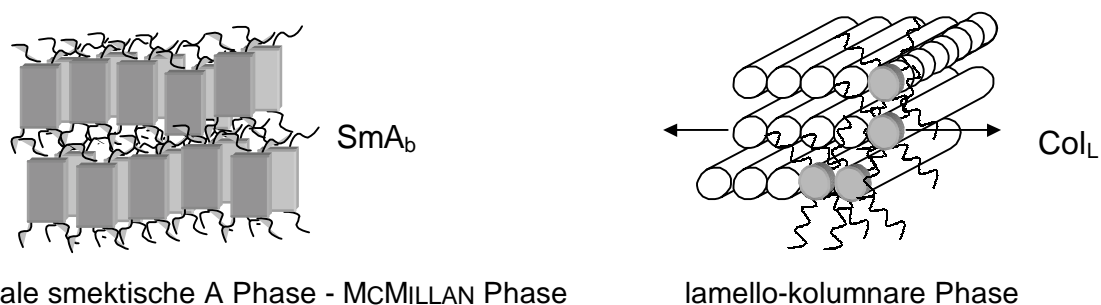
Prinzipiell wird auch bei diesen Verbindungen das Mesophasenverhalten entscheidend durch die Anzahl der fixierten Alkylketten beeinflusst, und man findet einen direkten Übergang von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation der Moleküle bei Vergrößerung der

Anzahl der Alkylketten. Die Ausbildung von kubischen oder anderen intermediären Phasen, wie sie für polycatenare Moleküle¹² und amphiphile Verbindungen⁷⁴ beschrieben wurden, konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die intensiv gelb gefärbten Platinverbindungen **62** und **64** zeigen weiterhin aufgrund der Pt...Pt-Wechselwirkungen Fluoreszenzeigenschaften in Lösung und im Festkörper. Die analogen Palladiumverbindungen **51** zeigen weder in Lösung noch im Festkörper Fluoreszenzeigenschaften aufgrund der deutlich schwächeren Metall-Metall-Wechselwirkungen der Pd(II)-Atome. Zusätzlich findet man für eine Reihe der Platinverbindungen nach Pulsbelichtung eine Photo-EMK, sie sind also photoleitend. Hierbei wird deutlich, dass Photoleitfähigkeit und Fluoreszenz als Konkurrenzreaktionen verstanden werden können. Die im Bereich >500 nm gut fluoreszierenden Verbindungen besitzen demnach genügend schnelle Desaktivierungskanäle, und die vergleichsweise schlechter fluoreszierenden Verbindungen, die diese Konkurrenzkanäle nicht besitzen, zeigen nach Pulsbelichtung deutlich transiente Spannungen mit Maximalwerten bis zu 2.4 mV.

Angeregt durch zahlreiche Arbeiten über den Einfluss von Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen auf das mesomorphe Verhalten von Flüssigkristallen¹²⁵⁻¹³¹ wurden binäre Mischungen der synthetisierten metallorganischen Verbindungen mit dem Elektronenakzeptor TNF studiert:

– In allen untersuchten binären Mischungen beobachtet man die Induktion von Mesophasen. Hierbei findet man für die Phenylpyrimidinderivate mit geringerer Anzahl an fixierten Alkylketten die Induktion einer biaxialen smektischen A Phase (MCMILLAN Phase). Die ausgebildete Fächer-Textur zeigt die Schichtstruktur an. Die Existenz einer Schlieren-Textur beweist die Biaxialität der Phase, und das zweidimensionale Beugungsbild orientierter Proben belegt die orthogonale Anordnung der Moleküle in den Schichten. Somit stellt dies den ersten experimentellen Beweis der von DE GENNES theoretisch vorausgesagten MCMILLAN Phase²⁰ dar, deren Eigenschaften von BRAND, CLADIS und PLEINER theoretisch vorausgesagt¹³⁴ und hier experimentell nachgewiesen wurden.¹³² Bei weiterer Erhöhung der Temperatur findet man in diesen Mischungen oberhalb der biaxialen smektischen A Phase (SmA_b) die Induktion einer weiteren Phase, die wahrscheinlich eine lamello-kolumnare Struktur (Co_L) besitzt, in der die flachen Moleküle in den Säulen nicht geneigt sind.



– In den binären Mischungen mit TNF, in denen die metallorganischen Moleküle eine höhere Anzahl an fixierten Alkylketten tragen, beobachtet man die Induktion verschiedener kolumnarer Phasen, deren Struktur bisher noch nicht röntgenographisch eindeutig aufgeklärt werden konnte. Hier könnten weitere detaillierte röntgenographische Untersuchungen helfen, das Mesophasenverhalten und die molekulare Organisation in diesen binären Mischungen der palladium- und platinorganischen Verbindungen mit dem Elektronenakzeptor TNF zu verstehen.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass durch die Kombination von verschiedenen molekularen Architekturen in diesen mononuklearen metallorganischen Verbindungen eine

Reihe von flüssigkristallinen Verbindungen synthetisiert werden konnte, die in Reinsubstanz oder in binären Mischungen mit Elektronenakzeptoren eine Vielfalt von unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen ausbilden, die durch gezielte Änderungen der molekularen Gestalt beeinflusst werden können. In den hier betrachteten Systemen vollzieht sich der Übergang von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation in den Mesophasen ohne die Ausbildung von kubischen Phasen. Nach Zusatz von TNF beobachtet man die Ausbildung einer biaxialen smektischen A Phase und einer Mesophase mit wahrscheinlich lamello-kolumnarer Struktur. Möglicherweise können diese Mesophasen als Zwischenphasen des Übergangs zwischen lamellarer und kolumnarer Organisation bei rigiden, flächigen Molekülen angesehen werden.