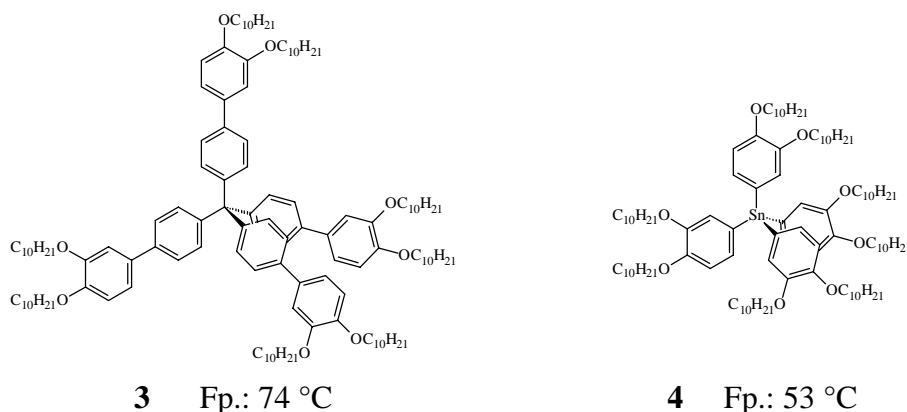


## 9 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Untersuchung neuer flüssigkristalliner Materialien, die sich weder durch eine formanisotrope Molekülgestalt auszeichnen noch als typische klassische Amphiphile bezeichnet werden können.

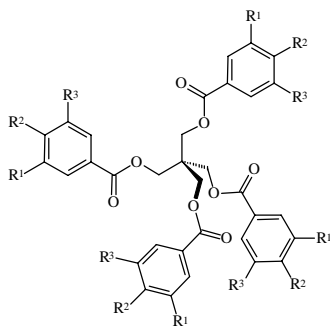
Zunächst beschäftigten wir uns mit Molekülen, die eine tetraedrische Zentraleinheit aufweisen. Ausgangspunkt unserer Arbeiten waren Studien VORLÄNDERS zum mesogenen Potential kreuzförmig aufgebauter Moleküle [1]. Die damals untersuchten Verbindungen auf Tetraphenylmethanbasis zeigen keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Das von uns vorgestellte Tetraphenylmethanderivat **3**, bei dessen Synthese eine vierfache SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion der Schlüsselschritt ist, besitzt im Gegensatz zu diesen Verbindungen auch lange terminale Ketten. Eine Selbstorganisation der Moleküle unter Ausbildung einer Mesophase konnte jedoch auch hier nicht beobachtet werden.



**Abbildung 9-1: Struktur und Schmelzpunkt des Tetraphenylmethanderivates 3 und des Stannas 4**

Auch das Stannan **4**, in dem vier 3,4-Didecyloxyphenylgruppen direkt über das zentrale Sn-Atom miteinander verknüpft sind, ist ein kristalliner Feststoff. Beide Verbindungen **3** und **4** besitzen eine starre Molekülstruktur, die wahrscheinlich die Aggregation der Moleküle zu einer flüssigkristallinen Phase erschwert.

Um zu flexibleren Molekülen zu gelangen, wurde nun Pentaerythritol als zentrale Struktureinheit eingesetzt und zunächst mit verschiedenen substituierten Benzoesäuren nach der "Carbodiimidmethode" von SHEEHAN verestert. Viele dieser Verbindungen besitzen flüssigkristalline Eigenschaften. Dabei ist die Ausbildung und Stabilität der Mesophase entscheidend von der Anzahl, der Länge sowie der Position der aliphatischen Ketten abhängig:



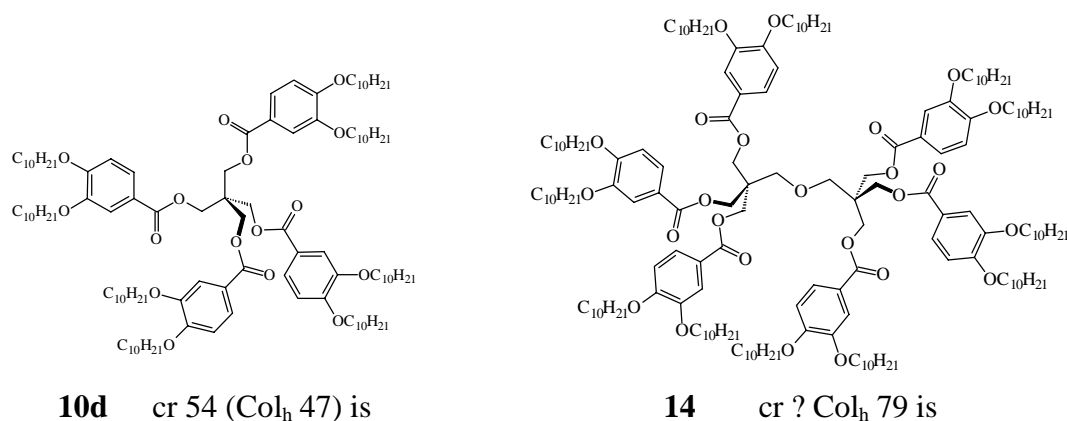
**Abbildung 9-2: Struktur der Pentaerythritol-derivate 10-13**

- ♦ Einige Pentaerythritolderivate der 3,4-Dialkoxybenzoesäuren **10b-f** bilden  $Col_h$ -Phasen aus, wobei die Klärtemperaturen zunächst mit der Kettenlänge ansteigen. Die höchsten Phasenumwandlungstemperaturen werden für die undecyl- und dodecyloxysubstituierten Vertreter **10e** und **f**, also bei den Tetra- benzoaten mittlerer Kettenlänge, gefunden, deren hexagonal kolumnare Phasen enantiotropen Charakter tragen.
- ♦ Erfolgt die Fixierung der Decyloxyketten in 3- und 5-Position (Verb. **13**), so wird eine deutliche Mesophasendestabilisierung im Vergleich zur isomeren 3,4-disubstituierten Verbindung **10d** festgestellt.
- ♦ 3,4,5-Trialkoxybenzoate sind durch eine geringere Stabilität der  $Col_h$ -Phase als die 3,4-Dialkoxybenzoate gleicher Kettenlänge gekennzeichnet.
- ♦ Die Verbindungen **11a** und **b**, bei denen vier 4-Alkoxybenzoatgruppen über die Pentaerythritolzentraleinheit miteinander verknüpft werden, sind nicht zur Selbstorganisation unter Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase befähigt.

Die mesogenen Eigenschaften dieser Verbindungen können wie folgt erklärt werden:

Durch die kovalente Verknüpfung von vier Benzoateinheiten entsteht im Zentrum der Moleküle eine polare Region, die von den Carboxylgruppen, den aromatischen Ringen sowie den daran fixierten Ethersauerstoffatomen gebildet wird, und in den lipophilen Bereich der Alkylketten eingebettet ist. Damit bestehen zwei inkompatible Regionen im Molekül, die bevorzugt mit den analogen Bereichen ihrer benachbarten Moleküle in Wechselwirkung treten. Daraus resultiert eine Segregation der unverträglichen Molekülteile in getrennte Mikrodomänen. Optimale attraktive intermolekulare Wechselwirkungen erfordern eine annähernd scheibenförmige Molekülkonformation, die bei der Zusammenlagerung der Moleküle zu Kolumnen gegenüber anderen Konformationen favorisiert sein sollte. Entscheidend für das Auftreten der hexagonal kolumnaren Phase und deren Stabilität ist, daß die hydrophobe Peripherie den Raum um das polare Zentrum bestmöglich ausfüllt, ohne dabei die attraktiven Wechselwirkungen der polaren Gruppen untereinander zu beeinträchtigen. Diesbezüglich erwiesen sich die 3,4-Dialkoxybenzoate mittlerer Kettenlänge ( $n = 10-12$ ) als optimal.

Die untersuchten Pentaerythritolderivate können als niedermolekulare Analoga von Block-Copolymeren, bei denen die Segregation inkompatibler Blöcke in getrennte Mikrodomänen auftritt, betrachtet werden. Dementsprechend wird auch eine Abhängigkeit der mesogenen Eigenschaften von dem Grad der Unverträglichkeit der einzelnen Molekülbereiche und deren Größe beobachtet. Letzteres wird besonders beim Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindung **10d** mit denen des Dipentaerythritolderivates **14** deutlich. Verbindung **14** besitzt eine um mehr als 30 K höhere Klärtemperatur.



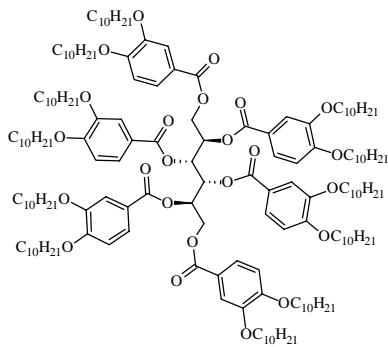
**Abbildung 9-3: Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen 3,4-Didecyloxybenzoate des Pentaerythritols und des Dipentaerythritols**

Eine deutlich erhöhte Mesophasenstabilität wird auch durch den Einbau von Amidgruppen ins Molekülzentrum erreicht (Verb. **18** und **19**). Die Zunahme des intramolekularen Polaritätskontrastes und die zusätzlich auftretenden attraktiven Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen begünstigen die Aggregation der polaren Molekülzentren zu Zylindern und verstärken damit deren Tendenz zur Separation von der lipophilen Peripherie.

Der schrittweise Ersatz der vier polaren Carboxylgruppen von **10d** durch CH<sub>2</sub>O-Gruppen geht mit einer Verringerung des intramolekularen Polaritätskontrastes einher. Damit wird die Inkompatibilität der beiden Molekülbereiche vermindert und dies führt zu einer Mesophasendestabilisierung. Durch die vorgenommenen Strukturvariationen wird nicht nur die Polarität des Molekülzentrums erniedrigt, sondern u.a. auch Einfluß auf die Beweglichkeit der zentralen Struktureinheit genommen. Eine Konformationsänderung zu einer mehr scheibenförmigen Gestalt sollte mit steigendem Anteil der flexiblen Oxymethylengruppen leichter zu realisieren sein. Damit wirken bei dieser Verbindungsklasse beide Effekte (Polaritätskontrast und Rigidität) bezüglich der Stabilisierung der mesogenen Eigenschaften in entgegengesetzte Richtungen. In der Reihe der Pentaerythritolether **21**, **24b**, **27** und **25** scheinen die Klärtemperaturen gegen 20 °C zu konvergieren, dies könnte ein Resultat des konkurrierenden Einflusses der Flexibilität und des Polaritätskontrastes sein.

Auch bei Verbindungen, die eine "lineare" Verknüpfung von 3,4-Didecyloxybenzoatgruppen entlang einer Kohlenwasserstoffkette aufweisen, sind kolumnare Phasen zu beobachten.

- ♦ Dabei sind die Klärpunkte der Tetrabenzoate des meso-Erythritols **28** und des D-Threitols **29** gegenüber dem des Pentaerythritoltetrabenzoats **10d** leicht abgesenkt.



**31** cr ? Col<sub>h</sub> 55 is

- ♦ Eine Mesophasenstabilisierung wird auch bei dieser Substanzklasse durch eine Erhöhung der Anzahl der miteinander verknüpften Benzoateinheiten und durch den Ersatz einer Carboxylgruppe durch eine Säureamidgruppe erzielt.

**Abbildung 9.4: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des D-Mannitolderivates 31**

- ♦ Beim Glyceroltribenzoat **33** werden keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet. Offenbar ist es bei dieser Stoffklasse notwendig, mindestens vier 3,4-Didecyloxybenzoateinheiten miteinander zu kombinieren, damit oberhalb Raumtemperatur flüssigkristallines Verhalten beobachtet werden kann. Eine Mesophase wird jedoch induziert, wenn eine endständige COO-Gruppe durch eine Carbonsäureamidgruppe ersetzt wird.

Die Verbindungen **42a** und **b**, die perfluorierte Ketten enthalten, sind durch eine deutlich höhere Stabilität der hexagonal kolumnaren Phasen gekennzeichnet als der analoge unfluorierte Vertreter **10d**. Dabei ist mit steigendem Fluorierungsgrad ein Anstieg der Klärtemperaturen zu verzeichnen. Der fluorophobe Effekt verstärkt offensichtlich die Tendenz zur Ausbildung getrennter Mikrodomänen und verbessert somit die Fähigkeit der Moleküle zur Selbstorganisation.

Ähnliche Ansätze werden parallel zu unseren eigenen Arbeiten auch von anderen Gruppen verfolgt. So wurde kürzlich das Auftreten flüssigkristalliner Eigenschaften bei Oligoamiden [24] und Dendrimeren [54] von LATTERMANN mit Mikrophasenseparation erklärt und ein Modell vorgeschlagen, das dem von uns vorgestellten Modell gleicht. Die Selbstorganisation von Dendromesogenen wird von PERCEC auf ganz ähnliche Weise diskutiert [84].