

1 Einleitung und Problemstellung

„Wie die von Herrn Geheimrat Vorländer aufgestellte Hypothese besagt, ist die Möglichkeit einer flüssig-kristallinen Phase durch eine möglichst lange lineare Struktur des Moleküls gegeben, da ein derartiger Aufbau bestrebt ist, den Molekülen schon im flüssigen Zustande eine bestimmte Richtung zuzuweisen. Und die bisherigen Forschungsarbeiten haben diese Annahme in vollem Umfange bestätigt. ...

*Einen der schönsten Beweise für die Richtigkeit dieser Theorie bildet vielleicht ein Vergleich des stark flüssig-kristallinen *pp*-Dibiphenyl mit dem isomeren nicht flüssig-kristallinen symmetrischen Triphenylbenzol. Bei letzterem bildet ein Benzolring den Zentralkern des Moleküls, u. von diesem Ring aus geht der Aufbau des Moleküls, wenn auch vielleicht in derselben Ebene, so doch in verschiedenen Richtungen strahlenförmig auseinander. Es ist begreiflich, daß eine derartige Gestaltung des Moleküls, das nach verschiedenen Richtungen weist, nicht eine besonders große richtend wirkende Kraft zur Kristallbildung besitzt.*

Mit einer ähnlichen Molekülgestalt beschäftigt sich vorliegende Arbeit. An die Stelle des zentralen Benzolrings tritt hier ein Methankohlenstoffatom. Dieses weist nach vier verschiedenen Richtungen, die bei Annahme der Tetraedergestalt des Kohlenstoffatoms nicht einmal in derselben Ebene liegen. Nach der Theorie von Vorländer müßte also diese Struktur des Moleküls flüssig-kristalline Phasen unmöglich machen. Und in der Tat besaß auch nicht eines dieser Methanderivate, wie der spezielle Teil dieser Abhandlung zeigt, flüssig-kristalline Eigenschaften.“

Mit diesen Sätzen beginnt eine 1924 in Halle vorgelegte Dissertationsschrift [1], die sich mit der Frage beschäftigte „Besitzen kreuzförmig aufgebaute Moleküle flüssig-kristalline Eigenschaften?“. Die Vorstellungen der damaligen Zeit bezüglich der Molekülgeometrie von Verbindungen, die zur Formation mesogener Phasen in der Lage sein sollten, bzw. deren Molekülgestalt dies ausschließt, werden im obigen Zitat deutlich.

Die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen [2], die auch als vierter Aggregatzustand [3] bezeichnet werden, wurde von VIRCHOW 1854 erstmals beobachtet [4]. Nachdem REINITZER 1888 an Cholesterinderivaten das „Vorhandensein von zwei Schmelzpunkten“ beschrieb [5], lag mit der Vorländerschen Regel vom „langgestreckten Molekülbau ohne wesentliche Verzweigungen“ [6] erstmals ein Modell vor, das den Zusammenhang zwischen der Struktur des einzelnen Moleküls und dessen flüssigkristallinen Eigenschaften herstellte. Weitere Forschungsergebnisse zeigten jedoch, daß nicht nur calamitische Verbindungen über eine geeignete Molekülstruktur zur Mesophasenausbildung verfügen. So stellte CHANDRASEKHAR 1977 erstmals scheibenförmige Mesogene vor [7]. Diese sogenannten Diskoten und die bis dahin bekannten Calamiten sind durch eine rigide, formanisotrope Molekülgestalt gekennzeichnet. Die aus der Formanisotropie der Einzelmoleküle

resultierenden Dispersionswechselwirkungen [8] und sterischen Abstoßungskräfte [9] werden als Ursache für die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen diskutiert.

Stäbchenförmige Moleküle stellen den bei weitem überwiegenden Teil der heute bekannten thermotrop flüssigkristallinen Verbindungen [10]. Diese bilden bevorzugt nematische und smektische Mesophasen aus, wobei je nach Ordnungszustand innerhalb der Schichten in mehrere smektische Mesophasen unterschieden werden kann [11]. Für scheibenförmige Moleküle sind kolumnare Mesophasen typisch. In diesen Phasen sind die diskotischen Moleküle in zylindrischen Säulen gestapelt. Je nach Anordnung der Säulen zueinander kann in hexagonale, rektangulare und oblique Strukturen klassifiziert werden. Aber auch nematische Phasen treten bei Diskoten auf. Mesogene, deren Gestalt sich sowohl von Calamiten als auch von scheibenförmigen Molekülen ableitet, bilden ebenfalls kolumnare Mesophasen aus. Bei diesen Flüssigkristallen, die als polycatenare Verbindungen bezeichnet werden, können außer einer kolumnaren Organisation der Moleküle auch Anordnungen in Schichten und kubische Strukturen gefunden werden [12].

Neben der Klasse der rigiden, formanisotropen mesogenen Moleküle ist auch die Gruppe der amphiphilen Flüssigkristalle bekannt. Klassische Amphiphile bestehen aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Rest. Diese Verbindungen sind in der Lage, durch Wechselwirkungen mit einem zugesetzten Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Konzentration des Lösungsmittels und der Temperatur sowie der Molekülgestalt lyotrope Mesophasen [13] auszubilden. Dabei können lamellare, kolumnare und kubische Mesophasen beobachtet werden. Auch im lösungsmittelfreien Zustand können flüssigkristalline Eigenschaften auftreten, wobei diese thermotropen Mesophasen [14] gleichfalls eine große Phasenvielfalt aufweisen [14, 15]. Verbindungen, die thermotrope und lyotrope Mesophasen ausbilden können, bezeichnet man als amphotrop [16]. Triebkraft der Selbstorganisation amphiphiler Moleküle ist die Tendenz zur Separation der inkompatiblen Bereiche im Molekül, das heißt, der hydrophilen und hydrophoben Molekülteile. Dies führt zur Ausbildung von Regionen, in denen jeweils die polaren Gruppen bzw. die lipophilen Segmente angereichert sind. Die Gestalt der einzelnen Molekülbereiche bestimmt die Krümmung der Hydrophil-Hydrophob-Grenzfläche und damit die Art der gebildeten Aggregate (Sphäroide, Kolumnen, verwobene Netzwerke, Schichten).

In den letzten Jahren gewann die Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Molekülen mit anderen Topologien mehr und mehr Interesse. Es wurden mesogene Verbindungen vorgestellt, die von den konventionellen Strukturkonzepten flüssigkristalliner Materialien abweichen. Dies bedeutet, daß sie sich weder der Klasse der formanisotropen Moleküle noch der Gruppe der klassischen Amphiphile zuordnen lassen.

Übergangsmetallkomplexe, die eine oktaedrische Molekülgeometrie aufweisen, gelten als eine der ersten Beispiele flüssigkristalliner Substanzen mit sphärischer Struktur. Während für den von GIROUD-GODQUIN vorgestellten Eisenkomplex die Mesophase nicht bestimmt werden konnte [17], werden für die von SWAGER beschriebenen Metallomesogene des Chroms, Mangans und Eisens überwiegend kolumnare Mesophasen angegeben [18]. Die Anzahl der im Molekül enthaltenen peripheren Alkylketten übt dabei

einen entscheidenden Einfluß auf die Art und die Stabilität der ausgebildeten flüssig-kristallinen Phase aus.

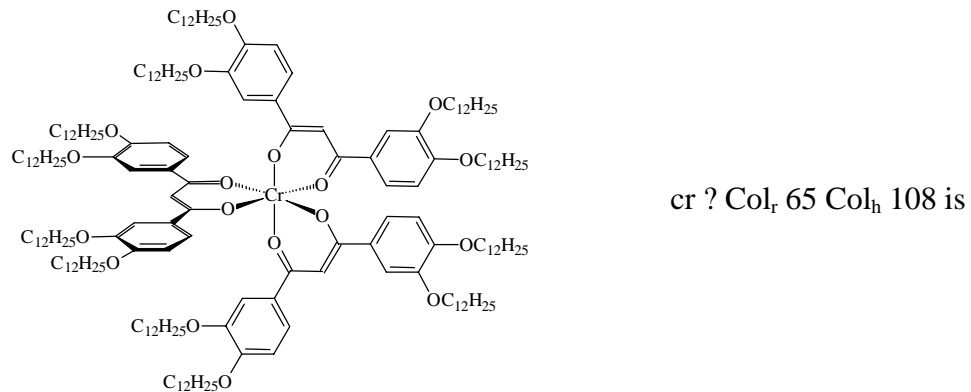


Abbildung 1-1: 1,3-Diketonatkomplex des Chroms mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie [18]

Kolumnare Mesophasen werden ebenfalls von MALTHÊTE für Moleküle ungewöhnlicher Struktur, den sogenannten Diaboloverbindungen angegeben [19].

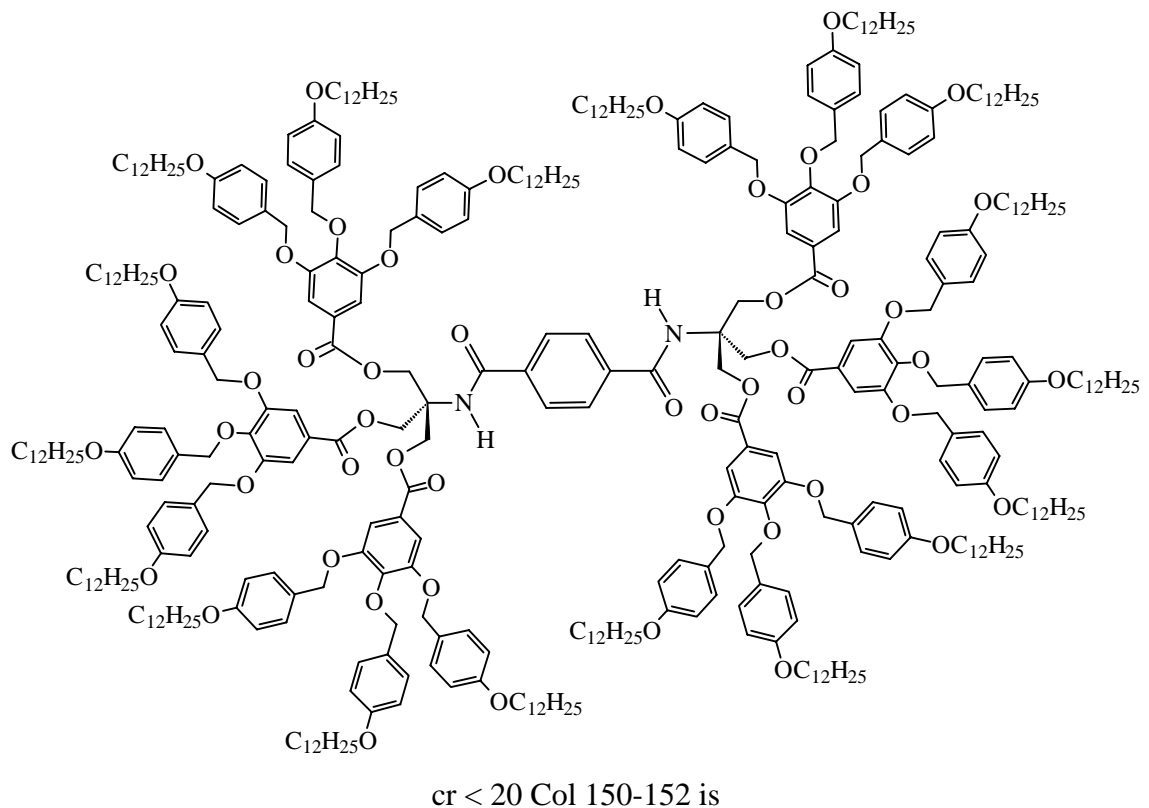
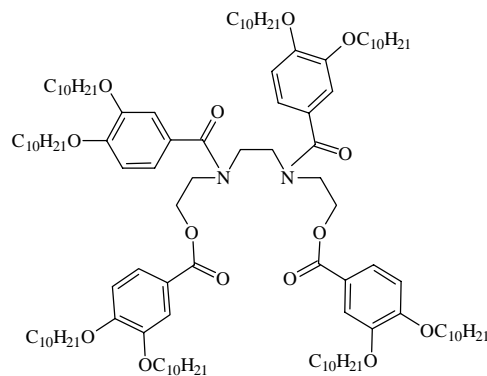


Abbildung 1-2: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen einer Diaboloverbindung [19]

Dabei handelt es sich nach MALTHÊTE um Dimere scheibenförmiger Segmente. Diese sind an deren Zentren über eine kurze starre aromatische Einheit miteinander verbrückt und aus

jeweils drei DOBOB-Gruppen, die eine ausgeprägte keilförmige Gestalt aufweisen [20], aufgebaut.

Eine ganz andere Topologie besitzen die mesogenen offenkettigen Oligoamide, die von LATTERMANN [21-24] und RINGSDORF [25, 26] vorgestellt wurden. Zunächst wurde angenommen, daß durch Wasserstoffbrückenbindungen scheibenförmige Einzelmoleküle oder polymere Aggregate mit helikaler Konformation gebildet werden, die für die mesogenen Eigenschaften verantwortlich sind. Es stellte sich jedoch heraus, daß auch Vertreter, die nicht über wasserstoffbrückenbindungsfähige Gruppen verfügen, zur Ausbildung von Mesophasen befähigt sind. Diese überraschenden Ergebnisse konnten zu Beginn unserer Arbeiten nicht erklärt werden [27].



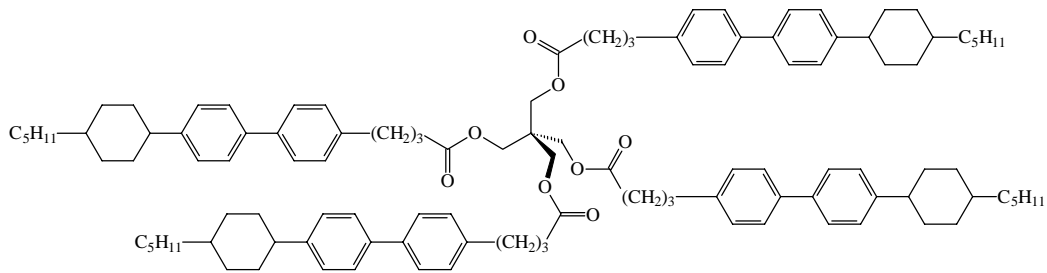
g 15 Col 68 is

Abbildung 1-3: Mesogenes offenkettiges Oligoamid [23, 24]

Aus den oben genannten Beispielen geht hervor, daß auch Moleküle, für die nach den herkömmlichen Konzepten keine flüssigkristallinen Eigenschaften erwartet wurden, zu bemerkenswerten Ergebnissen führen können. Uns interessierten deshalb Verbindungen mit einer tetraedrischen Zentraleinheit.

In der Literatur war zu Beginn unserer Arbeiten nur wenig zu dieser Problemstellung zu finden. LAWRENCE berichtete, daß die vollständige Acylierung von Pentaerythritol mit Palmitinsäure zu einer Verbindung mit flüssigkristallinen Eigenschaften führt [28]. Bei späteren systematischen Untersuchungen an Fettsäureestern des Pentaerythritols [29] wurde diese Verbindung ebenfalls untersucht. Es konnten drei verschiedene Kristallmodifikationen, aber keine flüssigkristalline Phase identifiziert werden.

Einige Oligomesogene auf Pentaerythritolbasis wurden eindeutig charakterisiert. Bei den von EIDENSCHINK betrachteten Verbindungen sind vier mesogene stäbchenförmige Strukturelemente über ein zentrales Kohlenstoffatom miteinander verbunden [30]. Der zwischen der zentralen Verknüpfungseinheit und den Calamiten eingebaute flexible Alkylspacer bewirkt jedoch, daß letztere weitestgehend voneinander entkoppelt vorliegen.



cr ? S_X 152 S_B 229 S_A 275 is

Abbildung 1-4: Pentaerythritol als verknüpfende Einheit calamitischer Strukturelemente [30]

Diese Molekülstruktur hat eine Vororganisation der *rigid cores* zur Folge, die die parallele Anordnung dieser Einheiten in einer smektischen Schichtstruktur erleichtert. Die Verkürzung der calamitischen Struktureinheiten führt zur Destabilisierung der flüssigkristallinen Phase bzw. in Verbindung mit einer direkten Verknüpfung dieser Einheiten an das Pentaerythritolgerüst zum Verlust der mesogenen Eigenschaften. Das von den Autoren vorgeschlagene Modell für die Anordnung der stäbchenförmigen Strukturelemente stellt Abbildung 1-5 vor.

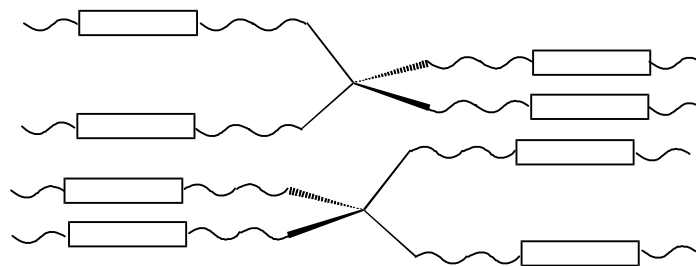
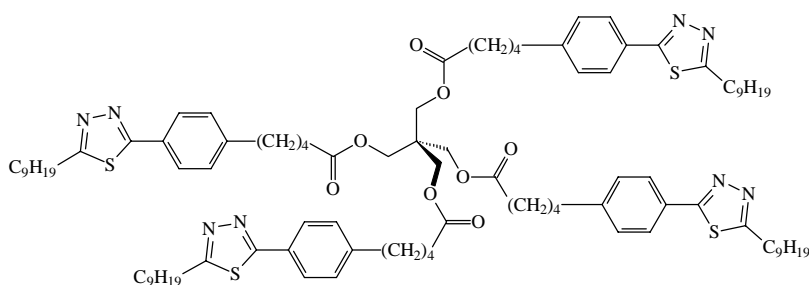


Abbildung 1-5: Modell für die Anordnung von Pentaerythritoltetraestern mit flexiblen Spacern in einer smektischen Phase [30]

Einen ähnlichen Aufbau besitzt ein in unserer Arbeitsgruppe synthetisiertes Pentaerythritol-derivat, das eine monotrope S_C -Phase ausbildet [31]. Als starre Strukturelemente fungieren hier 2-Phenyl-1,3,4-thiadiazoleinheiten, die eine gewinkelte Form aufweisen und über einen Alkylspacer mit der Zentraleinheit verknüpft sind.



cr 122 (S_C 118) is

Abbildung 1-6: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen eines Thiadiazolderivates [31]

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Verbindungen erfolgt bei den von WILSON beschriebenen Oligomesogenen mit Pentaerythritol als verknüpfender Einheit die Anbindung der mesogenen Gruppen ohne Spacer [32]. Smektische Phasen werden allerdings nur dann beobachtet, wenn ausgedehnte calamitische Einheiten in das Molekül eingebaut werden.

Ziele dieser Arbeit sind die Synthese und Untersuchung neuer flüssigkristalliner Materialien mit ungewöhnlicher Molekülstruktur. Dazu wird zunächst geprüft, ob Tetraphenylmethan und Tetraphenylstannan sowie Pentaerythritol, die eine tetraedrische Molekülgeometrie aufweisen sich aber hinsichtlich der Flexibilität stark voneinander unterscheiden, als Zentraleinheiten sphärischer flüssigkristalliner Verbindungen geeignet sind.

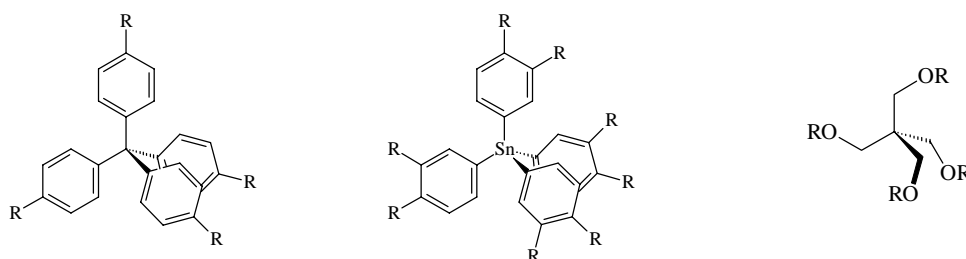


Abbildung 1-7: Mögliche Zentraleinheiten sphärischer Flüssigkristalle

Die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sollen anhand systematischer Strukturvariationen herausgearbeitet werden. Dabei ist zu klären, welchen Einfluß die peripheren Alkylketten hinsichtlich ihrer Anzahl, Länge und Position auf die mesogenen Eigenschaften haben und wie sich der Einbau unterschiedlich polarer Gruppen ins Molekülzentrum auf das Phasenverhalten auswirkt. Außerdem wird die Anzahl der n-alkyloxysubstituierten Phenylringe und deren Verknüpfungstopologie variiert. Weiterhin ist von Interesse, welche flüssigkristallinen Eigenschaften aus einer partiellen Fluorierung der peripheren Ketten resultieren.