

4 Pentaerythritol als zentrale Struktureinheit

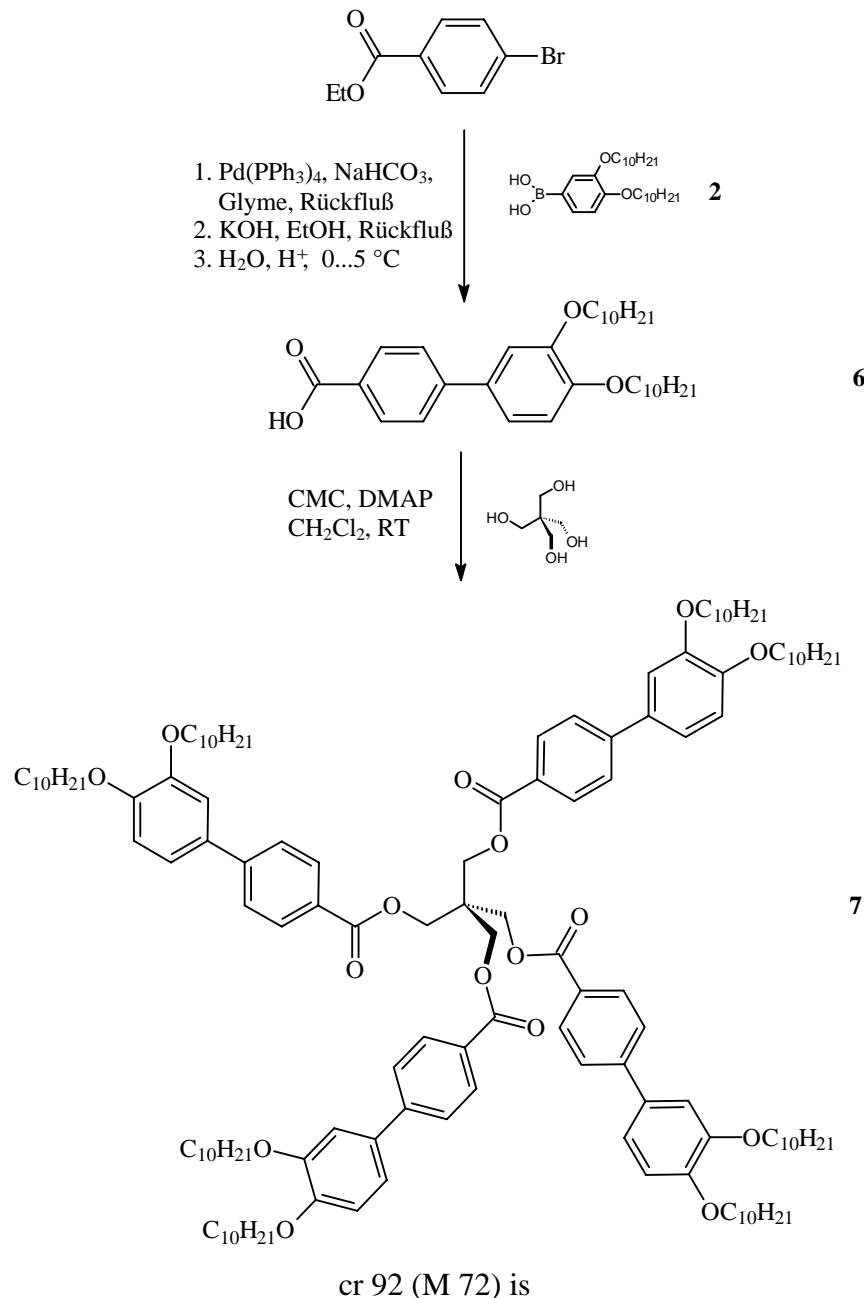
Als weiterer Grund für das Fehlen flüssigkristalliner Phasen beim Tetraphenylmethanderivat **3** kann neben Raumausfüllungseffekten die starre tetraedrische Ausrichtung der aromatischen Segmente diskutiert werden. Eine Anbindung der substituierten Biphenyleinheiten an Pentaerythritol, das ebenfalls eine tetraedrische Molekülgeometrie besitzt, sollte zu flexibleren Molekülen führen, bei denen die Ausbildung von Mesophasen erleichtert sein könnte.

4.1 Synthese und flüssigkristalline Eigenschaften des Pentaerythritoltetrabenzoats **7**

Die Darstellung des Pentaerythritolesters **7** veranschaulicht Schema 4-1. In einer Palladium(0)-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion nach SUZUKI [37, 38] wird 4-Brombenzoesäureethylester mit 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure **2** umgesetzt und so das Biphenylsystem aufgebaut. Die anschließende Verseifung ergibt Carbonsäure **6**, die in 50 %igem Überschuß zur Veresterung mit Pentaerythritol in wasserfreiem Methylenchlorid eingesetzt wird, bei der das Tetrabenzoat **7** in 49 %iger Ausbeute zugänglich ist. Diese Reaktion wird nach der „Carbodiimidmethode“ von SHEEHAN [43] durchgeführt, da durch diese Synthesevariante milde Reaktionsbedingungen angewendet werden können. Durch den Einsatz von N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-methyl-p-toluolsulfonat wird die Aufarbeitung der Reaktionsansätze vereinfacht, da das entstehende Harnstoffderivat wasserlöslich ist [44].

Verbindung **7** weist im Gegensatz zum Tetraphenylmethanderivat **3** flüssigkristalline Eigenschaften auf¹. Zwischen gekreuzten Polarisatoren kann beim Abkühlen der isotropen Schmelze ab 72 °C eine Mesophase mit einer wenig spezifischen Textur beobachtet werden. Die rasch einsetzende Kristallisation macht eine röntgenographische Untersuchung dieser Phase unmöglich. Zur Zeit ist noch nicht geklärt, welche Mesophase das Tetrabenzoat **7** zeigt. Denkbar wäre die Ausbildung einer smektischen Schichtstruktur, da die starren Biphenylsysteme bestrebt sind, sich parallel zu ordnen. Erschwert wird eine solche Anordnung durch die zentrale Struktureinheit, die die calamitischen Einheiten tetraedrisch ausrichtet. Das Substitutionsmuster am endständigen Phenylring, also zwei Decyloxyketten in 3- und 4-Position, sollte eher kolumnare Phasen begünstigen.

¹ Ester **5**, der als die entsprechende monomere Einheit des Tetrabenzoats **7** betrachtet werden kann, besitzt keine flüssigkristallinen Eigenschaften. **5** geht bei 63-65 °C in die isotrope Schmelze über, die bis 55 °C unterkühlt werden kann.



Schema 4-1: Synthese des Pentaerythritoltetrabenzoats 7

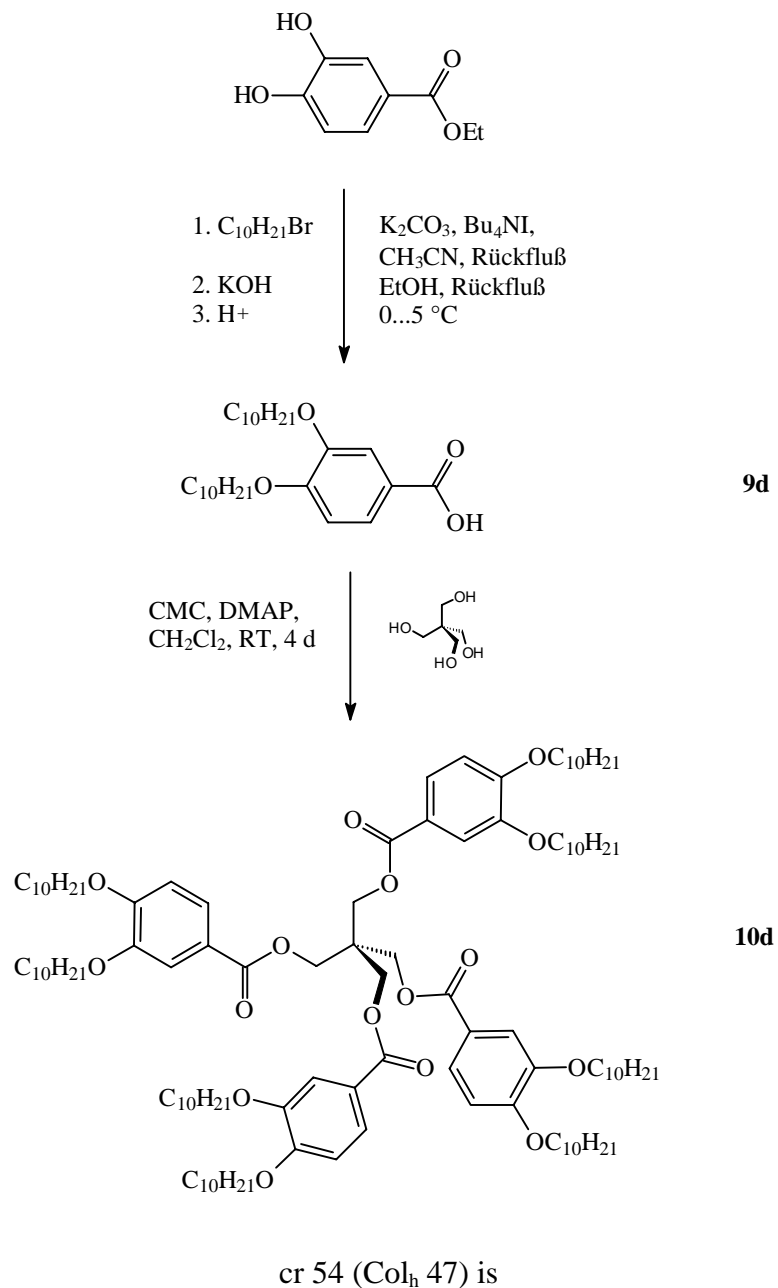
Im Gegensatz zu der hier betrachteten Verbindung **7** ist bei den von EIDENSCHINK [30], TSCHIRSKE [31] und WILSON [32] vorgestellten Oligomesogenen auf Pentaerythritolbasis jeweils nur eine Alkylkette an den terminalen Phenylringen vorhanden (vgl. auch Kapitel 1). Diese bilden ausschließlich smektische Phasen aus und sind durch sehr hohe Phasenumwandlungstemperaturen gekennzeichnet. Aus der Betrachtung der Struktureigenschaftsbeziehungen des Tetrabenzoates **7** im Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Verbindungen wird folgendes deutlich: Die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen ist erschwert, wenn stäbchenförmige Strukturelemente direkt mit der tetraedrischen Zentraleinheit gekoppelt werden.

4.2 Pentaerythritoltetrabenzoate 10-13

4.2.1 Synthese des Pentaerythritoltetrabenzoats 10d

Es sollte nun geprüft werden, ob Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften erhalten werden können, wenn keine starren Segmente sondern lediglich n-alkyloxy-substituierte Benzoateinheiten miteinander verknüpft werden.

Die Darstellung des Pentaerythritoltetrabenzoats **10d** erfolgt gemäß Schema 4-2.



Schema 4-2: Synthese des Pentaerythritoltetrabenzoats 10d

Die Veretherung von 3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester mit 1-Bromdecan gelingt in guten Ausbeuten im System wasserfreies Acetonitril/ K_2CO_3 / Bu_4NI . Die nach der Verseifung erhaltene 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d** wird mit Pentaerythritol nach der „Carbodiimidmethode“ [43] zu Verbindung **10d** verestert. Dabei werden 2 Äquivalente **9d** je freier OH-Gruppe eingesetzt.

4.2.2 Flüssigkristalline Eigenschaften des Tetraesters **10d**

Das Pentaerythritolderivat **10d** weist ebenfalls flüssigkristalline Eigenschaften auf². Beim Abkühlen der isotropen Schmelze ist zwischen gekreuzten Polarisatoren die Ausbildung einer sphärolithischen Textur zu beobachten, wie sie für viele kolumnare Mesophasen typisch ist (Abbildung 4-1).

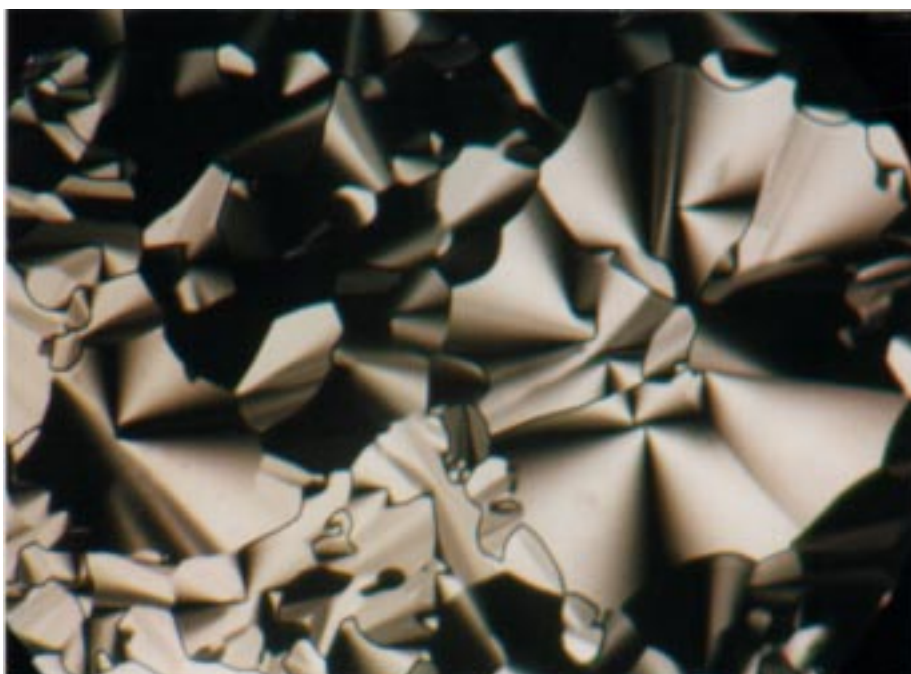


Abbildung 4-1: Textur des Pentaerythritolderivates **10d** bei 45 °C (gekreuzte Polarisatoren)

Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte diese Mesophase eindeutig als hexagonal kolumnare Phase identifiziert werden. Das Beugungsmuster weist einen diffusen Reflex im Weitwinkelbereich und drei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich auf, deren zugehörige d -Werte im für hexagonal kolumnare Phasen charakteristischen Verhältnis $1 : \sqrt{3} : 2$ zueinander stehen. Der hexagonale Gitterparameter beträgt bei 25 °C $a_{\text{hex}} = 3.3 \text{ nm}$ und ist nahezu temperaturunabhängig.

² Das mesogene Pentaerythritoltetraabenzoat **10d** kann als Tetramer des 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylesters **8d** betrachtet werden, der keine Mesophase ausbildet. Dies erfolgt jedoch, wenn die Estergruppe durch eine polare

Wie aus den DSC-Heiz- und Kühlkurven ersichtlich ist (Abbildung 4-2), weist die ausgebildete Col_h -Phase monotropen Charakter auf. Bemerkenswert dabei ist, daß der flüssigkristalline Zustand bis -25 °C unterkühlt werden kann, ohne daß dabei Kristallisation beobachtet wird. Diese tritt erst nach mehrmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur ein³.

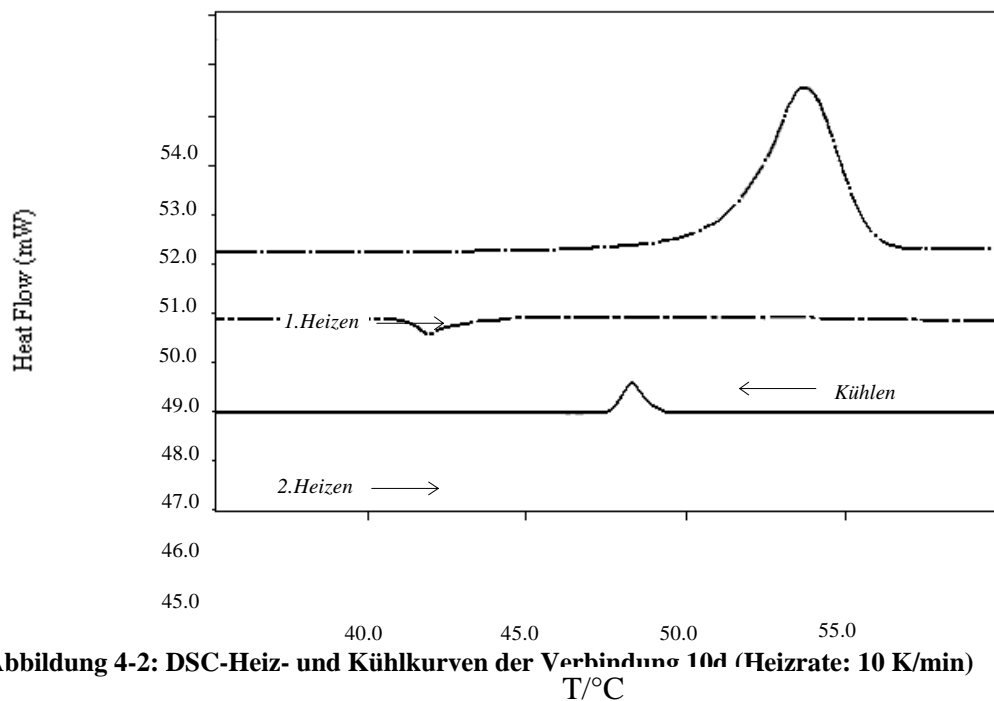


Abbildung 4-2: DSC-Heiz- und Kühlkurven der Verbindung **10d** (Heizrata: 10 K/min)
 $T/^{\circ}\text{C}$

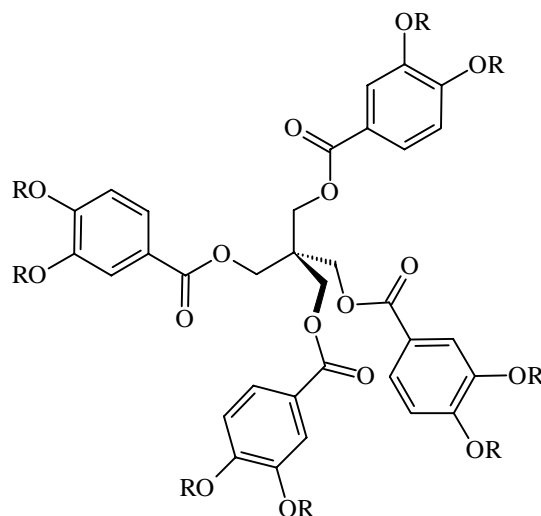
4.2.3 Variation der Länge, Position und Anzahl der Alkylketten

Es stellte sich nun die Frage, von welchen Parametern die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase bei dieser neuen Substanzklasse abhängt. Dazu wurde zunächst systematisch die Länge der acht im Molekül befindlichen peripheren Alkylketten variiert. Die Darstellung der Verbindungen **10a-g** wie auch der später erwähnten Pentaerythritoltetrabenzoate **11-14** erfolgte analog zu der in Schema 4-2 vorgestellten Synthese.

In Tabelle 4-1 sind die Phasenumwandlungstemperaturen der 3,4-Dialkoxybenzoate **10a-g** gegenübergestellt. Es wird deutlich, daß die mesogenen Eigenschaften stark von der Länge der aliphatischen Ketten abhängig sind. Nur Tetrabenzoate mittlerer Kettenlänge bilden eine flüssigkristalline Phase aus.

Gruppe, z. B. durch eine Polyhydroxygruppe, ersetzt wird. Als Resultat der Separation der hydrophilen Kopfgruppe vom hydrophoben Rest tritt wie z.B. bei Verb. **20** eine hexagonal kolumnare Mesophase auf (siehe Kapitel 8).
³ Tetraester **7** (siehe Schema 4-1) ist im Gegensatz dazu durch eine hohe Kristallisationstendenz gekennzeichnet und besitzt einen um 25 K höheren Klärpunkt. An Kontaktpräparaten zeigt sich die Unverträglichkeit der Col_h -Phase der Verbindung **10d** mit der flüssigkristallinen Phase des Tetrabenzoates **7**. Im Kontaktbereich tritt zwischen beiden Mesophasen ein breiter isotroper Bereich auf. Somit konnte der Mesophasentyp von **7** auch nach Mischbarkeitsuntersuchungen mit **10d** nicht bestimmt werden (siehe auch Fußnote 4 auf Seite 18).

Tabelle 4-1: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) der Pentaerythritoltetrabenzoate 10a-g; in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate: 10 K/min).



Nr.	R	cr	Col _h	is	
10a	C ₆ H ₁₃	•	45 [35.3]	-	•
10b	C ₈ H ₁₇	•	55 [88.9]	(• 31) [3.9]	•
10c	C ₉ H ₁₉	•	55 [68.6]	(• 42) [4.2]	•
10d	C ₁₀ H ₂₁	•	54 [102.3]	(• 47) [5.4]	•
10e	C ₁₁ H ₂₃	•	14 [22.0]	• 53 [6.0]	•
10f	C ₁₂ H ₂₅	•	24 [40.45]	• 53 [6.1]	•
10g	C ₁₆ H ₃₃	•	58 [241.9]	-	•

Bei den Verbindungen **10b** und **10c** tritt wie bei dem decyloxysubstituierten Vertreter **10d** monotropes Phasenverhalten auf. Mit steigender Alkylkettenlänge nimmt, wie an den höheren Klärpunkten zu erkennen ist, die Stabilität der ausgebildeten Mesophase zu, wobei die Schmelzpunkte der Verbindungen nahezu konstant bleiben. Eine weitere Verlängerung der aliphatischen Ketten setzt diesen mesophasenstabilisierenden Trend fort. So weisen die höheren Homologen **10e** und **10f** mit 53 °C die höchsten Klärtemperaturen auf. Die

Stabilität der kristallinen Phasen wird ebenfalls beeinflusst. Es muß eine Schmelzpunkts-depression des undecyloxysubstituierten Vertreters **10e** um 40 K und des um ein C-Atom kettenverlängerten Derivates **10f** um 30 K im Vergleich zum Tetrabenzoat **10d** festgestellt werden. Dies führt dazu, daß die ausgebildeten Mesophasen der Verbindungen **10e** und **10f** enantiotropen Charakter tragen. Die unter dem Polarisationsmikroskop beobachteten sphärolithischen Texturen der Pentaerythritoltetrabenzoate **10b**, **c**, **e**, und **f** sind typisch für viele kolumnare Mesophasen und werden auf Grund der unbegrenzten Mischbarkeit mit der röntgenographisch eindeutig als hexagonal kolumnar charakterisierten Phase des Derivates **10d** ebenso diesem Phasentyp zugeordnet⁴. Der mit den vergleichsweise kurzen Hexyloxyketten substituierte Vertreter **10a** geht bei 45 °C in die isotrope Schmelze über, die bis -25 °C unterkühlt werden kann, ohne daß flüssigkristalline Eigenschaften auftreten. Im Gegensatz zu den Pentaerythritolderivaten **10a-d**, bei denen die Kristallisation stark gehemmt ist, kristallisieren die Verbindungen **10e-g** schnell aus. Beim Hexadecylderivat **10g** kann die Schmelze nur um wenige Kelvin unterkühlt werden, so daß Aussagen über eine eventuell vorhandene monotrope Mesophase nicht getroffen werden können.

Nachdem Kenntnisse über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der 3,4-disubstituierten Pentaerythritoltetrabenzoate bezüglich der Variation der Länge der peripheren Alkylketten vorlagen, interessierte nun der Einfluß der Anzahl der im Molekül enthaltenen Alkylketten auf das Mesophasenverhalten. Die Phasenumwandlungstemperaturen der Tetraester **11-13** sind in Tabelle 4-2 zusammengefaßt.

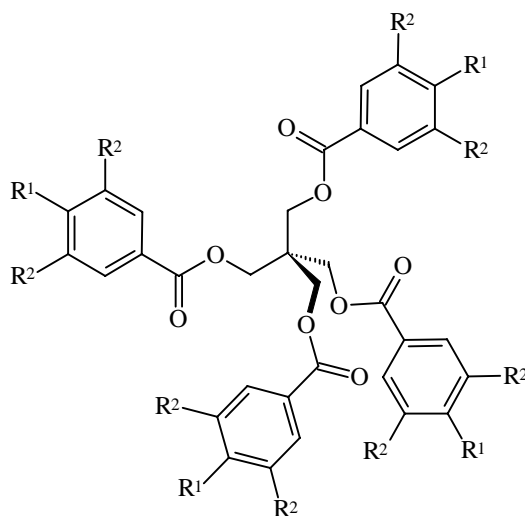
Betrachten wir zunächst die Pentaerythritolderivate der 4-Alkoxybenzoesäuren. Bei Verbindung **11a** mit vier Decyloxyketten im Molekül treten im Gegensatz zur vergleichbaren achtkettigen Substanz **10d** keine flüssigkristallinen Eigenschaften auf. Sie besitzt lediglich einen Schmelzpunkt bei 42 °C, der bis -25 °C unterkühlt werden kann. Auch bei dem um sechs C-Atome kettenverlängerten Vertreter **11b**, der mit 72 °C einen deutlich erhöhten Schmelzpunkt aufweist, konnte bei guter Unterkühlbarkeit der isotropen Schmelze (bis 25 °C) keine Mesophase beobachtet werden.

Während die Verknüpfung von Pentaerythritol mit nur vier Alkyloxyketten *via* 4-Alkoxybenzoatgruppen zum vollständigen Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften führt, resultiert aus dem Einbau der an 3-, 4- und 5-Position dreifach substituierten Benzoatgruppen nur eine Mesophasendestabilisierung. So weist Derivat **12b** gegenüber dem Pentaerythritoltetrabenzoat **10d** bei gleicher Kettenlänge einen um ca. 40 K abgesenkten Klärpunkt auf. Keine flüssigkristallinen Eigenschaften werden beim Hexyloxyderivat **12a** und beim 3,4,5-Trihexadecyloxybenzoat **12c** beobachtet.

Das Pentaerythritoltetrabenzoat der 3,5-Didecyloxybenzoesäure **13** gleicht hinsichtlich der Stabilität der kristallinen wie auch der flüssigkristallinen Phase dem 3,4,5-Tridecyloxybenzoat **12b** und besitzt somit deutlich niedrigere Phasenumwandlungstemperaturen als die isomere 3,4-disubstituierte Verbindung **10d**.

⁴ Die Mischbarkeitsauswahlregel besagt, daß flüssigkristalline Phasen, die durch eine lückenlose Mischbarkeit

Tabelle 4-2: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) der Pentaerythritolderivate 11-13; in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate: 10 K/min).



Nr.	R ¹	R ²	cr	Col _h ⁵	is	
11a	OC ₁₀ H ₂₁	H	•	42 [72.7]	- -	•
11b	OC ₁₆ H ₃₃	H	•	72 [180.1]	- -	•
12a	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	•	<20	- -	•
12b	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁	•	41 [121.9]	(• 8) [5.9]	•
12c	OC ₁₆ H ₃₃	OC ₁₆ H ₃₃	•	50 [263.1]	- -	•
13	H	OC ₁₀ H ₂₁	•	35 [96.3]	(• 7) [9.3]	•

Es kann also festgestellt werden, daß nicht nur die Länge und die Anzahl der im Molekül enthaltenen Alkylketten, sondern auch deren Position zueinander für das Auftreten und die Stabilität einer Mesophase bei dieser neuen Substanzklasse von Bedeutung sind.

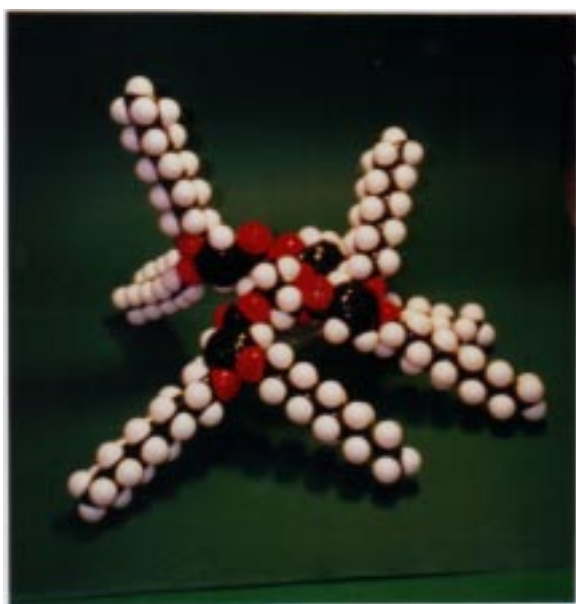
gekennzeichnet sind, einem gemeinsamen Phasentyp zugeordnet werden können [45].

⁵ Es besteht über den gesamten Konzentrationsbereich vollständige Mischbarkeit mit der röntgenographisch eindeutig als hexagonal kolumnar bestimmten flüssigkristallinen Phase von **10d**. Dies erlaubt die Zuordnung dieser Mesophase zum gleichen Phasentyp. Siehe auch Fußnote 4 auf Seite 18

4.2.4 Diskussion des Phasenverhaltens

Kolumnare Mesophasen werden gewöhnlich von diskotischen Molekülen [46] bzw. durch Assoziation amphiphiler Verbindungen [15, 47-50] ausgebildet. Wie kann man nun die Mesogenität der betrachteten Pentaerythritolderivate erklären, die sich weder durch eine molekulare Formanisotropie noch durch eine ausgeprägte Amphiphilie auszeichnen?

Betrachtet man das CPK-Modell des Pentaerythritolderivates **10d** näher, so stellt man fest, daß verschiedene Molekülgestalten möglich sind. Zwei denkbare Konformere stellt Abbildung 4-3 vor.



4-3a



4-3b

Abbildung 4-3: Ausgewählte Konformationen des Pentaerythritoltetrabenzoats 10d

Während in Abbildung 4-3a eine Konformation mit tetraedrisch ausgerichteten Benzoateinheiten dargestellt ist, zeigt Abbildung 4-3b eine möglichst flache scheibenähnliche Anordnung der vier 3,4-Didecyloxybenzoatgruppen. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, daß selbst bei dieser Konformation keine flache Scheibe ausgebildet wird. Auffällig ist aber auch, daß durch die kovalente Verknüpfung der vier Benzoateinheiten die polaren Carboxylgruppen im Molekülzentrum eng beieinander fixiert und die lipophilen Ketten um diesen Raum verteilt sind. Das heißt, daß zwei Molekülbereiche bestehen, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Struktur und damit bezüglich ihrer Polarität voneinander unterscheiden. Die polaren Zentren bzw. die lipophilen Peripherien lagern sich wegen dieses Kontrastes bevorzugt mit den analogen Bereichen benachbarter Moleküle zusammen und aggregieren über Dispersionswechselwirkungen bzw. im Molekülzentrum zusätzlich über polare Wechselwirkungen (Dipol-Dipol-Kräfte). Optimale Möglichkeiten zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülteilen sollten in einer annähernd flachen Konformation,

ähnlich der in Abbildung 4-3b dargestellten, vorliegen. Daher sollte diese Konformation bevorzugt sein, was bedeutet, daß sich im Zuge der Aggregation der Moleküle auch deren Konformation verändert.

Inwieweit eine solche Anordnung hinsichtlich der energetischen Verhältnisse relevant ist, war nun zu klären. Deshalb wurden unter Verwendung der semiempirischen PM3-Methode [51, 52] die Energien für verschiedene Konformationen berechnet und miteinander verglichen. Bei den Konformationsuntersuchungen wurden nur die isolierten Moleküle betrachtet. Umgebungseinflüsse, wie z.B. zwischenmolekulare Wechselwirkungen bei der Molekül-aggregation, werden nicht erfaßt. Die Berechnungen wurden am Modellsystem 1,3-Bis(benzoyloxy)-2,2-bis(benzoyloxymethyl)propan durchgeführt, um den Rechenaufwand zu verringern. Die berechneten Strukturen und erhaltenen relativen Energien (E_r) sind in den Abbildungen 4-4 und 4-5 angegeben. Dabei wurde die Energie der optimierten Struktur 4-4b ($E = -855$ kJ/mol) als Bezugspunkt verwendet.

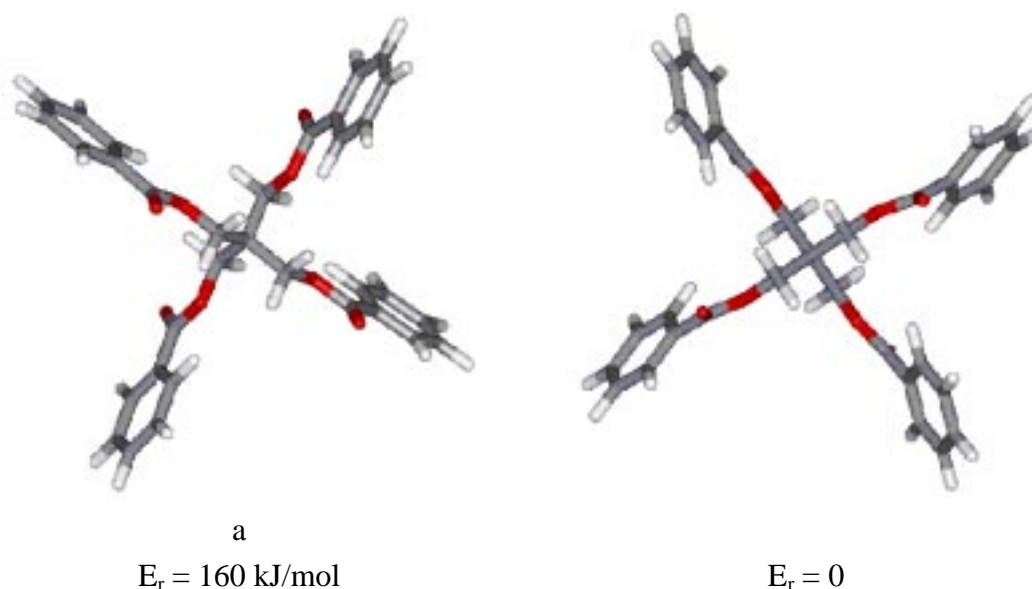


Abbildung 4-4: All-trans Startkonformation (a) und optimierte Struktur (b) des Modellsystems

Wie Abbildung 4-4 zeigt, führt die Optimierung gegenüber der Startstruktur zu einer deutlichen Verdrillung der jeweils an einer Kette endständigen Phenylringe. Insgesamt bewirken die konformativen Veränderungen eine deutliche Stabilisierung um 160 kJ/mol.

Ausgehend von Molekülbetrachtungen an Dreiding-Modellen sowie Molecular Modelling Untersuchungen wurden energetisch günstige Konformationen betrachtet, die eine Anordnung der Phenylringe in möglichst parallelen Ebenen erlaubt.

Die PM3-Ergebnisse von derartigen alternativen Strukturen sind in Abbildung 4-5 dargestellt.

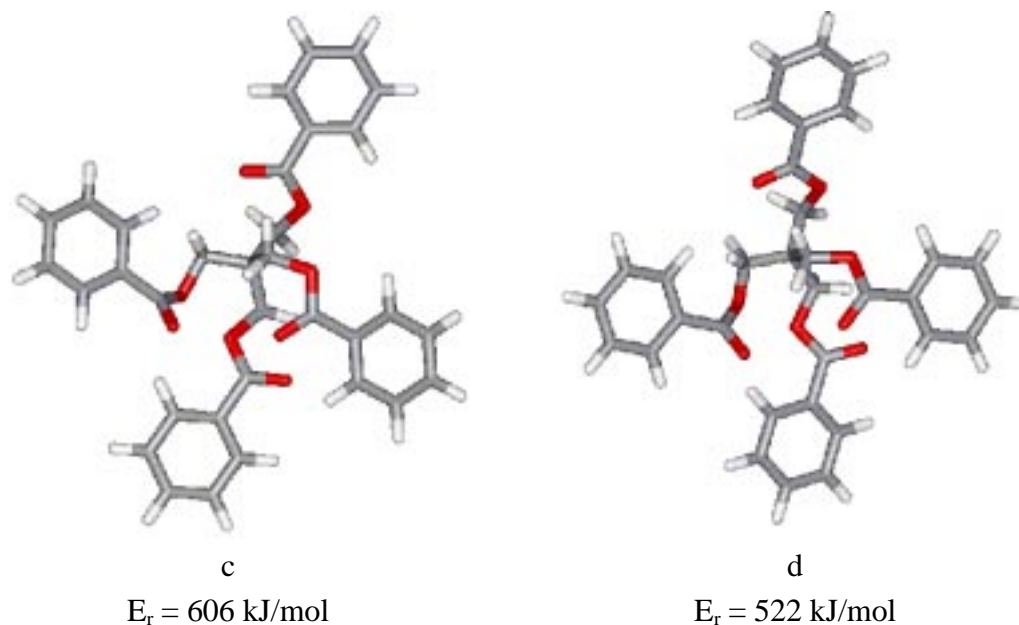


Abbildung 4-5: Alternative Konformationen mit möglichst parallel angeordneten Phenylringebenen des Modellsystems

Die alternativen Konformationen (c) und (d) sind gegenüber der optimierten Struktur (b) um 606 kJ/mol bzw. 522 kJ/mol instabiler.

Wegen der Vielzahl der Freiheitsgrade im Modellsystem kann nicht ausgeschlossen werden, daß energetisch günstigere flache Konformationen möglich sind. Insgesamt zeigen die Modellberechnungen jedoch, daß derartige Konformationen für das isolierte Molekül weniger bevorzugt sein sollten. Bei der Selbstorganisation der Moleküle in einer flüssigkristallinen Phase muß folglich dieser Energiebetrag kompensiert werden.

Die Stapelung der einzelnen Moleküle erfolgt in Spalten, die wiederum in einem hexagonalen Gitter organisiert sind, in dem die beste Raumauffüllung gegeben ist. In den Zentren der Spalten sind die polaren Gruppen, umgeben von den aliphatischen Ketten, zylinderartig angeordnet. Es kommt also zur Ausbildung von getrennten polaren und apolaren Regionen, so daß Mikroseggregation als Haupttriebkraft für das Auftreten flüssigkristalliner Eigenschaften bei dieser Substanzklasse betrachtet werden kann⁶. In Abbildung 4-6 ist das entsprechende Modell⁷ veranschaulicht.

⁶ Die mesogenen Eigenschaften eines Pentaerythritolderivates, das vier DOBOB-Gruppen miteinander verknüpft, werden von MALTHÉTE ausschließlich auf eine scheibenförmige Molekülgestalt zurückgeführt [53]. Separationseffekte sollten jedoch auch hier erheblich zur Ausbildung und Stabilisierung der kolumnaren Phase beitragen.

⁷ Zur Erklärung des Auftretens von flüssigkristallinen Phasen bei offenkettigen Oligoamiden und Dendromesogenen auf Poly(propylenimin)basis wird nun ebenfalls Mikrosegmentation als Ursache diskutiert und ein ganz ähnliches Modell vorgeschlagen [24, 54]. Dabei ermöglicht bei den Oligoamiden die größere Flexibilität der verknüpfenden Einheit die Bildung verschiedener Konformationen und dadurch wird eine größere Phasenvielfalt bei dieser Substanzklasse gefunden.

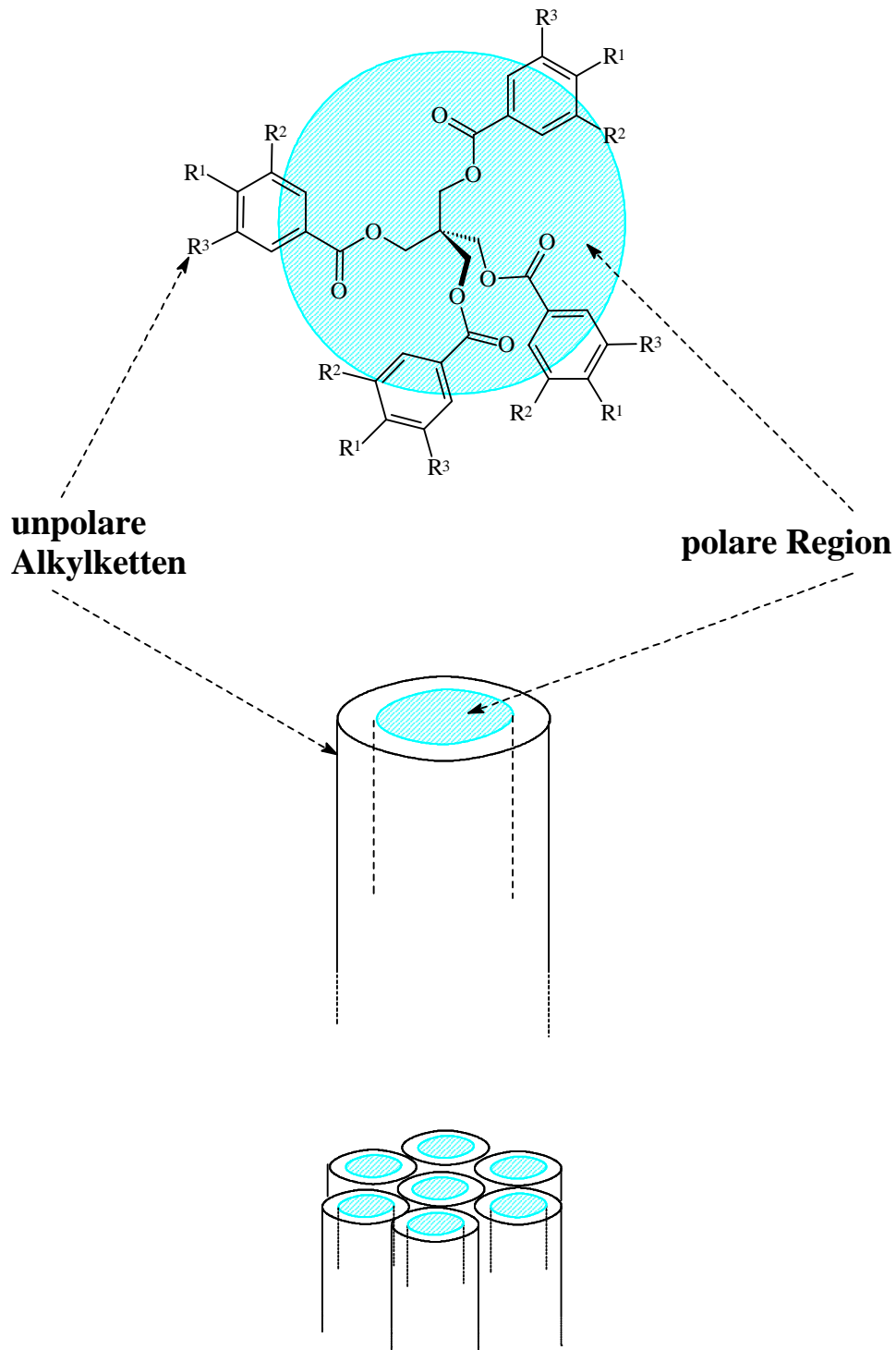


Abbildung 4-6: Modell für die Anordnung der Pentaerythritolderivate in einer hexagonal kolumnaren Phase

Von entscheidender Bedeutung für die Ausbildung und Stabilität der Mesophase ist, daß beide Molekülteile, also sowohl die polaren Zentren als auch die apolare Umgebung, effektiv mit den entsprechenden Bereichen ihrer Nachbarn in Wechselwirkung treten können. Optimale Bedingungen liegen im Falle der in 3,4-Position undecyl- bzw. dodecylsubstituierten Vertreter **10e** und **10f** vor, die von allen betrachteten Pentaerythritol-

tetrabenzoaten die höchste Mesophasenstabilität aufweisen. Offensichtlich sind die Volumeneinheiten, die die aliphatischen Ketten dieser Verbindungen beanspruchen, groß genug, daß eine Separation der unverträglichen Molekülteile voneinander erfolgen kann und der Raum um die polare Einheit effizient ausgefüllt wird, ohne dabei die Wechselwirkungen zwischen den polaren Regionen zu beeinträchtigen. Zum Verlust der mesogenen Eigenschaften kommt es, wenn die Ketten stark verkürzt oder verlängert werden. Die Ursache ist beim hexyloxysubstituierten Vetreter **10a** vermutlich darin zu suchen, daß der lipophile Molekülteil zu klein, also die Anzahl der Methylengruppen zu gering ist, daß Mikroseggregation in genügend große Domänen erfolgen kann. Im Falle des Derivates der 3,4-Dihexadecyloxybenzoesäure **10g** verhindert wahrscheinlich die hohe Kristallisations-tendenz die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase.

Wenden wir uns nun den Pentaerythritolderivaten mit vier Alkyloxyketten im Molekül zu. Beim 4-Decyloxybenzoat **11a** könnte man die Ausbildung einer smektischen Schichtstruktur vermuten, da die beiden unterschiedlichen Molekülteile (Phenylbenzoatgruppen und Alkylketten) einen vergleichbaren Querschnitt aufweisen sollten. Offensichtlich läßt aber Pentaerythritol als Zentraleinheit durch die tetraedrische Orientierung der Substituenten in dieser Substanzklasse eine Anordnung in Schichten nicht zu, sondern begünstigt eher eine kolumnare Struktur. Vier Decyloxyketten je Molekül (Verbindung **11a**) füllen offenbar das Gebiet um die polare Region nicht effizient genug aus. Auch beim kettenverlängerten Derivat **11b** blieben mesogene Eigenschaften aus.

Die drastische Vergrößerung des lipophilen Bereiches führt, wenn man die Verbindungen **12b** mit **10d** vergleicht, zu einer deutlichen Mesophasendestabilisierung. Der von zwölf Alkyloxyketten beanspruchte Raum ist offensichtlich größer, als es nötig ist, um das polare Zentrum wirkungsvoll zu umgeben. Dabei werden die intermolekularen Wechselwirkungen der polaren Gruppen gestört, was ebenfalls die Anordnung der Moleküle in Kolumnen erschwert. Bessere Bedingungen zur Mesophasenausbildung liegen im Kontaktbereich zwischen Verbindung **12b** und dem nichtmesogenen Tetrabenzoat **11a** vor. Die hexagonal kolumnare Phase von **12b** wird geringfügig stabilisiert ($T_{cl, max} = 12 \text{ }^\circ\text{C}$).

Das Pentaerythritolderivat der 3,5-Didecyloxybenzoesäure **13** ähnelt bezüglich der Phasenumwandlungstemperaturen stark der Verbindung **12b**. Möglicherweise haben zwei Alkyloxyketten in 3,5-Position auf Grund ihrer Orientierung zueinander einen den 3,4,5-Trialkoxybenzoaten vergleichbaren Platzbedarf in der Peripherie der Moleküle. Andererseits ist es aber ein öfter beobachtetes Phänomen, daß 3,5-Dialkoxybenzoate durch eine geringere Mesophasenstabilität gekennzeichnet sind als die analogen Derivate der 3,4-Dialkoxybenzoesäuren [50b, 55].

Es konnte herausgearbeitet werden, daß für das Auftreten flüssigkristalliner Eigenschaften bei dieser Substanzklasse Raumausfüllungs- und geometrischen Aspekten zwar eine große Bedeutung zukommt, aber die Haupttriebkraft Mikroseggregation ist [56].

Diesbezüglich besteht eine Analogie zu Blockcopolymeren [57]. Die chemischen und strukturellen Unterschiede der einzelnen Polymerblöcke führen zu deren Unverträglichkeit.

Dies hat zur Folge, daß die verschiedenen Blöcke eine starke Tendenz aufweisen, getrennte Domänen auszubilden. Da die Polymerblöcke aber kovalent miteinander verknüpft sind, wird dies makroskopisch nicht sichtbar. Es entstehen vielmehr Bereiche, in denen jeweils ein Polymerblock stark angereichert ist. Die Separation in Mikrodomänen wird dabei von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Betrachtet man ein AB-Diblock-Copolymer so ist die Größe der Blöcke A und B, das heißt, die Anzahl der im Polymer enthaltenen Einheiten der Monomere A und B ($N = N_A + N_B$) von Bedeutung. Auch der Grad der Inkompatibilität der Blöcke ist ein entscheidender Faktor und kann mit dem FLORY-HUGGINS-Parameter χ_{AB} beschrieben werden. Dieser kann nach folgender Gleichung ermittelt werden,

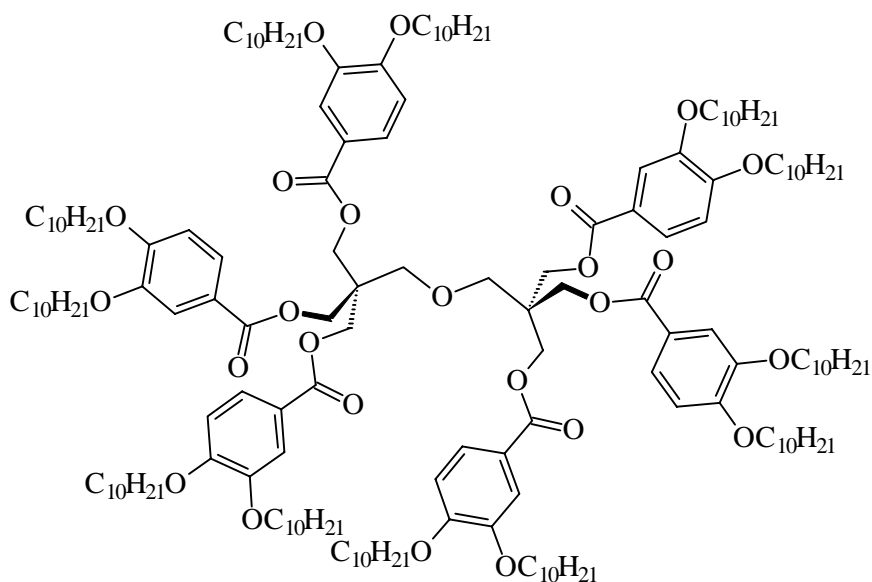
$$\chi_{AB} = V_R(\delta_A - \delta_B)^2/RT$$

wobei δ_A und δ_B die Löslichkeitsparameter nach HILDEBRAND und V_R ein Referenzvolumen darstellen [58, 59]. Da χ_{AB} von der Temperatur abhängt, ist auch die Mikro-segregation temperaturabhängig. Das von den einzelnen Polymerblöcken eingenommene Volumen bestimmt die Gestalt der ausgebildeten Grenzfläche und damit die Morphologie der segregierten Bereiche.

Wenn man die untersuchten Pentaerythritolderivate als niedermolekulare sternförmige Block-Verbindungen betrachtet, sollte ein direkter Zusammenhang zwischen der Höhe der Klärpunkte, als Maß für die Stabilität der Mesophasen, und der Anzahl der in den einzelnen Blöcken miteinander verbundenen Gruppen und dem Grad ihrer Unverträglichkeit zueinander bestehen. Deshalb wurden zunächst die Anzahl der miteinander verknüpften Phenylbenzoateinheiten variiert und anschließend die Polarität der zentralen Verknüpfungseinheit verändert.

4.3 Einfluß der Größe der inkompatiblen Molekülbereiche

Die Abhängigkeit der Mesophasenstabilität von der Größe und Anzahl der Alkylketten wurde in der Reihe der Tetrabenzoate des Pentaerythritols schon untersucht. Wie vorher näher erläutert wurde, weisen die 3,4-Dialkoxybenzoate ein optimales Substitutionsmuster für die Ausfüllung des Raumes um die polare Region auf. Um den Einfluß der Anzahl der Wiederholungseinheiten auf die Mesophasenstabilität näher zu untersuchen, wird im Folgenden die Anzahl der miteinander verknüpften Benzoateinheiten variiert. Dipentaerythritol (Bis[3-hydroxy-2,2-bis(hydroxymethyl)propyl]ether) ist strukturell eng mit der bisherigen zentralen Struktureinheit verwandt und verfügt über sechs Hydroxygruppen, die mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure nach der „Carbodiimidmethode“ [43] verestert wurden.



14 cr ? Col_h 79 is

Abbildung 4-7: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des Dipentaerythritolderivates 14

Unter dem Mikroskop kann man zwischen gekreuzten Polarisatoren beobachten, wie sich beim Abkühlen der isotropen Schmelze von **14** unterhalb 79 °C eine sphärolithische Textur entwickelt. Dies deutet darauf hin, daß auch hier eine kolumnare Mesophase vorliegen sollte. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigen diese Annahme. Es wurde ein diffuser Reflex im Weitwinkelbereich gefunden. Der Kleinwinkelbereich ist nur durch zwei nichtequidistante Reflexe charakterisiert. Untersuchungen an Kontaktpräparaten zeigten, daß die flüssigkristalline Phase des Hexabenzoats **14** über den gesamten Konzentrationsbereich mit der Col_h-Phase von Verbindung **10d** mischbar ist. Dies erlaubt die Zuordnung der Mesophase von Hexaester **14** zum hexagonal kolumnaren Phasentyp⁸.

⁸ Siehe auch Fußnote 4 Seite 18.

Wie ordnen sich diese Moleküle nun in den Kolonnen an? In Abbildung 4-8 sind zwei denkbare Vorzugskonformationen dargestellt.

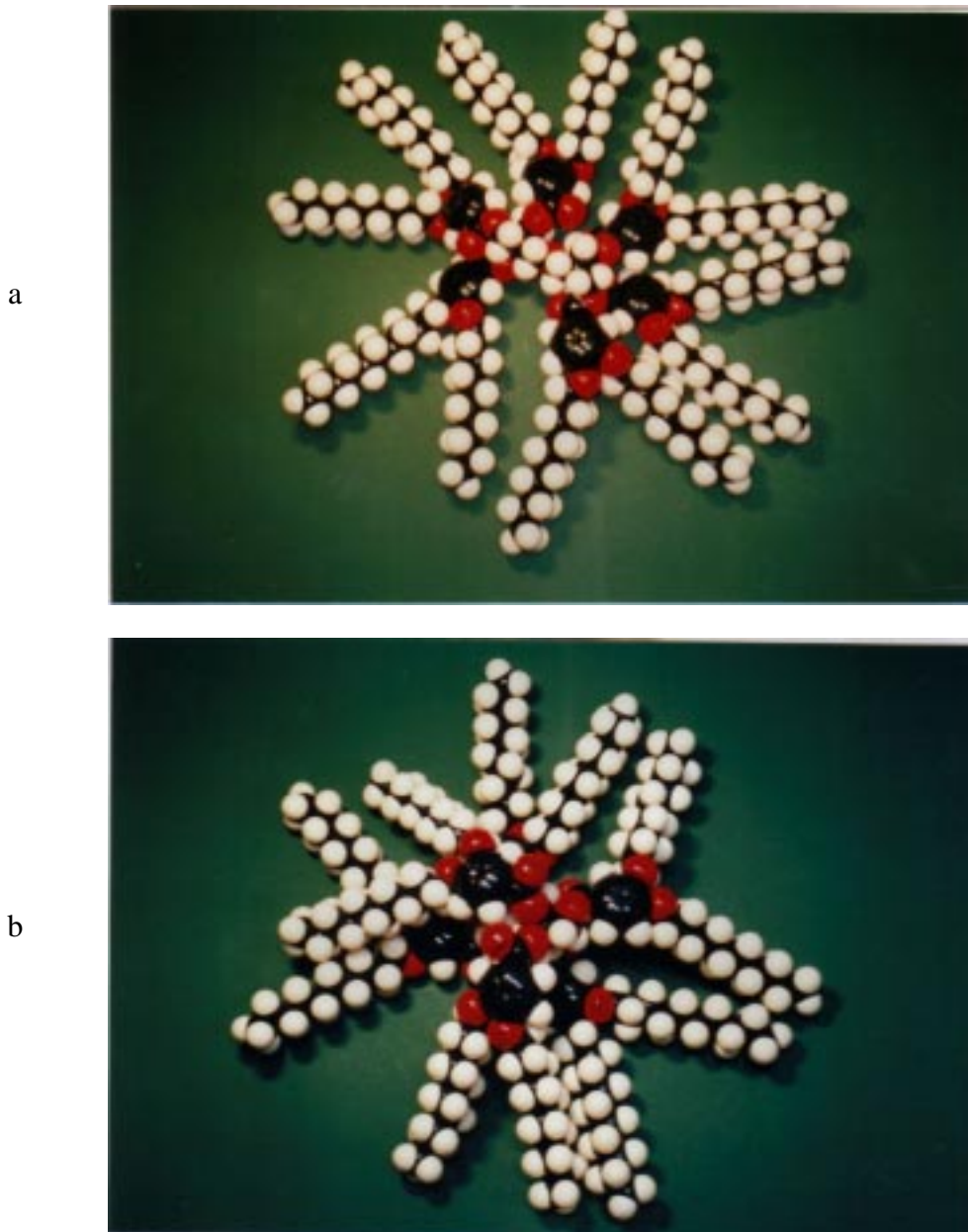


Abbildung 4-8: Zwei mögliche Konformationen des Dipentaerythritolderivates 14

Abbildung 4-8a zeigt eine relativ flache Anordnung, bei der die Alkylketten das polare Zentrum umgeben. Eine andere Möglichkeit ist in Abbildung 4-8b dargestellt. Hier sind die beiden Tris-1,1,1-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)ethaneinheiten, die durch ein Ethersauerstoffatom verbrückt sind, übereinander angeordnet. Bei dieser Konformation kann eine gewisse Ähnlichkeit zu den als Diaboloverbindungen bezeichneten Mesogenen festgestellt werden [19]. Auf Grund der beobachteten Textur und der durchgeführten Mischbarkeitsuntersuchungen kann vom Vorliegen einer Col_h -Phase ausgegangen werden. Der

hexagonale Gitterparameter wurde unter Berücksichtigung der gefundenen Kleinwinkelreflexe mit $a_{\text{hex}} = 3.3$ nm berechnet und stimmt mit dem Wert für Verbindung **10d** überein. Da der hexagonale Gitterparameter direkt mit dem Durchmesser der Kolumnen zusammenhängt, und für die flache Anordnung größere Werte zu erwarten sind, halten wir die in Abbildung 4-8b gezeigte Anordnung für die wahrscheinlichere.

Im Vergleich zum Pentaerythritolderivat **10d** wurde eine Erhöhung des Klärpunktes um ca. 30 K erzielt. Diese deutliche Stabilisierung der flüssigkristallinen Phase sollte zu einem wesentlichen Teil aus der Vergrößerung der Anzahl der miteinander verknüpften Segmente resultieren⁹. Diese Ergebnisse unterstützen die These von der Analogie zwischen den bisher betrachteten Pentaerythritolderivaten und Block-Copolymeren. Da bei letzteren auch der Grad der Unverträglichkeit der einzelnen Polymerblöcke für die Mikroseggregation von Bedeutung ist, wird in nachfolgenden Kapiteln diskutiert, ob dies auch auf das von uns untersuchte System übertragen werden kann.

⁹ Eine Erhöhung der Klärtemperaturen wurde auch bei einer Vergrößerung der Anzahl der 3,4-Didecyl-oxybenzoateinheiten mit einer "linearen" Verknüpfungstopologie beobachtet (siehe Kapitel 5).

4.4 Einfluß des intramolekularen Polaritätskontrastes

4.4.1 Erhöhung der Polarität im Molekülzentrum

Eine Erhöhung der Polarität im Zentrum der Moleküle sollte demzufolge eine Verstärkung der intermolekularen polaren Wechselwirkungen und eine Vergrößerung des intramolekularen Polaritätskontrastes nach sich ziehen. Beide Effekte sollten die Tendenz zur Bildung getrennter Mikrodomänen erhöhen und somit zu einer Stabilisierung der ausgebildeten flüssigkristallinen Phase führen. Der Einbau von Amidgruppen eröffnet eine Möglichkeit, die Gültigkeit dieser Annahme zu prüfen.

Die Darstellung von Verbindung **18**, bei der formal eine Estergruppe der Verbindung **10d** durch eine Carbonsäureamidgruppe ersetzt wurde, veranschaulicht Schema 4-3. 5-Cyan-2-nonyl-1,3-dioxan-5-carbonsäureethylester [60] wird mittels Reduktion mit LiAlH_4 [61] in wasserfreiem Diethylether zum entsprechenden Aminoalkohol **15** umgesetzt. Die anschließende Acylierung zu Verbindung **16** erfolgt mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung der Pentaerythritoltetrabenzoate **10-14**. Das Acetal **16** wird im System Ethanol/PPTS gespalten und das so erhaltene Diol **17** wieder mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure zu Verbindung **18** verestert.

Bei Verbindung **19** ist die Amidgruppe nicht durch eine CH_2 -Gruppe vom zentralen Kohlenstoffatom getrennt, sondern direkt daran fixiert. Tris(hydroxymethyl)aminomethan ist kommerziell erhältlich und wurde ebenfalls nach der „Carbodiimidmethode“ [43] mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure acyliert.

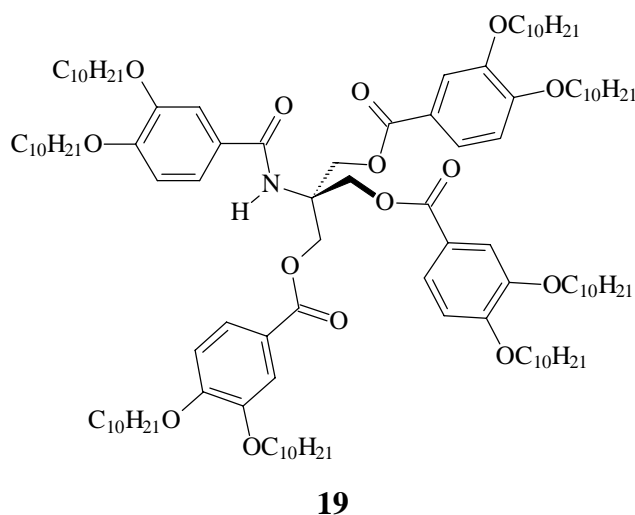
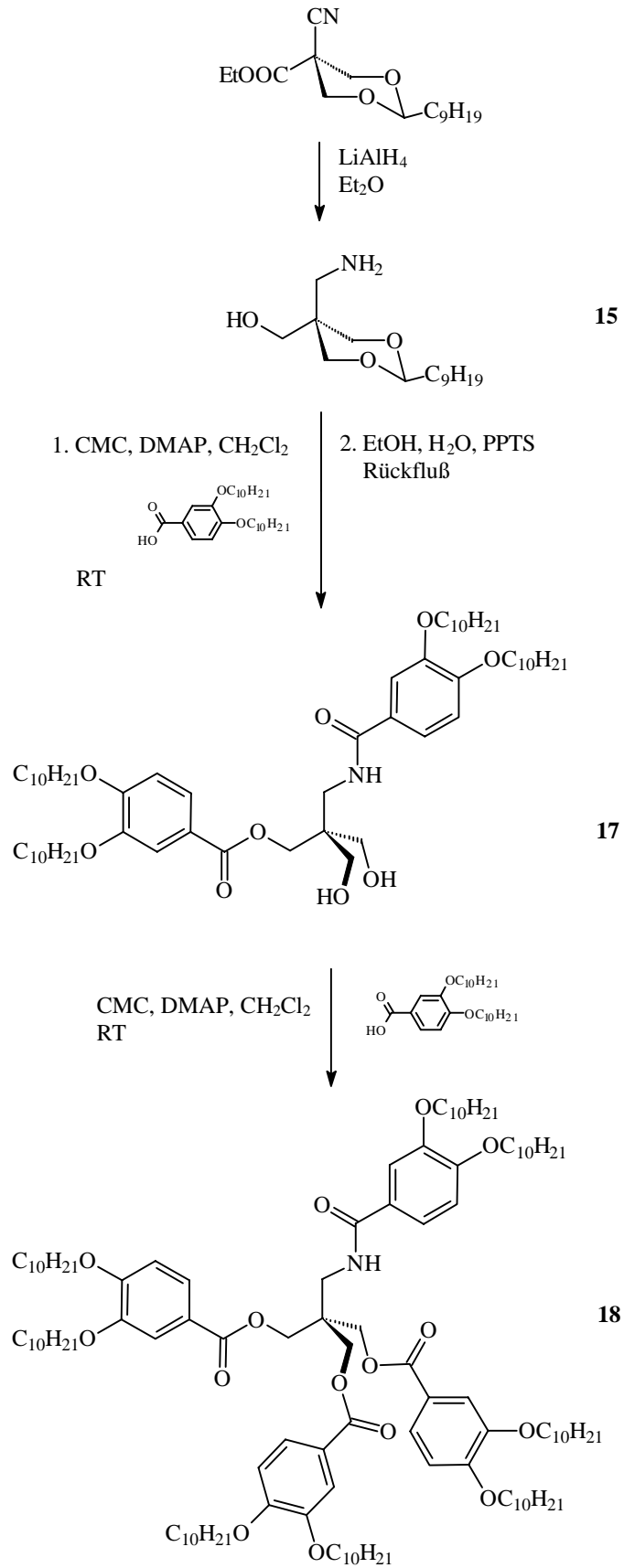


Abbildung 4-9: Struktur des Amids **19**



Schema 4-3: Synthese des Amids 18

In Tabelle 4-3 sind die Phasenumwandlungstemperaturen der Amide **18** und **19** denen des Pentaerythritoltetraesters **10d** gegenübergestellt.

Tabelle 4-3: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) des Pentaerythritoltetraesters 10d und der Amide 18 und 19, in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate: 10 K/min).

Nr.	cr	Col _h	is
10d	• 54 [102.3]	(• 47) [5.4]	•
18	• ?	• 72 [5.9]	•
19	• 47 ¹⁰ [29.5]	• 66 [7.6]	•

Die Verbindungen **18** und **19**, die jeweils eine Amidgruppe im Molekül enthalten, besitzen beide flüssigkristalline Eigenschaften. Bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen konnte für **18** und **19** die gleiche Textur wie beim Pentaerythritolderivat **10d** beobachtet werden. Dies läßt vermuten, daß die vorliegenden Mesophasen auch vom kolumnaren Typ sind. Röntgenbeugungsexperimente ergaben folgendes Bild: Während ein diffuser Halo für beide Verbindungen im Weitwinkelbereich gefunden wurde, unterscheiden sich die Ergebnisse der Auswertung des Kleinwinkelbereiches. Für das Amid **18** konnten zwei Reflexe und für Substanz **19** sogar nur ein Reflex gefunden werden, wobei bei beiden Verbindungen der generell intensitätsschwache $\sqrt{3}$ -Reflex fehlt. Wenn man jedoch annimmt, daß es sich um eine Col_h-Phase handelt und anhand des (100)-Reflexes die hexagonalen Gitterparameter berechnet, so ergibt sich für die Verbindung **18** ein Wert von $a_{\text{hex}} = 3.3$ nm und für Derivat **19** ein Wert von $a_{\text{hex}} = 3.2$ nm bei 25 °C. Es besteht eine gute Übereinstimmung mit dem Gitterparameter, der röntgenographisch eindeutig als hexagonal kolumnar bestimmten Mesophase des Tetrabenzoates **10d** ($a_{\text{hex}} = 3.3$ nm). Diese Ergebnisse sind als ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein einer Col_h-Phase zu werten. Die endgültige Bestimmung der flüssigkristallinen Phasen der Amide **18** und **19** als hexagonal kolumnare Phasen basiert auf der Grundlage der unbegrenzten Mischbarkeit mit der bereits so charakterisierten Mesophase der Verbindung **10d**¹¹.

Die Verbindungen **18** und **19** weisen gegenüber der Vergleichssubstanz **10d** eine erhöhte Mesophasenstabilität auf. Dies drückt sich in den um ca. 20 K gestiegenen Klärtemperatu-

¹⁰ Es traten mehrere Fest-Fest-Umwandlungen auf. Als Schmelztemperatur ist die höchste Umwandlung angegeben und in der Schmelzenthalpie sind alle Umwandlungen enthalten.

¹¹ Siehe auch Fußnote 4 Seite 18.

ren aus. Verbindung **19** zeigt im Gegensatz zum Tetraester **10d** sogar enantiotropes Phasenverhalten. Bei Amid **18** konnte bisher keine Kristallisation beobachtet werden.

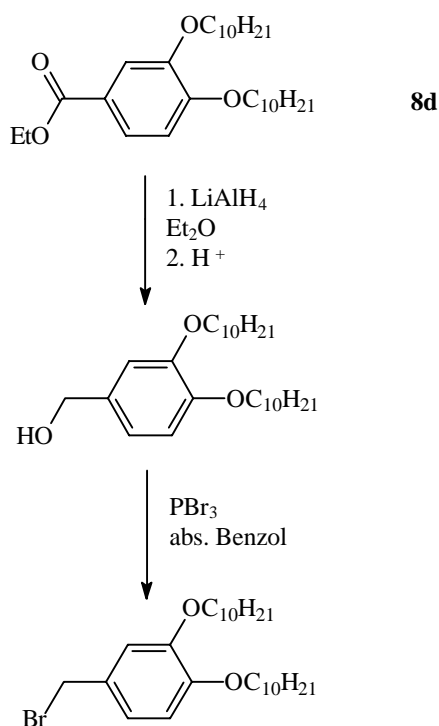
Durch diese Ergebnisse konnte die Annahme, daß die Erhöhung des intramolekularen Polaritätskontrastes die Mesophasenstabilität erhöht, bestätigt werden. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen wesentlich zur Stabilisierung der Mesophase beitragen sollten. Vorstellbar ist, daß die H-Brücken die polaren Zentren benachbarter Moleküle wie eine Art Polymerrückgrat verknüpfen.

4.4.2 Verringerung der Polarität des Molekülzentrums

Es stellte sich nun die Frage, ob Strukturvariationen, die die Polarität des Molekülzentrums erniedrigen, eine geringere Stabilität der flüssigkristallinen Phase oder gar den Verlust der mesogenen Eigenschaften bewirken. Um diesen Aspekt näher zu untersuchen, sollten Pentaerythritolderivate dargestellt werden, bei denen formal die Carboxylgruppen eines Tetraesters schrittweise durch die weniger polaren CH_2O -Gruppen ersetzt werden.

4.4.2.1 Synthese der Pentaerythritoether **21**, **24**, **25** und **27**

Schema 4-4 veranschaulicht die Darstellung des für die Synthese der Ether **21**, **25** und **27** benötigten Benzylbromids.



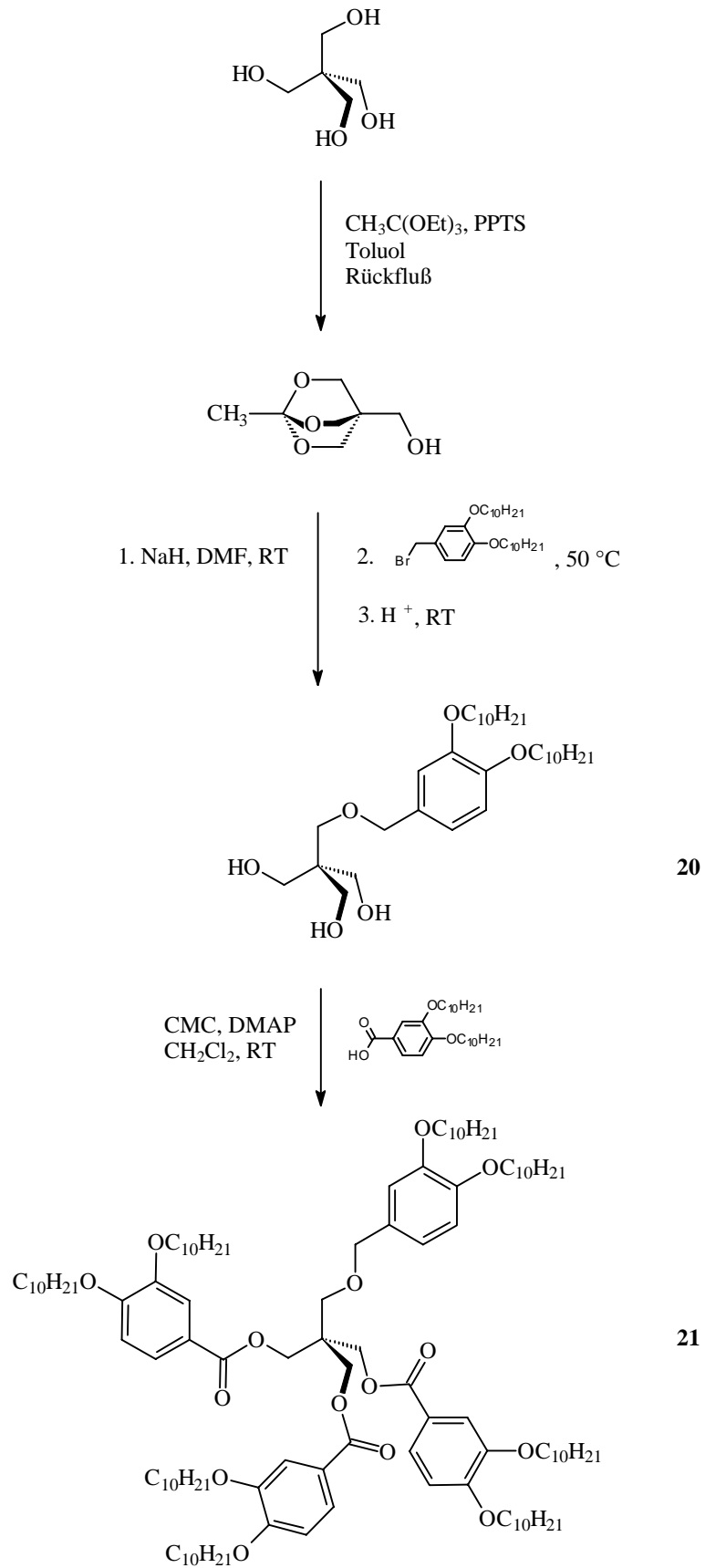
Schema 4-4: Synthese des 3,4-Didecyloxybenzylbromids

Ester **8d** wird mittels LiAlH_4 in wasserfreiem Diethylether zum Benzylalkohol reduziert [61]. Dessen Umsetzung mit PBr_3 in wasserfreiem Benzol [62] führt zum Benzylbromid, das auf Grund seiner Instabilität sofort weiter umgesetzt wird.

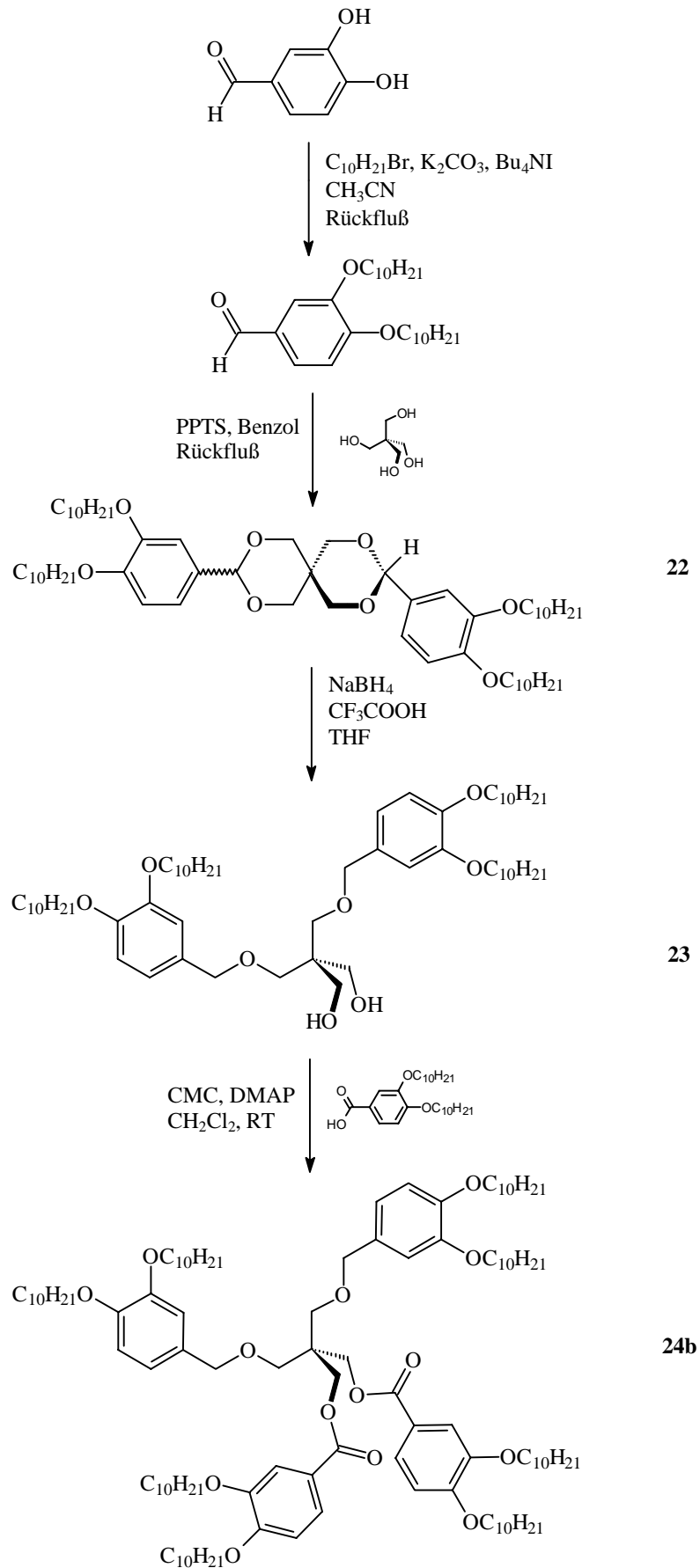
Die Synthese von Verbindung **21**, bei der formal eine COO-Gruppe des Pentaerythritoltetraesters **10d** durch eine Oxymethylengruppe ausgetauscht ist, zeigt Schema 4-5. Durch Umsetzung von Pentaerythritol mit Orthoessigsäuretriethylester werden drei Hydroxygruppen des Tetrols selektiv geschützt [63]. Die Veretherung des Orthoesters mit 1,4-Äquivalenten frisch dargestelltem 3,4-Didecyloxybenzylbromid wird in Gegenwart von NaH in wasserfreiem, frisch destilliertem DMF durchgeführt [64]. Durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure wird die Schutzgruppe abgespalten und man gelangt in 8%iger Ausbeute zum Triol **20**. Das gewünschte Produkt **21** erhält man nach Veresterung von **20** mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure nach der „Carbodiimidmethode“ [43] in 37%iger Ausbeute.

Für die Darstellung des Pentaerythritolderivates **24b**, das nur noch zwei Carboxylgruppen und dafür aber zwei Ethergruppen im Molekül enthält, wählten wir eine andere Synthesestrategie, die in Schema 4-6 abgebildet ist. 3,4-Dihydroxybenzaldehyd wird mit 1-Bromdecan unter Verwendung von K_2CO_3 und Bu_4NI in wasserfreiem Acetonitril verethert. Die Acetalisierung dieses substituierten Benzaldehyds mit Pentaerythritol gelingt in Gegenwart von Pyridinium-4-toluolsulfonat in Benzol, wobei das Reaktionswasser azeotrop entfernt wird [65]. Aus der Literatur ist die reduktive Spaltung von Pentaerythritoldiacetalen zu den entsprechenden Diethern mit LiAlH_4 /Bortrifluoridetherat in Diethylether bekannt [66]. Diese Reaktionsbedingungen erwiesen sich bei unserem System als ungünstig. Es wurde ein komplexes Stoffgemisch erhalten, das nicht vollständig analysiert werden konnte. Das gewünschte Diol **23** konnte bei vollständigem Umsatz des Spiroacetals **22** nur in Ausbeuten unter 5 % isoliert werden. Erfolgreicher ließ sich das System NaBH_4 /Trifluoressigsäure/THF anwenden [67]. Bei Raumtemperatur wird in 79%iger Ausbeute das Spiroacetal **22** reduktiv zum Diol **23** gespalten. Die Veresterung der zwei freien OH-Gruppen mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure nach oben genannter Methode führt zum Zielprodukt **24b**.

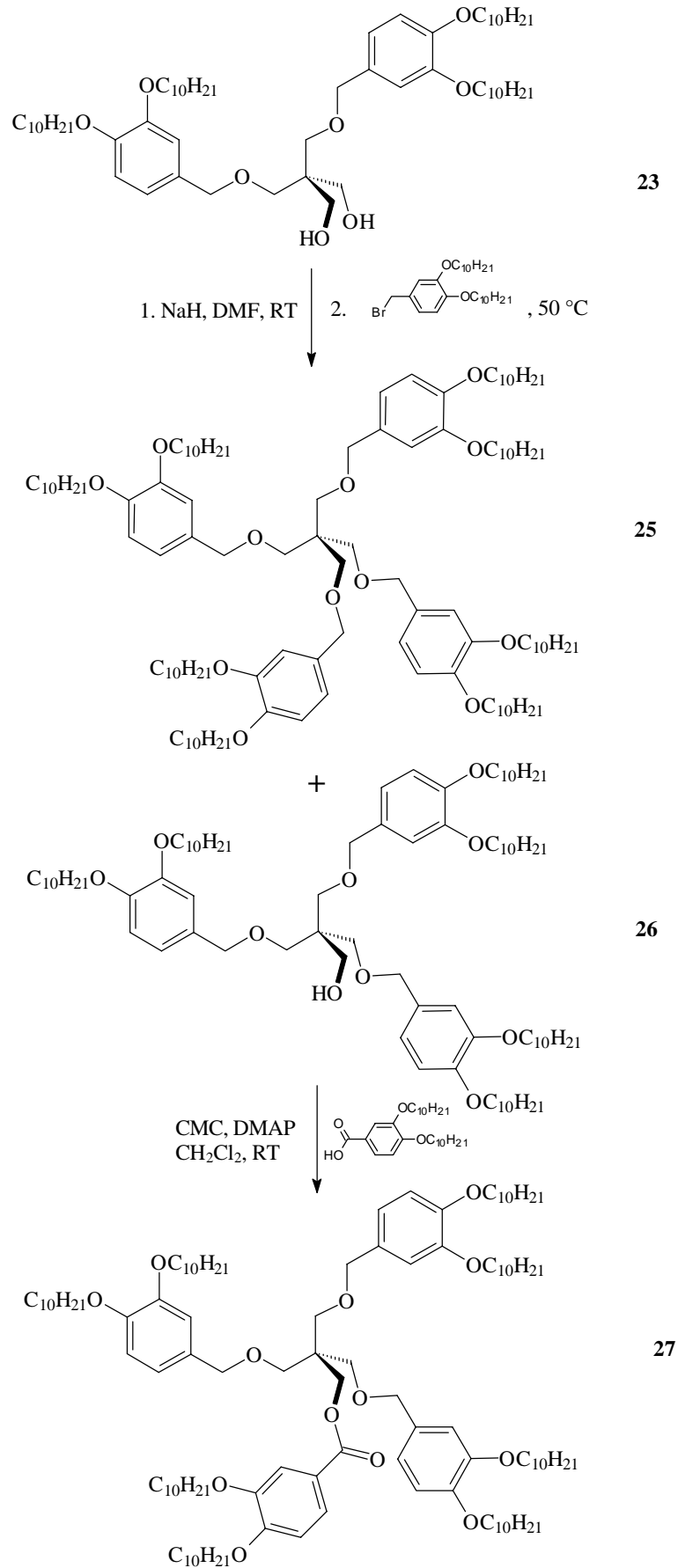
Auch die Pentaerythritolderivate, bei denen drei bzw. alle vier Carboxylgruppen des Pentaerythritoltetraesters **10d** ersetzt wurden, sind synthetisch zugänglich (siehe Schema 4-7). Ausgangspunkt der Synthese ist dabei das bei der Darstellung von Verbindung **24b** als Zwischenprodukt anfallende Diol **23**. Dieses wird mit drei Äquivalenten des entsprechenden Benzylbromids (Schema 4-4) in Gegenwart von NaH in DMF verethert. Nach mehrfachen chromatographischen Trennungen können in 5%iger Ausbeute der Tetraether **25** und zu 24% Alkohol **26** isoliert werden. Letztgenannte Verbindung wird wieder nach der „Carbodiimidmethode“ [43] mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure zum Pentaerythritolderivat **27** verestert.



Schema 4-5: Synthese des Pentaerythritolethers 21



Schema 4-6: Synthese des Pentaerythritoldiethers 24b



Schema 4-7: Synthese der Pentaerythritolether 25 und 27

4.4.2.2 Flüssigkristalline Eigenschaften der Pentaerythritolether **21**, **24**, **25** und **27**

Die vier Pentaerythritolderivate **21**, **24b**, **25** und **27** mit unterschiedlichem Anteil an Ether- und Carboxylgruppen zeigen ausnahmslos flüssigkristalline Eigenschaften. Auf die Existenz kolumnarer Mesophasen lassen die gut ausgebildeten sphärolithischen Texturen aller Pentaerythritolether schließen.

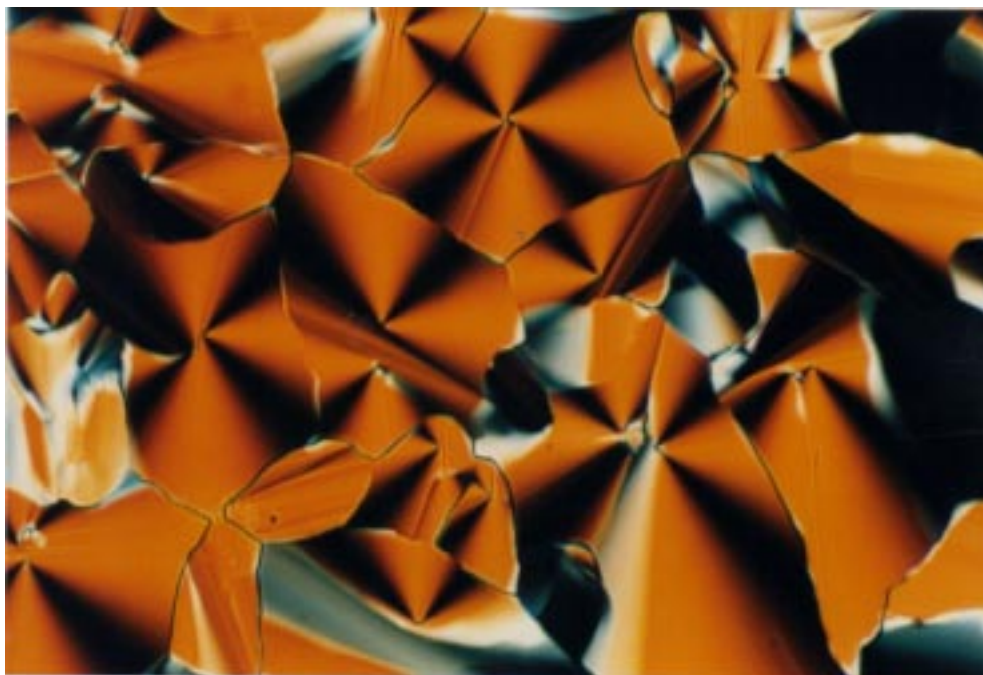
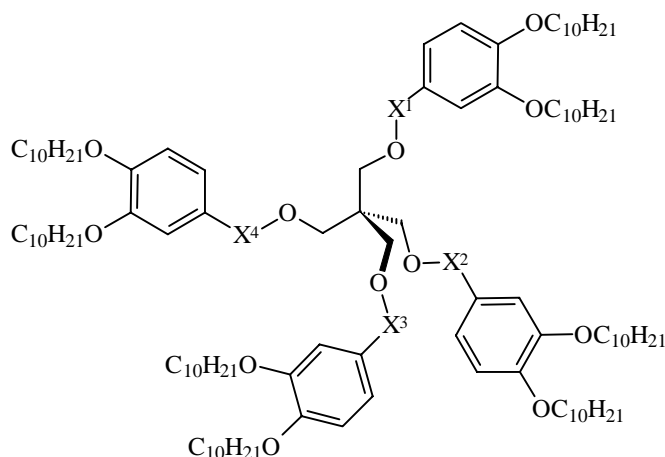


Abbildung 4-10: Textur des Pentaerythritolethers **21** bei 20 °C (gekreuzte Polarisatoren)

Die röntgenographischen Untersuchungen der Verbindungen **21** und **24b** belegen diese Annahme. Für beide Substanzen treten bei kleineren Winkeln drei scharfe Reflexe auf, die im Verhältnis $1 : \sqrt{3} : 2$ stehen. Im Weitwinkelbereich findet sich ein diffuser Reflex. Die Röntgenstreubilder zeigen damit die charakteristischen Merkmale einer hexagonal kolumnaren Mesophase. Der hexagonale Gitterparameter a_{hex} beträgt bei 25 °C für Verbindung **21** 3.4 nm und für Ether **24b** 3.5 nm. Die Zuordnung des Mesophasentyps der Pentaerythritolderivate **25** und **27** zum hexagonal kolumnaren Phasentyp erfolgte auf Grund der ausgebildeten Textur und der Tatsache, daß beide flüssigkristalline Phasen durch eine vollständige Mischbarkeit mit der Col_h -Phase des Tetraesters **10d** gekennzeichnet sind¹². Die Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **21**, **24b**, **25** und **27** sind in Tabelle 4-4 zusammengefaßt und zum besseren Vergleich mit denen des Pentaerythritoltetra-benzoats **10d** gegenübergestellt.

¹² Siehe auch Fußnote 4 Seite 18.

Tabelle 4-4: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) der Pentaerythritolether **21, **24b**, **25** und **27** und Tetrabenzoat **10d**; in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate 10 K/min)**



Verb.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	cr	Col _h	is
10d	CO	CO	CO	CO	• 54 [102.3]	(• 47) [5.4]	•
21	CO	CO	CO	CH ₂	• 7 [10.6]	• 32 [5.1]	•
24b	CO	CO	CH ₂	CH ₂	• 10 [34.5]	• 24 [5.0]	•
27	CO	CH ₂	CH ₂	CH ₂	• 11 [59.7]	• 23 [6.1]	•
25	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	• 14 [54.1]	• 21 [6.8]	•

Alle Pentaerythritolether bilden den gleichen Mesophasentyp aus. Es treten aber Abstufungen hinsichtlich der Stabilität der flüssigkristallinen Phasen auf. Verbindung **21**, die eine Oxymethylengruppe im Molekül enthält, besitzt mit 32 °C im Vergleich zum Tetraester **10d** einen um 15 K niedrigeren Klärpunkt. Der Ersatz einer Carboxylgruppe führt also zu einer deutlichen Mesophasendestabilisierung. Dieser Trend setzt sich beim Einbau einer weiteren Oxymethylengruppe anstelle einer Estergruppe fort. Es muß aber festgestellt werden, daß der Effekt nun weniger stark ausgeprägt ist, da Ether **24b** schon bei 24 °C von der hexagonal kolumnaren Phase in die isotrope Schmelze übergeht. Fast identische Klärpunkte mit Verbindung **24b** weisen die Pentaerythritolderivate **27** und **25**, bei denen drei bzw. alle vier Carboxylgruppen ersetzt sind, auf. Die Schmelzpunkte aller vier Ether können kaum

unterkühlt werden und liegen deutlich unter dem der Vergleichssubstanz **10d**. So wird bei allen Ethern enantiotropes Phasenverhalten beobachtet.

In Übereinstimmung mit dem von uns vorgeschlagenen Modell der Mikrosegregation wurde durch den Ersatz der Carboxylgruppen durch CH₂O-Gruppen, der mit einer Verringerung des Polaritätskontrastes einhergeht, eine Destabilisierung der Col_h-Phase erzielt. Daraus geht auch hervor, daß die polaren COO-Gruppen kein notwendiges Strukturmerkmal für die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase bei dieser Verbindungsklasse sind. Dies bedeutet einerseits, daß die chemischen und strukturellen Unterschiede der beiden Molekülteile auch ohne diese Gruppen ausreichen, damit die Separation der einzelnen Molekülbereiche, die hauptsächlich für das Entstehen der mesogenen Eigenschaften verantwortlich ist, einsetzen kann. Andererseits sind die intermolekularen Wechselwirkungen, die von den Oxymethylengruppen ausgehen, vergleichsweise schwach, aber trotzdem findet die Aggregation der Molekülzentren in Zylindern statt. Dies macht deutlich, daß der polare Molekülbereich nicht nur von den Carboxylgruppen und den Oxymethylengruppen gebildet wird, sondern daß auch die aromatischen Ringe und die daran fixierten Ethersauerstoffatome dazu gerechnet werden müssen und wesentlich zu den attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen beitragen.

Während in der Peripherie nur Dispersionskräfte zwischen den Alkylketten zu finden sind, treten im Molekülzentrum zusätzlich Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf. Beide Teile leisten jeweils einen gewissen Betrag zur Kohäsionsenergie E_{coh} des gesamten Moleküls. Der Löslichkeitsparameter δ_t hängt direkt von der Kohäsionsenergie ab und ist wie folgt definiert [68]:

$$\delta_t = (E_{\text{coh}}/V)^{1/2}$$

Dabei stellt E_{coh}/V die Dichte der Kohäsionsenergie dar. Die Anteile des Löslichkeitsparameters δ_t , die aus den Dispersions- bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und aus Wasserstoffbrückenbindungen resultieren, werden mit δ_d , δ_p und δ_h bezeichnet. Zur Bestimmung der Löslichkeitsparameter und damit zur Abschätzung der Kohäsionsenergie von Verbindungen wurden verschiedene Methoden entwickelt [68]. Wir haben für die Zentraleinheiten der Pentaerythritolether **21**, **24b**, **25**, **27** und das Tetrabenzoat **10d** die Löslichkeitsparameter nach HOY [69] abgeschätzt und in diese Betrachtung das Amid **18** mit einbezogen. Da die 3,4-Didecyloxyphenylgruppen in all diesen Verbindungen gleichermaßen enthalten sind, sollte der Beitrag dieser Einheiten konstant sein und kann bei diesem Vergleich vernachlässigt werden.

Der höchste Wert für δ_p wird für die Zentraleinheit des Amids **18** gefunden. Die Beträge der anderen zentralen Verknüpfungselemente nehmen über die C(CH₂OOC-)₄-Gruppe mit zunehmender Anzahl der Oxymethyleneinheiten stetig ab. In eben dieser Richtung sinkt auch die Stabilität der hexagonal kolumnaren Phasen.

Tabelle 4-5: Vergleich der Anteile des Löslichkeitsparameters δ_t aus den Dipol-Dipol- (δ_p), den Dispersionswechselwirkungen (δ_d) und Wasserstoffbrückenbindungen (δ_h) der Zentraleinheiten der Verbindungen **10d, **18**, **21**, **24b**, **25**, und **27** nach HOY ($J^{0.5}/cm^{1.5}$)**

Verb.	Zentraleinheit	δ_p	δ_h	δ_d
18	-CONHCH ₂ C(CH ₂ OOC-) ₃	15.3	16.6	14.1
10d	C(CH ₂ OOC-) ₄	14.4	-	13.2
21	-CH ₂ OCH ₂ C(CH ₂ OOC-) ₃	13.2	-	12.6
24b	(-CH ₂ OCH ₂) ₂ C(CH ₂ OOC-) ₂	12.1	-	14.3
27	(-CH ₂ OCH ₂) ₃ CCH ₂ OOC-	10.8	-	15.0
25	C(CH ₂ OCH ₂ -) ₄	9.1	-	15.3

Bisher wurde nur betrachtet, wie durch den Austausch der COO-Gruppen durch Oxymethylengruppen bzw. CONH-Gruppen die Polarität des Molekülzentrums variiert wird und damit die Tendenz zur Ausbildung getrennter Mikrodomänen. Aber natürlich werden durch diese Strukturvariationen auch andere Molekülparameter verändert, wie z.B. Bindungslängen, Bindungswinkel und Rotationsbarrieren, und daraus resultieren Veränderungen der Stabilität von Molekülkonformationen und der Flexibilität der Moleküle speziell im Bereich der Zentraleinheit. So ist eine als Verknüpfungselement zwischen den substituierten aromatischen Ringen und der Zentraleinheit fungierende Carboxylgruppe starrer als eine CH₂O-Gruppe, d. h., eine Rotation um die C-O-Bindung sollte auf Grund der Konjugation eingeschränkt sein. Wenn man die im Kapitel 4.4.1 verwendeten Gruppen in diese Überlegungen mit einbezieht, so sollte in dieser Reihenfolge CONH < CONHCH₂ < COOCH₂ < CH₂OCH₂ die Flexibilität der Verknüpfungseinheiten ansteigen. Das bedeutet, daß in dieser Abfolge eine flache Anordnung der vier 3,4-Didecyloxyphenylgruppen zunehmend besser zu realisieren sein sollte. Da in einer annähernd "flachen" Konformation die besten Möglichkeiten zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen bestehen und die Selbstorganisation in Kolonnen durch diese Gestalt erleichtert wird, sollte demnach der Tetraether **25** eigentlich die höchste Stabilität der flüssigkristallinen Phase aufweisen. Da der mesophasenstabilisierende Effekt des Polaritätskontrastes in genau der entgegengesetzten Richtung ansteigt, stehen beide Effekte miteinander in Konkurrenz¹³. Offensichtlich

¹³ Konformative Effekte und Mikroseggregationseffekte können auch bei alkylierten und acylierten Azamakrocyclen diskutiert werden. Die alkylierten Azamakrocyclen [70, 71] sind nicht mesogen. Demgegenüber können acylierte Vertreter [72] kolumnare Mesophasen ausbilden. Diese Strukturvariation führt sowohl zu einer Versteifung des Moleküls als auch zu einer Erhöhung des intramolekularen Polaritätskontrastes, das heißt, beide Effekte wirken in die gleiche Richtung und begünstigen die Mesophasenausbildung. Hier kann nicht entschieden werden, ob die Molekülversteifung unter Ausbildung einer scheibenförmigen Molekülgestalt oder die verstärkte Mikroseggregation Hauptursache für deren Mesogenität ist. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen deutlich die Bedeutung der Mikroseggregation für das Auftreten und die Stabilität einer Mesophasen.

überwiegt aber der Einfluß des intramolekularen Polaritätskontrasts.

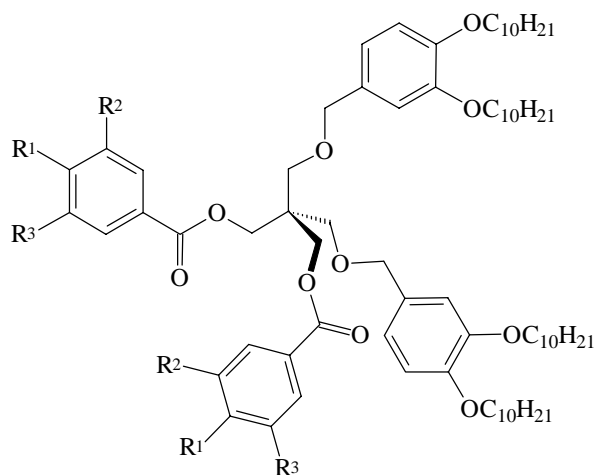
Eine Folge des konkurrierenden Einflusses von Polaritätskontrast und Flexibilität könnte auch die ungleichmäßige Abstufung der Mesophasenstabilität in der Reihe der Pentaerythritolether **21**, **24b**, **27** und **25** sein. Wurde zunächst eine deutliche Erniedrigung des Klärpunktes durch den Ersatz einer COO-Gruppe durch eine Oxymethylengruppe gefunden, setzt der weitere Austausch der Gruppen diesen mesophasendestabilisierenden Trend nicht in diesem Ausmaß fort. Vielmehr scheinen sich die Klärpunkte einem Grenzwert bei ca. 20 °C zu nähern. Wahrscheinlich wird der destabilisierende Einfluß des verminderten Polaritätskontrasts durch günstigere Möglichkeiten zur Molekülanordnung kompensiert.

4.4.2.3 Variation der Anzahl und der Länge der Alkylketten

Beschäftigen wir uns noch einmal mit geometrischen und Raumausfüllungsaspekten. Mit Diol **23** steht eine synthetisch gut zugängliche Verbindung zur Verfügung, deren zwei freie Hydroxygruppen weiter funktionalisiert werden können. Durch Veresterung dieses Diols mit verschiedenen Benzoesäuren ist es möglich, Segmente mit unterschiedlicher Kettenanzahl bzw. unterschiedlichen Kettenlängen in einem Molekül zu kombinieren. In Tabelle 4-6 sind die Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **24a-e** angegeben.

Für das Pentaerythritolderivat **24b**, bei dem acht Decyloxyketten gleichmäßig auf die vier aromatischen Ringe im Molekül verteilt sind, wird die höchste Mesophasenstabilität gefunden. Die lipophile Peripherie ist hier offenbar groß genug, damit der Raum um das polare Zentrum wirkungsvoll ausgefüllt wird, ohne dabei die für die Aggregation der Moleküle notwendigen attraktiven dipolaren Wechselwirkungen zu stören. Wie bei den Pentaerythritoltetrabenzoaten **10-13** liegen somit optimale Bedingungen zur Formation einer flüssigkristallinen Phase vor, wenn acht Alkyloxyketten mittlerer Kettenlänge terminal an den Phenylringen fixiert sind. Eine Verkleinerung des hydrophoben Bereiches durch eine Verringerung der Anzahl der im Molekül befindlichen Alkyloxyketten (Verb. **24e**) bzw. deren Verkürzung (Verb. **24a**) führt zum Absinken der Klärtemperaturen. Beim 3,4,5-Tridecyloxybenzoat **24d**, das im Vergleich zu Verbindung **24b** vier zusätzliche Decyloxyketten im Molekül enthält, wird ebenso eine Mesophasendestabilisierung festgestellt. Zum Verlust der mesogenen Eigenschaften kommt es, wenn vier Decylketten und vier Hexadecylketten (Verb. **24c**) miteinander kombiniert werden.

Tabelle 4-6: Phasenumwandlungstemperaturen ($^{\circ}\text{C}$) der Pentaerythritolether 24a-e; in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate 10 K/min)



Verb.	R ¹	R ²	R ³	cr	Col _h ¹⁴	is		
24a	C ₆ H ₁₃ O	C ₆ H ₁₃ O	H	•	?	•	5 [3.2]	•
24b	C ₁₀ H ₂₁ O	C ₁₀ H ₂₁ O	H	•	10 [34.5]	•	24 [5.0]	•
24c	C ₁₆ H ₃₃ O	C ₁₆ H ₃₃ O	H	•	42 [112.2]	-	-	•
24d	C ₁₀ H ₂₁ O	C ₁₀ H ₂₁ O	C ₁₀ H ₂₁ O	•	-8 [12.6]	•	14 [7.6]	•
24e	C ₁₀ H ₂₁ O	H	H	•	1 [8.9]	•	3 [3.7]	•

¹⁴ Siehe Fußnote 5 Seite 19.