

5 Lineare Verknüpfung der Benzoatgruppen

In vorangegangenen Kapiteln wurde Pentaerythritol als zentrale Struktureinheit eingesetzt. Damit standen Verbindungen mit tetraedrischer Zentraleinheit im Mittelpunkt des Interesses. Es stellte sich nun die Frage, ob eine "lineare" Verknüpfung von 3,4-Didecyloxybenzoateinheiten durch geeignete Polyhydroxyverbindungen auch zu flüssigkristallinen Materialien führt. Somit sollte die Bedeutung der Verknüpfungstopologie näher untersucht werden¹⁵.

5.1 Tetrabenzoate

Meso-Erythritol und D-Threitol sind hinsichtlich der Anzahl der im Molekül enthaltenen Hydroxygruppen mit Pentaerythritol verwandt. Deutliche Unterschiede treten jedoch in der Anordnung der OH-Gruppen zueinander auf. Während sie beim Pentaerythritol um das zentrale Kohlenstoffatom gruppiert sind, sind sie bei den beiden erstgenannten Verbindungen entlang der Moleküllängsachsen verteilt. Es war zu klären, ob meso-Erythritol und D-Threitol auf Grund dieser Anordnung der Hydroxygruppen noch in der Lage sind, als zentrale Struktureinheiten flüssigkristalliner Materialien zu fungieren.

Die 3,4-Didecyloxybenzoate des meso-Erythritols **28** und des D-Threitols **29** weisen ebenfalls mesogene Eigenschaften auf. Während man für Verbindung **29** zwischen gekreuzten Polarisatoren eine gut ausgebildete sphärolithische Textur beobachten kann, die auf eine kolumnare Mesophase hindeutet, weist das meso-Erythritolderivat **28** eine wenig spezifische Textur auf. Durch Röntgenbeugungsexperimente konnten die Mesophasen nicht eindeutig bestimmt werden. Für beide Verbindungen wurde im Weitwinkelbereich ein diffuser Reflex gefunden. Unterschiedliche Ergebnisse ergab die Auswertung des Kleinwinkelbereiches. Nur ein scharfer Reflex konnte für das Tetrabenzoat des D-Threitols **29** ermittelt werden, der einem d-Wert von 2.84 nm entspricht. Für das meso-Erythritolderivat **28** wurde lediglich ein diffuser Reflex im Kleinwinkelbereich aufgefunden, dessen Position mit der des scharfen Reflexes des Diastereomers **29** übereinstimmt. Das Röntgenstreubild von Verbindung **28** spricht somit für das Vorliegen einer nematischen Phase. Dies kann anhand der zwar schlecht ausgebildeten, aber für nematische Phasen untypischen Textur und der vergleichsweise hohen Viskosität der Mesophase trotzdem eindeutig ausgeschlossen werden. Diese Mesophase und die des D-Threitolbenzoates **29** wurden wiederum basierend auf der unbegrenzten Mischbarkeit mit der röntgenographisch bestimmten Col_h-Phase des Pentaerythritolderivates **10d** als hexagonal kolumnare Phase identifiziert¹⁶.

¹⁵ Die Synthese der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen erfolgte durch vollständige Acylierung der kommerziell erhältlichen Polyhydroxyverbindungen und Aminoalkohole mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure nach der „Carbodiimidmethode“ [43].

¹⁶ Siehe auch Fußnote 4 Seite 18.

Der Tetraester des meso-Erythritols **28** und das D-Threitolderivat **29** besitzen fast identische Klärpunkte. Offensichtlich ist die relative Konfiguration für die Stabilität der ausgebildeten Mesophase nur von untergeordneter Bedeutung.

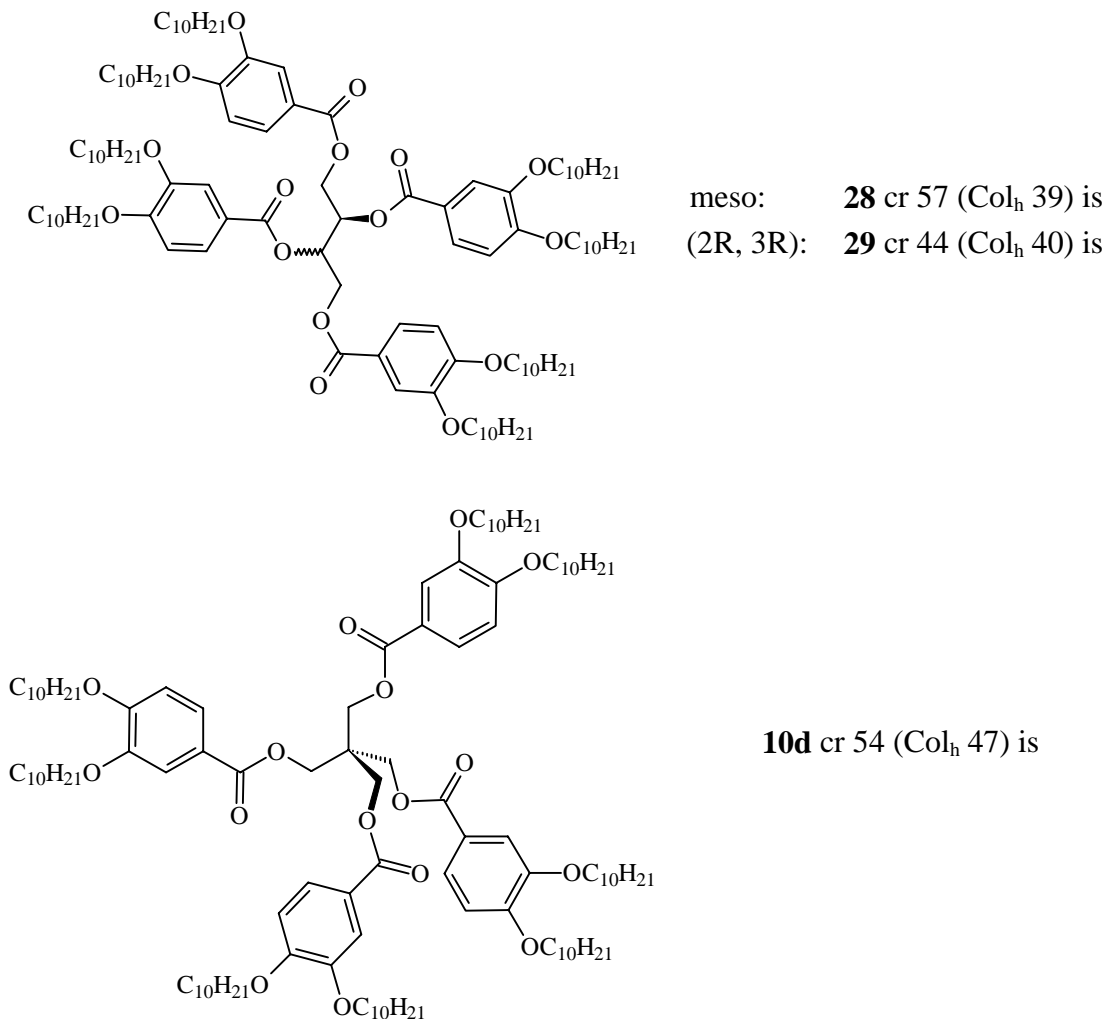


Abbildung 5-1: Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen der Tetrabenzoate des meso-Erythritols **28, des D-Threitols **29** und des Pentaerythritols **10d****

Die isomeren Verbindungen **28** und **29** zeigen in Analogie zur Vergleichssubstanz **10d** monotropes Phasenverhalten und eine geringe Kristallisationstendenz. Wenn man die Klärtemperaturen gegenüberstellt, so kann eine Destabilisierung der Col_h-Phasen der Tetrabenzoate mit einer linearen Anordnung der Benzoatgruppen verglichen mit Derivat **10d** festgestellt werden. Diese fällt mit 7 bzw. 8 K aber sehr gering aus. Die Verteilung der Benzoatgruppen entlang der Moleküllängsachse sollte eine verringerte Symmetrie und eine möglicherweise erschwerte Packung der Moleküle zur Folge haben, die als Ursachen für die leichte Absenkung der Klärpunkte diskutiert werden können.

5.2 Penta- und Hexabenzoate

Durch den Einsatz von Adonitol und D-Mannitol als Zentraleinheit kann die Anzahl der linear miteinander verknüpften 3,4-Didecyloxybenzoateinheiten erhöht werden. Die beiden entsprechenden peracylierten Verbindungen bilden ebenfalls jeweils eine flüssigkristalline Phase aus.

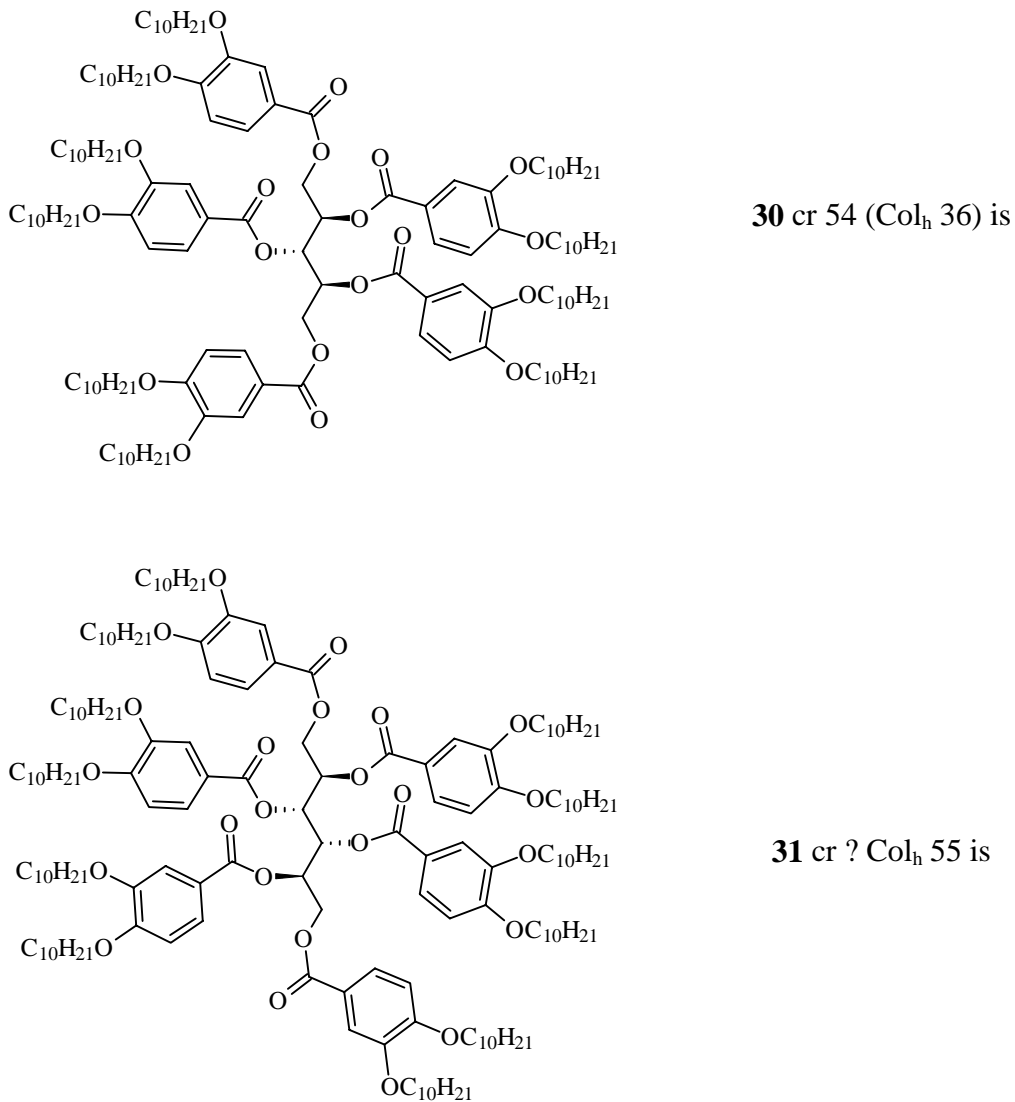


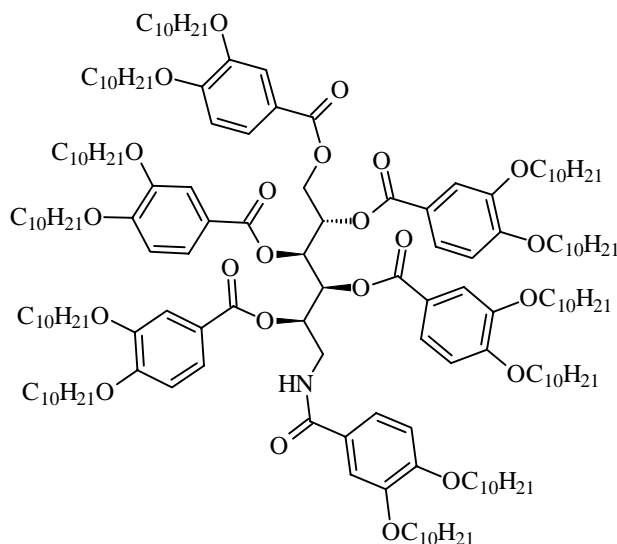
Abbildung 5-2: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen 30 und 31

Diese zeigen für kolumnare Phasen typische Texturen¹⁷. Die Stabilität der Col_h-Phase des Adonitolderivates **30** ist mit der der Tetrabenzoate **28** und **29** vergleichbar. Die Verknüpfung von sechs Benzoateinheiten führt hingegen zu einer Verbindung (**31**) mit einem um ca. 15 K erhöhten Klärpunkt im Vergleich zu den Tetrabenzoaten **28** und **29**. Aus der

¹⁷ Siehe Fußnote 5 Seite 19.

vergrößerten Anzahl der miteinander verknüpften Benzoatgruppen resultiert wiederum eine höhere Stabilität (siehe auch Kapitel 4.3) der hexagonal kolumnaren Phase.

Wie auch bei den Pentaerythritolderivaten wurde ein mesophasenstabilisierender Effekt für den Ersatz einer COO-Gruppe durch eine Carbonsäureamidgruppe (Verb. **32**) gefunden, der durch den verstärkten intramolekularen Polaritätskontrast und zusätzliche attraktive Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen wird.



32 cr ? Col_h 78 is

Abbildung 5-3: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des D-Glucaminderivates **32**¹⁸

Bei allen hier vorgestellten Tetra-, Penta und Hexabenzoaten ist eine geringe Kristallisationstendenz festzustellen. Der flüssigkristalline Zustand kann bis -25 °C unterkühlt werden, ohne daß Kristallisation beobachtet wird.

5.3 Glycerolderivate

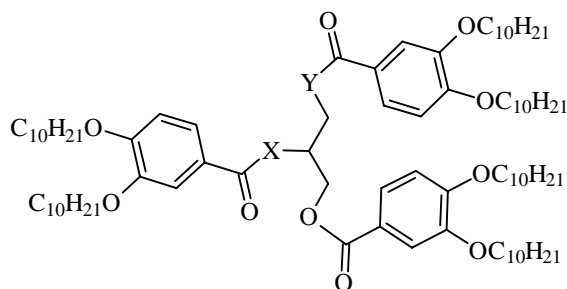
Es war nun zu klären, welche Auswirkungen eine Verringerung der Anzahl der im Molekül enthaltenen 3,4-Didecyloxybenzoatgruppen hat.

Beim Abkühlen der isotropen Schmelze des Glyceroltribenzoates **33** konnten bis 25 °C keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet werden. Es scheint so, daß bei dieser Verbindungsklasse mehr als drei Benzoateinheiten miteinander kombiniert werden müssen, um Mikroseggregation oberhalb Raumtemperatur zu ermöglichen.

Auch bei Amid **34** (siehe Tab. 5-1) werden keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet. Der Schmelzpunkt kann jedoch nur um ca. 20 K unterkühlt werden, so daß keine Aussagen über eventuell vorhandene monotrope Mesophasen getroffen werden können.

¹⁸ Siehe Fußnote 5 Seite 19.

Tabelle 5-1: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) der Tribenzoate 33-35; in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate: 10 K/min)



Verb.	X	Y	cr	M	is	
33	O	O	•	98 [103.9]	-	•
34	NH	O	•	94 [87.7]	-	•
35	O	NH	•	97 [85.6]	(• 64)	• [2.6]

Bei der asymmetrischen Verbindung **35** (racemisches Gemisch) ermöglicht eine bessere Unterkühlbarkeit der isotropen Schmelze die Beobachtung einer monotropen flüssig-kristallinen Phase. Der Einbau einer Säureamidgruppe bewirkt somit die Induktion einer Mesophase. Untersuchungen dieser Phase sind stark eingeschränkt, da sogleich Kristallisation einsetzt. Es ist jedoch zu vermuten, daß es sich hierbei um eine kolumnare Mesophase handelt.