

6 Tribenzoate 36-39

Eine andere Verknüpfungstopologie von drei 3,4-Didecyloxybenzoateinheiten ist bei Verbindung **36** verwirklicht, die sich vom Pentaerythritoltetrabenzoat **10d** ableitet, indem formal eine 3,4-Didecyloxybenzoyloxymethylgruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird¹⁹.

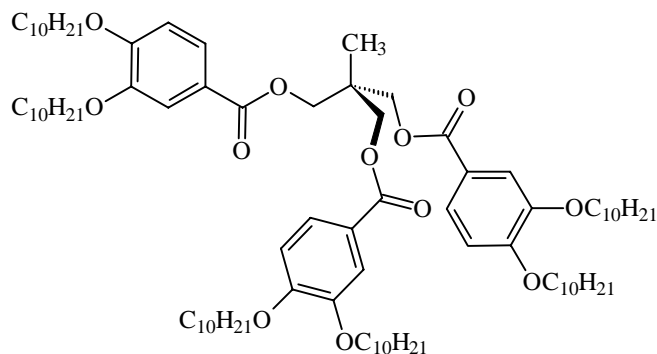


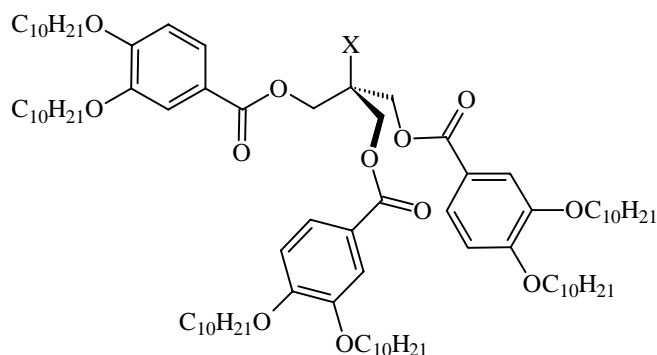
Abbildung 6-1: Struktur des Tribenzoats **36**

36 ist ein kristalliner Feststoff, der mit 76 °C einen vergleichsweise hohen Schmelzpunkt besitzt. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze setzt bereits bei ca. 50 °C Kristallisation ein. Wie auch beim Tribenzoat **33** konnten bei **36** keine mesogenen Eigenschaften festgestellt werden. Die Molekülform sollte jedoch eine Selbstorganisation der Moleküle in kolumnaren Mesophasen begünstigen. Auf Grund der pyramidalen Struktur sollte eine flache, nahezu scheibenförmige Gestalt hier leichter zu realisieren sein, als bei Verbindung **10d**, in der die vierte 3,4-Didecyloxyphenylbenzoateinheit diese Molekülgestalt stören sollte. Denkbar ist, daß die isotrope Schmelze nicht weit genug unterkühlt werden kann, um eine flüssigkristalline Phase zu beobachten. Möglicherweise ist es auch, wie bereits bei den Glycerolderivaten festgestellt, bei dieser Substanzklasse notwendig, mindestens vier Benzoatgruppen kovalent miteinander zu verbinden.

Die Phasenumwandlungstemperaturen der Tribenzoate **36-39** sind in Tabelle 6-1 zusammengefaßt. **37** und **38** besitzen im Vergleich zu Tribenzoat **36** deutlich erniedrigte Schmelzpunkte, die fast identisch sind und jeweils um ca. 10 °C unterkühlt werden können. Das Tribenzoat **37**, mit einer Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom, weist eine enantiotrope flüssigkristalline Phase auf. Diese besitzt nur eine geringe Stabilität und zeigt eine wenig aussagekräftige Textur. Wegen der ausgeprägten Kristallisationstendenz konnte der Mesophasentyp nicht bestimmt werden. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine kolumnare Struktur. Die ethylsubstituierte Verbindung **38** zeigt jedoch keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Vermutlich stört der Einbau der größeren Ethylgruppe ins Molekülzentrum die intermolekularen dipolaren Wechselwirkungen in den polaren Bereichen.

¹⁹ Die in diesem Kapitel als Zentraleinheit verwendeten Triole sind kommerziell erhältlich und werden im System CMC/DMAP/CH₂Cl₂ vollständig verestert [43].

Tabelle 6-1: Phasenumwandlungstemperaturen der Tribenzoate 36-39, in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate: 10 K/min).



Verb.	X	cr	M	is	
36	H	•	76 [95.4]	-	•
37	CH ₃	•	16 [17.4]	•	19 [3.7]
38	CH ₃ CH ₂	•	15 [33.4]	-	-
39	NO ₂	•	16/47* [10.9]/[84.9]	(•	24) [2.2]

* wird nur beim ersten Aufheizen beobachtet

Die höchste Mesophasenstabilität wurde bei der Nitroverbindung **39**²⁰ gefunden, die eine gut ausgebildete sphärolithische Textur aufweist²¹. Auffällig ist in dieser Verbindungsreihe abermals, daß die Vergrößerung der Inkompatibilität der einzelnen Segmente des Moleküls, hier durch die Anbindung der polaren Nitrogruppe am quarternären Kohlenstoffatom realisiert, zur Erhöhung der Mesophasenstabilität führt.

²⁰ Von MALTHÊTE wurde über die Beobachtung von zwei hexagonal kolumnare Mesophasen berichtet, wenn drei DOBOB-Gruppen durch die Zentraleinheit verknüpft werden. Die höhere Mesophasenstabilität dieser Verbindung im Vergleich zu Tribenzoat **39** ist auf die ausgeprägte pyramidale Molekülgestalt zurückzuführen und die Tatsache, daß hier ein ausgedehnter polarer Bereich an den intermolekularen Wechselwirkungen beteiligt ist [20].

²¹ Siehe Fußnote 5 Seite 19.