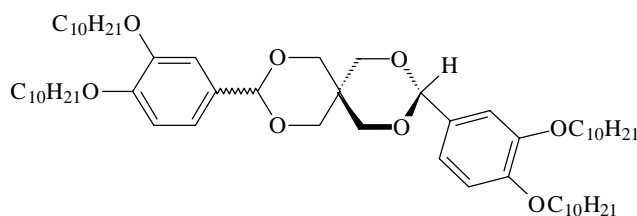


## 8 Charakterisierung der mesogenen Zwischenprodukte

Im Zuge der Darstellung des Amids **18** und der Ether **21**, **24** und **27** erfolgte die Synthese der Alkohole **17**, **20**, **23** und **26** sowie des Acetals **22**. Diese weisen ebenfalls flüssig-kristalline Eigenschaften auf, die nun gesondert betrachtet werden.

### 8.1 3,9-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan **22**

Verbindung **22** verfügt über eine calamitische Einheit, bestehend aus zwei Phenylringen, die ein Spiran flankieren. An den Enden des *rigid cores* sind jeweils zwei flexible Alkylketten fixiert. Auf Grund dieser Struktur kann Acetal **22** als polycatenare Verbindung betrachtet werden.



**22** cr 40 S<sub>A</sub> 48 is

Abbildung 8-1: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des Acetals **22**

**22** schmilzt bei 40 °C und bildet eine Mesophase aus, die bei 48 °C in die isotrope Phase übergeht. Bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen konnte diese Phase anhand der *oily-streaks*-Textur als smektische A-Phase bestimmt werden. Die Formation einer S<sub>A</sub>-Phase wird bei polycatenaren Verbindungen nur in einigen wenigen Fällen beobachtet [12]. Typisch sind kolumnare, kubische und getiltete smektische Phasen (S<sub>C</sub>).

### 8.2 Amphiphile Verbindungen **17**, **20**, **23** und **26**

Die Verbindungen **17**, **20**, **23** und **26** sind klassische Amphiphile, die jeweils aus hydrophilen Strukturteilen und lipophilen Segmenten aufgebaut sind. Von vielen Amphiphilen ist bekannt, daß sie zur Selbstorganisation in mesogenen Phasen befähigt sind, wobei dies sowohl für den lösungsmittelfreien Zustand als auch für lyotrope (lösungsmittelhaltige)

Systeme<sup>23</sup> gilt. Da im Mittelpunkt dieser Arbeit nicht die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieses Typs amphiphiler Moleküle stehen, wurden Untersuchungen zum Einfluß protischer Lösungsmittel auf die flüssigkristallinen Eigenschaften der Amphiphile **17**, **20**, **23** und **26** auf einige grundlegende Aspekte beschränkt.

### 8.2.1 Diol **17**

Diol **17** zeigt im lösungsmittelfreien Zustand zwischen 72 und 87 °C eine sphärolithische Textur, wie sie für viele kolumnare Mesophasen typisch ist. In Gegenwart von Wasser und Formamid wird ebenfalls ausschließlich diese Phase beobachtet, wobei dies im Kontaktpräparat mit Wasser bis ca. 100 °C möglich ist. Formamid bewirkt hingegen keine signifikanten Unterschiede in der Stabilität der Col-Phase im Vergleich zum lösungsmittelfreien Zustand.

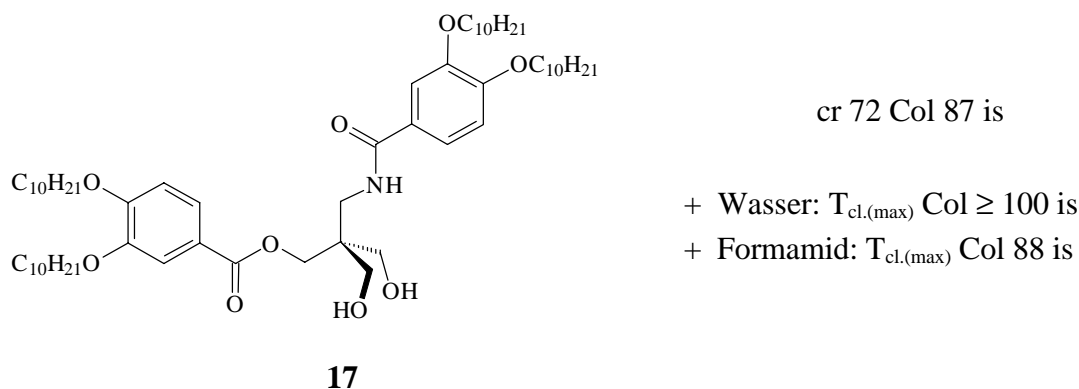
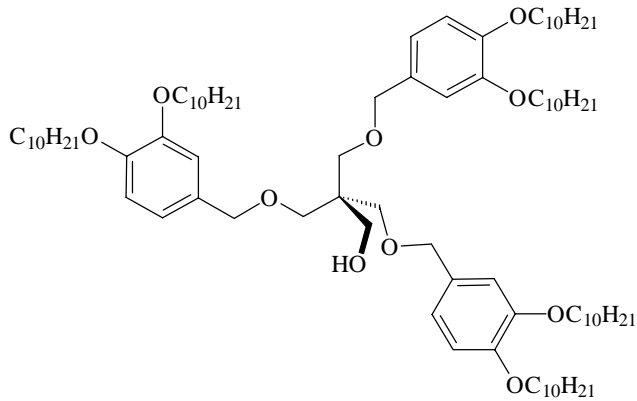


Abbildung 8-2: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des Amphiphils **17**

### 8.2.2 Amphiphil **26**

Thermotrop flüssigkristalline Eigenschaften werden auch bei Alkohol **26** gefunden. Die Textur gleicht der von **17** und läßt daher das Vorliegen einer kolumnaren Struktur vermuten. Der Zusatz von Wasser bewirkt eine geringe Stabilisierung dieser Phase gegenüber dem lösungsmittelfreien Zustand. Es wurde eine maximale Klärtemperatur von 32 °C festgestellt. Mit Formamid ist keine Beeinflussung der Mesophasenstabilität zu beobachten.

<sup>23</sup> Im engeren Sinne werden nur solche Mesophasen als lyotrope Mesophasen bezeichnet, wenn sich das Amphiphil im Lösungsmittel löst und durch Verringerung der Lösungsmittelkonzentration eine Aggregation der Moleküle erfolgt und daraus die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase resultiert. Bei den hier untersuchten Verbindungen werden die mesomorphen Eigenschaften durch den Einbau der Lösungsmittelmoleküle in die Kopfgruppe beeinflusst, so daß es sich eigentlich um eine Wirt-Gast-Beziehung handelt.



cr 11 Col 29 is

+ Wasser:  $T_{cl.(max)}$  Col 32

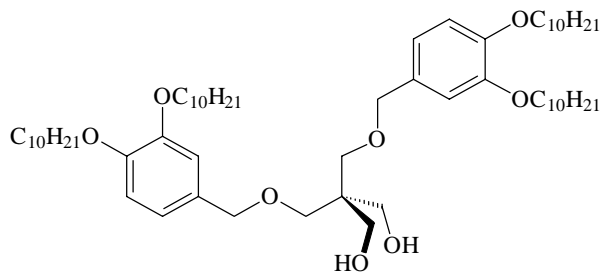
+ Formamid:  $T_{cl.(max)}$  Col 29 is

## 26

Abbildung 8-3: Struktur und thermotrop flüssigkristalline Eigenschaften des Amphiphils 26

### 8.2.3 Diol 23

Bei Diol **23** tritt im lösungsmittelfreien Zustand beim Abkühlen der isotropen Schmelze eine Mesophase mit gut ausgebildeter sphärolithischer Textur auf, die röntgenographisch als hexagonal kolumnare Phase bestimmt wurde.



cr 40 Col<sub>h</sub> 48 is

## 23

Abbildung 8-4: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des Diols 23

Durch die Zugabe von Wasser bzw. Formamid wird jeweils die Induktion einer kubischen Mesophase beobachtet. In den qualitativen Phasendiagrammen (Abbildung 8-5) sind die Verhältnisse in der Kontaktregion zwischen **23** und Wasser bzw. Formamid dargestellt.

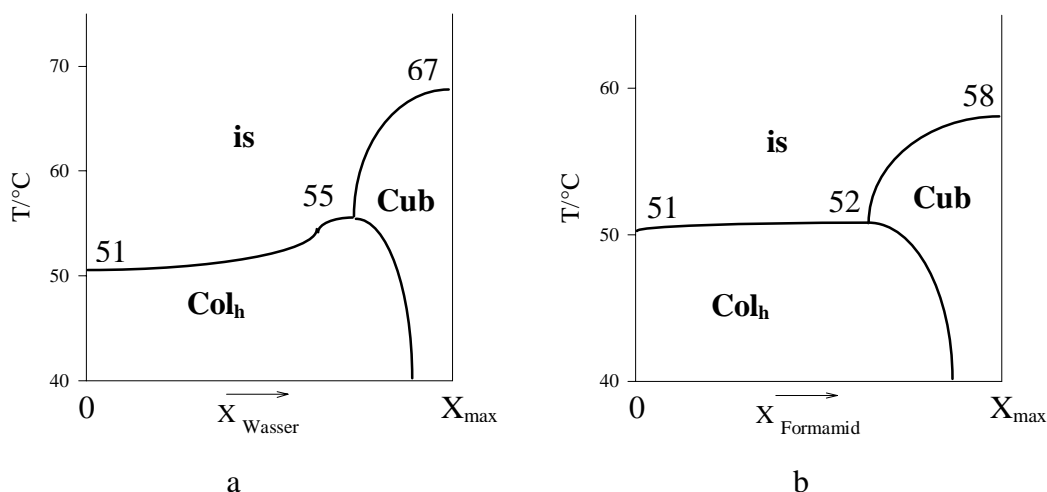
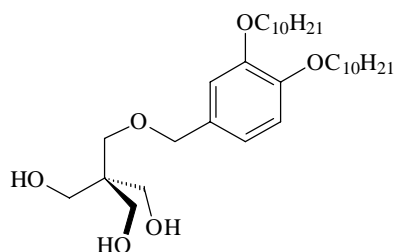


Abbildung 8-5: Qualitative Phasendiagramme der Systeme a) 23/Wasser und b) 23/Formamid.

Mit steigendem Wasseranteil (Abbildung 8-5a) wird die kolumnare Phase zunächst geringfügig ( $T_{cl, \max} = 55 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) stabilisiert. Bei weiterer Erhöhung der Lösungsmittelkonzentration bildet sich eine optisch isotrope Phase ( $T_{cl, \max} = 67^\circ\text{C}$ ) mit vergleichsweise hoher Viskosität heraus. Die gleiche Phasensequenz und ganz ähnliche Stabilitäten ( $\text{Col}_h$ :  $T_{cl, \max} = 52^\circ\text{C}$ ;  $\text{Cub}$ :  $T_{cl, \max} = 58^\circ\text{C}$ ) werden im System 23/Formamid gefunden. Röntgenographische Experimente wurden nicht durchgeführt, so daß nur anhand des Erscheinungsbildes diese isotropen Phasen den kubischen Phasen zugeordnet wurden.

## 8.2.4 Triol 20

Triol 20 zeigt die gleiche Textur wie die anderen hier vorgestellten amphiphilen Verbindungen. Die bei Röntgenbeugungsexperimenten erhaltenen Reflexe lassen sich mit einer hexagonal kolumnaren Phase indizieren. Durch den Einbau von Wasser in den hydrophilen Molekülteil wird eine deutliche Stabilisierung dieser Phase erreicht. Die beobachtete maximale Klärtemperatur liegt mit  $112 \text{ } ^\circ\text{C}$  sogar über dem Siedepunkt von Wasser.



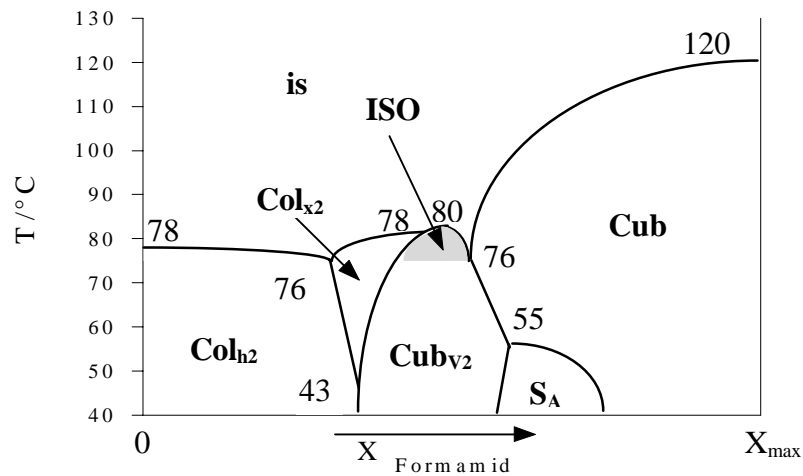
cr 64  $\text{Col}_h$  79 is

+ Wasser:  $T_{cl,(\max)}$   $\text{Col}_h$  112 is

20

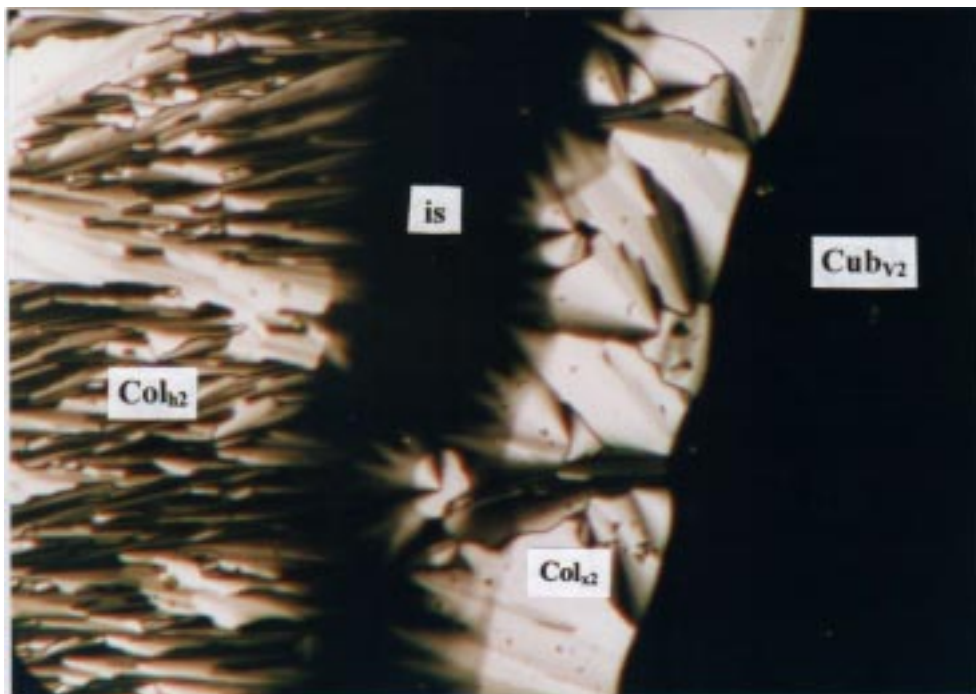
Abbildung 8-6: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des Triols 20

Im Kontaktpräparat mit Formamid kann neben einer kolumnaren Struktur auch die Ausbildung weiterer Phasen beobachtet werden. Für das System **20**/Formamid sind die Verhältnisse in einem vereinfachten Phasendiagramm in Abbildung 8-7 wiedergegeben.



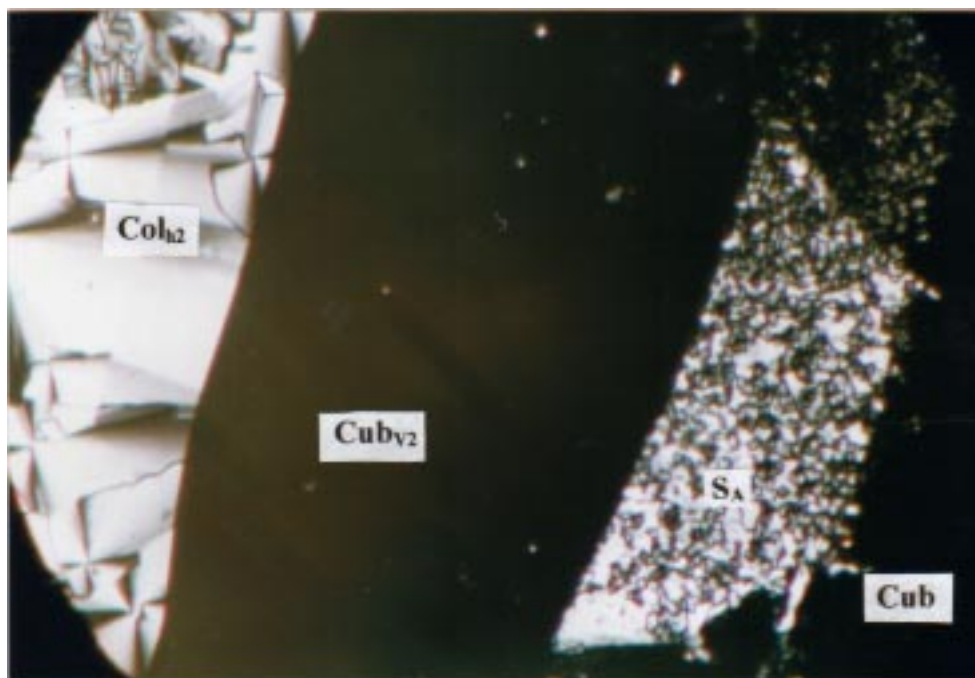
**Abbildung 8-7: Qualitatives Phasendiagramm des Amphiphils 20 mit Formamid**

Bei geringen Mengen Formamid wird die kolumnare Phase ( $\text{Col}_{h2}$ ) leicht destabilisiert und anschließend von einer kubischen Mesophase ( $\text{Cub}_{v2}$ ) und bei höheren Temperaturen von einer kolumnaren Phase unbekanntes Typs ( $\text{Col}_{x2}$ ) verdrängt, die ebenfalls in die kubische Phase übergeht.



**Abbildung 8-9: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der lyotropen Mesophase von 20 mit Formamid bei 77 °C**

Oberhalb dieser Phase wird ein isotropes Gebiet mit fluiden Phasengrenzen beobachtet, dessen Struktur noch unklar ist. Mit weiter steigendem Lösungsmittelanteil wird eine smektische A-Phase induziert, die sich bei zunehmender Formamidkonzentration und höherer Temperatur in eine weitere kubische Mesophase umwandelt. Diese weist eine maximale Klärtemperatur von 120 °C auf. Bemerkenswert ist, daß beide kubische Mesophasen direkt aneinander grenzen.



**Abbildung 8-10: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der lyotropen Mesophase von 20 mit Formamid bei 42 °C**

In der Reihe der amphiphilen Pentaerythritolether **20**, **23** und **26**, die sich in der Zahl der 3,4-Didecyloxybenzyloxymethylgruppen bzw. Hydroxymethylgruppen unterscheiden, nimmt mit der Anzahl der im Molekül enthaltenen freien OH-Gruppen die Höhe der Klärpunkte der kolumnaren Phasen zu. Die Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt die Aggregation der Moleküle und bewirkt eine Stabilisierung der kolumnaren Struktur. Wird die freie Hydroxyfunktion von Verbindung **26** ebenfalls durch eine 3,4-Didecyloxybenzylethereinheit ersetzt (Tetraether **25**), so führt dies nicht zum Verlust der kolumnaren Phase, sondern nur zu einer Klärpunktsdepression von 8 K. Somit wird in dieser Verbindungsreihe der Übergang von klassischen amphiphilen Mesogenen (Verb. **20** und **23**) zu flüssigkristallinen Blockmolekülen realisiert. Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zu den Amphiphilen **20** und **23** kein Einfluß von protischen Solventien auf flüssigkristallinen Eigenschaften des Tetraethers **25** (Kapitel 4.2.2) beobachtet werden kann.