

1 Einleitung und Motivation

1.1 Der flüssigkristalline Zustand

Seit der erstmaligen Beschreibung des flüssigkristallinen Zustandes im Jahre 1888 durch REINITZER und LEHMANN ist diese spezielle Aggregationsform der Materie Gegenstand wissenschaftlicher Forschung.^[1] Dieses Interesse ist darin begründet, dass der flüssigkristalline Zustand typische Eigenschaften der klassischen Aggregatzustände kristallin und flüssig kombiniert.^[2]

Der kristalline Zustand ist durch eine dreidimensional-periodische Anordnung der den Kristall aufbauenden Bausteine auf festen Gitterplätzen gekennzeichnet. Abgesehen von Schwingungen um die Gleichgewichtslage weisen die Bausteine praktisch keine Beweglichkeit innerhalb des Kristalls auf. Da auch die freie Rotation eingeschränkt ist, liegt hier eine Positions- und Orientierungsfernordnung vor. Folge dieser regelmäßigen Anordnung ist die Richtungsabhängigkeit verschiedener physikalischer Eigenschaften, welche als Anisotropie bezeichnet wird.

Führt man dem kristallinen Festkörper Energie zu, erhöht sich die Beweglichkeit der Teilchen und führt schließlich beim Phasenübergang in den isotrop-flüssigen Zustand zum Verlust der Gitterstruktur. In der resultierenden Flüssigkeit besitzen die Teilchen aufgrund der großen Beweglichkeit keinerlei Fernordnung. Es existieren auch keine ausgezeichneten Richtungen mehr, wodurch die physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten in alle Raumrichtungen gleich sind.

Einige Verbindungen gehen beim Phasenübergang vom hoch geordneten kristallinen Festkörper nicht direkt zur isotropen Flüssigkeit über, sondern durchlaufen einen weiteren Aggregatzustand, den flüssig-kristallinen Zustand. Da sich dieser zwischen dem festen und flüssigen Zustand befindet, werden die dabei ausgebildeten Phasen als *Mesophasen* bezeichnet (von griechisch: *μεσος* - zwischen, mitten). In diesen Phasen besitzen die Moleküle, abhängig von der Art der ausgebildeten Mesophase, einen gewissen Grad an Orientierungs- und Positionsfernordnung, sind aber gleichzeitig beweglich. Die damit verbundene Anisotropie physikalischer Eigenschaften, bei gleichzeitiger vorhandener Fluidität, macht flüssigkristalline Materialien einzigartig in ihrer Fähigkeit auf äußere Stimuli zu reagieren und so z.B. durch das Anlegen eines elektrischen Feldes die Struktur und die Eigenschaften der Mesophasen zu beeinflussen.

Aufgrund der unterschiedlichen Art ihrer Bildung können zwei Klassen von Mesophasen unterschieden werden: Ist deren Ausbildung lediglich von der Temperatur abhängig, spricht man von thermotropen Mesophasen; wird eine Mesophase durch das Auflösen eines amphiphilen Moleküls in einem geeigneten Lösungsmittel erhalten, verwendet man den Begriff lyotrope Mesophase. Letztere sind dabei sowohl von der Konzentration des gelösten Amphiphils als auch von der Temperatur abhängig. Trotz der heute bekannten großen Vielfalt möglicher Strukturen der zur Ausbildung von Mesophasen

befähigten Moleküle, lassen sich diese auf zwei klassische Konzepte zurückführen: die anisometrische Gestalt und den amphiphile Charakter mesomorpher Materialien.

1.2 Mesophasenstrukturen anisometrischer Moleküle

Als anisometrisch bezeichnet man Moleküle mit rigiden Strukturelementen, die eine definierte geometrische Struktur besitzen, und deren molekulare Ausdehnung in die verschiedenen Raumrichtungen unterschiedlich ist. Folge dieser anisometrischen Molekülgestalt sind anisotrope Dispersionswechselwirkungen und sterische Abstoßungskräfte, die als wesentliche Triebkräfte für die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen derartiger Moleküle betrachtet werden können. Es besteht daher ein enger Zusammenhang zwischen der Form der Mesogene und der Struktur der ausgebildeten Mesophasen.^[3] Anisometrische Mesogene bilden zumeist thermotrope Mesophasen aus. Als Beispiele sollen die Mesophasenstrukturen calamitischer Mesogene, mit stäbchenförmiger Gestalt und diskotischer Mesogene, bestehend aus scheibenförmigen Molekülen vorgestellt werden. Daneben wurden vor allem in jüngster Zeit eine Vielzahl von Mesogenen mit weiteren unkonventionellen Formen, z. B.: bananenförmige, pyramidale, ringförmige Mesogene synthetisiert.^[4]

Die zuerst untersuchte und bis heute wichtigste Klasse anisometrischer Moleküle stellen die calamitischen Mesogene dar. Sie bilden bevorzugt nematische und smektische Mesophasen aus (Abb. 1.1). In nematischen Phasen (N) besitzen die Moleküle keinerlei Positionsfernordnung, lediglich eine Vorzugsorientierung der Moleküllängsachsen ist vorhanden, beschrieben durch den Direktor n . In den smektischen Phasen calamitischer Mesogene besitzen die Moleküle zusätzlich zur Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen (Orientierungsfernordnung) einen gewissen Grad an Positionsfernordnung in einer oder zwei Dimensionen und ordnen sich parallel zueinander in Schichten an. Die Moleküllängsachse kann dabei senkrecht zur Schichtebene (SmA) oder geneigt zu dieser (SmC) ausgerichtet sein. Innerhalb der Schichten weisen die Moleküle sowohl in der SmA- als auch in der SmC-Phase keinerlei Positionsfernordnung auf. Es existieren jedoch eine Reihe weiterer smektischer Phasen mit abgestufter Positionsordnung innerhalb der Schichten, diese treten für gewöhnlich bei niedrigerer Temperatur auf (SmB, SmF, SmI).

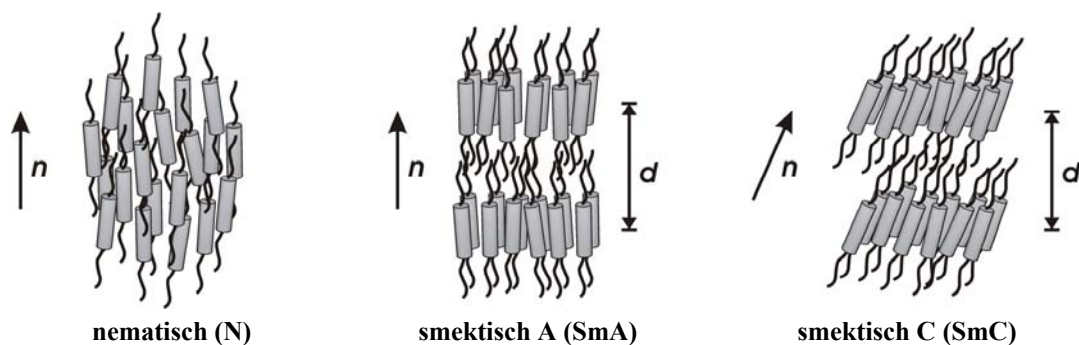


Abb. 1.1: Mesophasenstrukturen calamitischer Moleküle (n Direktor; d Schichtabstand).

Die Fähigkeit scheibenförmiger (diskotischer) Moleküle, flüssigkristalline Phasen auszubilden, wurde schon 1923 von VORLÄNDER diskutiert^[5] aber erst 1977 von CHANDRASEKHAR nachgewiesen.^[6] Die einfachste Phase, die diese Moleküle ausbilden, ist die diskotisch nematische Phase (N_D), welche der nematischen Phase calamitischer Mesogene ähnelt. In dieser Phase nehmen die scheibenförmigen Moleküle wiederum eine bevorzugte Orientierung parallel zueinander an, wobei die Scheibennormalen in Richtung des Direktors orientiert sind (Abb. 1.2). Weitaus öfter bilden diskotische Mesogene aber kolumnare Phasen aus. Dabei ordnen sich die Moleküle durch Stapelung säulenförmig an. Entlang der Säulen können die Moleküle ungeordnet oder mit mehr oder weniger ausgeprägter Ordnung vorliegen. Weiterhin können die Scheibenebenen senkrecht oder geneigt zur Säulenachse orientiert sein.^[7] Die Packung der Säulen in zweidimensionalen Gittern (hexagonal Col_h , rechtwinklig Col_r oder schiefwinklig Col_{ob}) führt zu kolumnaren Phasen mit unterschiedlichen Symmetrien, welche durch Ebenengruppen beschrieben werden können. Daneben sind kolumnare Mesophasen auch von Mesogenen bekannt, welche keine ausgesprochen scheibenförmige Gestalt besitzen bzw. diese erst durch supramolekulare Aggregation zustande kommt.^[8]

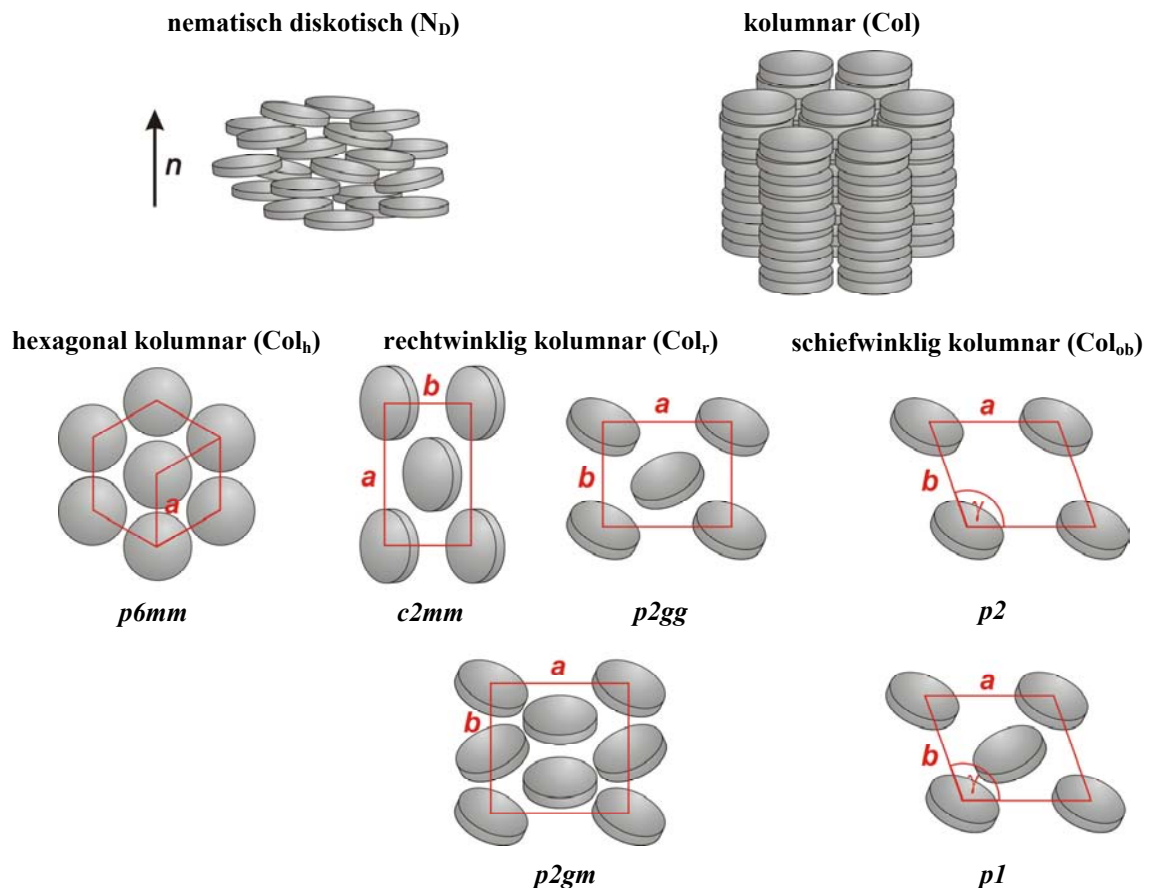


Abb. 1.2: Mesophasenstrukturen diskotischer Moleküle mit den Ebenengruppen der verschiedenen kolumnaren Phasen.

1.3 Mesophasenstrukturen amphiphiler Moleküle

Die Segregation inkompatibler Molekülteile ist die wesentliche Triebkraft für die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen amphiphiler Moleküle.^[9] Als amphiphil sind dabei Strukturen zu verstehen, die aus inkompatiblen separationsfähigen Blöcken aufgebaut sind. Dabei kann es sich wie bei klassischen Amphiphilen um ein hydrophobes und ein hydrophiles Molekülsegment, welche kovalent miteinander verbunden sind, handeln, aber auch um die Kombination polar/unpolar, flexibel/starr oder aliphatisch/perfluoriert. Derartige Moleküle können thermotrope oder lyotrope Mesophasen ausbilden; Verbindungen die zu beidem befähigt sind, bezeichnet man als amphotrope Mesogene.^[10]

Unabhängig davon, ob es sich um lyotrope oder thermotrope Systeme handelt, ist die Ausbildung flüssigkristalliner Phasenstrukturen bei amphiphilen Molekülen wie folgt zu verstehen: Die unterschiedlichen Molekülsegmente sind bestrebt sich voneinander zu separieren, aufgrund deren kovalenten Verknüpfung miteinander ist eine makroskopische Entmischung aber nicht möglich und es kommt stattdessen zur Ausbildung getrennter Mikrodomänen in denen die betreffenden Segmente angereichert sind. Die Art der ausgebildeten Mesophase ist dabei in hohem Maße von der Grenzflächenkrümmung der separierten Bereiche abhängig, welche wiederum durch die relative Größe und Geometrie der unverträglichen Segmente bestimmt wird.

1.3.1 Lyotrope Mesophasen amphiphiler Moleküle

In lyotropen Systemen wird eine Variation der Größe der unverträglichen Molekülteile durch spezifische Wechselwirkungen der Lösungsmittelmoleküle mit einem Segment des amphiphilen Moleküls erreicht, wodurch der Mesophasentyp hier von der Struktur des Amphiphils, der Art des Lösungsmittels, der Temperatur und der Amphiphilkonzentration abhängig ist. Die am besten untersuchten amphiphilen Moleküle, welche lyotrope Mesophasen ausbilden, bestehen aus einem hydrophilen und hydrophoben Molekülteil (z. B.: Tenside, Lipide). In protischen Lösungsmitteln (z. B.: Wasser) aggregieren derartige Verbindungen oberhalb einer für das binäre System charakteristischen Konzentration in Mizellen, welche sphärische, zylindrische oder scheibenförmige Gestalt haben können. Bei steigender Amphiphilkonzentration führen sterische und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Mizellen zur Ausbildung regelmäßiger Überstrukturen derselben und damit zu lyotrop flüssigkristallinen Phasen.

Die Haupttypen lyotroper Mesophasen sind in Abbildung 1.3 dargestellt. Es können lamellare (L_a), hexagonal kolumnare (H_1 , H_2) und kubische Phasen (V_1 , V_2 , I_1 , I_2) beobachtet werden.^[11] Der Index 1 oder 2 gibt dabei an, ob die Grenzflächenkrümmung positiv (Index 1) oder negativ ist (Index 2), wobei per Definition als positiv eine Krümmung zum hydrophoben Molekülteil betrachtet wird. Bei der lamellaren Phase (L_a) ist keine Krümmung der Grenzfläche zwischen den unterschiedlichen Molekülteilen vorhanden. Es handelt es sich um eine Doppelschichtstruktur der amphiphilen Moleküle, welche durch eine Schicht der Lösungsmittelmoleküle voneinander getrennt sind. Durch

Lösungsmittelzugabe wird der Platzbedarf des hydrophilen Molekülteils erhöht, was zu einer positiven Krümmung der hydrophob-hydrophil-Grenzfläche führt. Es bilden sich zylindrische Mizellen, die sich in einer hexagonalen Überstruktur zur H_1 -Phase anordnen. Bei weiterer Erhöhung der Lösungsmittelkonzentration werden schließlich geschlossene Mizellstrukturen gebildet, die sich in dreidimensionalen kubischen Gittern organisieren (I_1). Am häufigsten zu beobachten ist die innenzentrierte kubische Anordnung identischer Mizellen in der Raumgruppe $Im3m$. Ebenfalls gefunden wurden die Anordnungen in flächenzentrierten (Raumgruppe: $Fm3m$) und primitiven Gittern (Raumgruppe: $Pm3n$), wobei für letztere ein komplizierteres Strukturmodell mit zwei verschiedenen Mizelltypen in der Elementarzelle diskutiert wird.^[12]

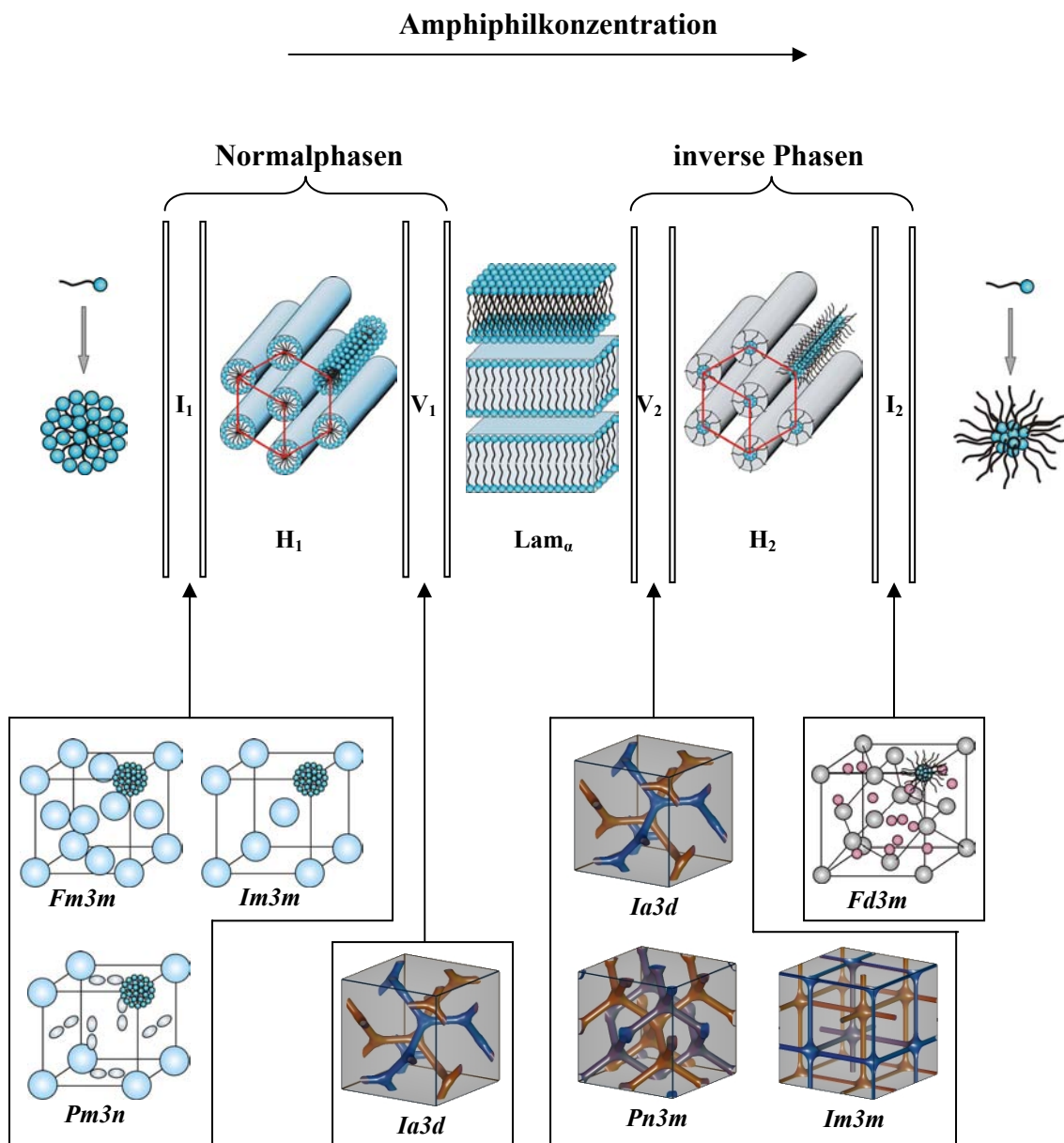


Abb. 1.3: Strukturen lyotroper Mesophasen und deren Auftreten innerhalb des Phasendiagramms.

Wird die Amphiphilkonzentration ausgehend von der L_α -Phase erhöht, erhält man die entsprechenden inversen Varianten der hexagonalen (H_2) und kubischen Phase (I_2). Die einzige bislang bekannte kubische Anordnung inverser Mizellen in lyotropen Systemen ist jene mit der Raumgruppe $Fd3m$. Die Struktur der Phase ist kompliziert und wird mit einer Anordnung großer Mizellen in einer Diamantgitterstruktur beschrieben, deren tetraedrischen Lücken vollständig von Clustern kleinerer Mizellen besetzt sind.^[13]

Ein weiterer Typ kubischer Mesophasen (V_1 , V_2) findet sich in den Gebieten zwischen den lamellaren und hexagonal kolumnaren Mesophasen. Diese bikontinuierlichen kubischen Phasen sind aus zwei sich gegenseitig durchdringenden, aber nicht miteinander verbundenen Netzwerken verzweigter Säulen aufgebaut. Dabei wird ein Segment des amphiphilen Moleküls von einem Kontinuum des jeweils anderen umgeben. Verschiedene bikontinuierliche Strukturen mit den kubischen Raumgruppen $Ia3d$, $Im3m$ und $Pn3m$ konnten nachgewiesen werden.^[14]

Neben den bikontinuierlichen kubischen Phasen können in lyotropen Systemen eine Reihe weiterer komplexer Mesophasenstrukturen zwischen der lamellaren und hexagonal kolumnaren Organisation auftreten.^[10c, 11b] Darunter befinden sich onduierte Schichtstrukturen,^[15] *mesh*-Phasen (Schichtstrukturen mit geordneten oder ungeordneten penetrierenden Bereichen einer seggregierten Komponente)^[16] und *ribbon*-Phasen (rechtwinklig kolumnare Phasen)^[17].

1.3.2 Thermotrope Mesophasen amphiphiler Moleküle

Die in lyotropen Systemen beobachtete Phasensequenz ist nicht auf Amphiphil/Lösungsmittel-Systeme beschränkt, sondern lässt sich generell auch auf thermotrope Mesophasen binärer Amphiphile, welche keine anisometrischen Einheiten beinhalten, übertragen. Zu den am besten untersuchten flexiblen Amphiphilen, die thermotrope Mesophasen, ausbilden zählen Zuckerderivate^[18], andere Polyhydroxyamphiphile^[19] und Pentaerythritverbindungen^[20]. Einige Beispiele sind in den Abbildungen 1.4 und 1.5 dargestellt. Die Mesophasenmorphologie wird auch bei derartigen Verbindungen durch die Größe der inkompatiblen Bereiche gesteuert und kann durch die gezielte Variation der Anzahl der Hydroxygruppen bzw. der Anzahl der unpolaren Ketten variiert werden. Wie an den Beispielen ersichtlich ist, setzt die Ausbildung von mesomorphen Eigenschaften niedermolekularer Amphiphile häufig zusätzliche attraktive Wechselwirkungen, z. B. Wasserstoffbrückenbindungen oder ionische Wechselwirkungen, bzw. einen hohen intramolekularen Polaritätskontrast der einzelnen Molekülsegmente voraus.^[9e] Daher werden die Mesophasenstabilitäten durch die Verwendung von Perfluor-, Carbosilan- oder Oligosiloxanfragmenten zumeist deutlich gegenüber den entsprechenden Verbindungen mit Kohlenwasserstoffketten erhöht.

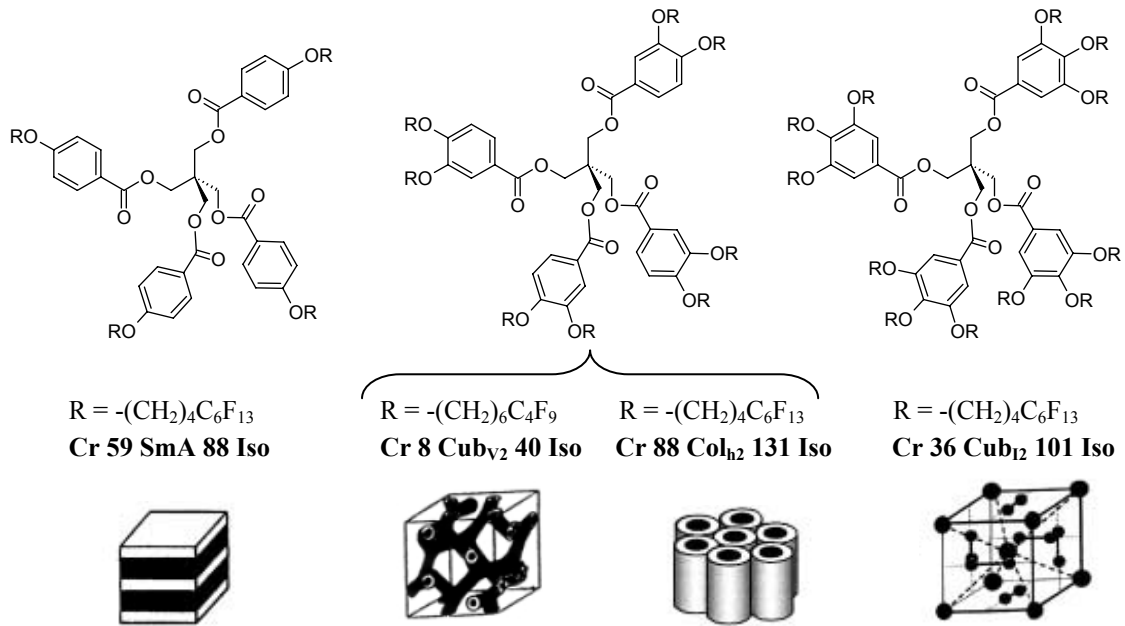


Abb. 1.4: Mesophasenstrukturen von substituierten Pentaerythritoltetrabenzoaten in Abhängigkeit zur Anzahl der unpolaren semiperfluorierten Substituenten.^[20c]

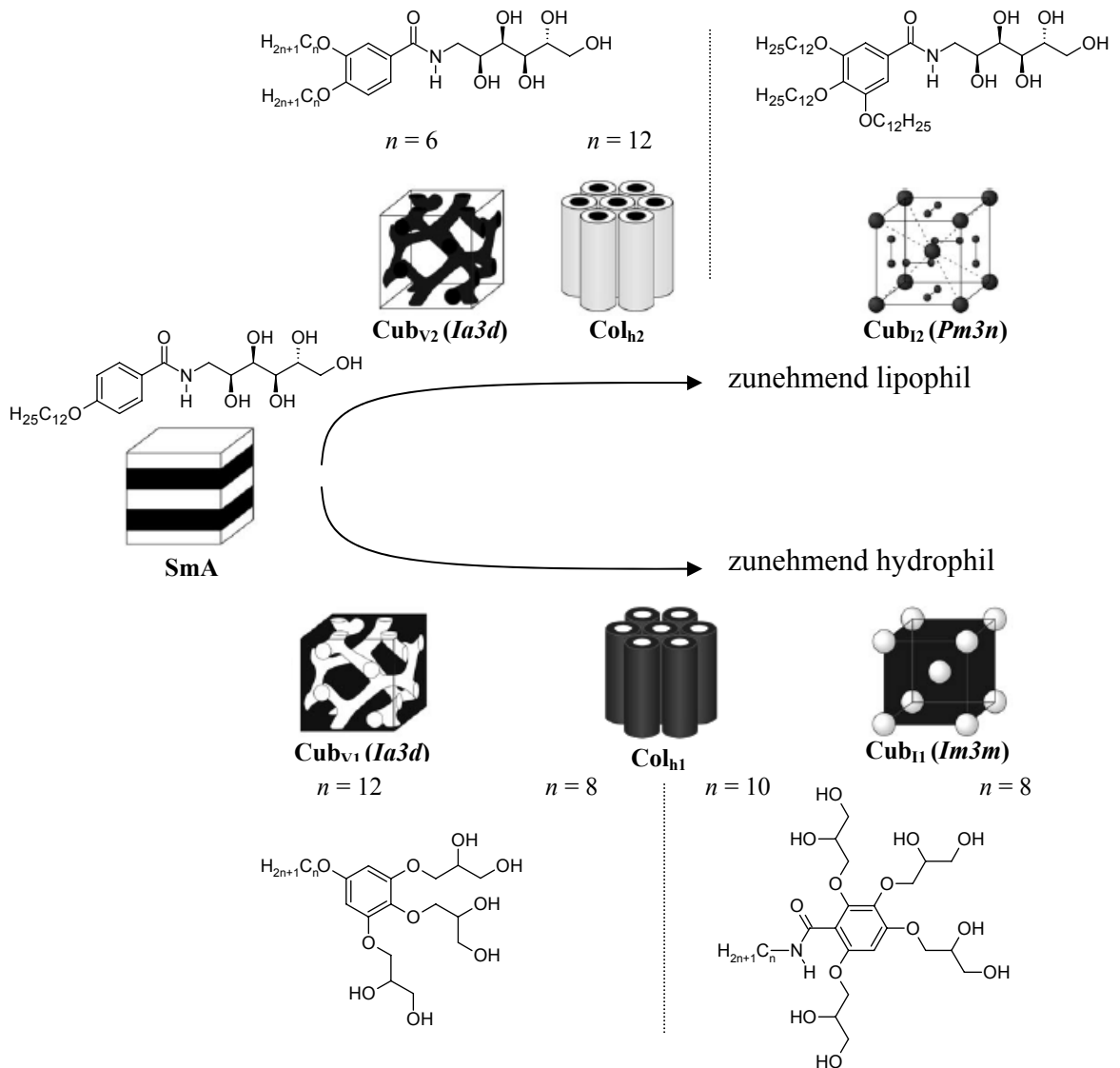


Abb. 1.5: Einfluss des Molekülbaus von Polyhydroxyamphiphilen auf die Mesophasenstrukturen.^[19c]

1.3.3 Mesophasenstrukturen amphiphiler Polymere – Blockcopolymer

Blockcopolymer gehören zur großen Klasse flüssigkristalliner Polymere. Anders als in statistischen Copolymeren, die aus einer regellosen Abfolge verschiedener Monomere bestehen, sind Blockcopolymer aus homogenen Blöcken aufgebaut, die jeweils nur aus einem Monomer gebildet werden und kovalent miteinander verknüpft sind. Aus der unterschiedlichen Anzahl der miteinander verknüpften Blöcke und der Anzahl der verwendeten Monomere resultieren komplex aufgebaute Makromoleküle wie lineare Zwei-, Drei-, oder Multiblockcopolymer und nicht-lineare Architekturen wie Stern- und Propf-copolymer.^[21] Einige dieser möglichen Architekturen sind in Abbildung 1.6 dargestellt.

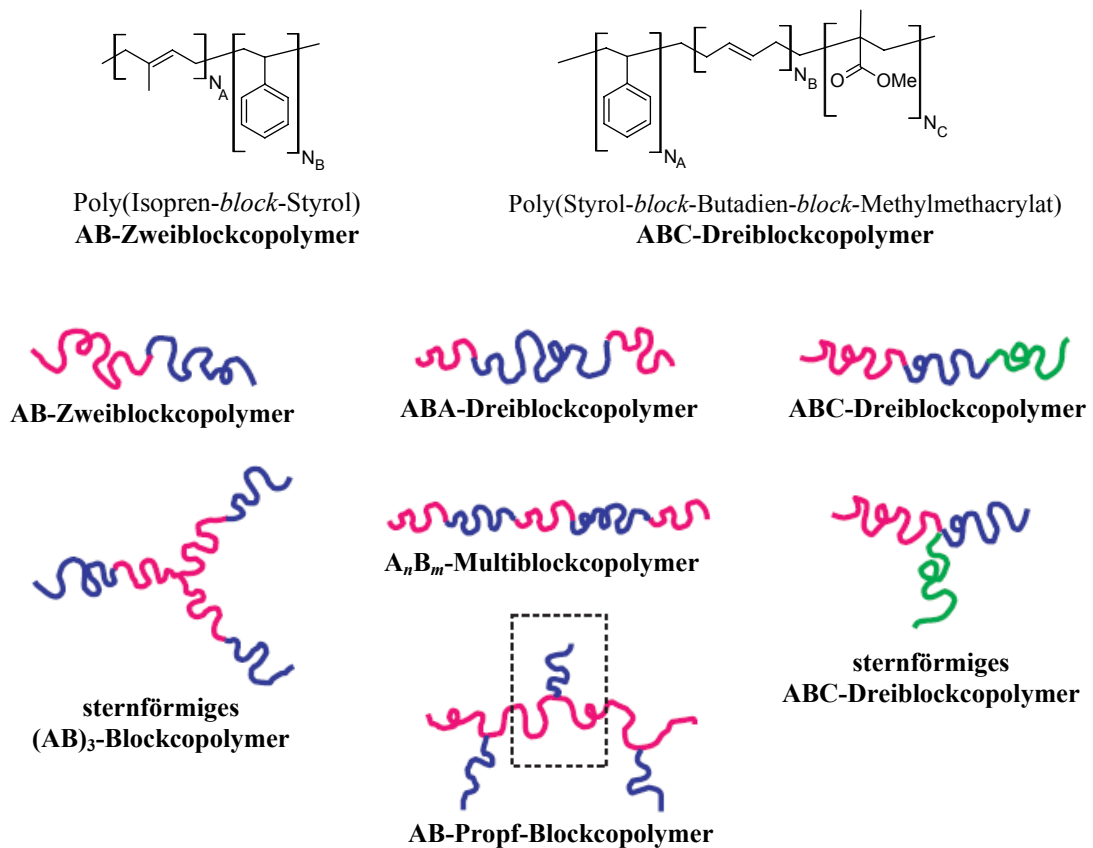


Abb. 1.6: Ausgewählte Beispiele für Zwei- und Dreiblockcopolymer-Architekturen.^[22]

Blockcopolymer bilden sowohl thermotrope als auch lyotrope Mesophasen aus und gehören somit zu den amphotropen flüssigkristallinen Materialien. Die Morphologie der ausgebildeten Mesophasen hängt hauptsächlich von drei Faktoren ab: Der relativen Größe der einzelnen Blöcke, ausgedrückt über die Volumenbrüche ($f_A, f_B, f_C \dots$); dem Wechselwirkungsparameter χ , welcher die Inkompatibilität der unterschiedlichen Blöcke beschreibt und umgekehrt proportional zur Temperatur ist, und dem Gesamtpolymerisationsgrad N , der sich aus der Summe der Polymerisationsgrade der einzelnen Blöcke ergibt ($N = N_A + N_B + N_C \dots$).^[23] Über den Polymerisationsgrad N können außerdem gezielt die Dimensionen der Überstrukturen von einigen Nanometern bis mehreren hundert Nanometern eingestellt werden.

Bei den aus zwei unterschiedlichen Blöcken aufgebauten AB-Zweiblockcopolymeren sind die gleichen Mesophasenstrukturen zu beobachten wie für niedermolekulare Amphiphile und für Amphiphil/Lösungsmittel-Systeme. Mit steigendem Anteil einer Komponente ändert sich die Struktur von sphäroidisch kubisch (Cub_I), zu hexagonal kolumnar (Col_h), zu bikontinuierlich kubisch (Cub_V) zu lamellar (SmA) und den entsprechenden inversen Strukturen.^[24] Neben der bikontinuierlich kubischen Struktur konnten zwischen der lamellaren und hexagonalen Organisation zwei weitere Mesophasenstrukturen nachgewiesen werden, eine hexagonal-perforierte lamellare Struktur (HPL) und eine hexagonal-modulierte lamellare Struktur (HML). Während letztere lediglich eine Übergangsstruktur darstellt, handelt es sich bei der HPL-Struktur um eine langlebige metastabile Organisationsform.^[25]

Weitaus kompliziertere Mesophasenstrukturen werden bei ABC-Dreiblockcopolymeren gefunden. Exemplarisch ist in Abbildung 1.7 das experimentell ermittelte Phasendiagramm von linearen Dreiblockcopolymeren aus Polystyrol (PS), Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP) und Poly(*tert*-Butylmethacrylat) (PtBMA) wiedergegeben. Neben einer dreifach segregierten Schichtstruktur (a) sind dabei eine lamellare Struktur mit Zylindern der dritten Komponente in einer der Unterschichten (d) und verschiedene Kern-Schale-Strukturen (b, c, f) zu beobachten. In den Kern-Schale Strukturen werden die Kerne von der im Unterschuss vorhandenen Komponente gebildet und von dem Kontinuum der Hauptkomponenten durch eine Schale des mittleren Blocks getrennt.

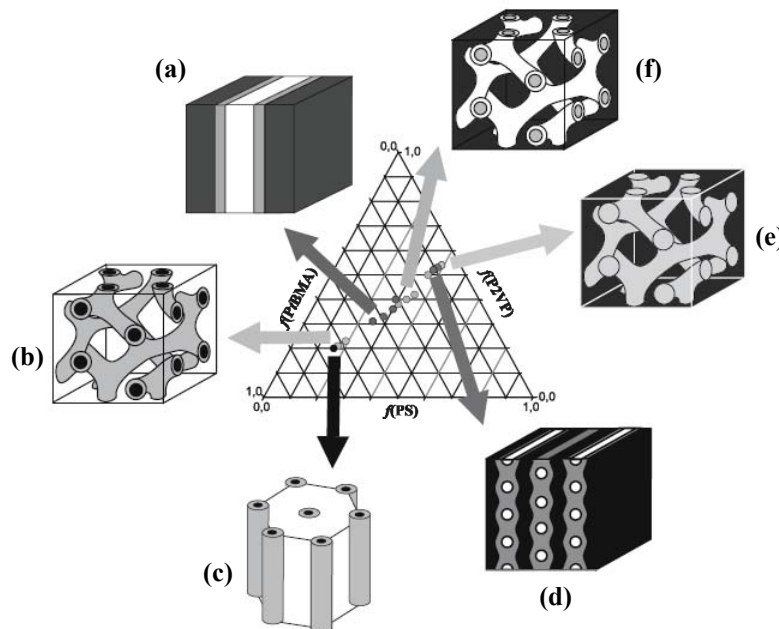


Abb. 1.7: Experimentell ermitteltes Phasendiagramm von linearen Dreiblockcopolymeren aus Polystyrol (PS), Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP) und Poly(*tert*-Butylmethacrylat) (PtBMA); PS-Phase: schwarz; P2VP-Phase: grau; PtBMA-Phase: weiß.^[25d, 26]

1.4 Kombination von Mikroseggregation und Anisometrie

Die fortschreitende Entwicklung auf dem Gebiet der Blockcopolymere, mit welchen immer komplexere Mesophasenmorphologien realisiert werden können, haben in jüngster Zeit zu vermehrten Anstrengungen geführt, solche komplexe Mesophasenstrukturen auch in niedermolekularen Systemen zu verwirklichen. Diese Bemühungen sind darin begründet, dass von niedermolekularen Mesogenen geordnete Überstrukturen in Größenbereichen von *ca.* 2-10 nm gebildet werden, welche mit Blockcopolymeren nur schwer zu erreichen sind. Des Weiteren besitzen die flüssigkristallinen Phasen von Blockcopolymeren höhere Viskositäten und können daher auf externe Stimuli wesentlich langsamer reagieren, wodurch es auch schwierig ist, gleichmäßig geordnete Strukturen über große Bereiche zu erhalten. In Bezug auf mögliche Anwendungen, welche schnelle Reaktionszeiten und leicht zu verarbeitende Materialien erfordern, stellen vor allem die letztgenannten Punkte entscheidende Nachteile von Polymeren gegenüber niedermolekularen, flüssigkristallinen Verbindungen dar.^[9e]

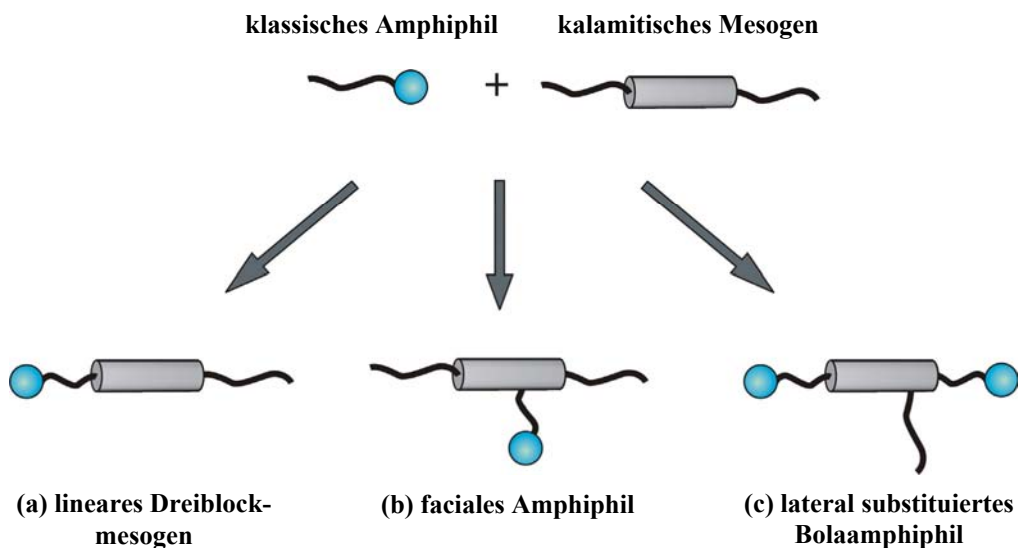


Abb. 1.8: Topologien von Dreiblockmolekülen bestehend aus flexiblen unpolaren Ketten, hydrophilen Gruppen und calamitischen Strukturelementen.

Als erfolgreicher Ansatz zur Realisierung komplexer Mesophasenmorphologien in niedermolekularen Systemen hat sich die Kombination der strukturbestimmenden Prinzipien von Amphiphilen, der Mikroseggregation, mit der Vorzugsorientierung anisometrischer Strukturelemente erwiesen. Bei klassischen calamitischen und diskotischen Mesogenen wirken diese strukturbildenden Effekte kooperativ und verstärken sich gegenseitig. So ist die Bildung smektischer Phasen calamitischer Mesogene mit der parallelen Orientierung der rigiden stäbchenförmigen Molekülteile und der Segregation von den flexiblen terminalen Alkylketten verbunden. Die lineare Architektur führt hierbei zu getrennten Schichten der parallel orientierten rigiden Molekülteile und der ungeordneten flexiblen Alkylketten. Durch die Kombination der Molekülarchitektur von klassischen Amphiphilen mit denen calamitischer Mesogene können verschiedene Topologien nieder-

molekulare Dreiblockmoleküle erhalten werden (Abb. 1.8). Der Ersatz einer terminalen Kette durch eine hydrophile Gruppe führt zu linearen Dreiblockmolekülen (Abb. 1.8a). Die Anbindung einer hydrophilen Gruppe in lateraler Position ergibt faciale Amphiphile (Abb. 1.8b). Werden beide terminalen Ketten durch hydrophile Gruppen ersetzt und die unpolare Gruppe in die laterale Position verschoben, erhält man lateral substituierte Bolaamphiphile (Abb. 1.8c).

Besonders interessante Mesophasenstrukturen wurden bei facialen Amphiphilen^[27] und lateral substituierten Bolaamphiphilen beobachtet. In beiden Fällen stehen die treibenden Kräfte zur Selbstorganisation in Konkurrenz zueinander. Das Bestreben der rigiden kalamitischen Einheiten, sich parallel zueinander zu orientieren, wird durch die zur Segregation neigenden unterschiedlich polaren Molekülteile gestört. Im komplexen Wechselspiel dieser strukturbildenden Kräfte werden Mesophasenstrukturen erhalten, die weder bei klassischen Amphiphilen noch bei anisometrischen Mesogenen beobachtet werden können. Die Strukturen ähneln vielmehr den komplexen Morphologien flüssigkristalliner Phasen von ABC-Dreiblockcopolymeren.

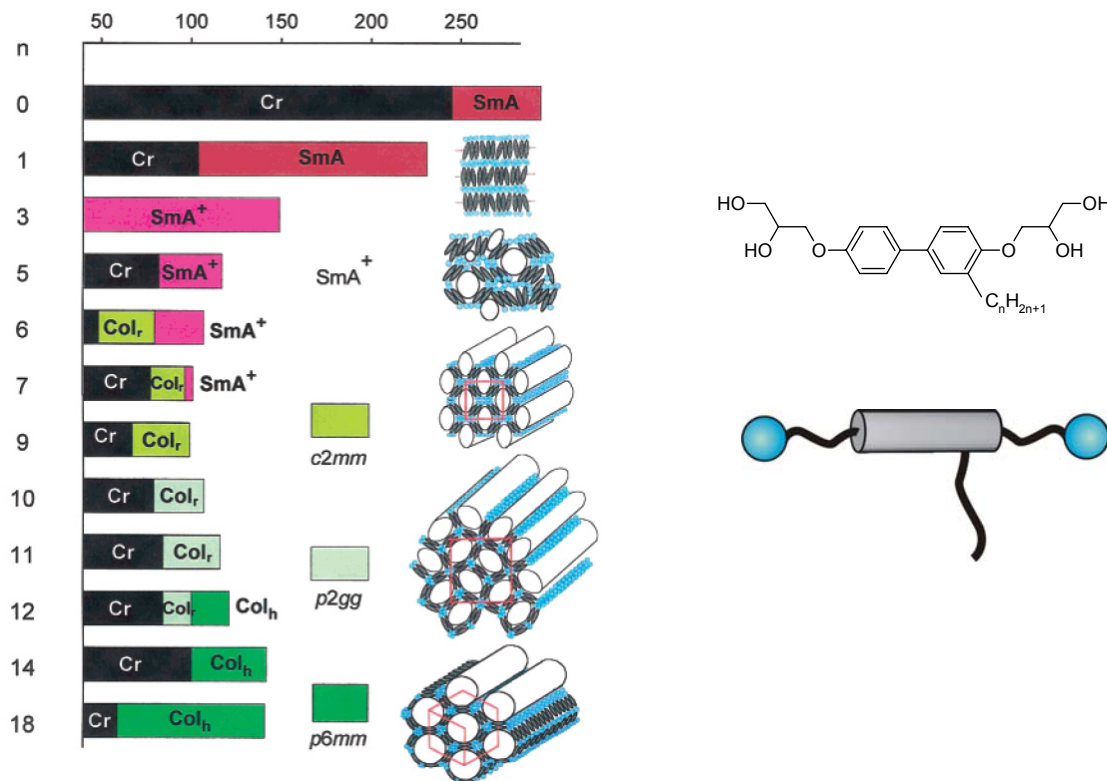


Abb. 1.9: Mesophasenstrukturen lateral alkyliertes Bolaamphiphile.^[28]

In Abbildung 1.9 sind die Mesophasenstrukturen lateral alkyliertes Bolaamphiphile dargestellt. Ausgehend von der sehr stabilen SmA-Phase der unsubstituierten Verbindung ist mit Verlängerung der lateralen Kette zunächst eine Störung dieser Schichtstruktur verbunden, welche zu einer Verringerung der Mesophasenstabilität und der Ausbildung einer stark gestörten Schichtstruktur (SmA^+) führt. Bei weiterer Verlängerung des lateralen Substituenten verhindern die starken attraktiven Wechselwirkungen der zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigten terminalen Diolgruppen einen

vollständigen Kollaps der molekularen Ordnung. Stattdessen kommt es zu Ausbildung verschiedener kolumnarer Mesophasen, in denen sich die Alkylketten in säulenförmigen Aggregaten separieren, welche von den rigiden Biphenyleinheiten umgeben sind. Die Struktur wird durch ein von den terminalen Diolgruppen gebildetes Wasserstoffbrückennetzwerk stabilisiert. Der relative Raumbedarf der lateralen Substituenten im Bezug zur Größe des bolaamphiphilen Molekülteils definiert dabei die Form der säulenförmigen Aggregate und die Anzahl der sie umgebenden Biphenylsegmente. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Querschnittsflächen und die Positionsfernordnung der Säulen in zwei Dimensionen führen zu kolumnaren Mesophasen mit unterschiedlichen Symmetrien ($Col_r/c2mm$, $Col_r/p2gg$, $Col_h/p6mm$). Ähnliche Zylinderstrukturen wurden auch für faciale Amphiphile gefunden, allerdings werden die Säulen hierbei von einem Kontinuum der polaren Substituenten gebildet, während sich die terminalen Alkylketten in den Bereichen der Zylinderecken befinden. Wie in der Abbildung 1.10 ersichtlich ist, sind diese Zylinderstrukturen vergleichbar mit den Morphologien von sternförmigen ABC-Dreiblockcopolymeren, bei welchen die unterschiedlichen Blöcke in drei phasenseparierten Bereichen konzentriert sind und sich in tetragonaler oder hexagonaler Symmetrie anordnen.

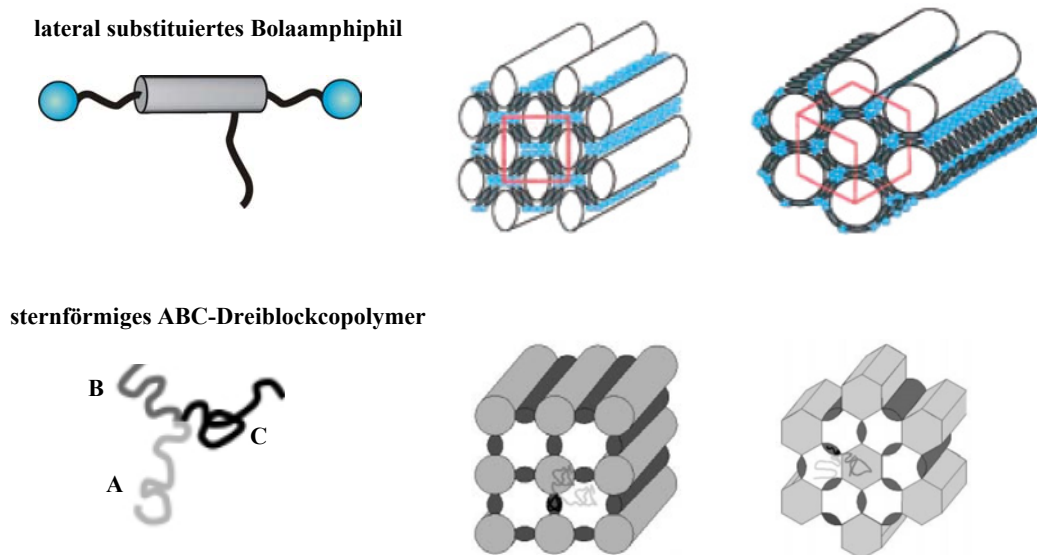


Abb. 1.10: Vergleich der Mesophasenstrukturen lateral substituierter Bolaamphiphile^[28] und sternförmiger ABC-Dreiblockcopolymeren.^[29]

1.5 Zielstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung der mesomorphen Eigenschaften neuer polyphiler Blockmoleküle, welche potentiell zur Ausbildung komplexer Mesophasenstrukturen befähigt sind. Dabei soll auf die Erkenntnisse aus früheren Arbeiten aufgebaut werden, die gezeigt haben, dass die Kombination von kalamitischen Strukturelementen mit Gruppen welche zur Segregation bzw. Aggregation neigen in lateral substituierten Bolaamphiphilen zu einzigartigen Phasenstrukturen führen kann. Da die Phasenstrukturen dabei über die Größe und Art des lateralen Substituenten

leicht zu beeinflussen ist, liegt das Hauptanliegen der Arbeit auf der Variation dieses Strukturelementes an bolaamphiphilen Biphenylderivaten. Dazu sollen bolaamphiphile Moleküle synthetisiert werden, die einen längeren Alkylsubstituenten tragen als die bislang untersuchten Verbindungen. Mit der Einführung von perfluorierten und carbosilanhaltigen Gruppen soll die Größe und Inkompatibilität des lateralen Substituenten gegenüber dem kalamitischen Segment weiter vergrößert werden. Im Weiteren soll der Einfluss von verzweigten und chiralen lateralen Substituenten auf die mesomorphen Eigenschaften bolaamphiphiler Moleküle untersucht werden. Durch die Positionsverschiebung des lateralen Substituenten am Biphenylsegment und der Einführung zusätzlicher Methylsubstituenten am benachbarten Phenylring sollen die Auswirkungen kleiner struktureller Veränderungen am kalamitischen Molekülteil überprüft werden. Ferner sollen bolaamphiphile Terphenyl- und Tolanderivate untersucht werden, die zwei laterale Substituenten tragen. Abbildung 1.11 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Zielstrukturen.

Eine eingehende Analyse der mesomorphen Eigenschaften und Phasenstrukturen der synthetisierten Verbindungen soll durch polarisationsmikroskopische, differentialkalorimetrische und röntgenographische Untersuchungen erfolgen.

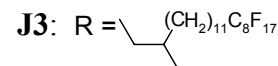
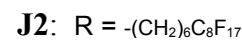
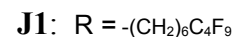
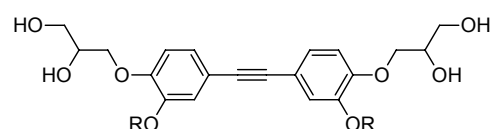
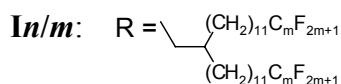
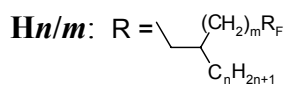
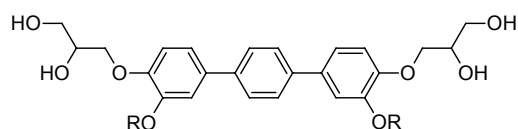
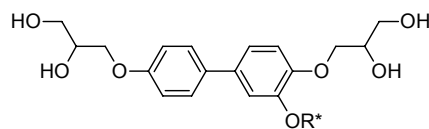
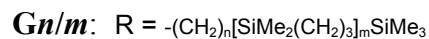
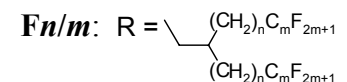
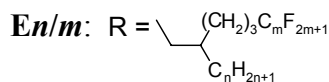
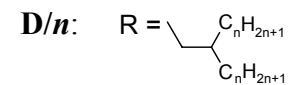
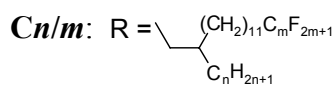
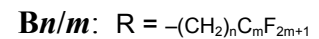
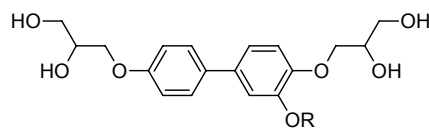


Abb. 1.11: Übersicht der wichtigsten Zielstrukturen der vorliegenden Arbeit.