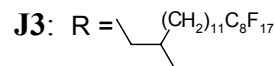
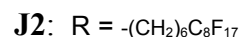
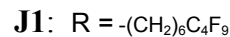
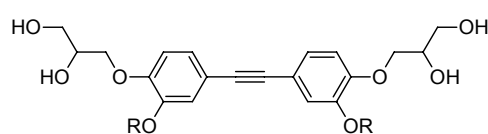
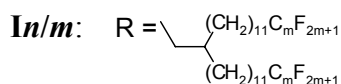
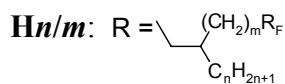
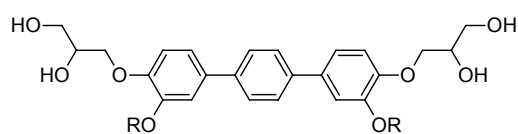
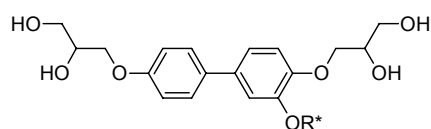
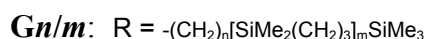
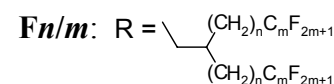
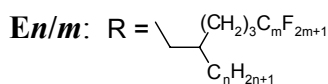
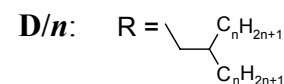
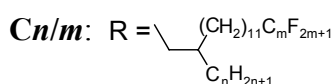
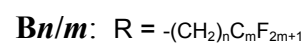
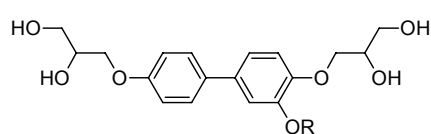


# 4 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung der mesomorphen Eigenschaften neuer polyphiler Blockmoleküle, welche potentiell zur Ausbildung komplexer Mesophasenstrukturen befähigt sind. Dabei wurde auf die Erkenntnisse aus früheren Arbeiten aufgebaut, welche zeigten, dass durch die Verknüpfung von anisometrischen Molekülbausteinen mit Gruppen welche zur Segregation bzw. Aggregation befähigt sind neuartige Phasenstrukturen realisiert werden können, die von klassischen Mesogenen nicht bekannt sind.



**Abb. 4.1:** Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen.

Die Grundstruktur aller hier diskutierten Verbindungen bildet ein kalamitisches Segment, an dem sich in den terminalen Positionen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Diolgruppen befinden. In der lateralen Position dieser so genannten bolaamphiphilen Moleküle wurde ein unpolarer Substituent über eine Ethergruppe mit dem starren Molekülteil verknüpft (Abb. 4.1). Der Hauptteil der Arbeit

beschäftigt sich mit der Variation der Struktur und Größe des lateralen Substituenten an einem Biphenylsegment als kalamitischer Struktureinheit und den damit verbundenen Änderungen der mesomorphen Eigenschaften. Des Weiteren wurden Bolaamphiphile mit chiralen Substituenten synthetisiert und Variationen am kalamitischen Teil der bolaamphiphilen Moleküle selbst vorgenommen. Dazu wurde an ausgewählten Biphenylderivaten sowohl die Position des lateralen Substituenten verändert, als auch, unabhängig davon, der Einfluss einer zusätzlichen lateralen Methylgruppe in 2'- und 3'-Position untersucht. Im letzten Teil der Arbeit wurden bolaamphiphile Verbindungen synthetisiert und charakterisiert deren kalamitisches Strukturelement aus einem Terphenyl- bzw. Diphenylacetylensegment besteht, an welche zwei laterale Substituenten an den äußeren Phenylringen fixiert wurden.

Schlüsselschritte in der Synthese der diskutierten Verbindungen waren die Palladiumkatalysierte SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktionen zum Aufbau der kalamitischen Strukturelemente und die Anbindung der lateralen Substituenten in einem späten Syntheseschritt mittels WILLIAMSON-Veretherung. Die Charakterisierung der Mesophasen erfolgte durch Polarisationsmikroskopie, DSC und röntgenographische Untersuchungen.

Bolaamphiphile Biphenylderivate mit lateralen Alkylsubstituenten **A/n** wurden mit Kettenlängen von  $n = 14, 16, 18, 20$  und  $22$  Kohlenstoffatomen synthetisiert. Mit der Vergrößerung des lateralen Substituenten ist dabei ein Übergang von einer hexagonal kolumnaren Phase ( $Col_h$ ) über eine rechtwinklig kolumnare Phase ( $Col_r/c2mm$ ) zu einer lamellar smektischen Mesophase ( $Lam_{Sm}$ ) zu beobachten (Abb. 4.2). Die kolumnaren Phasen stellen Zylinderstrukturen dar, in denen die Zylinderwände von den rigiden Biphenylsegmenten gebildet werden, welche die vom Rest des Moleküls in säulenförmigen Aggregaten segregierten Bereiche der lateralen Alkylketten umschließen. Diese 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 die Form der Zylinder und die Notwendigkeit der regulären Organisation im Raum führt dazu, dass nur bestimmte polygonale Zylinderstrukturen möglich sind. In der bei Kettenlängen von  $n = 14$  und  $n = 16$  zu beobachtenden hexagonal kolumnaren Phase ( $Col_h$ ) werden die Zylinderwände von sechs Biphenylsegmenten gebildet, welche die Form eines regelmäßigen Hexagons einnehmen. Der bei einer solchen Anordnung für die lateralen Substituenten zur Verfügung stehende Raum erfordert eine starke Verknäulung der Alkylketten, die ab einer Kettenlänge von  $n = 18$  offensichtlich nur bei erhöhter Temperatur gewährleistet ist. Bei tiefer Temperatur findet man bei dieser Verbindung eine rechtwinklig kolumnare Mesophase ( $Col_r/c2mm$ ), in der acht Biphenylsegmente die Form eines gestreckten Hexagons einnehmen. Ab einer Kettenlänge von  $n = 20$  ist der Raumbedarf der lateralen Substituenten so groß, dass nur noch diese rechtwinklig kolumnare Mesophase auftritt. Bei Verbindung **A/22** ist bei hoher Temperatur der für die lateralen Substituenten zur Verfügung stehende Raum auch in einer solchen Anordnung nicht mehr ausreichend, wodurch die Zylinderstruktur zusammenbricht und eine lamellar smektische Phase ( $Lam_{Sm}$ ) gebildet wird.

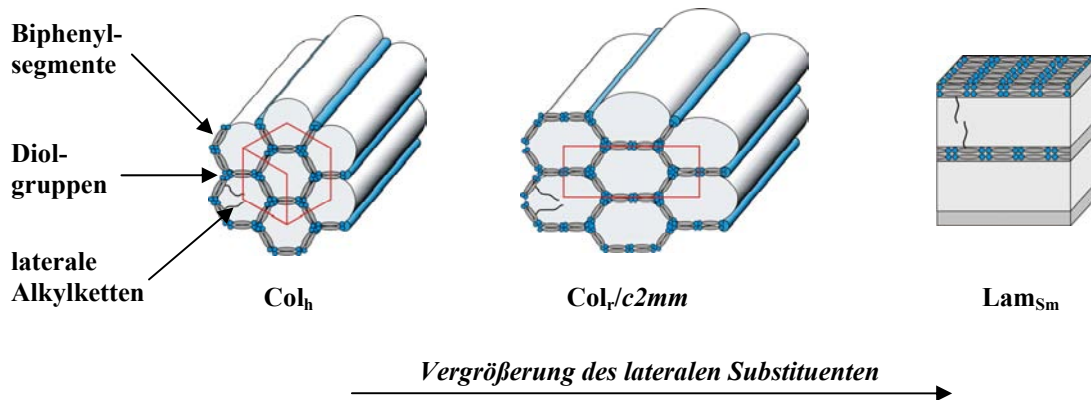


Abb. 4.2: Mesophasenstrukturen der Bolaamphiphile  $A/n$  mit lateralen Alkylsubstituenten.

Ein Übergang von der Organisation in kolumnaren Phasen mit Zylinderstrukturen hin zu lamellaren Phasen ist auch bei den Verbindungen  $Bn/m$  mit semiperfluorierten Substituenten zu beobachten (Abb. 4.3). Während die Verbindung mit dem kleinsten lateralen Substituenten ausschließlich die rechteckig kolumnare Mesophase ( $Col_r/c2mm$ ) zeigt, werden bei größeren Substituenten lamellare Mesophasen beobachtet. Es konnten drei unterschiedliche lamellare Phasen identifiziert werden ( $Lam_{Iso}$ ,  $Lam_N$  und  $Lam_{Sm}$ ), die von einigen Verbindungen mit fallender Temperatur nacheinander ausgebildet werden. Diese lamellaren Phasen stellen Schichtstrukturen dar, die von getrennten Schichten der bolaamphiphilen Molekülsegmente und den unpolaren Schichten der semiperfluorierten Ketten gebildet werden. Die semiperfluorierten Ketten liegen in den unpolaren Schichten zwar ungeordnet aber mit einer Vorzugsrichtung senkrecht zu den Schichtebenen vor. Die drei lamellaren Phasen unterscheiden sich im Ordnungsgrad der Biphenylsegmente innerhalb der polaren Schichten: In der  $Lam_{Iso}$ -Phase liegen diese nahezu regellos zueinander vor. Innerhalb der  $Lam_N$ -Phase besitzen die Biphenylsegmente eine Orientierungsfernordnung, zu der in der  $Lam_{Sm}$ -Phase ein gewisser Grad an Positionsfernordnung hinzukommt. Diese Phasen können somit als lamellierte Analoga der isotropen, nematischen und smektischen Phase aufgefasst werden. Bei der lamellar smektischen Phase stellte sich die Frage, ob die polaren Schichten der bolaamphiphilen Molekülsegmente eine Positionskorrelation aufweisen oder unkorreliert vorliegen. Anhand der röntgenographischen Befunde ließ sich diese nicht abschließend klären, lediglich bei einer Verbindung weisen die erhaltenen Kleinwinkelreflexe auf das Vorhandensein eines zweidimensionalen primitiven Gitters ( $Col_r/p2mm$ ) und damit auf eine Positionskorrelation benachbarter Schichten hin. Im Übergangsbereich zwischen der Organisation in geschlossenen Zylinderstrukturen und den Schichtstrukturen der lamellaren Phasen konnte darüber hinaus eine kolumnare Phase mit schiefwinkligen Gitter ( $Col_{ob}$ ) nachgewiesen werden, deren Struktur sowohl als geschlossene Zylinderstruktur als auch mit ondulierten Schichtstrukturen beschrieben werden kann.

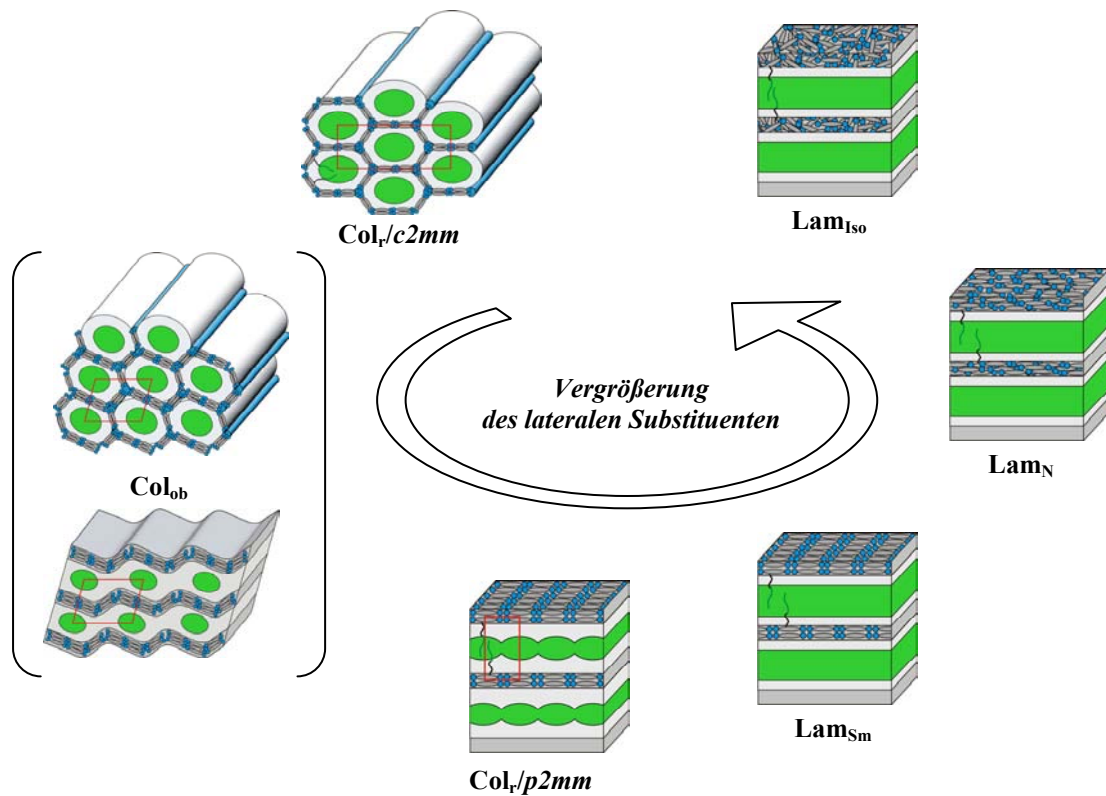


Abb. 4.3: Mesophasenstrukturen der Verbindungen **B<sub>n</sub>/m** mit semiperfluorierten Substituenten.

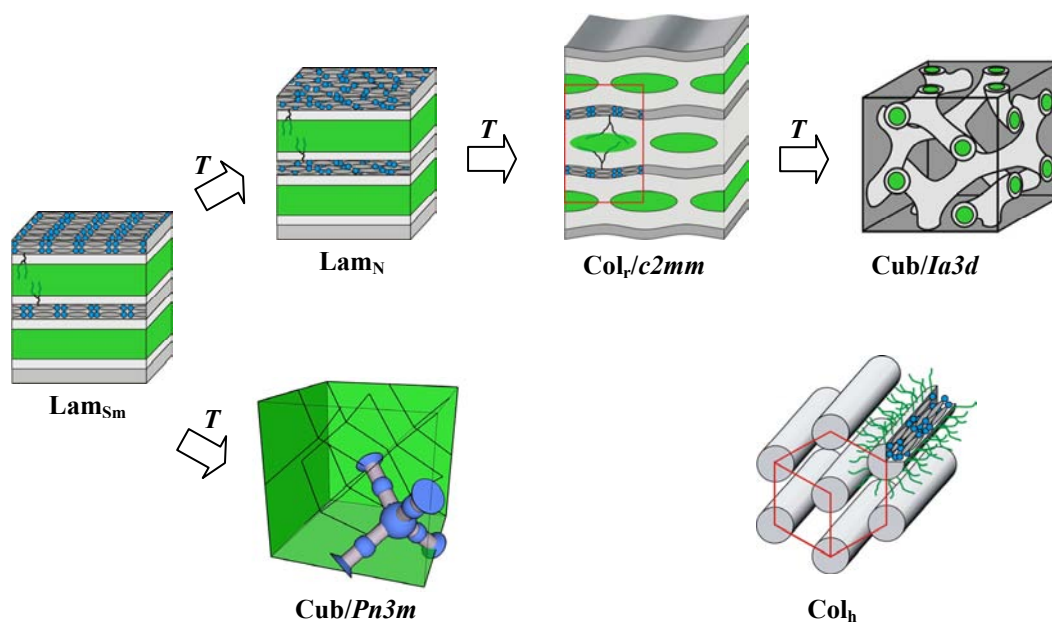
Durch die Einführung von verzweigten lateralen Substituenten in die Architektur bolaamphiphiler Moleküle gelang es, die Umwandlungstemperaturen der ausgebildeten Mesophasen zu senken. In Abhängigkeit von der Größe der Verzweigungsgruppe und dem Fluorierungsgrad waren dabei neue Mesophasenstrukturen zu beobachten. So konnte bei den Verbindungen **C<sub>n</sub>/m** mit kurzen Verzweigungsgruppen an einem langem semiperfluoriertem Substituenten, neben lamellaren Phasen eine kolumnare Phase (**Col<sub>r</sub>/c2mm**) nachgewiesen werden, die eine weitere Übergangsform zwischen der Anordnung in geschlossenen Zylinderstrukturen und den Schichtstrukturen der lamellaren Phasen darstellt. Bei den Verbindungen **E<sub>n</sub>/m** mit verzweigten lateralen Substituenten die einen Alkyl-Arm und einen semiperfluorierten Alkyl-Arm mit annähernd gleicher Kettenlänge tragen, ist eine starke Bevorzugung der Anordnung in korrelierten Schichtstrukturen zu verzeichnen. Hier führt die Segregation der perfluorierten Segmente von den Alkylketten zur Ausbildung von Säulen mit erhöhter Konzentration der perfluorierten Segmente innerhalb der unpolaren Schichten der lateralen Substituenten, woraus eine Korrelation der aromatischen Schichten resultiert (Abb. 4.4). Die Positionskorrelation benachbarter Schichten führt dabei in den meisten Fällen zu primitiven zweidimensionalen Gittern (**Col<sub>r</sub>/p2mm**), bei der Verbindung mit dem kürzesten verzweigten Substituenten konnte aber auch eine analoge Struktur mit einem zentrierten Gitter (**Col<sub>r</sub>/c2mm**) nachgewiesen werden (eine korrelierte Schichtstruktur mit primitivem zweidimensionalem Gitter konnte auch bei einer Verbindung der Reihe **D<sub>n</sub>/m** mit symmetrisch verzweigten Alkylsubstituenten beobachtet werden).



**Abb. 4.4:** Korrelierte Schichtstrukturen bolaamphiphiler Moleküle mit verzweigten lateralen Substituenten  $D/n$  und  $En/m$ .

Eine weitere Vergrößerung des relativen Raumbedarfs des lateralen Substituenten bolaamphiphiler Moleküle führt bei den Verbindungen  $Fn/m$ , die verzweigte Substituenten mit zwei semiperfluorierten Alkyl-Armen tragen, zu weiteren interessanten Mesophasenstrukturen. Neben lamellaren Phasen sind dabei sowohl kolumnare Phasen als auch kubische Mesophasen zu beobachten (Abb. 4.5). Diese treten dabei in Temperaturbereichen oberhalb der lamellaren Phasen auf und sind das Resultat der unterschiedlichen thermischen Expansion der einzelnen segregierten Molekülteile. Bei Verbindungen mit langen Alkylspacern zwischen den rigiden Biphenylsegmenten und den perfluorierten Gruppen  $F11/m$  führt die größere thermische Expansion der Kohlenwasserstoffketten zu einer Krümmung der Grenzfläche um die Bereiche der perfluorierten Segmente. Dabei entsteht zunächst eine onduлиerte Schichtstruktur ( $Col_r/c2mm$ ) mit säulenförmigen Bereichen der perfluorierten Segmente innerhalb der unpolaren Schichten. Eine weitere Temperaturerhöhung führt schließlich zur stärkeren Krümmung der Grenzfläche um diese Säulen und zur Ausbildung einer kubischen Phase mit der Raumgruppe  $Ia3d$ . Die Struktur kann dabei als trikontinuierlich aufgefasst werden bestehend aus einem Labyrinthsystem verzweigter Säulen der perfluorierten Segmente, umgeben von kontinuierlichen Bereichen der Alkylketten und der Biphenylsegmente. Bei der Verbindung  $F3/8$  mit kurzem Alkylspacer ist eine kubische Phase der Raumgruppe  $Pn3m$  nachweisbar. Hier führt die größere Expansion der perfluorierten Molekülteile gegenüber den Biphenylsegmenten zu einer völlig anderen Struktur. Die Biphenylsegmente bilden hierbei Labyrinthsysteme aus tetraedrisch verzweigten Säulen, die von Bereichen der polaren Diolkopfgruppen unterbrochen werden. Diese Säulen sind umgeben von Kontinua der Alkylketten und perfluorierten Segmente. Es handelt sich also um eine neue Art kubischer Phasen bestehend aus einer Kombination von bikontinuierlicher und diskontinuierlicher Struktur.

Die synthetisierten Bolaamphiphile mit carbosilanhaltigen Substituenten  $Gn/m$  bilden in Abhängigkeit von der Größe der siliziumhaltigen Fragmente hexagonal kolumnare Phasen ( $Col_h$ ) oder lamellar smektische Mesophasen ( $Lam_{Sm}$ ) aus. Die Struktur der Phasen unterscheidet sich dabei nicht von denen alkylosubstituierter Bolaamphiphile oder solchen mit perfluorierten Segmenten. Inwieweit sich die siliziumhaltigen Segmente dabei von den Alkylspacern segregieren, konnte röntgenographisch nicht geklärt werden.



**Abb. 4.5:** Mesophasenstrukturen bolaamphiphiler Moleküle mit verzweigten semiperfluorierten Substituenten  $F_n/m$  und Struktur der  $Col_h$ -Phasen der bolaamphiphilen Terphenylderivate  $H_n/m$  und  $I_n/m$ .

Bei den untersuchten Verbindungen mit chiralen Substituenten konnte polarisationsmikroskopisch und röntgenographisch kein signifikanter Einfluss der Chiralität auf die Mesophasenstrukturen bolaamphiphiler Moleküle nachgewiesen werden. Weitergehende Untersuchungen mittels VCD-Spektroskopie belegen allerdings eine supramolekulare Chiralität der lamellar nematischen und lamellar smektischen Mesophase, unabhängig davon ob diese von Bolaamphiphilen mit chiralen oder nicht-chiralen lateralen Substituenten ausgebildet werden. Die Ursache dieser chiralen Überstruktur ist bislang noch unklar und bedarf weiterer Untersuchungen.

Der Einfluss struktureller Veränderungen am kalamitischen Segment wurde an ausgewählten lateral substituierten Biphenylderivaten überprüft und lassen sich wie folgt zusammenfassen: Eine Positionsverschiebung des lateralen Substituenten in die zentralere 2-Position am Biphenylsegment führt zu niedrigeren Schmelz- und Klärpunkten und zur bevorzugten Anordnung in der lamellar isotropen Phase. In einem Fall wurde eine kubische Phase der Raumgruppe  $Pn3m$  induziert. Die Einführung eines zusätzlichen Methylsubstituenten am Biphenylsegment führt ebenfalls zu niedrigeren Klärtemperaturen.

Die synthetisierten Terphenylderivate  $H_n/m$  und  $I_n/m$  mit zwei lateralen Substituenten gehören zu den Verbindungen mit dem größten Raumbedarf der unpolaren Gruppen gegenüber dem bolaamphiphilen Molekülteil, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Das spiegelt sich in den zu beobachtenden Mesophasenstrukturen wieder. Neben der bei einer Verbindung beobachteten lamellar smektischen Mesophase ( $Lam_{Sm}$ ) bilden alle anderen Verbindungen hexagonal kolumnare Mesophasen ( $Col_h$ ) aus. Diese  $Col_h$ -Phasen werden von polaren Säulen der senkrecht zu den Säulenachsen orientierten Terphenylsegmente gebildet, die von einem Kontinuum der unpolaren lateralen

Substituenten umgeben sind ( $Col_h$ -Phase; Abb. 4.5). Bei den synthetisierten Tolanderivaten **J** sind dagegen smektische A-Phase zu beobachten, in denen die calamitischen Segmente parallel zur Schichtnormalen orientiert sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten lateral substituierten Bolaamphiphile zeigen eine außergewöhnliche Mesophasenvielfalt mit ungewöhnlichen Strukturen. Hervorzuheben sind dabei die schon zuvor beobachteten lamellaren Phasen, sowie deren erstmals beobachteten korrelierten und ondulierten Variationen und die neuartigen kubischen Mesophasen. Mit den eingehenden röntgenographischen Untersuchungen der ausgebildeten Mesophasen konnte ein wesentlicher Beitrag zum besseren Verständnis schon bekannter Strukturen als auch der neuartigen Organisationsformen lateral substituierter Bolaamphiphile geleistet werden.