

Selbstorganisation in Flüssigkristallen durch spezifische Wechselwirkungen

DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Michael Wittenberg

aus Hameln

Marburg/Lahn 1997

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als
Dissertation am 05. Januar 1998 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Heitz

Tag der mündlichen Prüfung am 16. Januar 1998

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	Fehler! Textmarke nicht definiert.
2 Selbstorganisierende Systeme	5
2.1 Kontrolle der Mesophasenstruktur durch die Gestalt der Mesogene.....	5
2.2 Amphiphile.....	8
2.3 Metallo-Mesogene	11
2.4 Charge-Transfer-Komplexe.....	13
3 Experimentelle Ergebnisse	15
3.1 Variation der lateralen Gruppe in Amphiphilen.....	15
3.1.1 Ethylenglykol-Derivate.....	18
3.1.2 Kohlenhydrat-Derivate.....	21
3.1.3 Kronenether-Derivat.....	24
3.1.4 Diskussion.....	28
3.2 Alkylenamin-Derivate	30
3.2.1 Lineare Aminderivate mit Alkylenbrücken.....	31
3.2.2 Verzweigte Aminderivate.....	46
3.2.3 Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Selbstorganisation von Alkylenamiden.....	55
3.2.4 Phasenseparation in Mesogenen mit unspezifischer Gestalt	65
3.3 Metallomesogene.....	71
3.3.1 Metallkomplexe mit zyklischen Liganden.....	72
3.3.2 Metallkomplexe mit Diethylentriaminligand.....	77
3.3.3 Metallkomplexe mit verzweigten, dendrimeren Aminoliganden.....	81
3.3.4 Diskussion.....	86
3.4 Charge-Transfer-Komplexe.....	88
3.4.1 Optische Eigenschaften der CT-Komplexe in Lösung.....	90
3.4.2 Thermisches Verhalten und Mesophasenstruktur der CT-Komplexe mit TNF als Akzeptor	95
3.4.3 Korrelation zwischen Struktur und elektronischen Wechselwirkungen	104
3.4.4 Orientierung und Dichroismus.....	107

3.4.5 Destabilisierung des reentrant Verhaltens.....	113
3.4.6 Diskussion CT-Komplexe.....	119
4 Zusammenfassung.....	120
5 Literatur.....	123
6 Anhang.....	129
6.1 <i>Meßmethoden</i>	129
6.1.1 Röntgenstrukturanalyse.....	129
6.1.2 UV-Vis-Spektroskopie.....	131
6.2 <i>Verwendete Geräte</i>	133
6.3 <i>Probenpräparation</i>	134
6.4 <i>Publikationen und Tagungsbeiträge</i>	135
6.4.1 Publikationen.....	135
6.4.2 Tagungsbeiträge.....	136
6.5 <i>Danksagung</i>	137

1 Einleitung

In der vorliegenden Doktorarbeit wird der Einfluß unterschiedlicher spezifischer Wechselwirkungen, die die Selbstorganisation von Molekülen signifikant beeinflussen, auf die Struktur flüssigkristalliner Systeme untersucht. Dabei wurden sowohl *klassische Mesogene*, d.h. solche mit wohl definierter anisometrischer Gestalt betrachtet, als auch Moleküle mit *unspezifischer Anisometrie*, für die eine eindeutige Beziehung zwischen molekularer Gestalt und ausgebildeter Mesophasenstruktur nicht offensichtlich ist.

Die Fähigkeit molekularer Systeme zur Selbstorganisation ist ein in der Natur vielfach beobachtetes Phänomen. Die Selbstorganisation besteht auf molekularer Ebene in einer spontanen Anordnung von Molekülen zu hochgeordneten, supramolekularen Systemen, hervorgerufen durch unterschiedliche Wechselwirkungen. Diese spezifischen Wechselwirkungen können eher schwacher Natur sein, wie bei einer Separation mizellarer Systeme in polare und apolare Bereiche /Ri88/ oder aber auch stark und strukturbestimmend sein, wie von Charge-Transfer-Komplexen /Pr96/ sowie von Metall-Komplexen /Gi91/ bekannt ist. Selbstorganisierende Systeme zeichnen sich durch eine hohe Ordnung und eine hohe Mobilität aus. Gerade diese Kombination von hochgeordneten Strukturen mit großer Beweglichkeit und die damit einhergehenden anisotropen Eigenschaften geben diesen Systemen ihre große Bedeutung in den Bio- und Materialwissenschaften /Ri88/.

Amphiphile und Flüssigkristalle sind prinzipielle Beispiele selbstorganisierender molekularer Systeme. Amphiphile Moleküle sind aufgrund ihres Molekülbaus in der Lage, auf einer Wasseroberfläche spontan Überstrukturen auszubilden, da sie aus hydrophilen und hydrophoben Strukturteilen aufgebaut sind. Das macht sie zum Beispiel interessant für die Langmuir-Blodgett Technik. So können von diesen durch Selbstorganisation entstandenen Strukturen Filme mit einer definierten Anzahl von Schichten hergestellt werden.

Flüssigkristalle sind seit über hundert Jahren bekannt /Re88/. Sie stellen eine Besonderheit in der Natur dar, da sie einen Aggregatzustand ausbilden können, der zwischen dem flüssigen und dem kristallinen liegt. Diese Phase besitzt sowohl das typische Fließverhalten von Flüssigkeiten als auch die Eigenschaften eines Kristalls (Ordnung). Daher wird diese Phase als *Mesophase*, nach dem griechischen Wort für 'zwischen' (μεσοσ) bezeichnet.

Die Substanzklasse der Flüssigkristalle läßt sich unterteilen in lyotrope und thermotrope Mesogene. Bei thermotropen Flüssigkristallen werden die Übergänge zwischen den Phasen durch Temperaturvariation erreicht, während in lyotropen Systemen die Flüssigkristallphase im allgemeinen nur durch Zugabe eines Lösungsmittels erreicht wird und somit die Phasenübergänge durch Variation der Konzentration erzielt werden. Flüssigkristalline Phasen können ferner durch eine Phasenseparation polarer und apolarer Molekülteile induziert werden. Um eine Separation zu erreichen, ist in diesem Falle ein Lösungsmittel nicht unbedingt notwendig; die Separation kann in Substanz erfolgen und durch die Vergrößerung der polaren bzw. apolaren Molekülbereiche gesteuert werden. Verbindungen, die sowohl thermotrope als auch lyotrope Mesophasen ausbilden können, werden als amphotrope Flüssigkristalle bezeichnet. Die Ordnungsstrukturen, die in solchen selbstorganisierenden Systemen entstehen, werden zum einen durch die molekulare Gestalt und Flexibilität und zum anderen durch spezifische Wechselwirkungen kontrolliert /Ge93/.

Zielsetzung dieser Arbeit war es nun, den Einfluß unterschiedlicher spezifischer Wechselwirkungen auf die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen in niedermolekularen Modellsubstanzen zu analysieren. Dabei standen sowohl die strukturellen als auch die thermodynamischen Eigenschaften dieser Systeme im Mittelpunkt der Betrachtung.

Die Selbstorganisation über Wechselwirkungen zu flüssigkristallinen Phasen wurde an verschiedenen Modellsystemen untersucht. Eine schematische Darstellung der ausgewählten selbstorganisierenden Systeme mit spezifischer und unspezifischer Gestalt ist in Abb. 1 gegeben. Um nichtklassische Beziehungen zwischen der anisometrischen Molekülgestalt und der ausgebildeten Mesophasenstruktur zu realisieren, wurden zwei verschiedene Wege beschritten. Zum einen wurden Substanzen mit einer unspezifischen Anisometrie (Abb. 1, *Alkylamine*, *Metallomesogene*) untersucht, die über verschiedene Möglichkeiten zur Ausbildung von spezifischen Wechselwirkungen verfügen. Zum anderen wurden Wechselwirkungen in Moleküle, die über eine spezifische Gestalt verfügen, eingebaut. Diese können in Konkurrenz zu der durch die Formanisotropie bevorzugten Mesophasenstruktur (Abb. 1, *Amphiphile*) stehen oder zur Stabilisierung der Mesophaseneigenschaften beitragen (Abb. 1, *Charge-Transfer-Komplexe*).

Anisometrie der Molekülgestalt

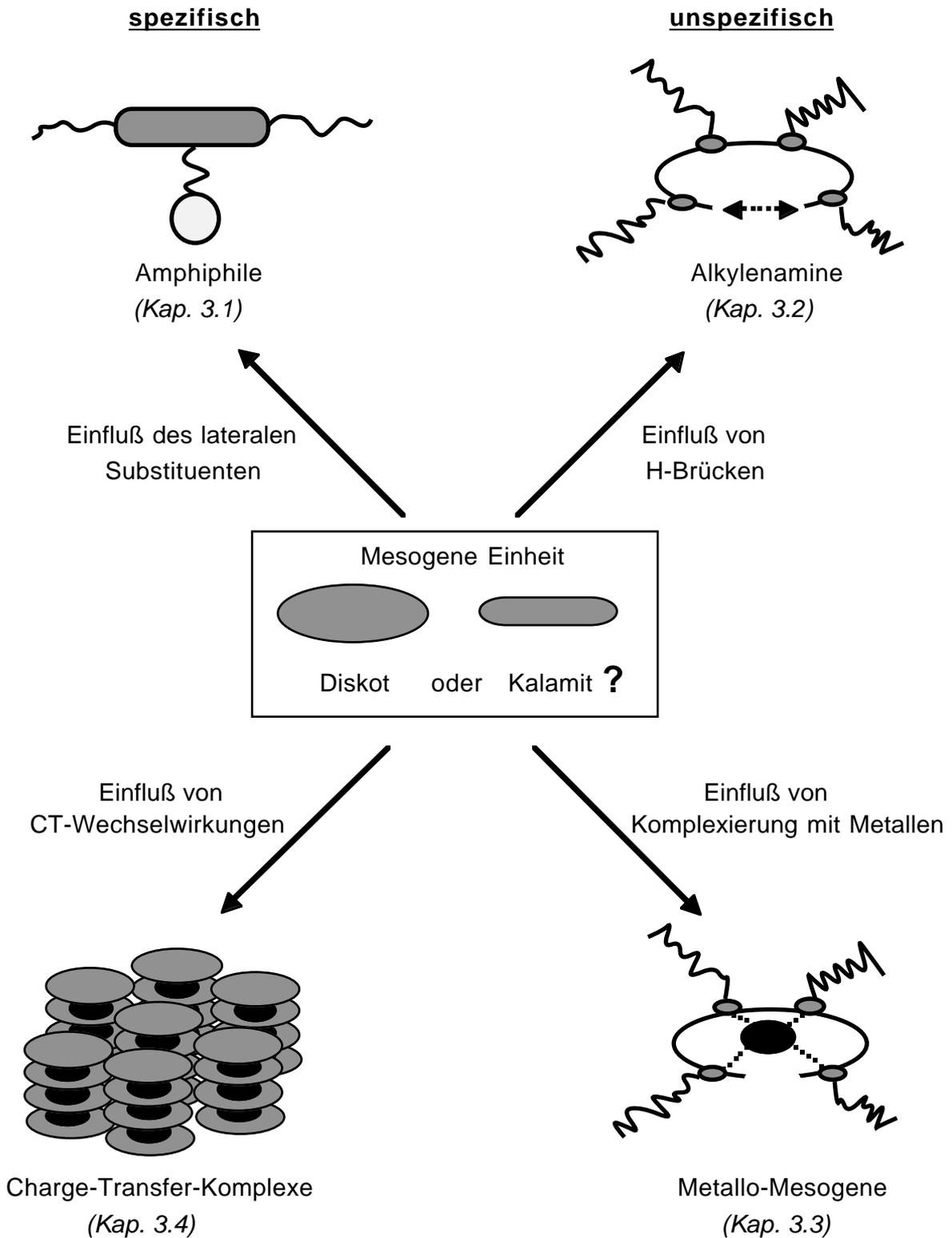


Abb. 1: Schematische Darstellung der untersuchten selbstorganisierenden Systeme mit spezifischer und unspezifischer Anisometrie der Molekülgestalt der mesogenen Einheit

Bei der Substanzklasse der facialen Amphiphile (Kap. 3.1) ist die wechselwirkende Gruppe lateral an ein kalamitisches Mesogen angebunden. Die Wechselwirkungen des formanisotropen, hydrophoben Kerns stehen senkrecht zu den Wechselwirkungen der lateralen, hydrophilen Gruppe, wodurch eine Konkurrenzsituation geschaffen wird (Abb. 1). Eine Änderung der Mesophasenstruktur sollte durch die spezifischen gerichteten Wechselwirkungen senkrecht zur anisometrischen Molekülgestalt möglich sein. Die Wechselwirkungen der lateralen Gruppe können noch deutlich verstärkt werden, indem man das amphotrope Verhalten dieser Modellsubstanzen ausnutzt. Durch Lösungsmittelzugabe können Mesophasen stabilisiert oder sogar induziert werden. Wie sich der molekulare Erkennungsprozeß von Alkalikationen auf die Mesophasenstabilität auswirkt, wird am Beispiel eines flüssigkristallinen Kronenether-Derivates diskutiert.

Schwache spezifische Wechselwirkungen, wie die Tendenz chemisch unterschiedlicher Gruppen (aliphatisch/aromatisch, polar/apolar), nicht miteinander in Kontakt zu treten, führen zur Mikrophasenseparation, wie sie zum Beispiel von mizellaren Systemen /Ri88, An97/ her bekannt ist. Dieses Phänomen sollte vor allem bei den niedermolekularen Oligoalkylenamiden mit unspezifischer Gestalt auftreten, da bei diesen Modellsubstanzen das Verhältnis von apolarem zu polarem Molekülteil gezielt variiert wurde (Kap. 3.2).

Stärkere spezifische Wechselwirkungen werden durch Wasserstoffbrückenbindungen realisiert. Diese können sowohl intra- /Di72/ als auch intermolekular /Gr74/ auftreten und mesogene Strukturen induzieren oder Phasen stabilisieren. Der Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Mesophasenausbildung von Molekülen mit einer unspezifischen Anisometrie (Abb. 1) wurde an der Substanzklasse der linearen Alkylenaminderivate (Kap. 3.2) untersucht. Durch gezielte Strukturvariationen (Verlängerung bzw. Verzweigung der Alkylenaminkette, Funktionalisierung der endständigen sekundären Amidfunktionen) konnte die Flexibilität der Moleküle sowie die Stärke der H-Brücken über einen weiten Bereich modifiziert werden.

Die Selbstorganisation zu flüssigkristallinen Phasen in Molekülen mit unspezifischer Gestalt kann über eine Komplexierung mit Übergangsmetallsalzen zu Metallomesogenen (Abb. 1) hervorgerufen werden /Gi91/. Verschiedene zyklische, lineare und verzweigte Amine, die selbst nicht flüssigkristallin sind, wurden als Liganden eingesetzt, um das Komplexierungs-

verhalten in Abhängigkeit von der Flexibilität des Liganden (Kap. 3.3) zu untersuchen. Darüber hinaus konnten noch Aussagen über die Komplexgeometrie gemacht werden, die entscheidend zu den physikalischen Eigenschaften dieser selbstorganisierenden Systeme beiträgt.

Die Selbstorganisation scheibenförmiger Moleküle kann über Charge-Transfer-(CT) Wechselwirkungen beeinflusst werden /Eb90/. Inwieweit bereits hoch geordnete Phasen wie die kolumnar hexagonal plastische Phase /GI96/ asymmetrisch substituierter Triphenylene durch zusätzliche CT-Wechselwirkungen (Abb. 1) beeinflusst werden können, war hierbei von besonderem Interesse. Moleküle mit diskoider Molekülgestalt eignen sich besonders gut, um den Einfluß von CT-Wechselwirkungen zu untersuchen, da sie meist aus aromatischen Systemen (Benzol, Triphenylen etc.) mit guten Elektronendonator Eigenschaften aufgebaut sind (Kap. 3.4). Diese relativ großen und flachen Kerne können mit Akzeptormolekülen eine starke Wechselwirkung eingehen.

2 Selbstorganisierende Systeme

2.1 Kontrolle der Mesophasenstruktur durch die Gestalt der Mesogene

Mesophasen stellen einen stabilen Aggregatzustand zwischen dem isotrop flüssigen und dem festen Zustand dar. Die mesomorphe Ordnung dieser Substanzklasse ist charakterisiert durch eine Orientierungsfernordnung und in einigen Fällen auch eine Positionsfernordnung. Die Positionsfernordnung nimmt dabei auf mesoskopischer Skala ab /Ch92/. Ein Maß für die Ordnung ist die Korrelationslänge, die für hochgeordnete Flüssigkristallphasen im Bereich zwischen 10 und 100nm liegt.

Für die Ausbildung von thermotropen flüssigkristallinen Phasen ist die Formanisotropie der Moleküle der ausschlaggebende Faktor. Die Formanisotropie bestimmt die Anisotropie der Dispersionswechselwirkungen und der sterischen Abstoßungskräfte. Dadurch besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der molekularen Gestalt und dem ausgebildeten Mesophasentyp. Die wesentlichen Formen eines Moleküls, das in der Lage ist

eine flüssigkristalline Phase auszubilden (*Mesogen*), sind eine Scheiben- oder Stabform.

Liegt nur eine Orientierungsfernordnung vor, so werden die einfachsten flüssigkristallinen Phasen ausgebildet, die als *nematisch* (N) bezeichnet werden. Nematische Phasen können sowohl aus *kalamitischen* (stabförmig) als auch aus *diskotischen* (scheibenförmig) Mesogenen entstehen. Im Fall der nematisch kalamitischen Phase sind die Molekülschwerpunkte (Abb. 2) und im Fall der nematisch diskotischen Phase die Scheibennormalen bevorzugt parallel zu einem Direktor n ausgerichtet.

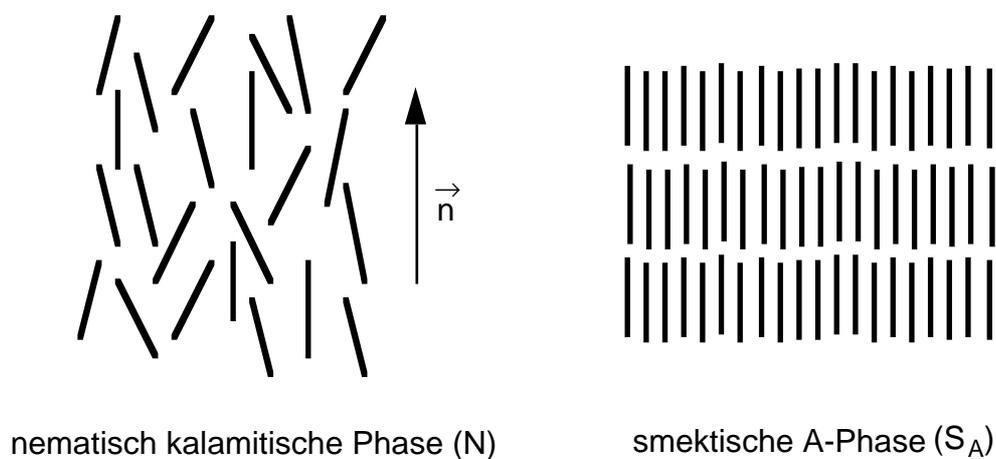


Abb. 2: Anordnung stabförmiger Mesogene in der nematischen (N) und smektischen A-Phase (S_A)

Höher geordnete Flüssigkristallphasen entstehen, wenn zu der Orientierungsfernordnung noch eine Positionsfernordnung in bestimmten Richtungen hinzukommt. Aus kalamitischen Mesogenen entstehen verschiedene smektische Phasen [Gr84], wenn orientierungsferngeordnete Moleküle zusätzlich in Schichten positionsferngeordnet sind (Abb. 2).

Diskotische Mesogene bevorzugen eine Stapelung in Kolumnen. Die Kolumnen können sich in verschiedenen Gitterstrukturen arrangieren. Eine im zeitlichen Mittel kreisförmiger Querschnitt der Mesogene hat aus Gründen der optimalen Raumerfüllung eine Anordnung der Kolumnen auf einem hexagonalen Gitter zur Folge (Abb. 3). Abweichungen von diesem 'idealen' kreisförmigen Querschnitt, die sich z.B. in einem eher elliptischen Querschnitt der Mesogene äußern, resultieren in einer rechtwinkligen Anordnung der Kolumnen (Abb. 3).

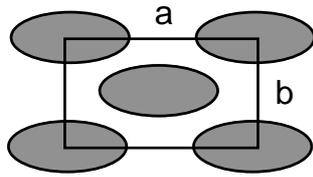
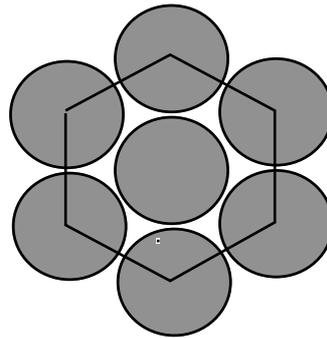
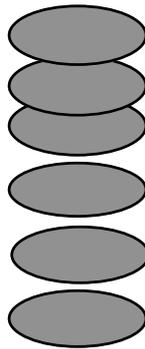
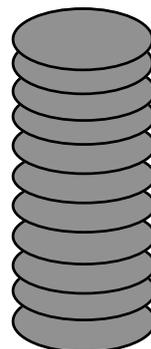
Blick auf die (110)-Ebenekolumnar rechteckige Phase (Col_r)kolumnar hexagonale Phase (Col_h)**Seitenansicht**ungeordnet
(disordered)geordnet
(ordered)

Abb. 3: Schematische Anordnung scheibenförmiger Mesogene in kolumnaren Phasen

Ein weiteres Ordnungskriterium ist die intrakolumnare Anordnung (Seitenansicht der Kolumnen, Abb. 3) der Mesogene. Unabhängig von der zweidimensionalen Überstruktur existieren zwei Grenzfälle: eine regelmäßige Abfolge der Mesogene (ordered, z.B. Col_{ho}) oder das Fehlen einer intrakolumnaren Ordnung (disordered, z.B. Col_{hd}).

Dieser einfache Zusammenhang zwischen Mesophasentyp und molekularer Gestalt wurde sehr oft an klassischen Mesogenen untersucht und bei fast allen Verbindungsklassen bestätigt /Ma85, De89/.

In Abhängigkeit von der Temperatur können in Flüssigkristallen mehrere Mesophasenmodifikationen auftreten. Die normale Phasenabfolge /Ch92/ mit steigender Temperatur (*geordnet-ungeordnet-isotrop*) kann durch bestimmte Faktoren wie starke Dipolwechselwirkungen invertiert werden /Ha80/. Dieses ungewöhnliche Phasenverhalten wird als reentrant Verhalten bezeichnet, da in

diesen Systemen eine ungeordnetere Phase auf der Temperaturskala sowohl oberhalb als auch unterhalb einer geordneteren Phase thermodynamisch stabil ist. Dieses Verhalten wurde schon bei einer Reihe von kalamitischen /Ch92, Cl75/ und diskotischen Mesogenen /De79, TM81/ beobachtet und kann sowohl in Mischungen als auch in Reinsubstanz auftreten.

2.2 Amphiphile

Amphiphile Moleküle sind ein weiteres Beispiel für selbstorganisierende Systeme. Diese Verbindungen sind aus hydrophilen und hydrophoben Strukturteilen aufgebaut (Abb. 4). Die daraus resultierenden Molekülstrukturen prägen entscheidend die besonderen makroskopischen Eigenschaften, wie z.B. die Fähigkeit zur Mizellbildung in wässrigen Lösungen oder die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen /Ri88/.

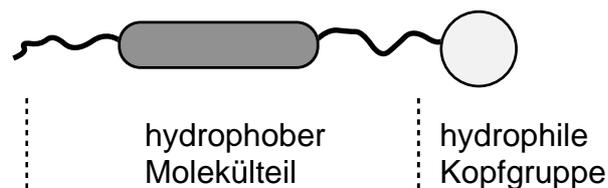


Abb. 4: Schematische Darstellung einer amphiphilen Molekülstruktur

Innerhalb bestimmter Konzentrations- und Temperaturbereiche sind diese Amphiphile in der Lage im Lösungsmittel zu Mizellen zu aggregieren, die sich durch geeignete Wechselwirkungen zu geordneten Systemen organisieren können und so lyotrope flüssigkristalline Phasen bilden. Die Art des verwendeten Lösungsmittels und die Struktur der Amphiphile beeinflusst die Form der entstehenden Mizellen /Is76/. Die Geometrie der Mizellen kann dabei kugel- oder zylinderförmig sein und es können sich Plattenmizellen aus Doppelschichten bilden (vgl. Abb. 5).

Ordnen sich diese Mizellen in Überstrukturen an, so kommt es innerhalb bestimmter Temperatur- und/oder Konzentrationsbereiche zur reversiblen Ausbildung von Mesophasen, die aus Schichtstrukturen, kolumnaren Systemen oder kubisch dichtesten Kugelpackungen bestehen können. Eine derartige Reversibilität durch Änderung der Umgebung kann anhand der Modellvorstellung einer Mikrophasenseparation erklärt werden.

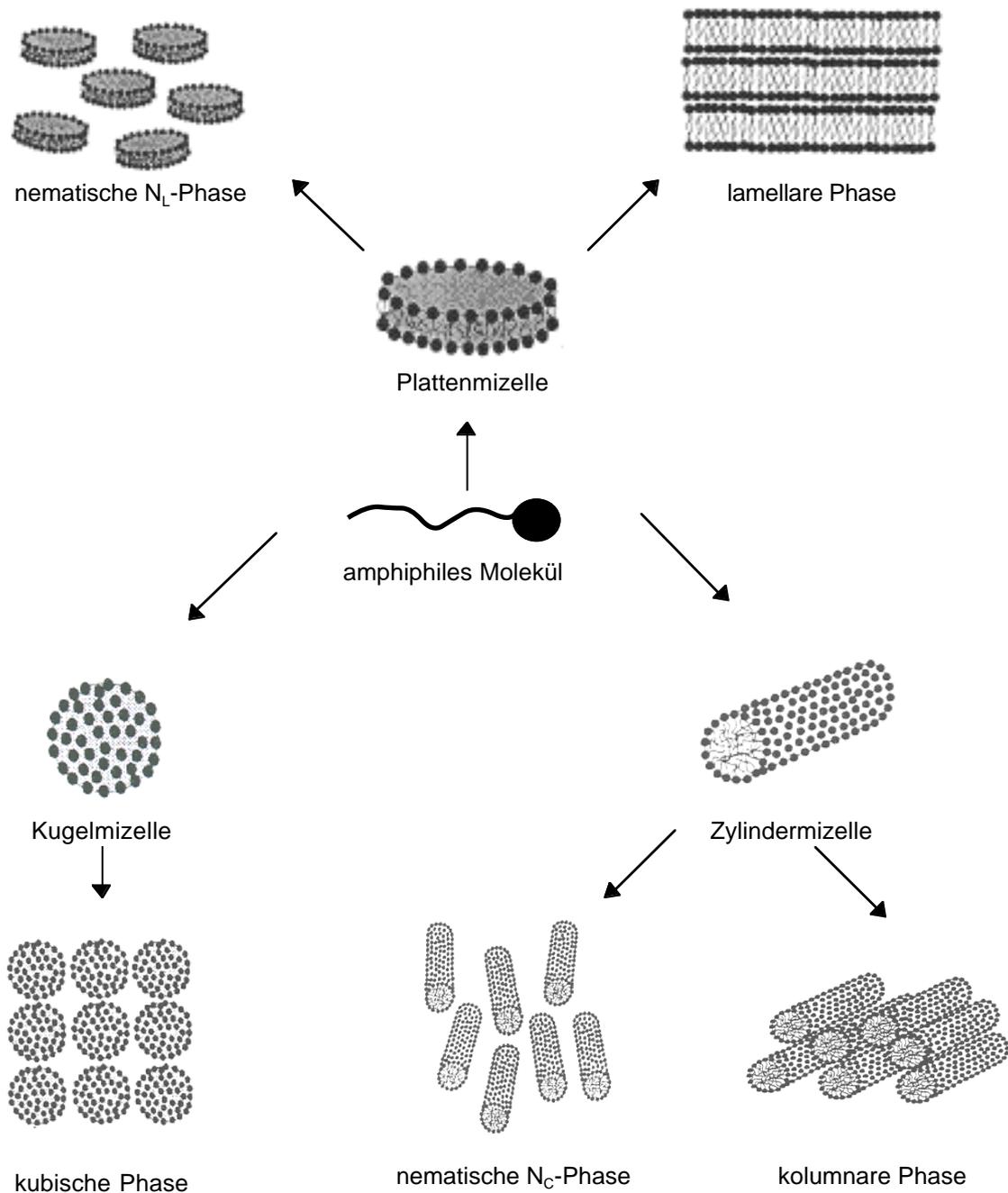


Abb. 5: Aggregation amphiphiler Moleküle zu Mizellen und Ausbildung von lyotropen Überstrukturen aus diesen Mizellen

Die Modellvorstellung einer Mikrophasenseparation setzt voraus, daß die Moleküle zu einer Segregation in polare und apolare Bereiche befähigt sind. Diese Voraussetzung ist bei Molekülen mit amphiphilen Charakter gegeben. Die Phasenübergänge bzw. Strukturänderungen können dann in Analogie zu lyotropen Systemen erfolgen. Dort beobachtet man Umwandlungen in verschiedene Mesophasenmodifikationen mit annähernd fließenden Übergängen /Ké91, He92/. Das Strukturmodell dieser lyotropen Phasen wurde

in einer etwas abgewandelten Form auch von Antonietti et al. für Polystyrolsulfonat- /An94/ und Polyelektrolyt-Komplexe /An95/ vorgeschlagen.

Ausgehend von der einfachsten Form einer zweidimensionalen Anordnung in Schichten (Abb. 6a) besagt diese Modellvorstellung, daß es durch geringe Temperaturänderung oder Konzentrationsänderung (Verhältnis polar/apolar) zu Dichtefluktuationen innerhalb hochflexibler Systeme kommen kann, die verschiedene Übergangsstrukturen induzieren können. Die Abb. 6a-c zeigen eine Drei-Phasen Modifikation mit prinzipiell lamellarer Morphologie.

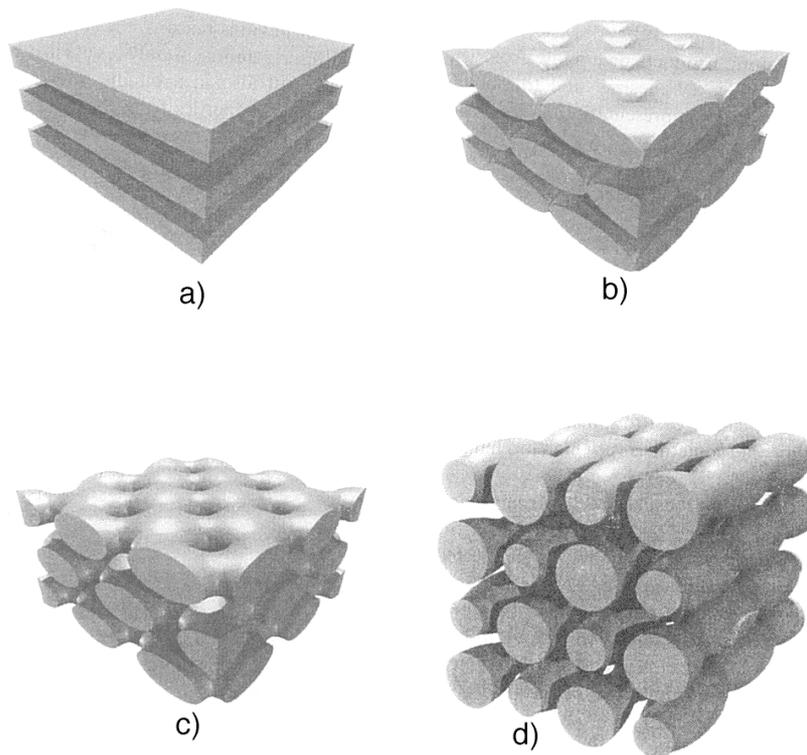


Abb. 6: a) Einfache Schichtstruktur, b) "Matratzen-Phase", c) "perforierte Schichtstruktur", d) kolumnare Anordnung

Die unterschiedlichen Krümmungen der Zwischenschichten sind dabei abhängig vom relativen Verhältnis von polarer und apolarer Phase. Durch immer stärkere Einschnürungen werden sogenannte "Matratzen-Phasen" (Abb. 6b) sowie "perforierte Schichtstrukturen" (Abb. 6c) ausgebildet. In diesen Übergangsstrukturen kann es durch Kontaktpunkte zu benachbarten Lamellen zur Ausbildung kubischer Phasen kommen. Setzt man diese Art der Wechsel-

wirkungen immer weiter fort, so resultiert aus dem anfangs einfachen Schichtmodell eine Anordnung in Kolumnen (Abb. 6d).

Dieses Modell zeigt, wie in Abhängigkeit von einer Temperatur- oder Konzentrationsänderung ein kontinuierlicher Übergang von Schichten zu Kolumnen in lyotropen Systemen möglich ist. Eine Übertragung dieses Modells auf thermotrop flüssigkristalline Systeme mit amphiphilen Charakter ist denkbar. Dabei wird das Konzentrationsverhältnis nicht wie im lyotropen Fall durch Zugabe eines Lösungsmittels, sondern durch gezielte Steuerung des Verhältnisses polare/apolare Strukturelemente vorgegeben.

2.3 Metallo-Mesogene

Eine weitere Klasse von Flüssigkristallen stellen die *Metallo-Mesogene* dar. Mesophasen werden in diesem Flüssigkristalltyp durch eine Funktionalisierung von Metallkomplexen mit organischen Liganden ausgebildet (Abb. 7).

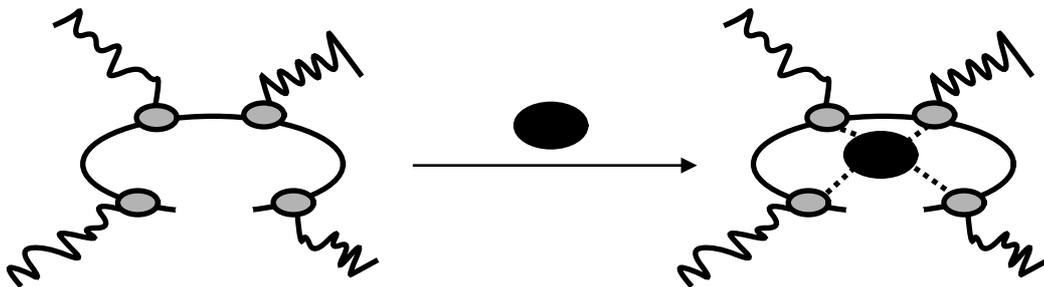


Abb. 7: Funktionalisierung über Komplexierung

1910 wurde erstmals von Vorländer über metallhaltige thermotrope Flüssigkristalle berichtet /Vo10/, doch erst in den letzten Jahren wurden Metallo-mesogene eingehender untersucht /Gi91, Or95/. Die Geometrien in Metallkomplexen sind in starkem Maße abhängig von der Koordination des metallischen Zentrums. Daher sind die am häufigsten auftretenden Komplexstrukturen linear /Vo23/, quadratisch-planar /Gi83/ oder quadratisch-pyramidal /Zh93/.

Erst in den letzten Jahren wurde von verschiedenen Gruppen /La92, De93, Sc94, Zh93, Ma95/ gezeigt, daß auch Metallomesogene mit oktaedrischer oder trigonal-bipyramidaler Konfiguration realisierbar sind, obwohl diese Komplex-

geometrien wegen der weniger anisometrischen Form eher als ungeeignet für mesogenes Verhalten angesehen wurden /Gi82/. Die Molekülform des Liganden und die intermolekularen Kräfte spielen auch hier eine sehr große Rolle und sie bestimmen den Charakter der Mesophase. Auch bei den Metallomesogenen kann man zwischen nematischen, verschiedenen smektischen und kolumnaren Mesophasenstrukturen unterscheiden. Das Metallatom befindet sich in Metallomesogenen im oder nahe am Schwerpunkt des Moleküls und kann im Mesogen entweder kovalent eingebunden oder ionisch koordiniert (Wirt/Gast-Systeme) sein. In Wirt/Gast-Systemen besitzen die Metallionen eine höhere Beweglichkeit als bei einer kovalenten Bindung zwischen Metall und organischem Liganden.

Zur Koordination freier Metallionen über den Prozeß der molekularen Erkennung eignen sich zyklische Oligoalkylenamine aufgrund ihres Hohlraumes im Molekül. Der molekularen Erkennung liegt das Prinzip der molekularen Komplementarität zugrunde. Ein Gastmolekül (Substrat) wird dabei von einem Wirt (Rezeptor) derart eingehüllt, daß nicht-kovalent bindende Wechselwirkungen die Organisation an den Bindungsstellen bestimmen. Azamakrocyclen und deren offenkettige Analoga erfüllen die Anforderungen für Rezeptormoleküle, da sie über intramolekulare Hohlräume (Kavitäten) sowie über Verknüpfungsstellen und Verzweigungen verfügen, die den Aufbau bestimmter Strukturen mit den erforderlichen dynamischen Eigenschaften ermöglichen. Diese Substanzen sind also in der Lage, eine systematische Anordnung von strukturbildenden Gruppen, Bindungsstellen und reaktiven Funktionen auszubilden /Le88/.

Die Einlagerung von Ionen (meist sphärische Metallkationen und Halogenid-anionen) in Molekülhohlräume geht zurück auf Arbeiten von Pedersen /Pe76, Pe88/, der am Beispiel von Kronenetherverbindungen mit unterschiedlicher Ringgröße den Einbau verschiedener Ionenarten untersuchte. Die Größe des Hohlraumes, den der Makrozyklus umschließt, ist der entscheidende Faktor, der bestimmt, welche Ionen bevorzugt aufgenommen werden. Dieses Konzept ist auch auf die Azacyclen übertragbar. Hier konnte gezeigt werden, daß Cyclam als Ligand bevorzugt Cu-Ionen einlagert /Ha89/, während Hexacyclen eine starke Affinität zu Co- und Ni-Ionen aufweist /Ko80/. Durch ihr hochflexibles Ringsystem sind die Azacyclen und in noch stärkerem Maße ihre offenkettigen Analoga in der Lage, verschiedene, energetisch sehr ähnliche Konfigurationen einzunehmen, die eine unterschiedliche Selektivität für Metalle aufweisen. Die in Abb. 8 gezeigten Beispiele unterschiedlicher Konfigurationen veranschaulichen

deutlich, daß Ringsysteme gleicher Größe auf unterschiedlich große Metallionen selektiv reagieren können.

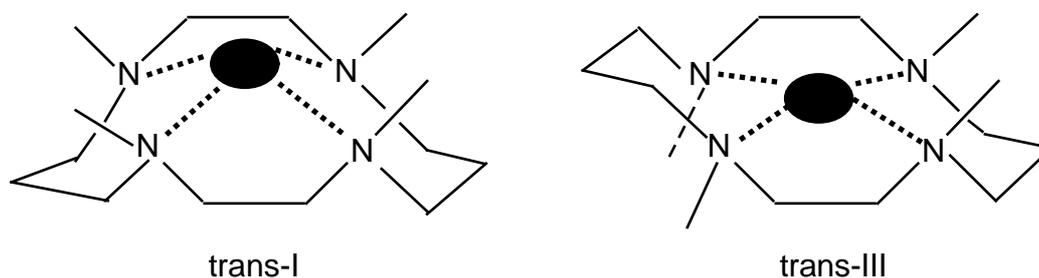


Abb. 8: Unterschiedliche trans-Konfigurationen eines Azaliganden komplexiert mit einem Metallion

Während bei der trans-III Anordnung Ligand und Zentralatom in einer Ebene liegen, bietet die trans-I Konfiguration auch größeren Zentralatomen Platz, da die Metallzentren in dieser Konfiguration aus der Ebene herausstehen können.

Durch die Kombination der außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von Flüssigkristallen mit der Koordinationsvielfalt von Metallen ist es möglich, zu neuartigen Verbindungen mit einer besonderen Molekülform und interessanten physikalischen Eigenschaften zu gelangen.

2.4 Charge-Transfer-Komplexe

Als Charge-Transfer Komplexe bezeichnet man Systeme, in denen delokalisierte elektronische Zustände auftreten, wobei eine Übertragung eines oder mehrerer Elektronen von einem Molekülorbital in ein anderes vorliegt /Mu69/. Durch Mischen von elektronenreichen diskotischen Mesogenen, die Donatoreigenschaften aufweisen, mit elektronenarmen, diskoiden nicht-mesogenen Akzeptoren (z.B. 2,4,7-Trinitro-9-flourenon), werden häufig farbige Komplexe gebildet, die eine Elektronenüberführung im sichtbaren Bereich des Spektrums aufweisen. In ihren Absorptionsspektren treten im Vergleich zu denen der Reinkomponenten neue, breite und unstrukturierte CT-Banden auf /Pe79/.

Durch Elektronen-Donator-Akzeptor (EDA) Wechselwirkungen können kolumnare Mesophasen thermodynamisch deutlich stabilisiert werden und häufig wird auch ein Übergang zu höher geordneten Mesophasen (z.B. von Col_{hd}

zu Col_{ho}) beobachtet. Ebenfalls bekannt ist die Induktion kolumnarer Phasen in weniger gut geordneten Phasen sowie in Substanzen, die im Reinzustand keine flüssigkristallinen Eigenschaften aufweisen /Ri89, Pr91, Be91, Ba92, Mö92/. Eine Funktionalisierung diskotischer Mesogene mit Akzeptormolekülen und eine daraus resultierende Induktion höher geordneter Phasen ist in Abb. 9 schematisch dargestellt.

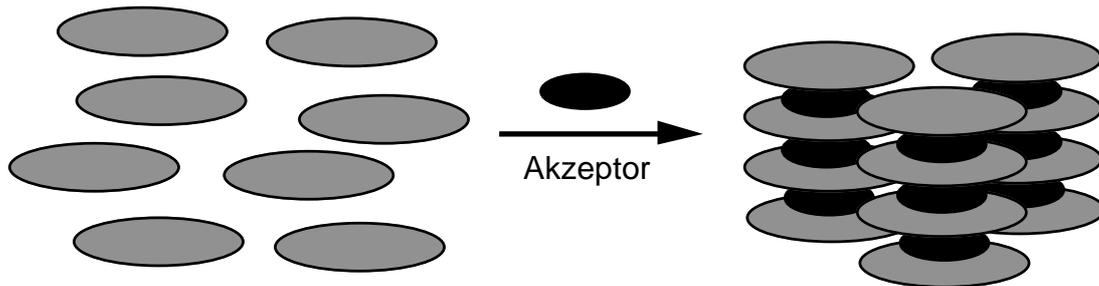


Abb. 9: Schematische Darstellung der Funktionalisierung diskotischer Mesogene mit Akzeptormolekülen

Die Grundidee dieser Funktionalisierung besteht darin, eine elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit entlang der Kolumnen zu erzielen /Si96/.

3 Experimentelle Ergebnisse

3.1 Variation der lateralen Gruppe in Amphiphilen

Flüssigkristalline Phasen können entweder von Molekülen mit einer anisometrischen Gestalt oder von amphiphilen Molekülen ausgebildet werden. Im Fall der anisotropen Moleküle werden die ausgebildeten Mesophasen abhängig von der anisometrischen Gestalt der Moleküle ausgebildet. Die Selbstorganisation amphiphiler Moleküle hingegen wird hauptsächlich durch die Tendenz zur Separation zueinander inkompatibler (hydrophiler und hydrophober) Molekülteile bestimmt /Hi95/.

Die Kombination dieser beiden strukturbestimmenden Prinzipien bewirkt die Ausbildung formanisotroper Aggregate und ermöglicht eine Mesophaseausbildung. Das Bauprinzip derartiger Mesogene ist in Abb. 10 dargestellt.

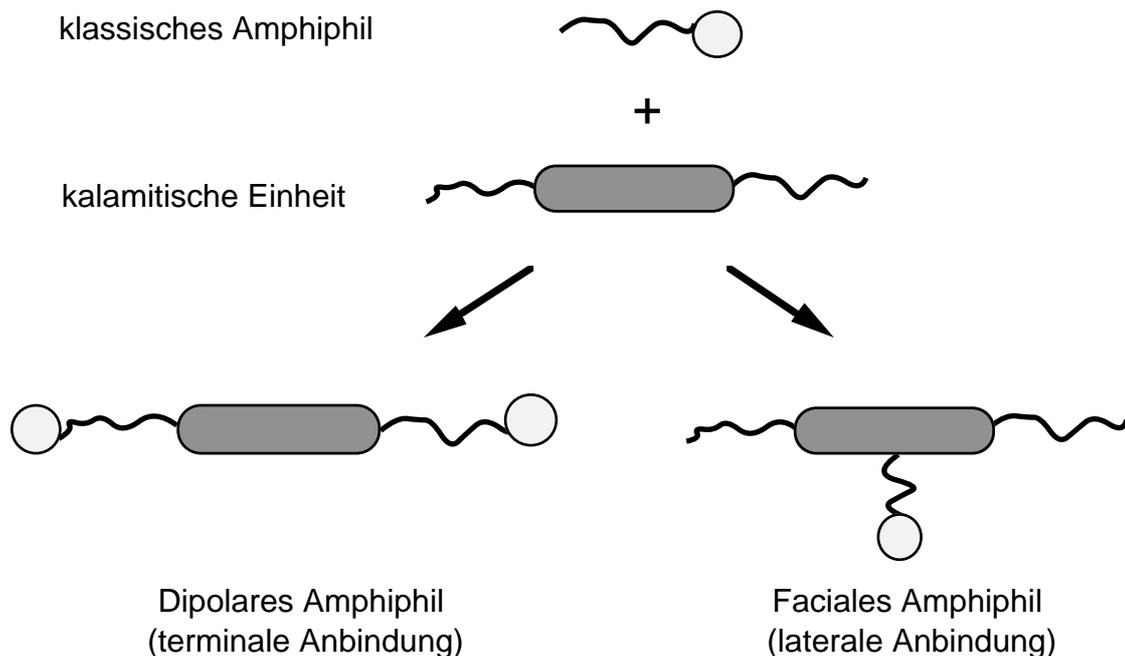


Abb. 10: Schematische Darstellung dipolarer und facialer Amphiphile

Ausgangspunkt der Überlegung ist, daß die Kombination eines klassischen Amphiphils mit einem Mesogen, das eine spezifische, kalamitische Gestalt aufweist, zu amphiphilen Verbindungen mit amphotropen Verhalten führt: sie können sowohl thermotrope als auch lyotrope Mesophasen ausbilden. Das lyotrope Mesophasenverhalten der Amphiphile kann dabei sowohl durch

protischen (hydrophile) Lösungsmittel wie Wasser, Formamid, Glycerin und Etyhnglykol als auch durch aprotische (lipophile) wie z.B. n-Dodecan stark beeinflußt werden /Sc97/.

Die zur Wechselwirkung befähigten hydrophilen Gruppen können terminal an die starre Zentraleinheit angebunden sein (Abb. 10) oder sich in der Mitte des starren mesogenen Kerns befinden. Im Fall der dipolaren Amphiphile ist die Formanisotropie der Einzelmoleküle ausschlaggebend für die Ausbildung geordneter Strukturen. Durch die parallele Anordnung der starren Kerne wird die Separation der hydrophilen und hydrophoben Molekülteile erleichtert. Dieses führt zu einer Bevorzugung bzw. Stabilisierung smektischer Schichtstrukturen /Jo93, Ne96/. Wird die hydrophile Gruppe lateral an die mesogene Einheit angebunden, so stehen die beiden treibenden Kräfte zur Selbstorganisation senkrecht zueinander (Abb. 10). Das bedeutet, daß diese Kräfte eher in Konkurrenz zueinander stehen, da einerseits die parallele Orientierung der starren kalamitischen Kerne durch die Separation der unterschiedlichen Molekülteile erschwert wird und andererseits die Separation durch die Parallelausrichtung der starren Kerne behindert wird. Daher wird der Frage nachgegangen, welche Wechselwirkungen nötig sind, um die klassischen Struktur- Eigenschaftsbeziehungen zu durchbrechen und welchen Einfluß der Einbau von Lösungsmittelmolekülen auf die Mesophaseneigenschaften dieser Systeme hat.

Die untersuchten Moleküle (Abb. 11) bestehen aus einer formanisotropen, hydrophoben Zentraleinheit, an die lateral (senkrecht) eine hydrophile, wechselwirkende Gruppe angebunden ist. Die Separation hydrophiler und hydrophober Einheiten steht damit in Konkurrenz zu der parallelen Anordnung der starren Zentraleinheit ("rigid core"). Die formanisotrope Zentraleinheit bildet bei allen untersuchten Molekülen ein Terphenylkern mit zwei terminal in 4- und 4''-Position angebundenen Alkoxyketten mit der Kettenlänge $n=10$. Es wurden unterschiedliche Substituenten in der 2'-Position eingeführt (Abb. 11). Zur Aufklärung ihres lyotropen Mesophasenverhaltens wurden die Strukturen von 1,2-Diolderivaten, Kohlenhydrat- und Kronenetherderivaten mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht.

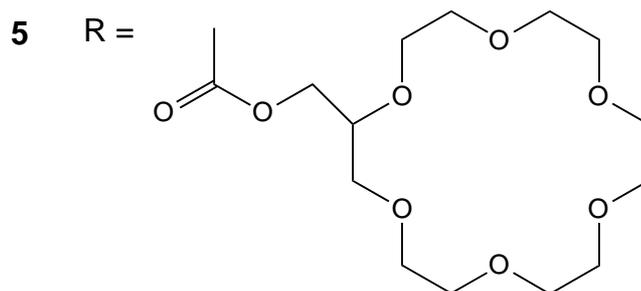
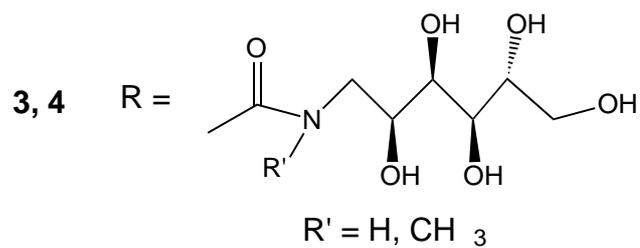
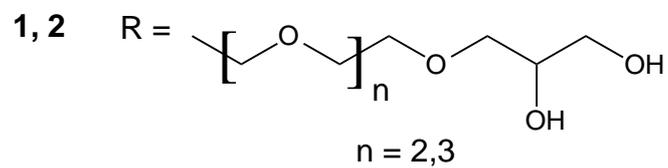
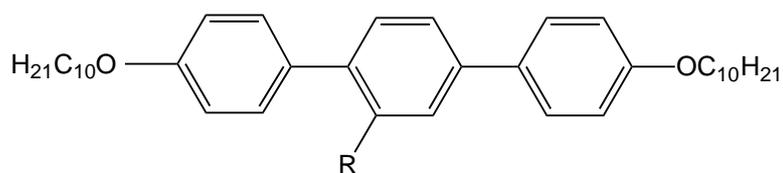


Abb. 11: Untersuchte lateral substituierte Amphiphile: Diethylenglykol (1), Triethylenglykol (2), Aminozucker (3, 4), Kronenether (5)

3.1.1 Ethylenglykol-Derivate

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der Amphiphile zeigen deutlich, daß diese Substanzen geordnete Mesophasenstrukturen aufweisen. Die wassergesättigten Proben der Ethylenglykole haben deutlich höhere Übergangstemperaturen als die wasserfreien Proben. Eine Gegenüberstellung der mittels Polarisationsmikroskopie ermittelten Übergangstemperaturen ist in Tab. 1 gegeben.

Tab. 1: Gegenüberstellung der thermotropen und lyotropen Mesophaseneigenschaften der 4,4"-Didecyloxy-p-terphenylenderivate **1** und **2**, (Werte in Klammern kennzeichnen monotrope Mesophasen)

Verbindung	wasserfrei (thermotrop)	wassergesättigt (lyotrop)
1	K 54 (Col _{rd} 40 S _A 48) I	Col _r , T _{cl} =87°C
2	K 45 (Col _{rd} 40) I	Col _r , T _{cl} =91°C

Die deutlich höheren Übergangstemperaturen der wassergesättigten Proben sind ein Indiz dafür, daß die Mesophasen dieser Verbindungen durch Zugabe eines protischen Lösungsmittels stabilisiert werden. Die stärkeren Wasserstoffbrücken sind in diesem Fall verantwortlich für die Stabilisierung der flüssigkristallinen Eigenschaften. Die im Polarisationsmikroskop beobachteten Texturen deuten auf eine kolumnare Mesophase hin /Sc97/. Zur Strukturklärung der Mesophase wurde die Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung an wassergesättigten Proben, die in Kapillaren eingeschmolzen waren, ausgewählt.

Das Streubild des Terphenylderivates **1** (Abb. 12a) zeigt mehrere scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich, die sich einer rechtwinklig kolumnaren Struktur zuordnen lassen.

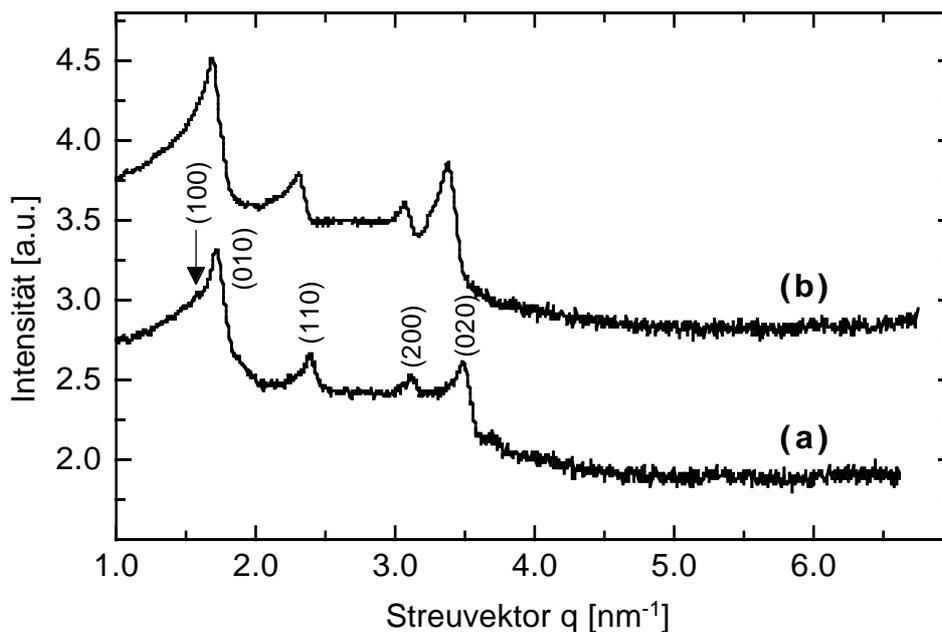


Abb. 12: Streudiagramme der wassergesättigten p-Terphenylene
a) Diethylenglykol 1, b) Triethylenglykol 2

Bei einer Temperatur von $T=80^\circ\text{C}$ ergeben sich die Gitterkonstanten der rechtwinkligen Anordnung der Kolumnen zu $a=40.2\text{\AA}$ und $b=36.3\text{\AA}$. Der (100)-Reflex erscheint nur sehr schlecht in der Schulter des (010)-Reflexes; er ließ sich auch durch längere Meßzeit nicht besser auflösen. Die Lage der Reflexe zweiter Ordnung sowie das Auftreten des ersten gemischten Reflexes machen eine andere Indizierung als C_{01} , allerdings unmöglich. Unterstützt wird diese Phasenzuordnung durch Flachkameraaufnahmen, welche keinen Hinweis auf eine intrakolumnare Ordnung liefern.

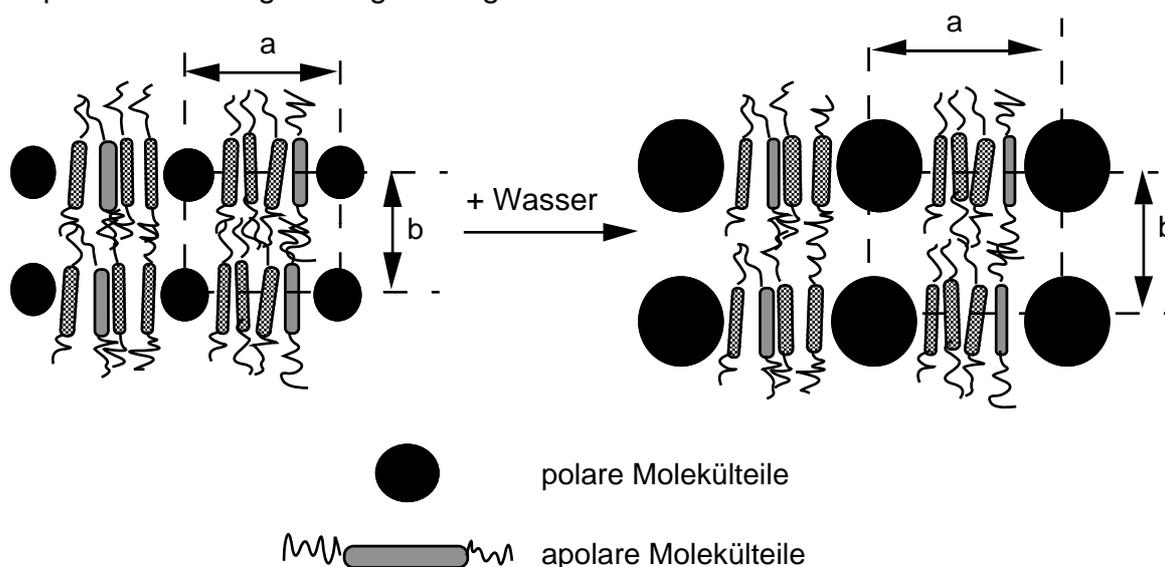
Das Streubild des Terphenylderivates mit einer zusätzlichen Ethylenglykol-einheit in der lateralen Seitenkette (Abb. 12b) weist die gleichen Merkmale wie das mit zwei Ethylenglykoleinheiten auf. Aus der Kleinwinkelmessung bei $T=60^\circ\text{C}$ ergeben sich lediglich etwas größere Gitterparameter mit $a=41.0\text{\AA}$ und $b=37.0\text{\AA}$. Diese Vergrößerung des rechtwinkligen Gitters war auf Grund des längeren lateralen Substituenten auch zu erwarten. Die röntgenographisch ermittelten Gitterabstände der beiden Terphenylderivate sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2: Röntgendaten in Å der wassergesättigten Terphenylenderivate 1 und 2

Verbindung	100	010	110	200	020	a	b
1	39.8	36.3	26.4	20.3	18.1	40.2	36.3
2	41.0	37.0	27.5	20.5	18.1	41.0	37.0

Die Gitterparameter der rechtwinkligen Anordnung in der thermotropen Mesophase betragen für das Diethylenglykol $a=40.4\text{\AA}$, $b=34.4\text{\AA}$ und für das Triethylenglykol $a=41.5\text{\AA}$, $b=31.8\text{\AA}$ /Hi97/. Ein Vergleich der Gitterparameter der lyotropen Mesophasen mit den thermotropen läßt erkennen, daß das rechtwinklige Gitter in beiden Richtungen aufgeweitet wird.

Die unerwartete Ausbildung kolumnarer Phasen bei dieser Substanzklasse ist mit einem molekularen Bändermodell (Abb. 13) zu erklären, das für die thermotropen Verbindungen vorgeschlagen wurde /Hi97/.

Abb. 15: Phasensepariertes Bändermodell einer Col_h -Phase

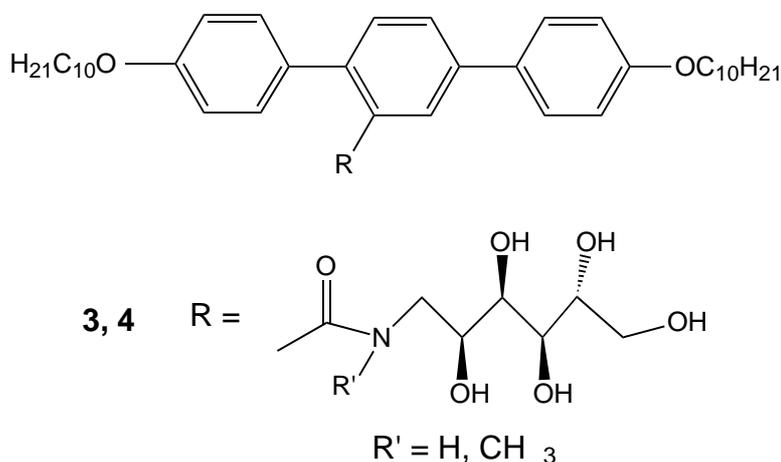
Die Bänder bestehen aus den parallel angeordneten kalamitischen p-Terphenyleneinheiten und sind durch die polaren Domänen (lateraler Substituent und Wasser) voneinander getrennt. Die aufgeschmolzenen terminalen Alkylketten füllen den Raum zwischen den Bändern aus. Die auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen eine Stapelung der Bänder in die dritte Dimension, welches einer kolumnaren Struktur entspricht.

Durch den Einbau von Wassermolekülen in die hydrophilen Bereiche dieser phasenseparierten Struktur wird das Gitter aufgeweitet und die Phasen werden thermodynamisch stabilisiert, wie an den höheren Übergangstemperaturen zu erkennen ist (Tab. 1).

Die Mesophasenstrukturen der wassergesättigten Verbindungen weisen ein höheres Maß an Ordnung als die wasserfreien Ethylenglykole auf, was durch das Auftreten der gemischten Reflexe aus den Streuexperimenten belegt ist. Aufgrund der zusätzlichen Wasserstoffbrücken weisen die Kolumnen auf dem rektangularen Gitter eine geringere Versetzung auf. Die Kolumnen sind also in den wassergesättigten Verbindungen über einen größeren Bereich korreliert.

3.1.2 Kohlenhydrat-Derivate

Um die Methode der Stabilisierung kolumnarer Mesophasen über Wasserstoffbrückenbindungen weiter zu verfolgen und möglicherweise auch andere Phasen zu induzieren, wurde die lateral angebundene Seitengruppe weiter modifiziert. Die Kohlenhydratderivate verfügen über unterschiedliche Möglichkeiten zur Ausbildung spezifischer Wechselwirkungen.



Von dem Kohlenhydratderivat **3** ist bekannt, daß es thermotrop eine S_A -Phase ausbildet /Fe95/. Durch Zugabe von Formamid wird die Phase destabilisiert (ca. 30K), und polarisationsmikroskopische Untersuchungen /Sc97/ lassen auf die Induktion einer kolumnaren Phase schließen. Als besonders interessant stellten sich die lyotrop-flüssigkristallinen Eigenschaften der Verbindung **4** dar, welche in Reinsubstanz als kristalliner Feststoff (Smp: 87°C) vorliegt. In Anwesenheit von

Wasser kann eine flüssigkristalline Phase mit einem Klärpunkt von 95°C (**4**/H₂O) induziert werden.

Zur Strukturaufklärung der induzierten lyotropen Mesophase wurde Röntgenkleinwinkelstreuung (Abb. 14) an einer wassergesättigten Probe durchgeführt.

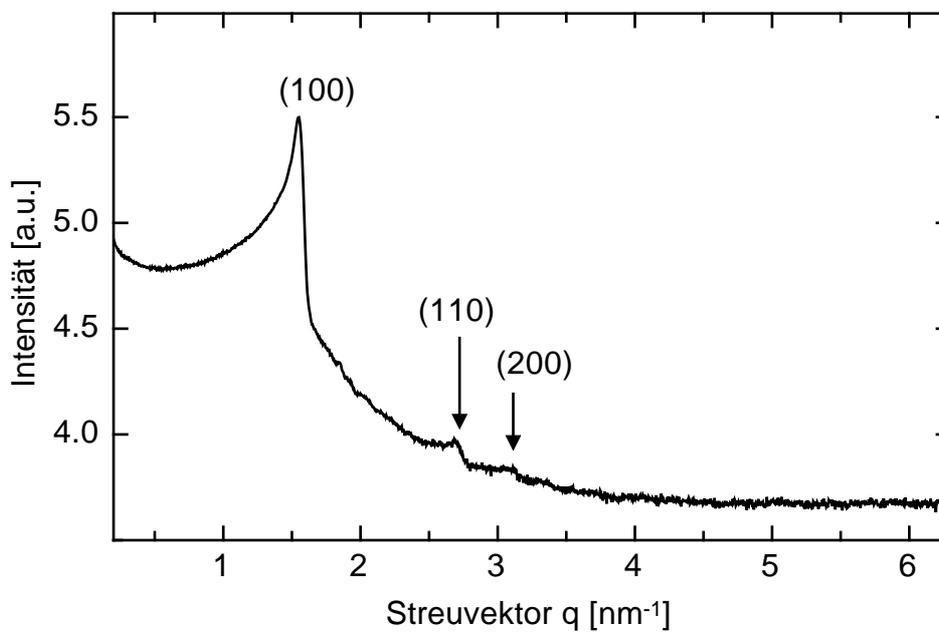


Abb. 14: Streudiagramm des wassergesättigten Aminozuckers **4**

Die Streukurve zeigt die Messung bei $T=80^{\circ}\text{C}$ in der lyotropen Mesophase. Es sind deutlich drei Reflexe zu erkennen, die sich mit einer kolumnar hexagonalen Struktur indizieren lassen. Aus den Reflex erster Ordnung ($d_{100}=40.5\text{\AA}$), zweiter Ordnung ($d_{200}=20.4\text{\AA}$) und dem ersten gemischten Reflex ($d_{110}=23.4\text{\AA}$) ergibt sich eine hexagonale Gitterkonstante von $a_{\text{hex}}=46.7\text{\AA}$.

Durch die Zugabe von Wasser zu einem nicht flüssigkristallinen System wurde eine flüssigkristalline Phase induziert. Durch spezifische im Lösungsmittel ausgebildete Wechselwirkungen wird die Selbstorganisation zu geordneten Strukturen erreicht. Die Separation in hydrophile und hydrophobe Bereiche resultiert in diesem Fall in einer Col_h -Phase. Die Ausbildung einer kolumnar hexagonalen Phase ist überraschend und wurde an der Verbindung **4** zum ersten Mal in der Substanzklasse der lateralen Amphiphile beobachtet.

In Anlehnung an das in Kap. 3.1.1 vorgeschlagene Bändermodell für kolumnare Phasen kann die hexagonale Struktur mit einer Verwacklung eines

rechtwinkligen Gitters in Richtung zu einer hexagonalen Anordnung erklärt werden. Eine derartige Anordnung ist in Abb. 15 schematisch gezeigt.

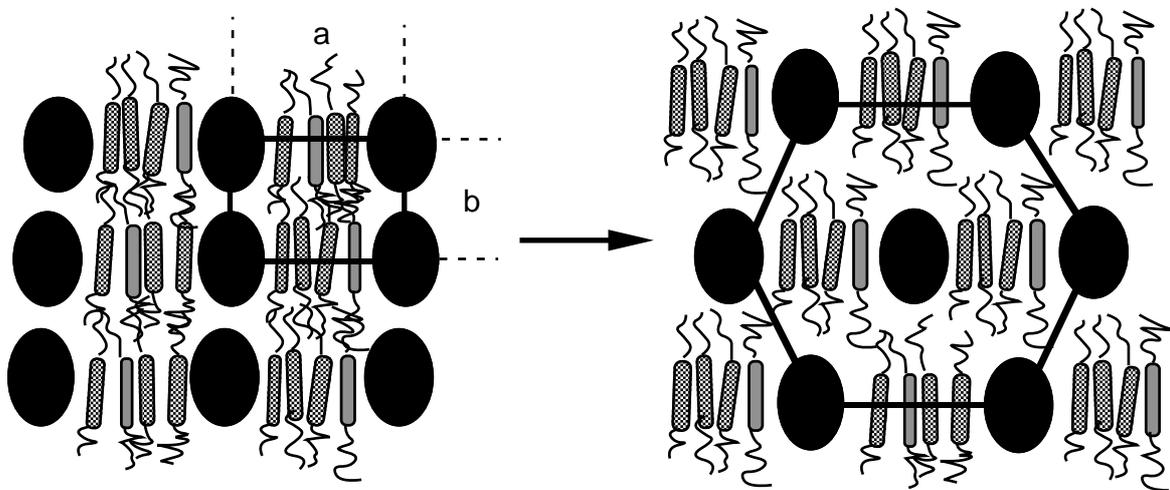


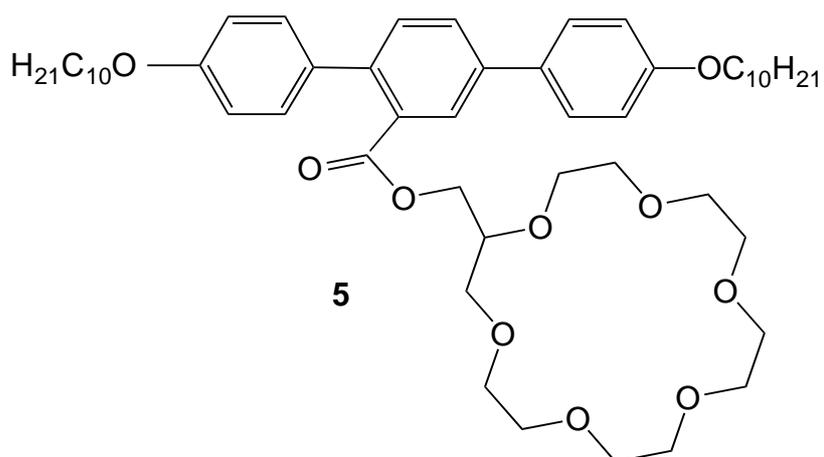
Abb. 15: Phasensepariertes Bändermodell mit rechtwinkliger (links) und hexagonaler (rechts) Überstruktur

Aufgrund der spezifischen Wechselwirkungen zwischen lateralem Substituenten, Lösungsmittel und starrer mesogener Einheit konnte eine flüssigkristalline Phase induziert werden. Die Konkurrenz zwischen paralleler Orientierung der starren kalamitische Einheit und der Separation in polare und apolare Bereiche aufgrund lateraler Wechselwirkungen resultiert in einer Phase mit einer hohen Symmetrie.

3.1.3 Kronenether-Derivat

Die Fähigkeit von Kronenethern, selektiv bestimmte Alkalimetallionen zu komplexieren, ist eine der Wurzeln der supramolekularen Chemie /Pe67/. Die Kombination der Komplexierungseigenschaften der Kronenether mit der Selbstorganisation flüssigkristalliner Systeme sollte die Realisierung neuer geordneter Systeme ermöglichen. Nematische und smektische Mesophasen konnten bereits durch die Fixierung von Kronenethereinheiten an calamitische Verbindungen induziert werden /He87, Mi91/. Der Zusatz von Alkalimetallsalzen führte jedoch meist zur Destabilisierung der flüssigkristallinen Phasen. Nur bei polymeren Flüssigkristallen mit Kronenetherstruktur konnte bisher eine Stabilisierung smektischer Schichtstrukturen beobachtet werden /Pe89, Pe92/. Es ist bekannt, daß kolumnare Mesophasen durch die Wechselwirkungen von Übergangsmetallen mit N-alkylierten Azakronen induziert werden können /Li91, La92/.

In Kapitel 3.1.2 konnte gezeigt werden, daß eine geringfügige Änderung der chemischen Struktur der p-Terphenylene zu einer signifikanten Änderung des Mesophasenverhaltens dieser amphiphilen Mesogene führt. Im folgenden wird das Aggregationsverhalten dieser facialen Amphiphile dadurch modifiziert, daß an die starre, calamitischen 4,4''-Didecyloxy-p-terphenyleinheit lateral ein Kronenether ([18]Krone-6) angebunden wird (**5**). Diese Strukturveränderung ermöglicht ferner, die Fähigkeit von Kronenethern zur selektiven Erkennung von Metallkationen /ST97/ zu untersuchen.



In Tab. 3 sind die polarisationsmikroskopisch und differentialkalorimetrisch ermittelten Übergangstemperaturen /ST97/ der thermotropen und lyotropen Verbindungen aufgeführt.

Tab. 3: Übergangstemperaturen der Kronenether-Derivate (Werte in Klammern kennzeichnen monotrope Phasen)

Verbindung	Übergangstemperaturen (°C)
5	K 45 (M ₁ 13 M ₂ 15) I
5a (mit H ₂ O)	M 22 I
5b (mit KCl)	M 64 I
5c (mit KBr)	M 87 I
5d (mit KI)	M 93 I

Die thermotrop flüssigkristalline Verbindung **5** zeigt zwischen gekreuzten Polarisatoren beim Abkühlen zwei monotrope Mesophasen, eine nematische Phase (Schlierentextur) und bei tieferer Temperatur eine smektische A-Phase (Fächertextur) /ST97/. Die niedrigen Übergangstemperaturen dieser Phasen sind eine Folge der starken Störung der Stäbchenstruktur durch die raumfüllenden Kronenethereinheiten.

Die wassergesättigte Probe des Kronenetherderivates (**5a**) zeigt unter dem Polarisationsmikroskop eine für kolumnare Phasen charakteristische Textur. Durch Zugabe von Wasser wird eine kolumnare Mesophase induziert, die eine größere thermische Stabilität aufweist als die wasserfreie Verbindung. Die smektische und nematische Phase, die in der thermotropen Verbindung polarisationsmikroskopisch beobachtet wurden, treten nicht mehr auf.

Kronenether sind in der Lage, Metallkationen selektiv in ihren Hohlraum einzulagern. Daher wurde der Einfluß verschiedener Kationen auf das flüssigkristalline Verhalten untersucht. In Abb. 16 ist die Abhängigkeit der Klärtemperaturen der kolumnaren Phasen des Systems **5**/1M Lösung des entsprechenden Alkalichlorids dargestellt. Dabei zeigt sich, daß Kaliumionen am besten zur Stabilisierung der induzierten Mesophasen beitragen. Die Größe des Kations hat einen starken Einfluß auf die Stabilität der induzierten Mesophase. Mit Kaliumionen, die genau in die Hohlräume der [18]Krone-6-Einheiten passen, werden die höchsten Klärtemperaturen erzielt. Die anderen Alkalimetalle beeinflussen die Übergangstemperaturen nur geringfügig.

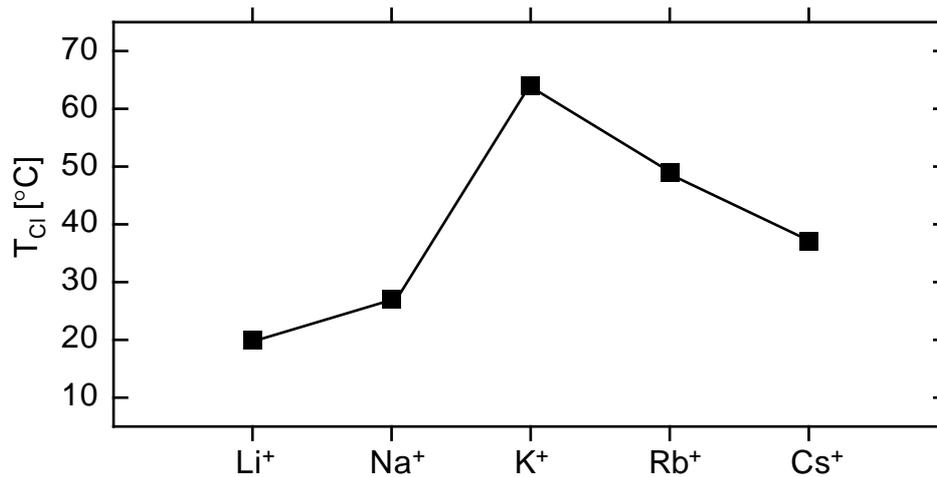


Abb. 16: Abhängigkeit der Klärtemperaturen der kolumnaren Phasen des Systems **5**/1M MCl-Lösung

Die Größe des Anions beeinflusst ebenfalls die flüssigkristallinen Eigenschaften. So werden mit den größeren Ionen Bromid und Iodid (vgl. Tab. 3) höhere Übergangstemperaturen erzielt. Die im Polarisationsmikroskop beobachteten Texturen ähneln denen der wassergesättigten Verbindung. Alle lyotropen Verbindungen **5** bilden eine spärolitische Textur aus.

Die Mesophasenstruktur der mit 1M wässriger KCl-Lösung gesättigten Verbindung wurde durch Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmt. Das Streubild (Abb. 17) weist mehrere scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich auf, deren Lage eine smektische Schichtstruktur ausschließt.

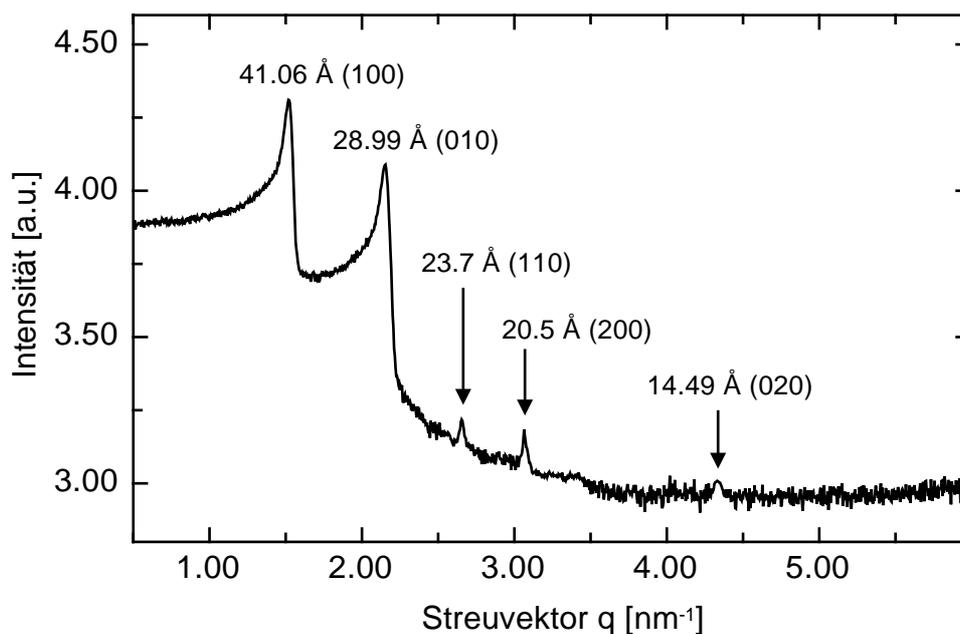


Abb. 17: Röntgenkleinwinkelstreuung des Kronenetherderivats **5b**, gesättigt mit 1M KCl-Lösung bei 50°C

Die Reflexe erster und zweiter Ordnung sowie der erste gemischte Reflex (110) lassen sich zu einer kolumnar rechtwinkligen Struktur indizieren (Gitterparameter: $a=41.1\text{\AA}$, $b=29.0\text{\AA}$). Da unter dem Polarisationsmikroskop für verschiedene Alkalimetallsalze jeweils die gleichen Texturen beobachtet werden, kann davon ausgegangen werden, daß in allen Fällen kolumnare Mesophasen induziert werden.

Ein Modell für die Anordnung der Moleküle in einer kolumnaren Mesophase ist in Abb. 18 dargestellt. In Analogie zu den thermotropen und lyotropen facialen Amphiphilen mit lateralen Polyetherketten wird hier ein Bändermodell vorgeschlagen.

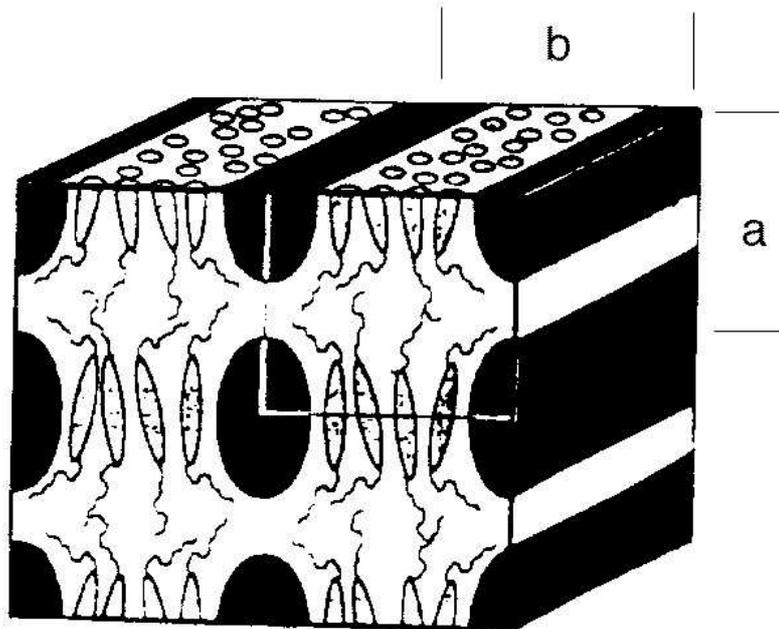


Abb. 18: Bändermodell einer phasenseparierten Col_r -Phase

Die Bänder bestehen dabei aus parallel angeordneten kalamitischen p-Terphenyleinheiten, die durch polare Domänen voneinander getrennt sind. Die terminalen Alkylketten füllen den Raum zwischen den Bändern aus. Die Gitterparameter repräsentieren die lateralen Abstände zwischen den Zentren der Bänder. Die Bänder können als streifenförmige Segmente einer kollabierten smektischen Schichtstruktur angesehen werden, und ihre Bildung ist durch die Separation polarer und apolarer Molekülteile in räumlich voneinander getrennte Dimensionen verursacht.

Eine Stabilisierung kolumnarer Mesophasen über einen molekularen Erkennungsprozeß konnte am Beispiel des Kronenetherderivates gezeigt werden. Besonders hervorzuheben ist die Ausbildung kolumnarer Phasen aus kalamitischen p-Terphenyl-Mesogenen.

3.1.4 Diskussion

Durch die laterale Anbindung eines klassischen Amphiphils an ein calamitisches Mesogen stehen die Wechselwirkungen der Seitenkette und des starren Kerns senkrecht aufeinander; das bedeutet, daß sie in Konkurrenz zueinander stehen. Anhand der aufgeführten Beispiele (1-5) konnte gezeigt werden, daß das Mesophasenverhalten calamitischer Terphenylene signifikant durch Strukturvariation der lateralen Einheit beeinflusst werden kann. Durch die gerichteten Wechselwirkungen der lateralen Gruppe wurden in klassischen stabförmigen Mesogenen kolumnare Mesophasen induziert. Schichtstrukturen werden nicht mehr beobachtet. Die Selbstorganisation in kolumnaren Mesophasen konnte mit dem in Abb. 13 vorgestellten Bändermodell erklärt werden. Ausschlaggebend für diese Segregation in einer Bandstruktur ist eine Phasenseparation der hydrophilen und hydrophoben Molekülteile. Die Wechselwirkungen der lateralen, hydrophilen Einheit können durch Zugabe polarer Lösungsmittel deutlich verstärkt werden. Die wassergesättigten Ethylenglykolderivate (1, 2) weisen höhere Klärtemperaturen als die wasserfreien Verbindungen auf. Im lyotropen Zustand wird die Col_r -Phase also gegenüber dem thermotropen Zustand stabilisiert. Im Kohlenhydratderivat 4, das im wasserfreien Zustand nicht flüssigkristallin ist, konnte durch Ausnutzung des amphotropen Verhaltens sogar eine Col_h -Phase induziert werden.

Am Beispiel des amphotropen Kronenetherderivates 5 konnte die Induktion und Stabilisierung kolumnarer Phasen über einen molekularen Erkennungsprozeß gezeigt werden. Die molekulare Erkennung bietet somit eine weitere Möglichkeit, die Selbstorganisation in flüssigkristallinen Phasen zu steuern und es können neue Erkenntnisse über bisher nicht beobachtete supramolekulare Eigenschaften erhalten werden.

3.2 Alkylenamin-Derivate

Moleküle, die sich durch eine unspezifische Anisometrie auszeichnen, für die also kein eindeutiger Zusammenhang zwischen molekularer Gestalt und ausgebildeter Mesophasenstruktur besteht, können über spezifische Wechselwirkungen zu supramolekularen Assoziaten aggregieren. Einerseits können Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Selbstorganisation in flüssigkristallinen Phasen beitragen. Andererseits können schwache spezifische Wechselwirkungen, wie eine Mikrophasenseparation inkompatibler Molekülteile, in Mesogenen mit wenig ausgeprägter Gestalt Flüssigkristallinität hervorrufen. Um den Einfluß dieser Wechselwirkungen auf das Mesophasenverhalten *nicht-klassischer Mesogene* zu untersuchen, wurde die Substanzklasse der Alkylenamine ausgewählt.

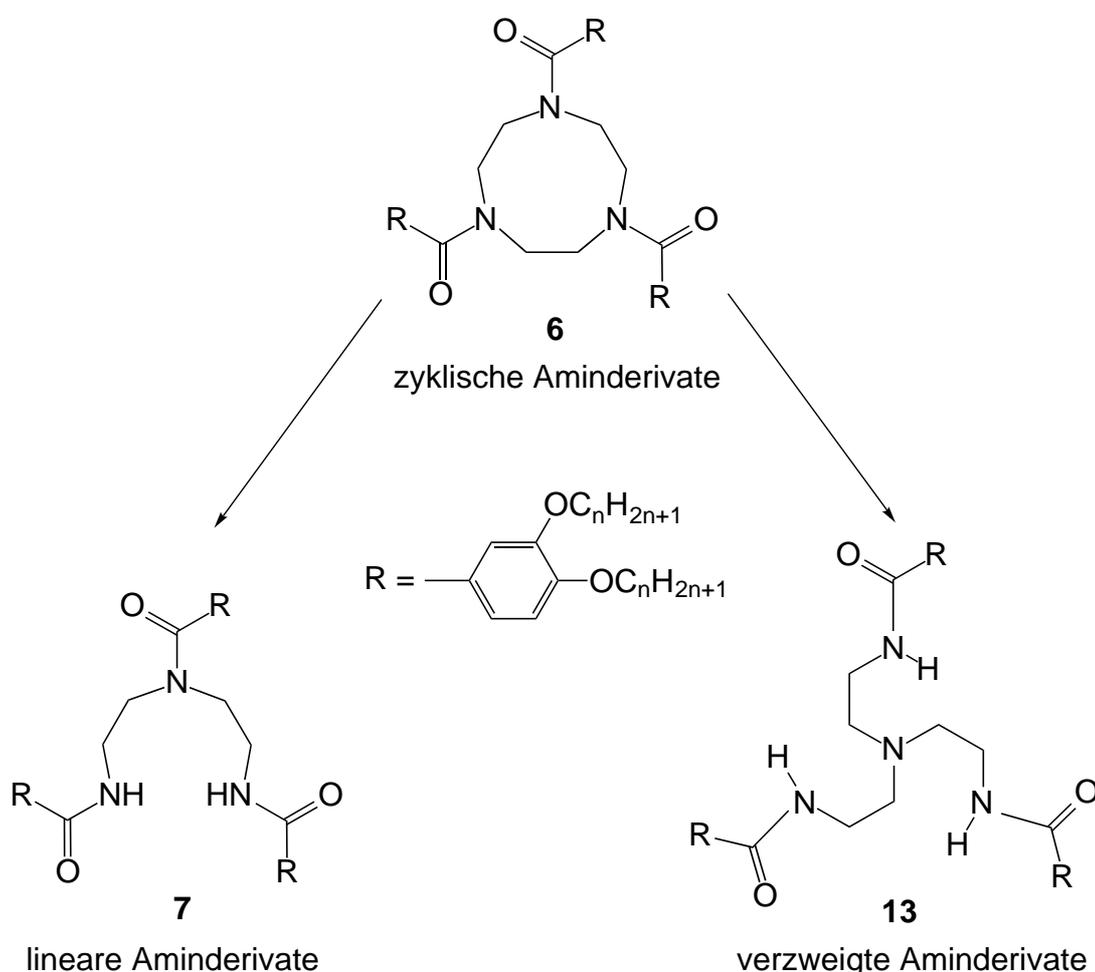


Abb. 19: Möglichkeiten zur Erhöhung der Flexibilität bei Aminderivaten durch Ringöffnung oder Verzweigung

Die Alkylenaminderivate zeichnen sich durch eine unspezifische anisometrische Molekülgestalt sowie eine hohe Flexibilität aus. Ausgehend von den zyklischen Amiden wurde die Struktur dahingehend variiert, daß das Molekülzentrum eine höhere Flexibilität erhält. Durch eine formelle Ringöffnung des Triaza-cyclononans **6** (Abb. 19) wird zunächst das Diethylentriamin **7** /St94/ erhalten.

Eine weitere Möglichkeit, die Flexibilität des "starren" Molekülzentrums zu erhöhen, ist die Darstellung verzweigter Aminderivate. Die Auswirkungen dieser strukturellen Veränderungen auf das Mesophasenverhalten werden im folgenden beschrieben.

3.2.1 Lineare Aminderivate mit Alkylenbrücken

Die Substanzklasse der linearen Amide leitet sich von den bekannten flüssig-kristallinen zyklischen Verbindungen /La90/ ab. Durch gezielte Strukturvariationen sollte der Einfluß der Flexibilität der zentralen Oligoethyleneinheit auf das Mesophasenverhalten untersucht werden. Dabei war von besonderem Interesse, welchen Einfluß die Wasserstoffbrückenbindungen an den endständigen Amidfunktionen haben und in welchem Maße sie zur Selbstorganisation der Systeme beitragen. Die strukturelle Variation besteht zum einen in der Verlängerung des Etyhlenimin-Rückgrates bis hin zu Poly(ethylenimin)en (Abb. 20). Dadurch erhalten die Moleküle eine erhöhte konformative Beweglichkeit und die Möglichkeit zum "Ringschluß" über H-Brücken wird verringert. Das gleiche Ziel kann auch durch eine Verlängerung der verbrückenden Alkyleneinheiten erreicht werden. Im folgenden Kapitel wird diskutiert, inwiefern die erhöhte Flexibilität der Systeme den Mesomorphismus beeinflußt oder gar behindert.

Um eine einheitliche Nomenklatur für die linearen Aminderivate zu verwenden wird eine von R. D. Hancock vorgeschlagene Bezeichnung /Ha89/ verwendet. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Alkylenbrücken wird dabei in arabischen Ziffern angegeben und die Zahl der Aminogruppen mit dem abgekürzten römischen Zahlwert bezeichnet (z.B. 2,2,2,2-pent für Tetraethylenpentamin).

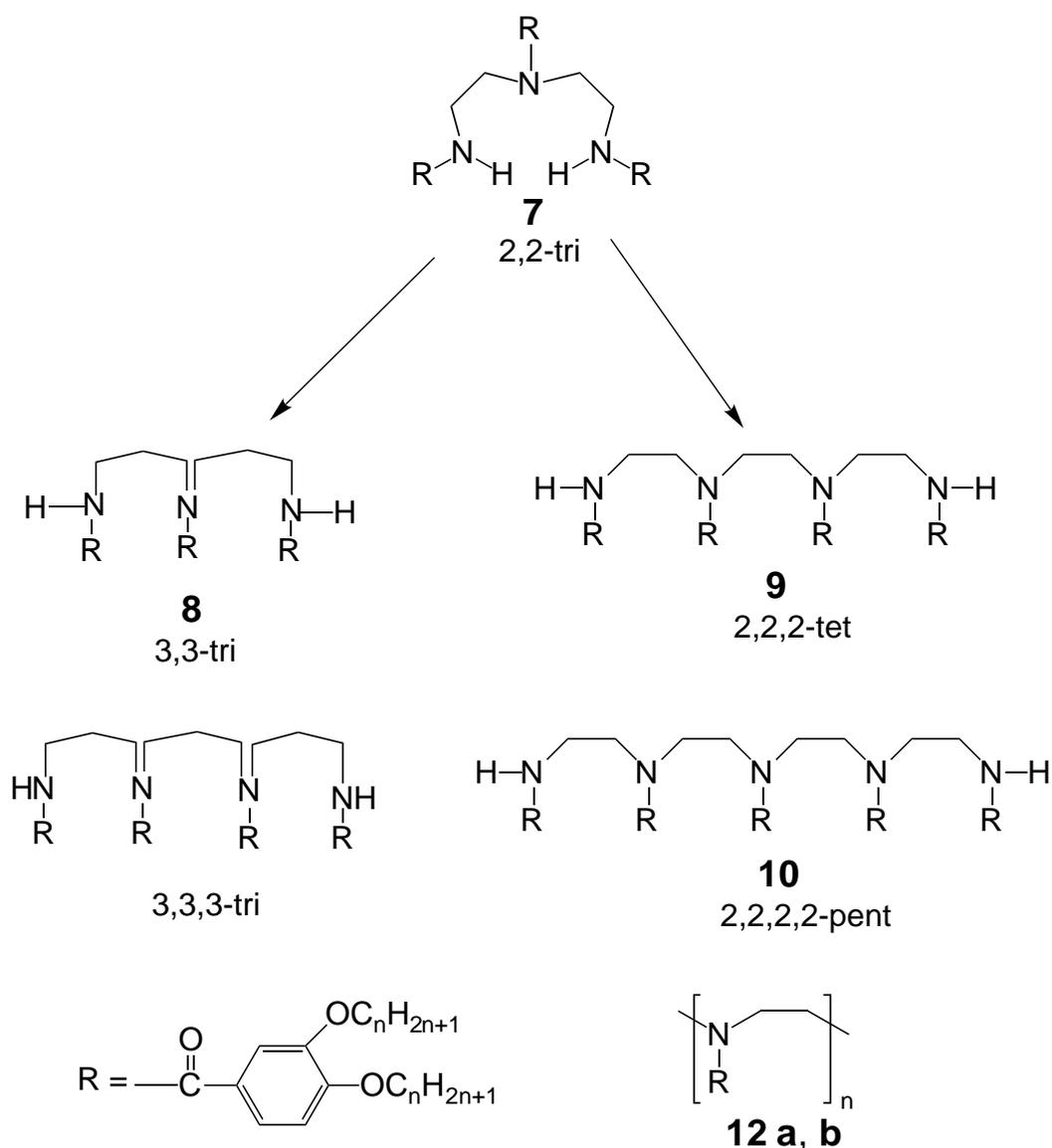


Abb. 20: Substanzklasse der linearen Aminderivate

Das außergewöhnliche thermische Verhalten der 2,2-tri-Derivate **7** zeichnet sich dadurch aus, daß bei einer mittleren Kettenlänge der Alkoxy substituenten ($n=6-12$) eine monotrope, doppelbrechende Mesophase lamellarer Natur und bei kurzen und langen Seitenketten ($n=5,13-16$) eine optisch isotrope hochviskose Phase auftritt. Diese Phase wurde von Festag als kubische Phase indiziert /Fe95/. Sie stellt insofern eine Besonderheit dar, da sie als einzige Mesophasenmodifikation auftritt und mit 20 Kelvin einen sehr breiten Stabilitätsbereich aufweist. Üblicherweise sind kubische Mesophasen nur in Verbindung mit anderen Mesophasen und über einen wesentlich engeren Temperaturbereich zu beobachten. Der Einfluß der Ringöffnung gegenüber den Azacycloalkanen wirkt sich im wesentlichen nicht auf die Mesophasenstruktur

aus, da die linearen Amide in der Lage sind, über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen an den endständigen Stickstoffatomen einen Ringschluß einzugehen. Für den Aufbau einer kubischen Phase müssen viele Moleküle zu einem Netzwerk aggregieren. Die kubischen Phasen können in diesem Falle z.B. durch intermolekulare Wasserstoffbrücken entstehen, die sich zu einem Netzwerk organisieren.

3,3-tri-Derivat

Durch die Verlängerung der verbrückenden Alkyleneinheit wird die Flexibilität gegenüber dem Diethylenaminderivat erhöht. Eine erhöhte molekulare Beweglichkeit in Flüssigkristallen ist in der Regel gleichbedeutend mit einer thermodynamischen Destabilisierung der Mesophase.

Ein ganz anderes Verhalten ist jedoch bei dem Trialkylenderivat **8** mit einer Alkoxyseitenkettenlänge $n=10$ zu beobachten. Während die vergleichbare 2,2-tri-Verbindung **7** nur eine monotrope Mesophase ($T_{cl}=85.6^{\circ}\text{C}$) aufweist, ist die Stabilität der Mesophase im 3,3-tri-Derivat **8** erhöht. Es wird eine enantiotrope Mesophase mit einer Klärtemperatur von $T_{cl}=102.5^{\circ}\text{C}$ beobachtet, die im Polarisationsmikroskop durch eine Pseudospitzkegeltextur (Abb. 21) gekennzeichnet ist. Diese ist charakteristisch für geordnete Phasen und kann sowohl bei lamellaren als auch bei kolumnaren Phasen beobachtet werden.

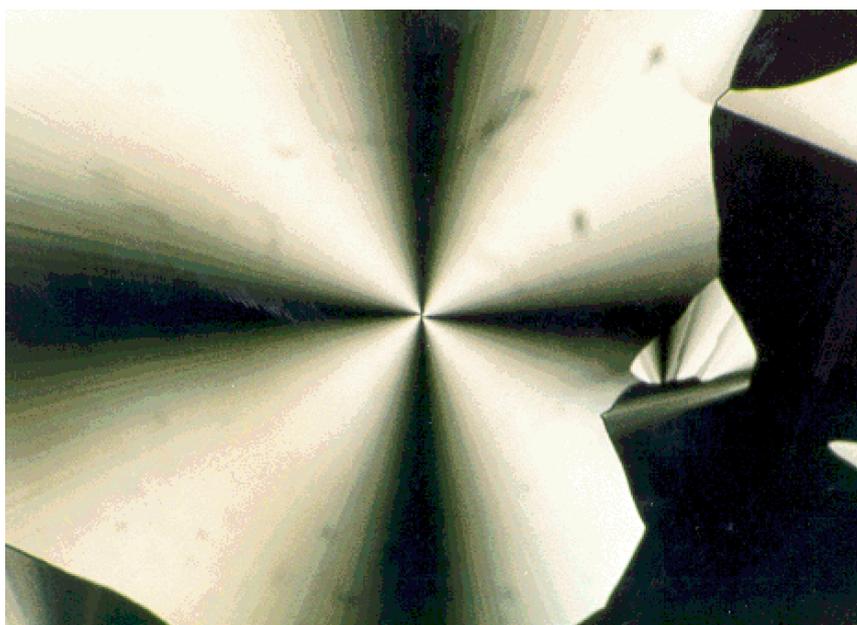


Abb. 21: Polarisationsmikroskopische Texturaufnahme von **8** ($T=90^{\circ}\text{C}$)

Aus dem Röntgendiffraktogramm (Abb. 22) ergibt sich aufgrund der drei scharfen Reflexe im Kleinwinkelbereich eine lamellare Anordnung der Mesogene in der Mesophase vom S_A -Typ.

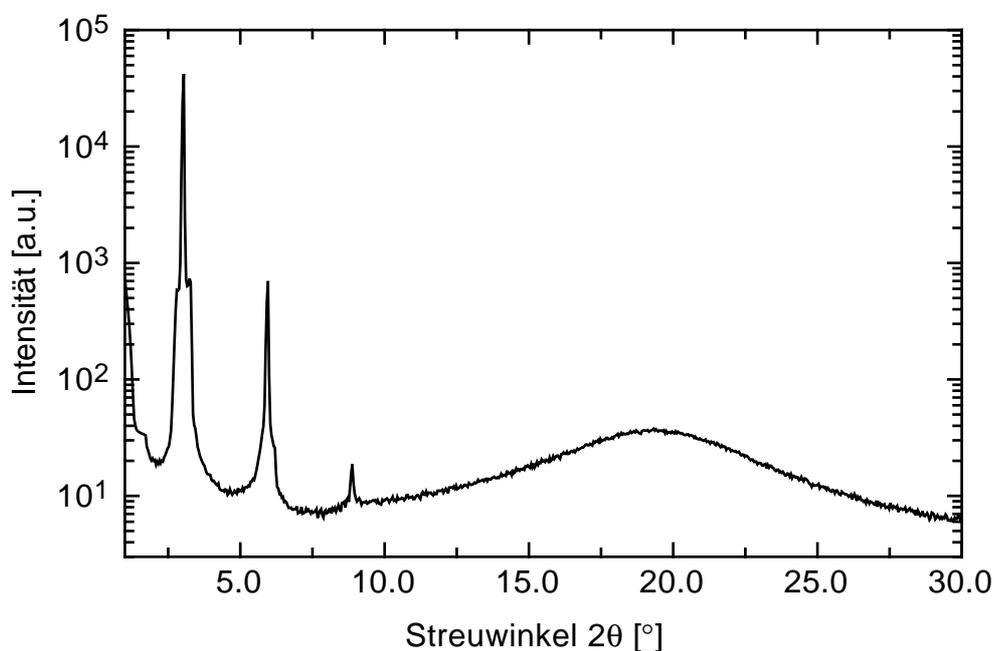


Abb. 22: Röntgenbeugungsdiagramm von **8** ($T = 85^\circ\text{C}$)

Der Schichtabstand von 29.5\AA für die Verbindung **8** mit Propylenverbrückungseinheiten (Tab. 4) ist dabei etwas kleiner als in dem Derivat mit Ethylenverbrückungseinheiten (30.2\AA).

Tab. 4: Schichtabstände des 3,3-tri Derivates **8** bei $T=85^\circ\text{C}$

hkl-Index	(100)	(200)	(300)	d_{Schicht}
d-Wert [\AA]	29.2	14.8	9.9	29.5

2,2,2-tet-Derivat

Eine Verlängerung des Ethylenimin-Rückgrates um zunächst eine Einheit erhöht die konformative Beweglichkeit der Moleküle. Durch die erhöhte Flexibilität werden ebenfalls die Anordnungsmöglichkeiten der inter- und intramolekularen H-Brücken erhöht. Zusätzlich scheint ein intramolekularer Ringschluß über H-Brücken thermodynamisch wegen der erhöhten Zahl der "Ringatome" ungünstiger zu sein.

Überraschenderweise zeichnen sich die 2,2,2-tet-Derivate **9** jedoch durch eine größere Mesophasenstabilität im Vergleich zu den 2,2-tri-Derivaten aus und einige weisen einen enantiotropen Mesomorphismus auf. Für die beiden Derivate mit der Kettenlänge $n=15,16$ konnte zusätzlich polarisationsmikroskopisch eine optisch isotrope, hochviskose Phase beobachtet werden. Hierbei handelt es sich vermutlich um eine kubische Phase, die jedoch aufgrund ihrer hohen Viskosität röntgenographisch nicht genauer bestimmt werden konnte. Das thermische Verhalten einiger ausgewählter Triethyltetramine ist in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5: Übergangstemperaturen der 2,2,2-tet-Verbindungen **9** (mit jeweils den höchsten Übergangstemperaturen K nach Col; Werte in eckigen Klammern kennzeichnen monotrope Mesophasen)

n	K	Col	Cub	I
7	● 109.0	● [87.5]	-	●
10	● 107.5	● [102.0]	-	●
11	● 104.0	● [100.0]	-	●
13	● 88.5	● [70.0]	-	●
15	● 92.0	● [85.5]	● [105.0]	●
16	● 94.5	● [84.0]	● [104.5]	●

Die Verbindungen mit der Kettenlänge $n=5-12$ zeigen beim Abkühlen keine Kristallisation; sie weisen Glasübergangstemperaturen zwischen 40 und 50°C auf.

Alle bisher untersuchten Tetraaminderivate ($n=5-16$) bevorzugen eine kolumnare Anordnung der Mesogene in der Mesophase. Die Anordnung der Kolumnen kann dabei sowohl hexagonal als auch rechteckig sein /St95, Fe95/. Im Streubild (Abb. 23) des 2,2,2-tet-Derivates sind im Kleinwinkelbereich deutlich sechs scharfe Reflexe zu beobachten. Diese Reflexe lassen sich alle einem hexagonalen Gitter mit einer Gitterkonstante von 33.6\AA (vgl. Tab. 6) zuordnen. Da im Weitwinkelbereich lediglich ein Halo auftritt, handelt es sich um eine kolumnare Phase ohne interne Ordnung in den Kolumnen, also um eine kolumnar hexagonal ungeordnete Phase (Col_{hd}).

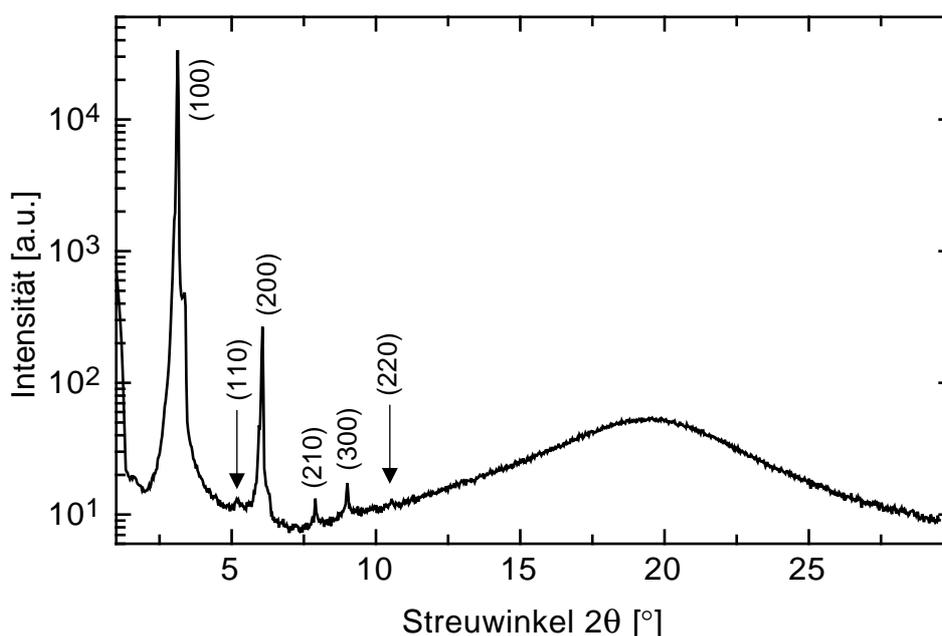


Abb. 23: Röntgendiffraktogramm des Triethyltetramids **9** ($n=10$), $T=90^\circ\text{C}$

Tab. 6: Röntgendaten des 2,2,2-tet-Derivates ($n=10$), $T=90^\circ\text{C}$

hkl-Index	100	110	200	210	300	220	a_{hex}
d-Wert[\AA]	28.4	16.8	14.6	11.2	9.7	8.4	33.6

Zusätzlich zu den von Festag untersuchten Derivaten /Fe95/ wurden im Rahmen dieser Arbeit die Derivate mit den Seitenkettenlängen $n=11,13,15$ untersucht. Diese fügen sich nahtlos in das vorhandene Schema ein. Bis zu einer Kettenlänge $n=12$ werden kolumnar hexagonale Phasen ausgebildet, und ab einer Länge der Alkoxyseitenketten von 13 C-Atomen werden rechteckige

kolumnare Phasen ausgebildet. Die Streudiagramme der Derivate mit 13 und 15 C-Atomen weisen dabei noch eine Besonderheit auf: im Bereich zwischen $2\Theta=6$ bis 9° tritt ein stark verbreiterter Reflex auf (Abb. 24).

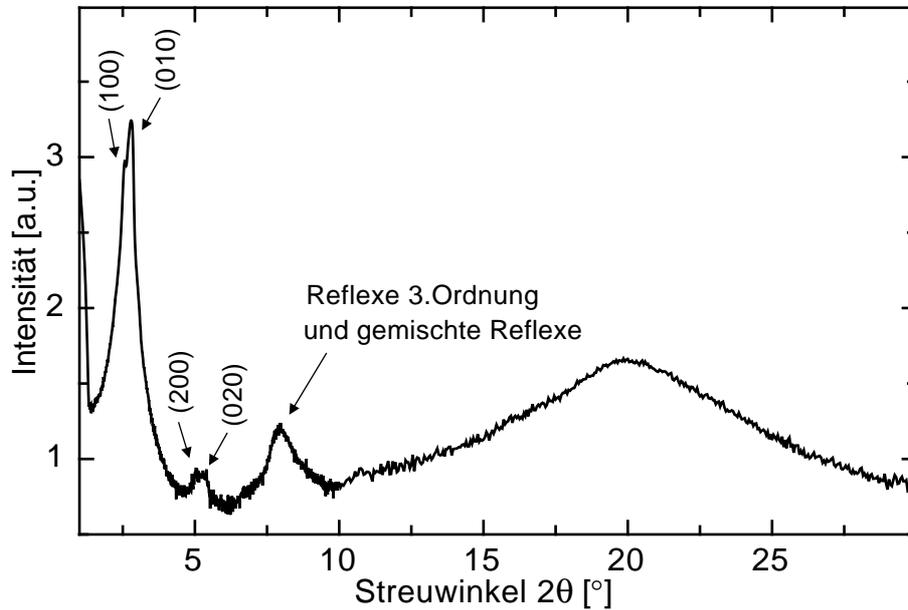


Abb. 24: Röntgenbeugungsdiagramm von **9** ($n=13$), $T=77^\circ\text{C}$

Innerhalb dieses Bereiches liegen die Reflexe dritter und vierter Ordnung des rechtwinkligen Gitters sowie einige gemischte Reflexe. Eine starke Überlagerung dieser Reflexe führt in diesem Falle dazu, daß keine diskreten Peaks detektierbar sind. Auch die Reflexe zweiter Ordnung sind schon stark verschmiert aber noch eindeutig indizierbar, so daß sich für das 2,2,2-tet-Derivat mit der Kettenlänge $n=13$ ein rechtwinkliges Gitter mit den Gitterkonstanten $a=34.7\text{\AA}$ und $b=32.1\text{\AA}$ ergibt.

Untersuchungen der unter dem Polarisationsmikroskop sichtbaren kubischen Phase der Derivate mit $n=15, 16$ lieferten keine charakteristischen Abstände, die einer Raumgruppe zugeordnet werden konnten. Die erhöhte Viskosität der 2,2,2-tet-Derivate **9** gegenüber den 2,2-tri-Derivaten **7**, die eine raumzentrierte kubische Zelle ausbilden, scheint der entscheidende Faktor für diesen Befund zu sein.

Eine Sonderstellung bei den 2,2,2-tet-Derivaten nimmt die Verbindung mit der Kettenlänge $n=7$ ein, da dieser Substanz aus Röntgenstreuexperimenten zwei Mesophasenmodifikationen zugeordnet werden können, obwohl im DSC-Thermogramm (Abb. 25) kein Übergang erster Ordnung in diesem Bereich zu erkennen ist /SLF95/.

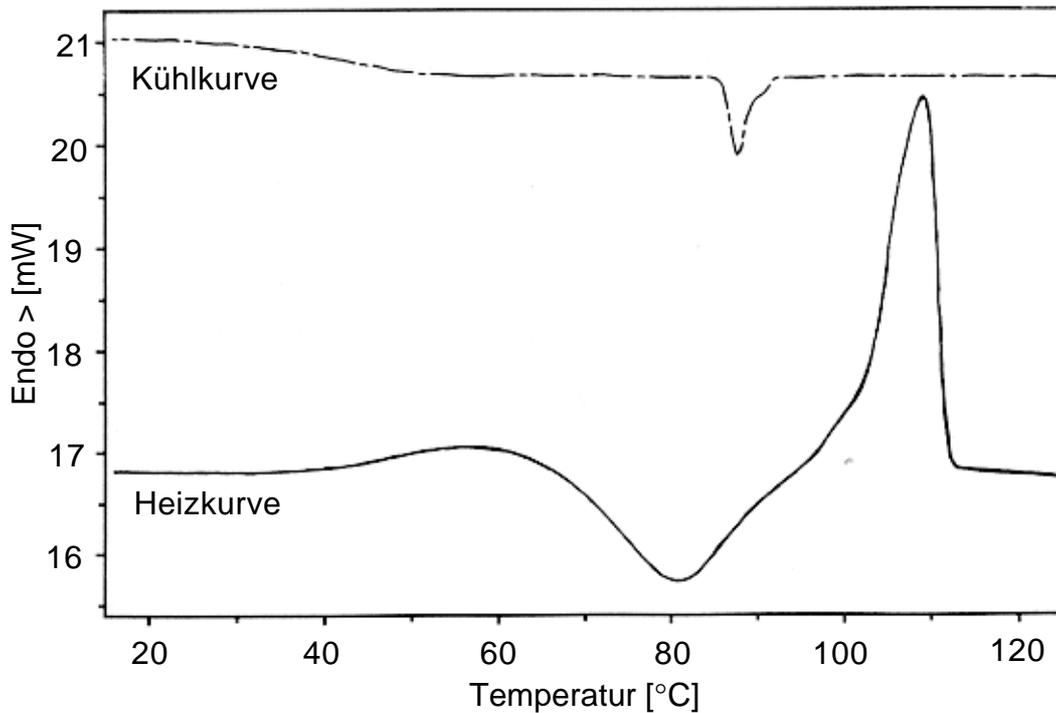


Abb. 25: DSC-Diagramm des 2,2,2-tet-Derivates **9** ($n=7$)

Bei hoher Temperatur ($T=76^{\circ}\text{C}$) liegt eine kolumnar rechtwinklige Anordnung der Mesogene vor und bei Raumtemperatur im Glaszustand ($T_g=47^{\circ}\text{C}$) lässt sich der Substanz eine kolumnar hexagonale Struktur zuordnen.

Zeitabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen bei konstanter Temperatur zeigen, daß sich über einen Zeitraum von mehreren Stunden die kolumnare hexagonale Phase langsam in eine rechtwinklige Phase umwandelt (Abb. 26).

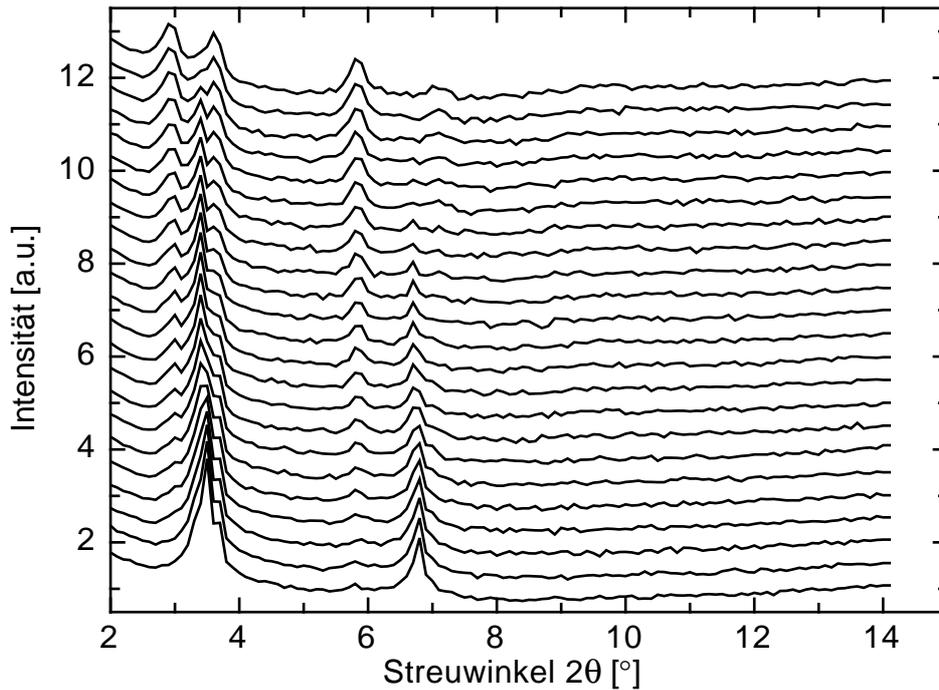


Abb. 26: Kleinwinkelbereich der zeitabhängigen Röntgendiffraktogramme des 2,2,2-tet-Derivates **9** ($n=10$), $T=75^{\circ}\text{C}$, $\Delta t=1\text{h}$

Das Ausbleiben der gemischten Reflexe in der rektangularen Anordnung des Gitters kann durch eine Versetzung der Spalten untereinander bzw. durch eine Abnahme der Korrelationslängen in bestimmten Richtungen erklärt werden. Die Versetzung auf dem rechteckigen Gitter geschieht dabei so, daß die Projektion in Richtung der beiden Gitterlängen erhalten bleibt. Dadurch verschwinden die gemischten Reflexe im Streubild und die Reflexe erster und zweiter Ordnung bleiben weitgehend ungestört.

Das Auftreten kolumnarer Strukturen bei den 2,2,2-tet-Derivaten könnte durch intermolekulare H-Brücken begründet werden, die die Moleküle untereinander zu einer Art Helix verbinden. Diese Helices haben dann die Möglichkeit sich zu kolumnaren Phasen zu organisieren. Eine streng helicale Anordnung der Mesogene kann jedoch ausgeschlossen werden, da man diese im Weitwinkelbereich des Röntgendiffraktogramms detektieren würde.

2,2,2,2-pent-Derivat

Erhöht man die molekulare Flexibilität noch stärker, indem man eine weitere Ethyleneinheit zum "starreren" Kern hinzufügt, so bleiben die flüssigkristallinen Eigenschaften im Tetraethylenpentamin **10** weiterhin erhalten. Die Übergangstemperaturen der Verbindung sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Tab. 7: Übergangstemperaturen (in°C) für das Tetraethylenpentamin **10** (n=10)

K		M		I
●	117.5	●	[102.5]	●

Im Gegensatz zu den Triethylentraminderivaten **9** kann nur eine monotrope Mesophase, wie auch bei den Diethylentriaminen, beobachtet werden. Die Übergangstemperaturen unterscheiden sich nur wenig. Unter gekreuzten Polarisatoren erscheint beim Abkühlen aus der isotropen Phase eine Spitzkegeltextur (Abb. 27) ähnlich der der 2,2,2-tet-Derivate **9**, die auf eine kolumnare Anordnung der Mesogene hindeutet.

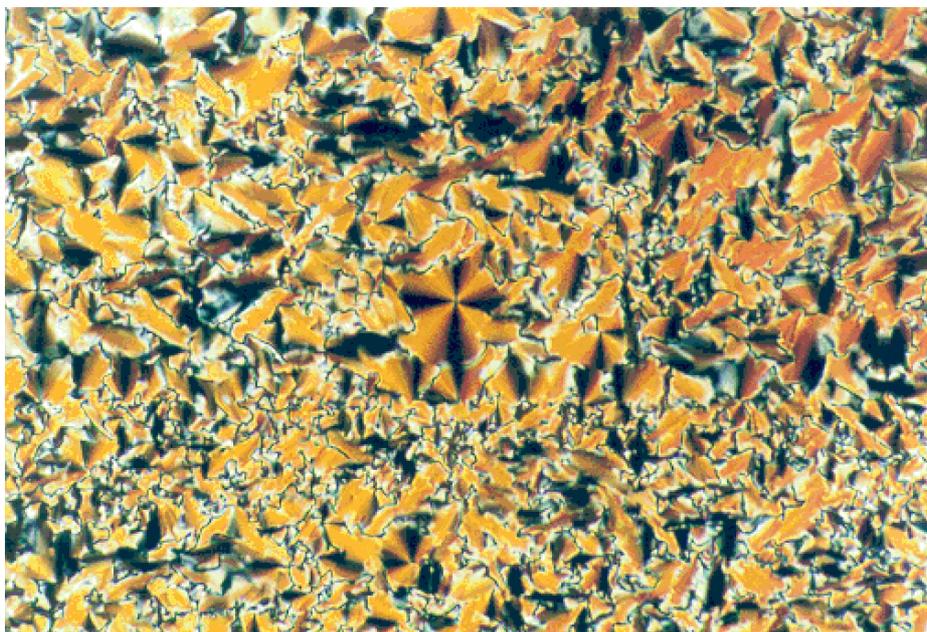


Abb. 27: Polarisationsmikroskopische Texturaufnahme von **10** (n=10), T=102°C

Im Röntgendiffraktogramm (Abb. 28), aufgenommen in der Mesophase bei $T=95^{\circ}\text{C}$, der Verbindung **10** ($n=10$) sind im Kleinwinkelbereich deutlich vier Reflexe erkennbar, die sich alle einer kolumnar hexagonalen Struktur zuordnen lassen. Das Fehlen des "ordered peak" weist diese Phase als ungeordnet in den Kolumnen aus.

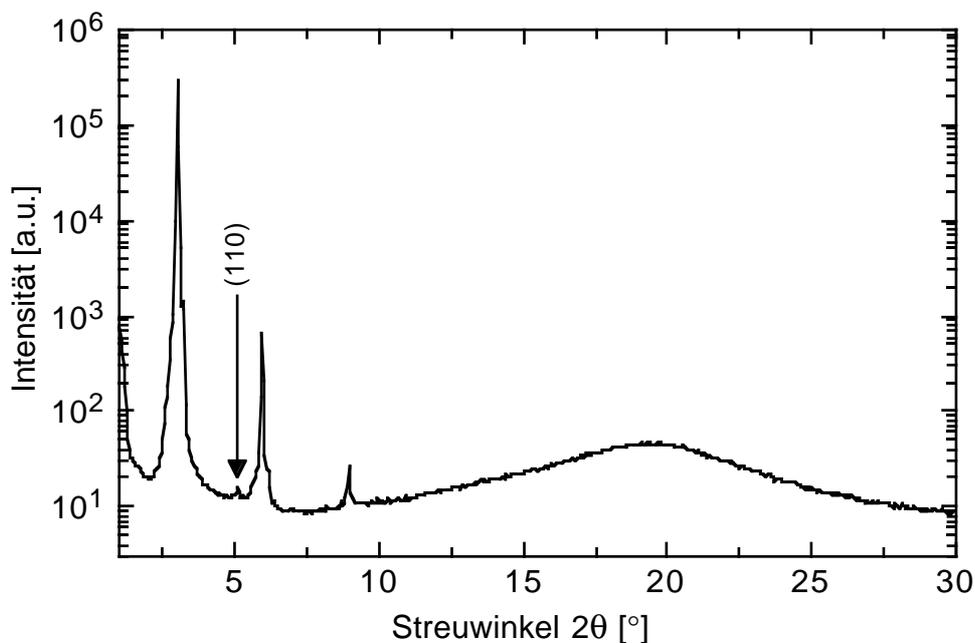


Abb. 28: Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung **10** ($n=10$), $T=95^{\circ}\text{C}$

Die Untersuchung der Mesophasenstruktur mittels Beugungsmethode bestätigt also die Hinweise aus den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen. Die sich aus dem Streubild ergebenden hkl-Werte sind in Tab. 8 aufgeführt.

Tab. 8: Röntgendaten in Å des 2,2,2,2-pent-Derivates ($n=10$), $T=95^{\circ}\text{C}$

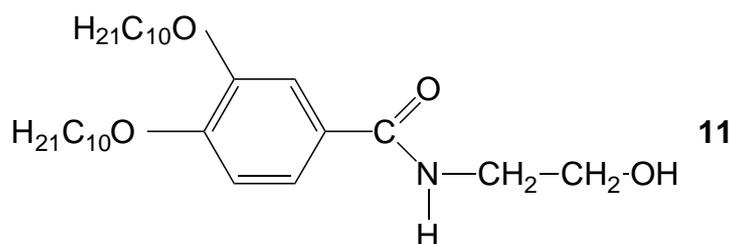
hkl-Index	100	110	200	300	a_{hex}
d-Wert [Å]	28.6	16.9	14.6	9.7	33.5

Die hexagonale Gitterkonstante a_{hex} des Pentamins **10** weicht lediglich 0.1Å von der des Tetramins (vgl. Tab. 6) mit gleicher Anzahl der Kohlenstoffatome in der Seitenkette ab. Damit findet die Annahme, daß sich die einzelnen Moleküle über intermolekulare Wasserstoffbrücken zu einer Art Helix mit kolumnarer Überstruktur verbinden, ihre Bestätigung. Eine Verlängerung des Ethylenimin-Rückgrates sollte keinen Einfluß auf die hexagonale Gitterkonstante haben.

Poly(ethylenimin)e

Die Substanzklasse der zweikettensubstituierten Poly(ethylenimin)e ergibt sich aus den bisher beschriebenen Substanzen, indem man das "steife" Ketten-Rückgrat weiter verlängert. Der Syntheseweg /StL95/, der zur Darstellung dieser Substanzklasse von Stebani gewählt wurde, war die ringöffnende kationische Polymerisation eines entsprechenden 2-Oxazolins /To66, Ka66/. Die Vorteile dieser Reaktionsart gegenüber einer polymeranalogen Acylierung von linearem Poly(ethylenimin) mit einem entsprechenden Benzoylchlorid /Fi95/ liegen darin, daß ein Substitutionsgrad von 100% erreicht wird, die Methode für nicht zu hohe Umsätze lebenden Charakter aufweist und man durch Zugabe geeigneter Reagenzien in der Lage ist, einen funktionalisierenden Abbruch herbeizuführen.

Die thermische Charakterisierung der bei der Synthese auftretenden Zwischenprodukte zeigte bereits, daß das N-substituierte Ethanolamin **11**, welches weiter umgesetzt wird zum Oxazolin, flüssigkristallines Verhalten aufweist. Es wird eine monotrope flüssigkristalline Phase ausgebildet (vgl. Tab. 9)



Tab. 9: Übergangstemperaturen des N-substituierten Ethanolamins **11**

K		M		I
●	85.5	●	[79.5]	●

Das monotrope Mesophasenverhalten erschwert die Phasencharakterisierung mittels Röntgenbeugung, da die Substanz sehr schnell rekristallisiert.

Polarisationsmikroskopisch lassen sich jedoch Texturen beobachten (Abb. 29), die charakteristisch für kolumnare Phasen sind.

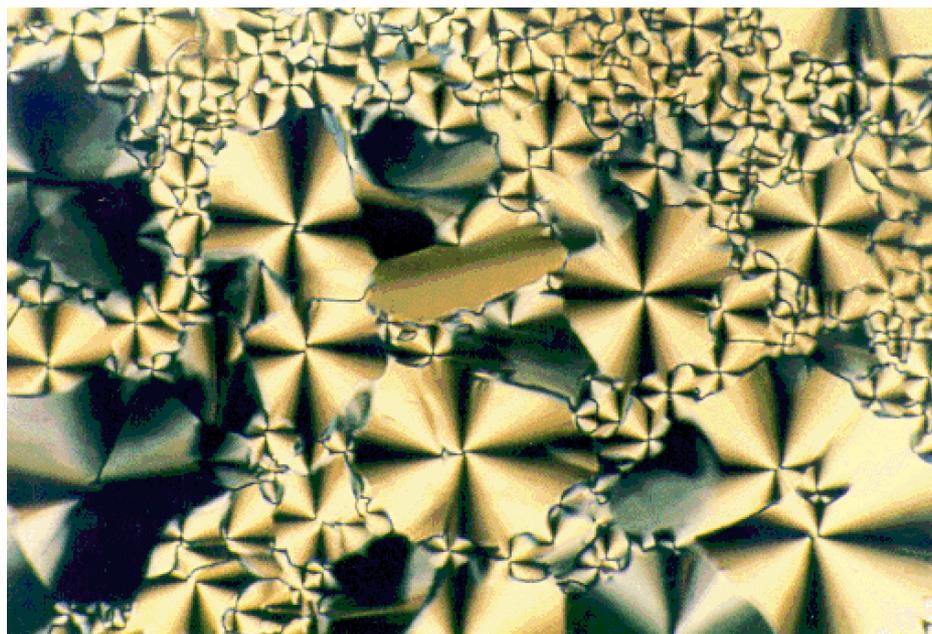
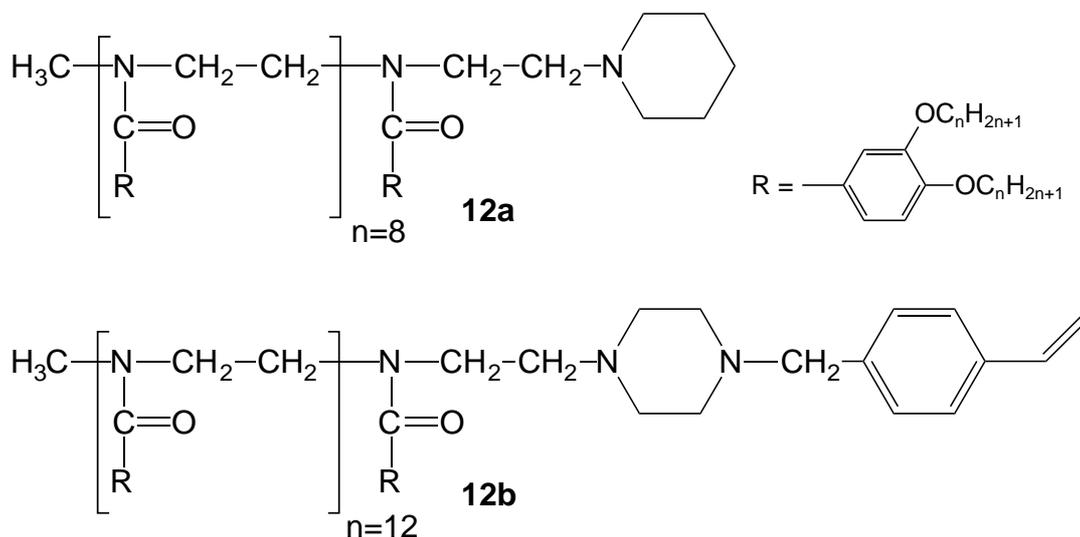


Abb. 29: Polarisationsmikroskopische Texturaufnahme von **11** ($T=79^{\circ}\text{C}$)

Die beiden Polymere **12a**, **12b** und das Zwischenprodukt **11** aus der Synthese weisen flüssigkristalline Eigenschaften auf, obwohl bei dieser Verbindungs-kategorie die gängigen Struktur-/Eigenschaftsbeziehungen für Flüssigkristalle gänzlich versagen.



Die Temperaturbereiche der enantiotropen Mesophasen sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

Tab. 10: Übergangstemperaturen der Polymere **12a** und **12b**

Verbindung	T_g	ΔC_p [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	M		I
12a	52	0.25	●	103.3	●
12b	38	0.33	●	86.1	●

Beide Polymere besitzen keine kristalline Phase, so daß die Mesophasen oberhalb Raumtemperatur glasartig eingefroren werden können. Unter gekreuzten Polarisatoren erscheint eine wenig ausgeprägte Spitzkegeltextur, die ein erstes Indiz für eine kolumnare Mesophase darstellt.

Das Röntgenbeugungsdiagramm der Polymere zeichnet sich durch das Auftreten von drei bzw. vier scharfen Reflexen im Kleinwinkelbereich und eines amorphen Halos (Abb. 30) bei kleineren Abständen aus.

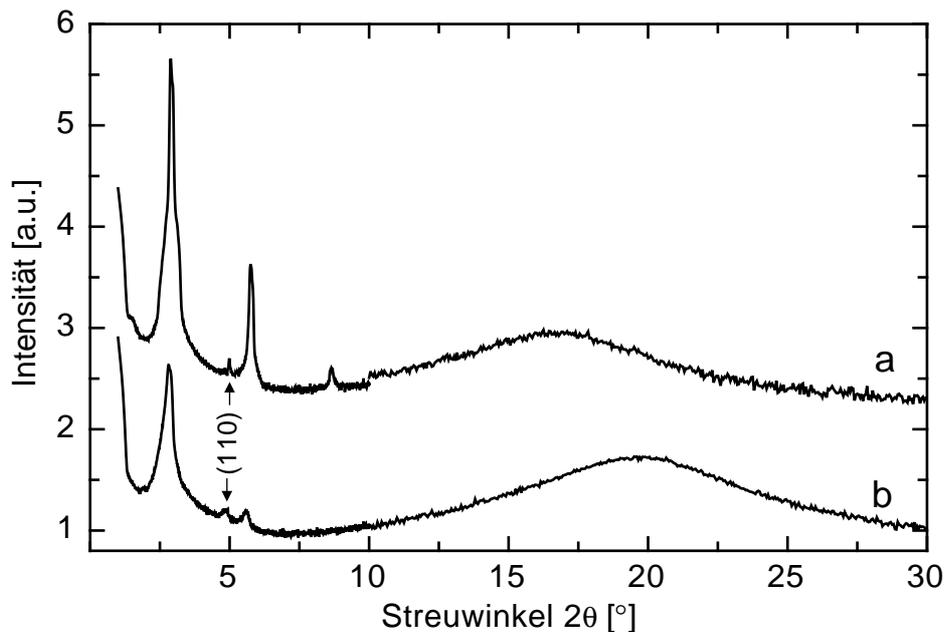


Abb. 30: Röntgenbeugungsdiagramme der Polymere:

a) **12a** ($T=60^\circ\text{C}$), b) **12b**, ($T=80^\circ\text{C}$)

Die erhaltenen Reflexe lassen sich aufgrund des ersten gemischten Reflexes eindeutig einer kolumnar hexagonalen Struktur der Mesophase zuordnen. Lediglich der Abstand der Kolumnen im hexagonalen Gitter differiert um 1Å (Tab. 11). Dieser Befund erscheint aufgrund der raumerfüllenden Endgruppe bei

Polymer **12b** nicht außergewöhnlich. Es ist jedoch ein erstaunliches Ergebnis, daß diese Moleküle zur Ausbildung kolumnar hexagonaler Phasen fähig sind.

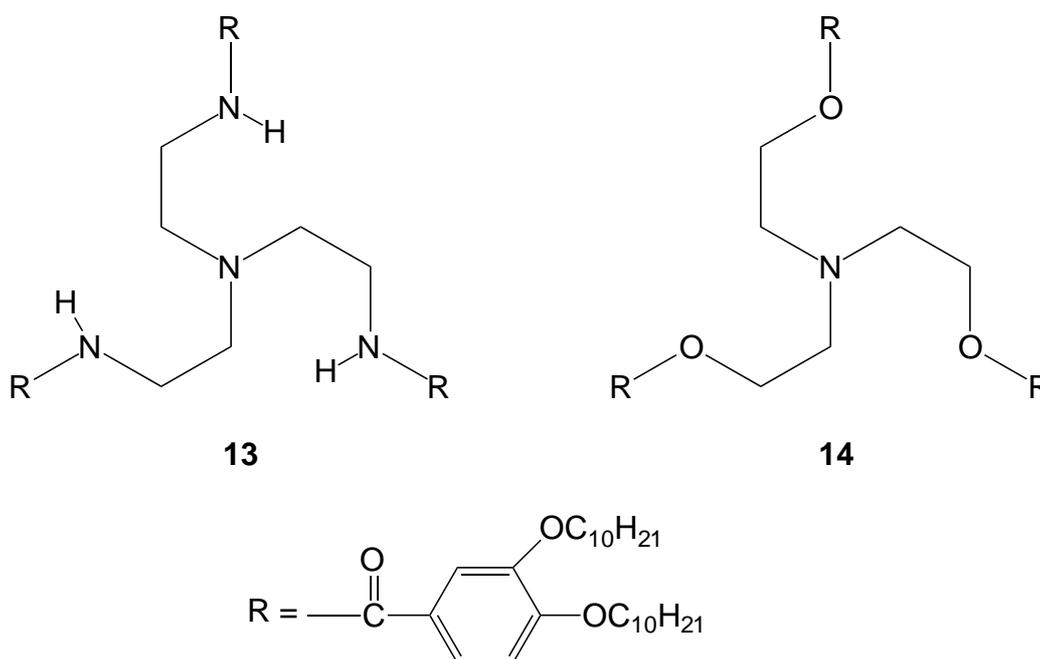
Tab. 11: Röntgendaten (in Å) der Polymere **12a** und **12b**

Polymer	d_{100}	d_{110}	d_{200}	d_{300}	a_{hex}
12a	30.3	17.7	15.3	10.2	35.3
12b	31.1	18.3	15.8	-	36.3

Die Moleküle weisen keinen größeren anisometrischen Bereich auf, da sie aus einem sehr flexiblen Polymerrückgrat und nicht mesogenen Seitengruppen (3,4-Bis(decycoxy)benzoylsubstituenten) aufgebaut sind. Ferner verfügen sie nicht über die Möglichkeit zu weitreichenden supramolekularen Wechselwirkungen. Dennoch werden hochgeordnete Flüssigkristallphasen über einen großen Temperaturbereich (ca. 50K) ausgebildet. Das deutet darauf hin, daß hier andere spezifische Wechselwirkungen die Selbstorganisation der Moleküle zu einer hexagonalen Anordnung bestimmen. Wie man sich eine derartige Anordnung der Polymere auf einem hexagonalen Gitter vorstellen kann, wird im Abschluß an die Betrachtung dieser Substanzklasse erläutert (Kap. 3.2.4).

3.2.2 Verzweigte Aminderivate

Die Alkylenamide mit verzweigter Struktur sind Moleküle, die sich durch eine noch höhere Flexibilität auszeichnen als die entsprechenden zyklischen bzw. linearen Amide. Die erhöhte molekulare Beweglichkeit dieser Dendrimere zeigt sich darin, daß die einfachsten Vertreter dieser Klasse (**13**, **14**) keine flüssigkristallinen Eigenschaften aufweisen. Beide Verbindungen besitzen nur eine kristalline Phase mit Schmelztemperaturen von 102°C (**13**) bzw. 80°C (**14**) /St95/.



Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich verschiedene Strukturvariationen auf das thermische Verhalten dieser Verbindungen und deren mesogenen Charakter auswirken. Dabei wurden die folgenden Strukturvariationen realisiert:

- *Erhöhung des Verzweigungsgrades*
- *Verknüpfung zu Ammoniumsalzen*
- *Komplexierung zu Metallomesogenen*

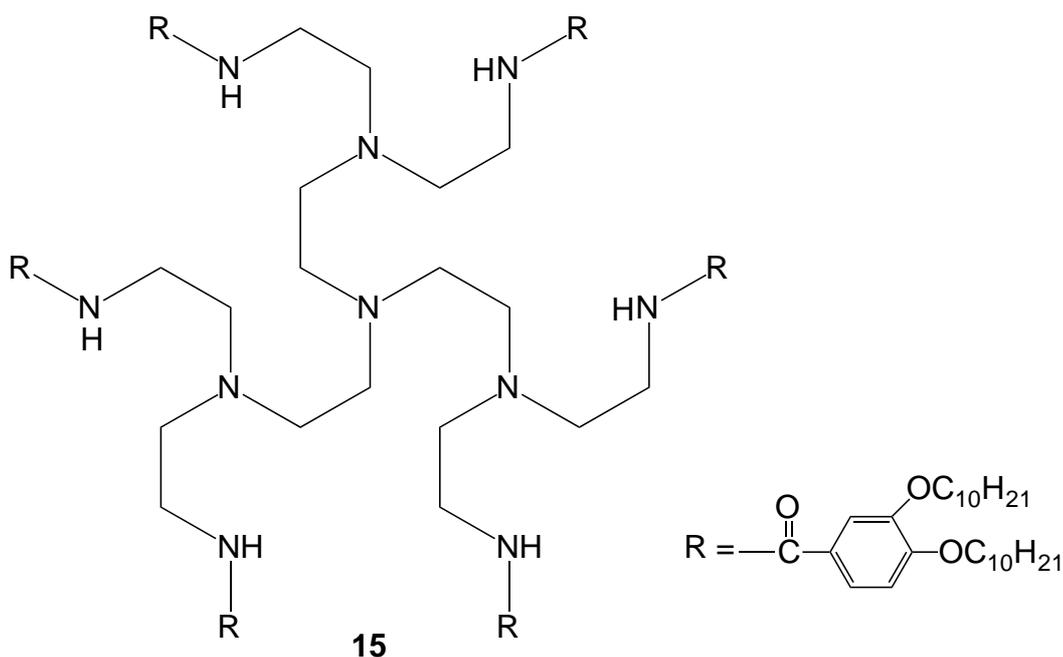
Diese Strukturvariationen haben eine Fixierung des flexiblen Kettenrückgrats zur Folge und sollten sich stabilisierend auf die Mesophaseneigenschaften auswirken. Die Möglichkeit zur Selbstorganisation über Komplexierung zu Metallomesogenen wird in einem eigenen Kapitel (Kap. 3.3) beschrieben.

Dendrimere mit höherem Verzweigungsgrad

Eine Möglichkeit, Etyhlenimin-Dendrimere mit einem höheren Verzweigungsgrad zu erhalten, wurde erstmalig von Tomalia /To90/ beschrieben. Da dieses Verfahren zur Darstellung höherer Generationen von Dendrimeren patentrechtlich geschützt ist /To86/, wurde von Stebani zur Herstellung eine alternative Syntheseroute /Wa89/ gewählt, die verzweigte Aminderivate mit hohen Ausbeuten liefert /SL95/.

Dabei geht man von dem unsubstituierten Tris(2-aminoethyl)amin aus und setzt dieses bis zur vollständigen Reaktion der H-Atome der primären Aminogruppen mit N-Tosylaziridin um. Nach Abspaltung der Tosyl-Schutzgruppe, Ionenaustauschchromatographie und anschließender Substitution des Zweikettenbenzoylchlorids erhält man das gewünschte Produkt.

Das Etyhlendendrimer der 2.Generation (**15**) kann aus sterischen Gründen nicht mehr weiter verzweigt werden.



Um höhere Generationen zu realisieren, die aufgrund ihres höheren Verzweigungsgrades thermodynamisch stabilere Mesophasen ausbilden, müssten in diesem Fall Verbindungen mit längeren Verbrückungseinheiten zwischen den Stickstoffatomen eingesetzt werden.

Derartige Dendromesogene in denen die Verbrückungseinheiten aus Butyleinheiten (Abb. 31) bestehen, sind in der Lage, stabile enantiotrope

Mesophasen mit einer hexagonal kolumnaren Anordnung der Mesogene auszubilden /Ca97/.

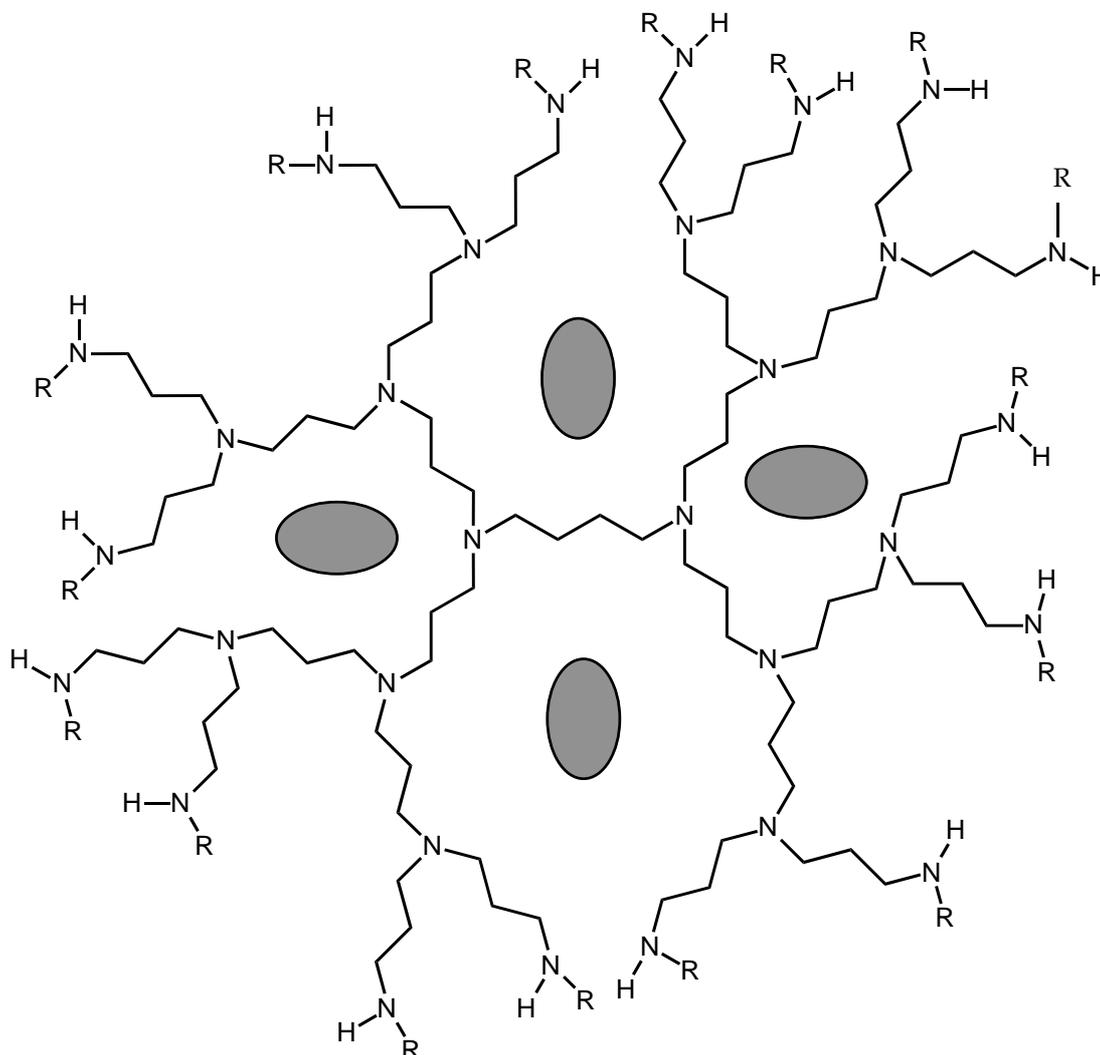


Abb. 31: Beispiel für ein hochverzweigtes Dendromesogen mit Col_{hd}-Phase

Eine mögliche Anwendung derartiger Flüssigkristalle mit dendritischen Kavitäten wurde kürzlich in einem gemeinsamen Projekt mit der Arbeitsgruppe von Lattermann vorgestellt /La97/. Sie sollten in der Lage sein, in ihren Hohlräumen (angedeutet durch die grau unterlegten Ellipsen in Abb. 31) Gastmoleküle einzulagern, die durch Bestrahlung oder thermische Behandlung gezielt freigesetzt werden können und somit im pharmazeutischen/kosmetischen Bereich zur Anwendung gelangen könnten.

Das thermische Verhalten des Ethylenimin-Dendrimers der 2. Generation **15** unterscheidet sich von dem der ersten Generation **13** dadurch, daß im

DSC-Experiment eine monotrope Mesophase unterhalb 79.5°C detektiert werden kann, die beim Abkühlen mit $10\text{K}/\text{min}$ glasartig eingefroren werden kann ($T_g=21^{\circ}\text{C}$). Beim ersten Aufheizvorgang erscheinen zwei kristalline Phasen.

Zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheint eine ausgeprägte Pseudospitzkegelttextur, die ein erster Hinweis auf eine kolumnare Mesophasenstruktur ist. Das Streudiagramm des Ethylenimin-Dendrimers der zweiten Generation (Abb. 32) weist drei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich auf, die sich alle einem hexagonal kolumnaren Gitter mit einer Gitterkonstante $a_{\text{hex}}=36.4\text{\AA}$ zuweisen lassen. Da im Weitwinkelbereich lediglich ein Halo auftritt, handelt es sich hierbei um eine kolumnar hexagonal ungeordnete Mesophase (Col_{hd}).

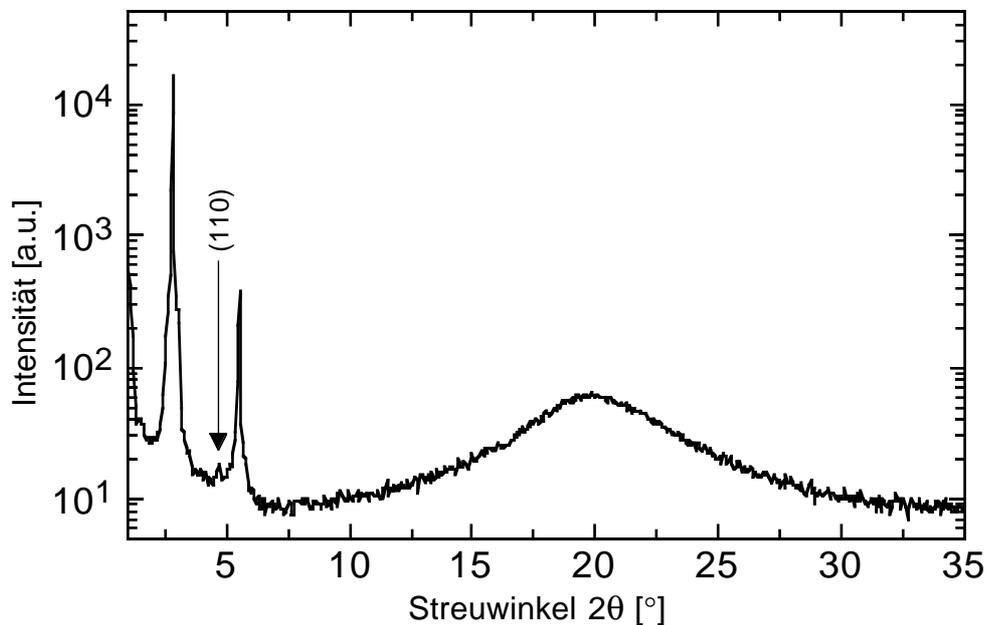


Abb. 32: Röntgenbeugungsdiagramm des Ethylenimin-Dendrimers **15** ($T=70^{\circ}\text{C}$)

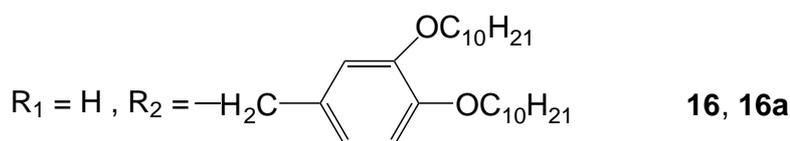
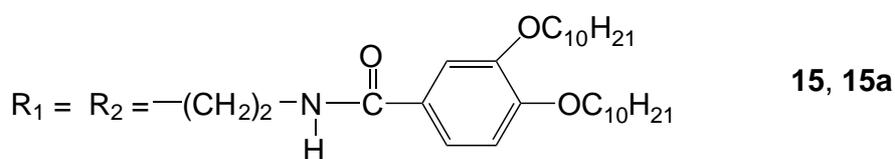
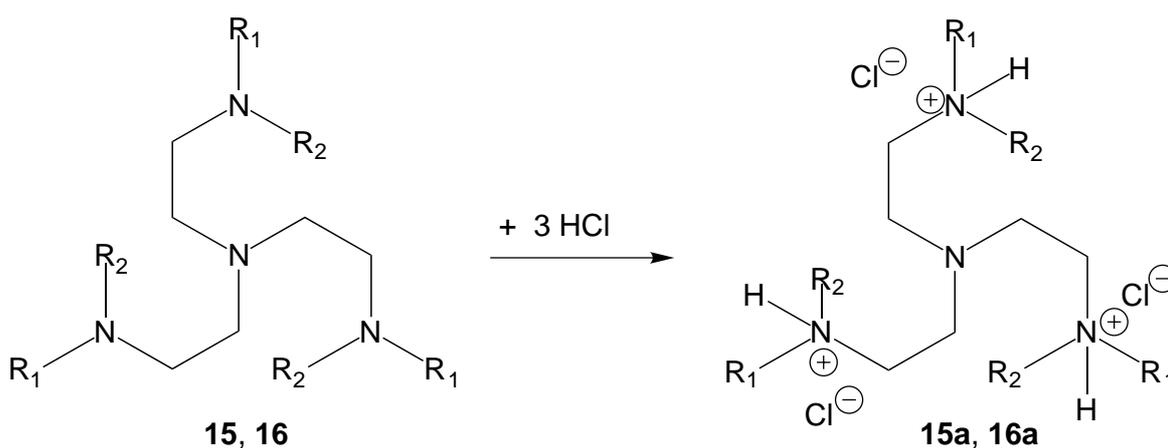
Die Erhöhung des Verzweigungsgrades wirkt der hohen konformativen Beweglichkeit der Moleküle entgegen und führt zur Ausbildung stabiler flüssigkristalliner Phasen.

Um den Einfluß einer stärkeren Fixierung der flexiblen Einheit zu zeigen, werden als nächstes die Ergebnisse der Untersuchungen an Ammoniumsalzen der Dendrimern der ersten und zweiten Generation vorgestellt.

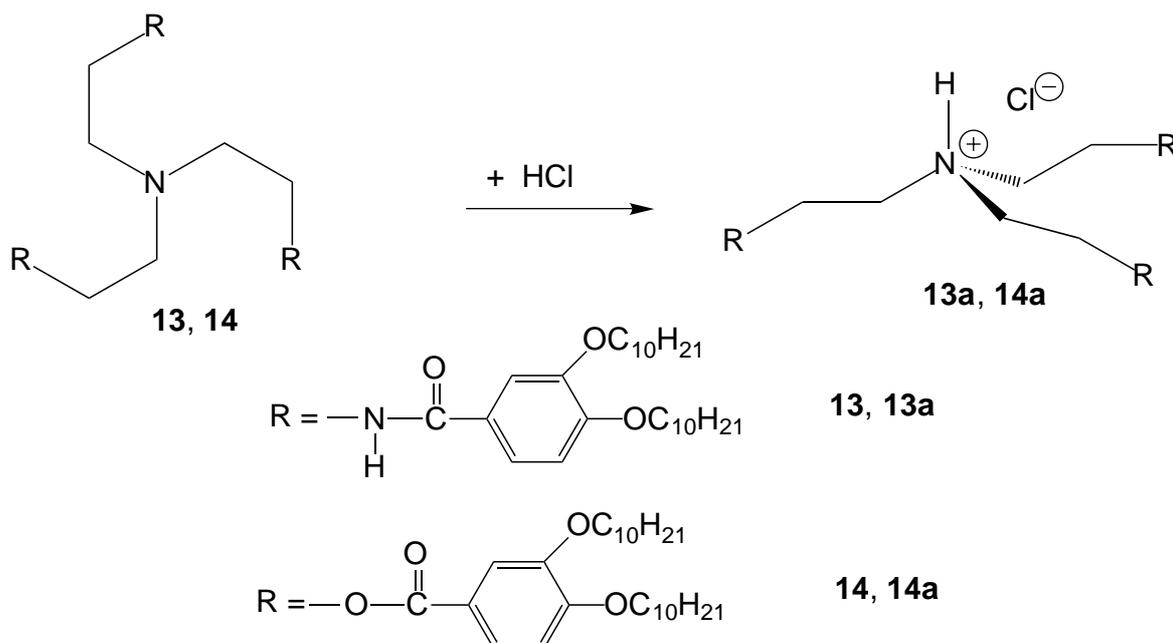
Ammoniumsalze der 1. und 2. Generation

Die Ammoniumsalze sind durch eine Quarternisierung der Stickstoffatome im Molekülzentrum gekennzeichnet. Somit ist eine Stickstoffinversion aufgrund der Protonierung hier nicht mehr möglich. Diese zusätzlichen Wechselwirkungen haben starken Einfluß auf die Flexibilität und somit auf das thermische Verhalten dieser Verbindungen.

Die Protonierung wird durch Zugabe einer starken Säure (HCl) im Überschuß zu einer ethanolischen Lösung der jeweiligen Verbindung erreicht. Aufgrund der Molekülstruktur wird bei den entstehenden Ammoniumsalzen ein unterschiedlicher Protonierungsgrad erreicht. Das Dendrimer der zweiten Generation **15** sowie die an den Amideinheiten reduzierte Verbindung **16** besitzen insgesamt vier basische Stickstoffatome im Molekülzentrum, von denen jedoch das zentrale N-Atom aufgrund zu starker elektrostatischer Abstoßung nicht protoniert wird.



Die Protonierung der einfachsten Derivate der verzweigten Amine **13** und **14**, die kein LC-Verhalten aufweisen, liefert Salze, die nur einfach am zentralen Stickstoffatom mit tetraedischer Konfiguration protoniert sind.



Die Protonierung der basischen Stickstoffatome im Molekülzentrum, die mit einer Verringerung der molekularen Flexibilität der Systeme verbunden ist, führt bei allen vier Verbindungen zu enantiotropem Mesomorphismus mit hohen Klärtemperaturen (Tab. 12).

Durch eine Immobilisierung der zentralen Moleküleinheit wurde somit das gewünschte Ziel der Phasenstabilisierung erreicht. Nach dem ersten Aufheizen tritt bei den Substanzen **13a** und **15a** keine kristalline Phase mehr auf. Sie zeigen einen Glasübergang bei 42°C bzw. 21°C, so daß die jeweilige LC-Phase bei Raumtemperatur glasartig eingefroren werden kann.

Tab. 12: Thermisches Verhalten der Ammoniumsalze

Substanz	T _g		K	M	I
13a	●	42	-	● 175.0	●
14a	-		● 115.5	● 129.0	●
15a	●	21	-	● 212.5	●
16a	-		● 118.0	● 198.0	●

Ein Vergleich der Übergangstemperaturen der ersten beiden Derivate aus Tab. 12 zeigt, daß Verbindung **13a** eine sehr viel höhere Klärtemperatur aufweist als Verbindung **14a**. Der einzige strukturelle Unterschied dieser beiden Verbindungen besteht darin, daß diejenige mit dem höheren Übergang in die

isotrope Schmelze eine Amidgruppe (**13a**) anstelle einer Esterfunktion (**14a**) aufweist. Die damit verbundene Fähigkeit, Wasserstoffbrücken auszubilden, wirkt sich in diesem Fall stabilisierend auf die mesogenen Eigenschaften des Ammoniumsalzes der ersten Generation aus.

Unter dem Polarisationsmikroskop weisen alle untersuchten Ammoniumsalz-Derivate nur eine sehr unspezifische Textur (vgl. Abb. 33) mit großen homöotropen Bereichen durchbrochen von kleinteiligen doppelbrechenden Domänen auf, so daß noch keine erste Phasenzuordnung getroffen werden kann.



Abb. 33: Polarisationsmikroskopische Texturaufnahme von **16a**, $T=150^{\circ}\text{C}$

Aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen der Ammoniumsalze konnte nur dem dreifach protonierten Ethylenimin-Dendrimer der zweiten Generation **15a** eindeutig eine Mesophasenmodifikation zugeordnet werden. Anhand der drei Reflexe im Kleinwinkelgebiet des Streubildes (Abb. 34) läßt sich dieser Verbindung eine kolumnar hexagonale Struktur in der flüssigkristallinen Phase mit einer hexagonalen Gitterkonstante von $a_{\text{hex}}=36.4\text{\AA}$ zuweisen.

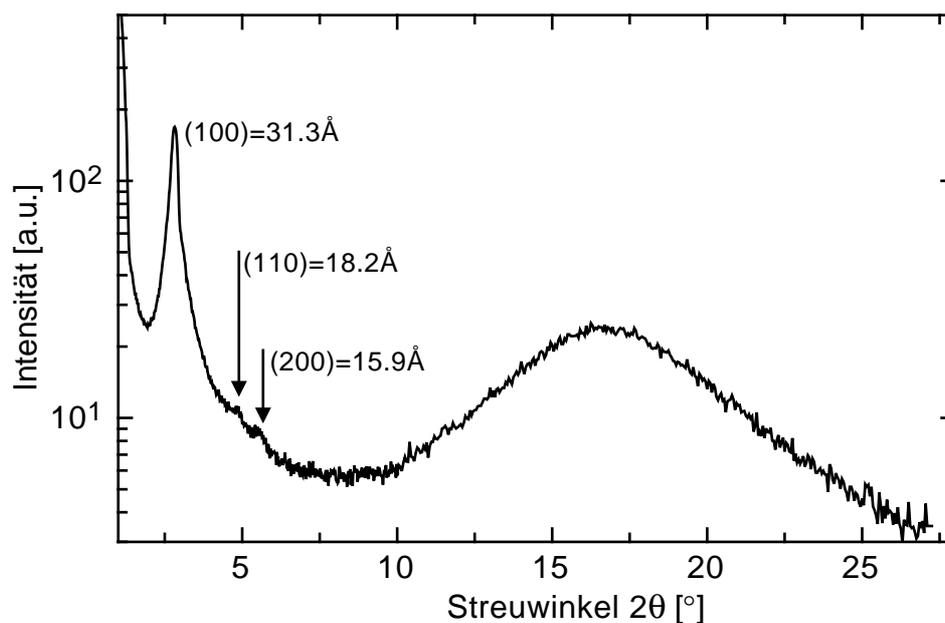


Abb. 34: Röntgenbeugungsdiagramm von **15a** ($T=130^{\circ}\text{C}$)

Aus einem Vergleich der Röntgendaten des unprotonierten Derivates mit der dreifach protonierten Verbindung wird ersichtlich, daß die hexagonale Gitterkonstante annähernd konstant bleibt. Von der protonierten Verbindung wäre hier aufgrund der abstoßenden Kräfte zwischen den Ammoniumgruppen eine Aufweitung der zentralen Dendrimerstruktur mit einer wesentlich größeren Gitterkonstante zu erwarten gewesen. Daß der Abstand zwischen den Kolumnen bei beiden Verbindungen dennoch gleich ist, könnte darauf zurückzuführen sein, daß sich die in der Peripherie der Einzelmoleküle befindlichen Alkoxyseitenketten stärker durchdringen bzw. knäulen. Unterstützung findet diese Annahme im Abstandsvergleich des Halos: im protonierten Derivat ist der mittlere Abstand um ca. 0.4Å größer als in der unprotonierten Verbindung.

Die Röntgenbeugungsdiagramme der anderen Ammoniumsalze lieferten lediglich die Information, daß es sich bei diesen Substanzen um flüssigkristalline Verbindungen handelt. Im Kleinwinkelbereich wird jeweils nur ein Peak beobachtet, der anzeigt, daß eine geordnete Struktur ausgebildet wird, die sowohl smektischer als auch kolumnarer Natur sein kann. Eine genauere Phasenzuordnung konnte aus den WAXS-Untersuchungen aufgrund des Fehlens von Reflexen höherer Ordnung nicht vorgenommen werden. Das Ausbleiben von weiteren Reflexen ist ein Indiz dafür, daß die Anordnung der Mesogene in der flüssigkristallinen Phase nicht sehr regelmäßig ist und die Korrelationslängen in bestimmten Richtungen gering sind.

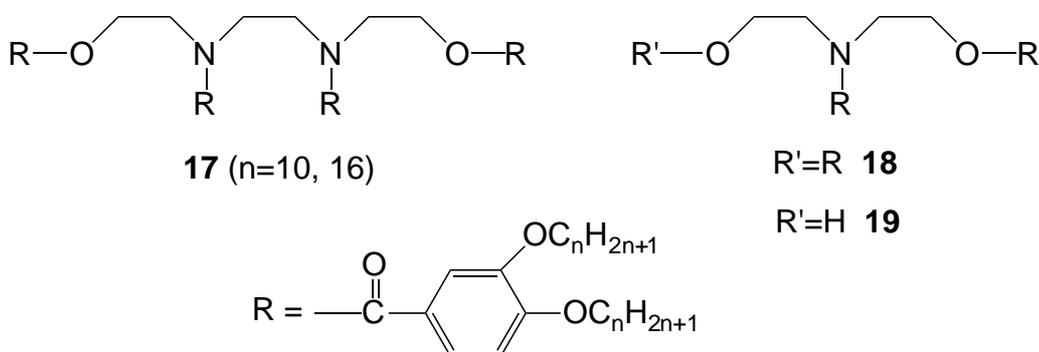
Im Falle smektischer Phasen kann man sich das Fehlen von Reflexen höherer Ordnung mit einer starken longitudinalen Versetzung der Schichten erklären; bei kolumnaren Phasen entspricht das Ausbleiben von Reflexen höherer Ordnung sowie gemischten Reflexen einer Versetzung der Kolumnen untereinander.

3.2.3 Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Selbstorganisation von Alkylenamiden

Die in Kap. 3.2.1 bereits behandelten Alkylenamide stellen aufgrund ihrer Molekülstruktur eine interessante Verbindungsklasse dar, um den Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Selbstorganisation zu Flüssigkristallen näher zu untersuchen. Bereits kleine Strukturänderungen können in diesen Modellsystemen zu einer Erhöhung der Wechselwirkungen durch Einführen von Protonendonator- oder -akzeptorgruppen bzw. zu einer Erniedrigung durch Vermeiden von Wasserstoffbrückenbindungen führen. Zu diesem Zweck wurden ausgehend von den bereits beschriebenen Oligoethylenamiden Derivate mit Estergruppen, Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie Verbindungen mit Sauerstoffbrücken im Alkylenaminrückgrat synthetisiert /St97/.

Esterendgruppen

Die Verbindungen mit Esterendgruppen zeichnen sich dadurch aus, daß die terminalen sekundären Amidgruppen gegen Estereinheiten ersetzt sind.



Diese Strukturvariation führt dazu, daß an den terminalen Gruppen keine Wasserstoffbrückenbindungen mehr auftreten können. Wenn die H-Brücken notwendig sind für das Auftreten von flüssigkristallinen Eigenschaften bei den in Kap. 3.2.1 diskutierten linearen Amiden, so sollten diese Verbindungen aufgrund weniger stark ausgeprägter Wechselwirkungen kein bzw. ein weniger gut ausgeprägtes mesogenes Verhalten zeigen.

Die Auswertung der differentialkalorimetrischen Untersuchungen /St95/ zeigt jedoch bereits eindrucksvoll, daß auch diese Moleküle ohne eine ausgeprägte anisometrische Molekülgestalt in der Lage sind, stabile Mesophasen auszubilden. Die Verbindung mit drei verbrückenden Ethyleneinheiten und

terminalen Esterfunktionen **17** bildet im Vergleich mit der korrespondierenden Verbindung **9**, die durch die terminalen sekundären Amidfunktionen über die Möglichkeit von H-Brücken verfügt, sogar eine enantiotrope Mesophase aus. Sie liegt aus der Synthese amorph vor, d.h. sie besitzt keine kristalline Phase beim ersten Aufheizen und weist eine Glas temperatur von 18°C auf. Die DSC-Daten der Verbindungen, die nicht über eine ausgeprägte Assoziation zu H-Brücken verfügen, sind in Tab. 13 aufgeführt.

Tab. 13: Übergangstemperaturen (in°C), aus dem zweiten Heizzyklus

Verbindung	T _g	M	I
17 (n=10)	18	● 62.5	●
17 (n=16)	10	● 63.0	●
18 (n=10)	5	● 35.6	●
19 (n=10)	2	● 68.9	●

Die Analyse der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zeigt für **17** (n=10) eine ausgeprägte Textur mit großen sphärolitischen Domänen (Abb. 35), die ein erstes Indiz für eine kolumnare Mesophase ist.

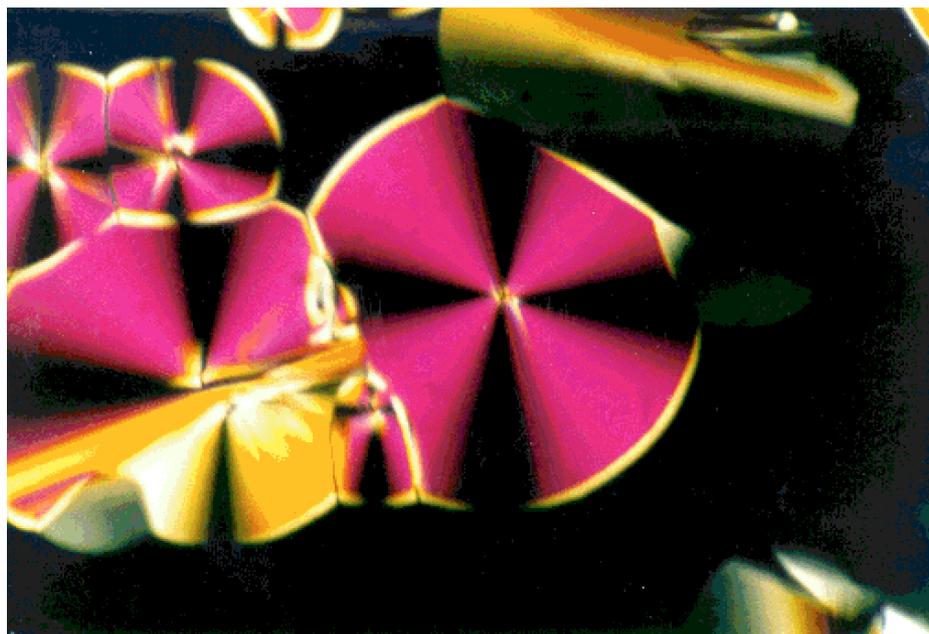


Abb. 35: Polarisationsmikroskopische Texturaufnahme von **17** ($n=10$), $T=60^{\circ}\text{C}$

Die Verbindung **17** ($n=16$) zeigt zwischen gekreuzten Polarisatoren neben großen homöotropen Bereichen an einigen Stellen ein fächerartiges Wachstum sowie doppelbrechende Bereiche mit wenig charakteristischer Textur. Das Diethanolaminderivat **18** bildet auch beim langsamen Abkühlen aus der isotropen Phase lediglich eine kleinteilige unspezifische Textur aus, die eine Phasenzuordnung nicht möglich macht.

Im Röntgenbeugungsdiagramm (Abb. 36) des N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-1,2-diaminoethans **17** ($n=10$) werden sechs scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich beobachtet, die aller einer kolumnar hexagonalen Struktur (Col_{hd}) mit einer Gitterkonstante von $a_{\text{hex}}=36.9\text{\AA}$ zugeordnet werden können.

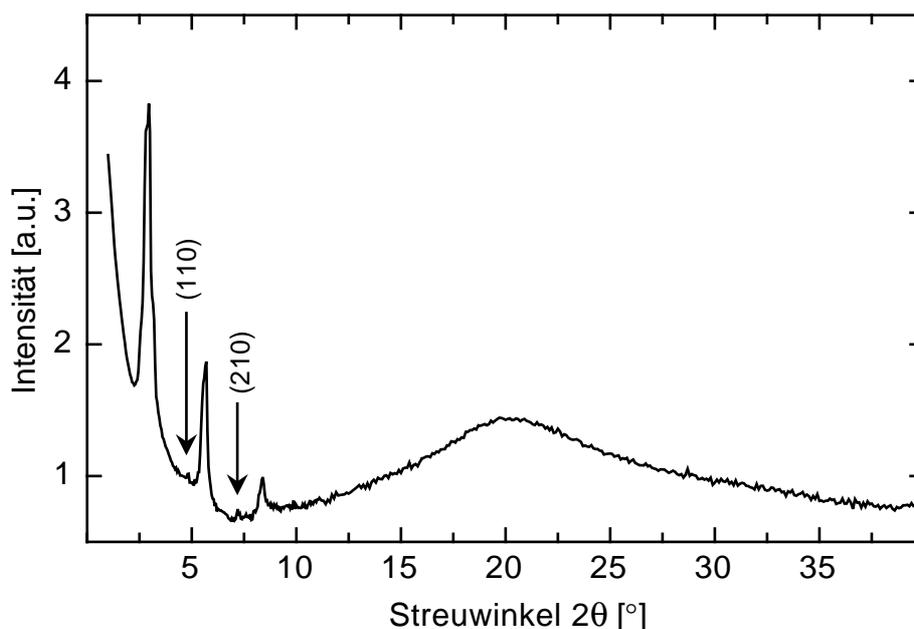


Abb. 36: Röntgenbeugungsdiagramm des Esterderivates **17** ($n=10$), $T=25^{\circ}\text{C}$

Es wird also zweifelsfrei auch in Abwesenheit von Wasserstoffbrücken eine gut geordnete flüssigkristalline Phase ausgebildet. Aus der Vielzahl der auftretenden Reflexe ergibt sich eine hexagonale Anordnung ohne bzw. nur mit sehr geringen Versetzungen der Spalten auf dem hexagonalen Gitter. Die experimentell ermittelten Streulängen, die Indizierung und die Gitterkonstanten sind in Tab. 14 zusammengefaßt.

Tab. 14: Röntgendaten in Å der Esterderivate mit $n=10$

Substanz	100	110	200	210	300	310	d_{Schicht}	a_{hex}
17 ($n=10$)	30.5	18.4	15.6	12.2	10.6	8.9		36.9
18 ($n=10$)	30.6	-	15.4	-	10.2	-	30.7	
19 ($n=10$)	30.2	-	15.4	-	10.4	-	30.7	

Die hexagonale Gitterkonstante von **17** ($n=10$) ist in der Mesophase um ca. 3Å größer als in der entsprechenden Verbindung **9**. Die Diethanolamin-Derivate **18**, **19** bilden in der Mesophase eine lamellare Anordnung der Mesogene vom S_A -Typ aus. Damit entsprechen diese beiden Verbindungen mit Estergruppen in ihrem Mesophasenverhalten genau denjenigen, die nur Amidgruppen tragen und zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken in der Lage sind.

Eine Besonderheit weist das Diffraktogramm des Diaminoethans (Abb. 37) mit 16 C-Atomen in der Seitenkette auf.

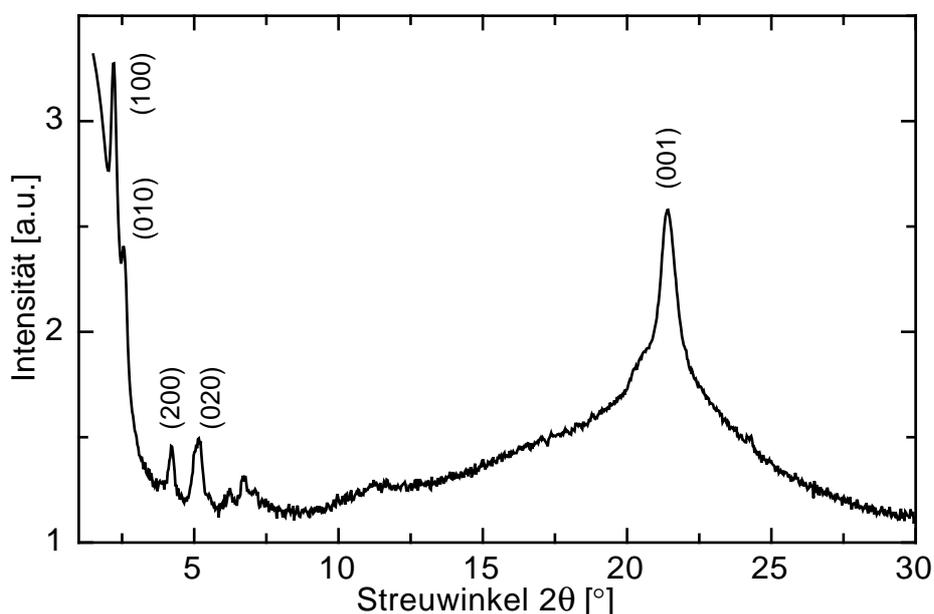


Abb. 37: Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung **17** ($n=16$), $T=55^{\circ}\text{C}$

Im Weitwinkelbereich der Streukurve tritt ein zusätzlicher starker Reflex mit einem Abstand von 4.1\AA auf. Derartige Reflexe treten bei kolumnaren Phasen auf, in denen die einzelnen Mesogene innerhalb der entsprechenden Kolumnen über einen bestimmten Molekülbereich korreliert sind, also geordnet vorliegen. Diese Beobachtung ist sehr überraschend, da diese Verbindung die bisher einzige Substanz dieser "nichtklassischen" Mesogene ist, die eine intrakolumnare Ordnung aufweist. Durch temperaturabhängige Röntgenstrukturuntersuchungen kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei diesem zusätzlichen Reflex im Weitwinkelbereich um eine Teilkristallisation handelt. Bestätigt wird dieser Befund durch polarisationsmikroskopische Beobachtungen. Nach Tempern über 24 Stunden bei 55°C war keine Kristallisation erkennbar. Wie sich aus den Reflexlagen im Kleinwinkelbereich ergibt, handelt es sich hierbei um eine kolumnar rechtwinklig geordnete Phase (Col_{r0}) mit den Gitterkonstanten $a=43.7\text{\AA}$ und $b=35.9\text{\AA}$. Die Reflexlagen und die Indizierung sind in Tab. 15 aufgelistet.

Entsprechend der Verbindung **9** ($n=16$), wird eine kolumnar rektangulare Phase ausgebildet. Die Gitterparameter a und b des Derivates mit Esterendgruppen **17** sind um ca. 2\AA niedriger als die des 2,2,2-tet-Derivates **9**.

Tab. 15: Reflexlagen und Indizierung **17** (n=16)

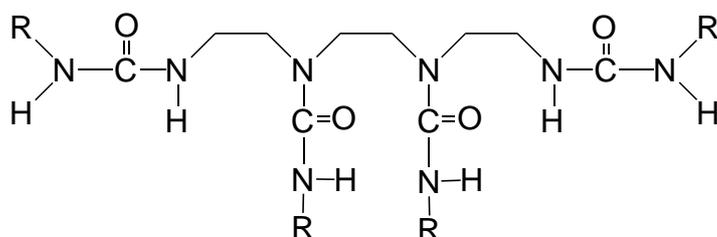
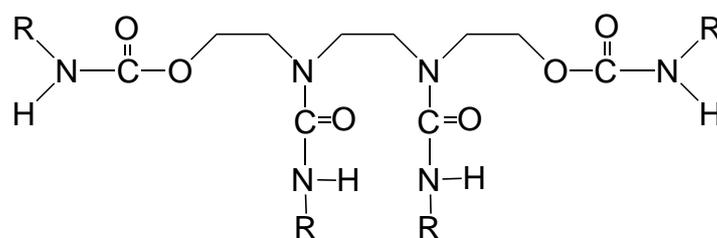
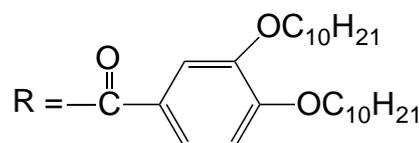
hkl-Index	100	010	200	020	300	001	a	b
d-Wert [Å]	43.6	35.9	22.0	17.9	14.6	4.1	43.7	35.9

Das Fehlen der gemischten Reflexe im rechteckigen Gitter wird durch eine Versetzung der Spalten hervorgerufen, bei der die Projektion in Richtung der beiden Gitterlängen a und b erhalten bleibt.

Die Ausbildung von H-Brücken ist bei diesen Materialien offensichtlich weder für die Flüssigkristallinität an sich, noch für die Ausbildung von kolumnaren Phasen erforderlich. Die Ausbildung einer geordneten kolumnaren Phase konnte bei diesen Mesogenen mit unspezifischer Anisotropie an einem Beispiel gezeigt werden.

Harnstoff- und Urethangruppen

Um den Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Selbstorganisation der Mesogene noch gezielter zu untersuchen, werden im folgenden Verbindungen betrachtet, die durch Substitution geeigneter Gruppen eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken haben.

**20****21**

Dieses wird durch die Einführung von Urethan- bzw. Harnstoffgruppen erreicht, die über zusätzliche Protonendonor- und -akzeptoreigenschaften verfügen. Gleichzeitig werden durch die Einführung dieser Gruppen die steifen Molekülbereiche vergrößert, so daß die Moleküle eine geringere Flexibilität aufweisen.

Die Untersuchung des thermischen Verhaltens zeigt für beide Substanzen ein enantiotropes Mesophasenverhalten. Die Übergangstemperaturen der Verbindung sind in Tab. 16 zusammengefaßt.

Tab. 16: Übergangstemperaturen (in°C), des Harnstoff- **20** und Harnstoff/Urethanderivates **21**

Verbindung	T _g	K	M	I
20	44	● 75	● 108.0	●
21	39	● 109	● 115.0	●

Im Vergleich zum 2,2,2-tet Derivat (Tab. 5) zeigt das Harnstoffderivat **20** eine geringere Schmelztemperatur und der Übergang ins Isotrope ist nur um 4K höher. Nur beim ersten Aufheizen wird eine kristalline Phase beobachtet und die Mesophasestruktur kann bei Raumtemperatur eingefroren werden. Dieses Verhalten ist konträr zu der Erwartung, daß eine höhere Anzahl von H-Brücken zu einer erhöhten Kristallisationsfähigkeit führen sollte. Die Verbindung **21** weist im Vergleich mit der entsprechenden Esterverbindung **17** (n=10) eine deutlich höhere Klärtemperatur auf und beim ersten Aufheizen wird eine kristalline Phase beobachtet. In diesem Fall scheinen die Wasserstoffbrücken das Phasenverhalten zu stabilisieren.

Allerdings ist die Möglichkeit zu Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken nicht das einzige Kriterium, das die Phasenstabilität dieser Verbindungen steuert. Der Vergleich der Klärtemperaturen (Tab. 16) verdeutlicht, daß die Verbindung, die über eine größere Anzahl möglicher H-Brücken verfügt, eine niedrigere Klärtemperatur aufweist. Offensichtlich werden die thermischen Eigenschaften nicht ausschließlich durch Wasserstoffbrücken beeinflusst, sondern auch durch die veränderte Flexibilität auf Grund der Versteifung der zentralen Molekülbereiche. Die unter dem Polarisationsmikroskop beobachteten spitzkegelartigen Texturen sind ein erster Hinweis auf kolumnare Mesophasen /St97/.

Aus dem Röntgendiffraktogrammen (Abb. 38) beider Verbindungen lassen sich diesen eindeutig kolumnar hexagonal ungeordnete Mesophasen zuordnen. Die Reflexlagen des hexagonalen Gitters und die Gitterkonstanten sind in Tab. 17 zusammengestellt.

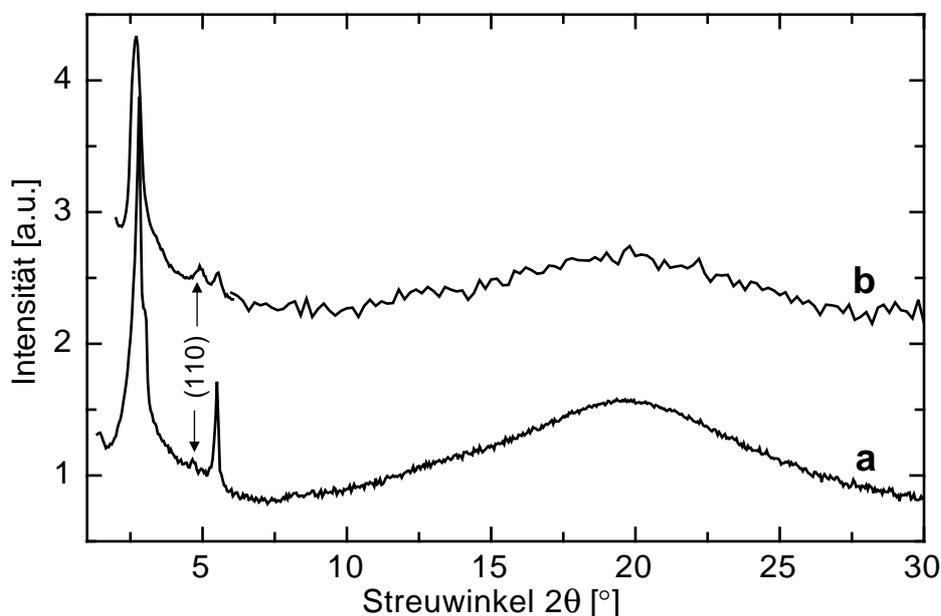


Abb. 38: Röntgenbeugungsdiagramme der Verbindungen **20**, **21**
a) **20** ($T=90^{\circ}\text{C}$), b) **21** ($T=100^{\circ}\text{C}$)

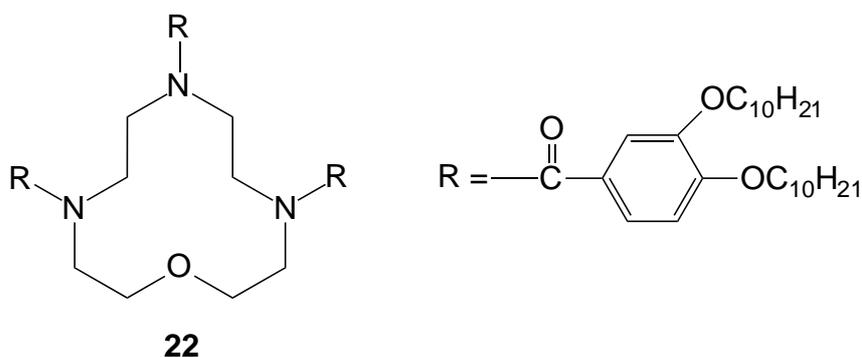
Tab. 17: Röntgendaten (in Å) der Derivate mit Harnstoff- **20** und Harnstoff/-Urethangruppen **21**

Substanz	100	110	200	a_{hex}
20	32.2	18.4	15.9	36.9
21	32.5	18.5	16.0	37.1

Unabhängig von der Art der Verknüpfungseinheiten zwischen dem steifen Molekülteil (backbone) und den Zweikettensubstituenten und damit unabhängig von der Anzahl möglicher Wasserstoffbrückenbindungen werden von diesen *nicht-klassischen Mesogenen* kolumnare Phasen ausgebildet. Entscheidend für die Ausbildung kolumnarer Phasen scheint lediglich die Anzahl der Substituenten zu sein. Bei jeweils vier Substituenten am Ethylenimin-Rückgrat werden kolumnare Phasen ausgebildet.

Oxobrücken

In der Substanzklasse der linearen und zyklischen Amide wurden weitere Strukturvariationen von Stebani realisiert /St95/, um den Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen zu untersuchen. Durch den Einbau von Oxobrücken in die mesogene Einheit wird die Anzahl der Seitengruppen vermindert und es stellte sich die Frage, ob diese Verbindungen mit einer ungünstigen Raumerfüllung noch dazu in der Lage sind, sich über Wechselwirkungen zu geordneten Strukturen zu organisieren. Bis auf die zyklische Verbindung 1,4,7-Triaza-10-oxacyclododecan **22** mit drei Aza- und einer Oxobrücke zeigten sich bei diesen Derivaten jedoch lediglich verschiedene kristalline Modifikationen /St97/. Verbindung **22** zeigt zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Mesophase eine isotrope, hochviskose Phase, deren Viskosität mit Erreichen des Klärpunktes ($T_{cl}=67^{\circ}\text{C}$) stark abnimmt. Dieses Verhalten ist typisch für kubische Mesophasen.



Eine Untersuchung der Mesophasenstruktur mittels Kleinwinkelröntgenstreuung ermöglichte bisher nicht die Bestimmung der Raumgruppe dieser vermutlich kubischen Phase. Man findet im Kleinwinkelbereich lediglich zwei stark verbreiterte Signale mit Abständen von 55.6\AA und 34.5\AA , die eine genauere Indizierung nicht zulassen.

Das Auftreten einer kubischen Phase bei diesem Molekül ist sehr überraschend, da derart hochgeordnete Phasen eigentlich nur in Mesogenen beobachtet werden, die über starke Wechselwirkungen zur Assoziatbildung in der Lage sind. Das thermische Verhalten der Derivate mit Oxobrücken veranschaulicht deutlich, daß eine zu geringe Zahl Substituenten mit Alkoxyketten nicht zur Ausbildung von supramolekularen Wechselwirkungen führt, die flüssigkristalline Eigenschaften induzieren können. Vermutlich ist die ungenügende Raumerfüllung in den äußeren Bereichen der Moleküle hierfür die treibende Kraft.

Diskussion

Die unspezifische Gestalt der Alkylenamine, hervorgerufen durch eine flexible zentrale Einheit, macht eine Einteilung dieser Systeme in klassische kalamitische oder diskotische Mesogene unmöglich. Daher ist diese Substanzklasse gut geeignet, um den Einfluß spezifischer Wechselwirkungen auf das Phasenverhalten zu untersuchen. Aufgrund ihrer Flexibilität und der unspezifischen Gestalt können lamellare, kolumnare und in einigen Fällen kubische Mesophasen beobachtet werden.

Lamellare Phasen werden von Verbindungen mit drei Heteroatomen im Kettenrückgrat ausgebildet, unabhängig davon ob es sich hierbei um eine Alkylenaminkette (**8**) handelt oder ob die terminalen Amidfunktionen durch Estergruppen ersetzt sind (**18, 19**).

Eine Erhöhung der Flexibilität über die Verlängerung des Alkylenamin-Rückgrates (**9, 10, 12**) führt überraschenderweise dazu, daß sich die Mesogene in kolumnaren Phasen organisieren. Dabei werden kolumnare Phasen ausgebildet, unabhängig von der Möglichkeit zur Assoziation über Wasserstoffbrücken. Sowohl die Derivate mit Esterendgruppen (**17**, $n=10$) als auch die Verbindungen, die über stärkere H-Brücken verfügen (**20, 21**) bilden gut geordnete hexagonale Phasen aus. Die Ausbildung von Kolumnen ist also nicht von der Bildung von Wasserstoffbrücken abhängig.

Wichtig für mesogenes Verhalten ist in jedem Fall eine Mindestanzahl von drei raumerfüllenden Seitengruppen im Molekül, was anhand des 1,4,7-Triaza-10-oxacyclododecans **22** gezeigt werden konnte. Dieses Derivat veranschaulicht darüber hinaus deutlich, daß Wasserstoffbrückenbindungen nicht essentiell für die Ausbildung eines kubischen Netzwerkes notwendig sind.

Ferner konnte am Beispiel der Esterverbindung **17** ($n=16$) eine *kolumnar rechtwinklig geordnete* (Col_{r0}) Struktur mittels Röntgenbeugung detektiert werden. Das bedeutet, daß die langen flüssigkeitsähnlichen Bereiche der Moleküle in diesem speziellen Fall eine besonders gute Raumerfüllung eingehen und sich die Molekülzentren dadurch so gut anordnen können, daß eine Ordnung innerhalb der einzelnen Kolumnen hervorgerufen wird.

3.2.4 Phasenseparation in Mesogenen mit unspezifischer Gestalt

Die vorgestellten Untersuchungen zur Mesophasenstruktur verschieden substituierter Alkylenaminderivate, die sich durch eine hohe konformative Beweglichkeit auszeichnen, zeigen für diese Substanzklasse lamellare, kolumnare sowie in einige Fällen kubische Phasen, obwohl die flüssigkristallinen Alkylenaminderivate *nicht* über ausgedehnte anisometrische Molekülbereiche verfügen. Zur Ausbildung geordneter Flüssigkristallphasen sind bei diesen Modellsubstanzen supramolekulare Wechselwirkungen nicht essentiell notwendig. Dieses konnte anhand der Vielfalt der strukturellen Variation eindeutig gezeigt werden. Daher stellt sich nun die Frage, welches die treibende Kraft für die Ordnung in der fluiden Phase dieser Systeme ist.

Ein Ansatz zur Lösung dieser Problemstellung könnte eine Segregation zueinander unverträglicher Molekülteile sein, wie sie von Amphiphilen bekannt ist. Durch die Vielzahl an Variationsmöglichkeiten dieser Modellsysteme kann das Verhältnis von polaren zu apolaren Molekülbereichen gezielt beeinflusst werden. Durch eine Phasenseparation (Kap. 2.2) in apolare Seitenketten und einen polaren Zentralteil (backbone) erhält diese Substanzklasse amphiphilen Charakter. Bekannt ist z.B., daß lineare Poly(ethylenimin)e in der Lage sind mit geeigneten Seitengruppen lyotrope Phasen in apolaren Medien auszubilden /SR95/. Die Anordnung der Mesogene mit unspezifischer Gestalt in den jeweilig ausgebildeten Phasen wird im folgenden anhand struktureller Überlegungen diskutiert.

Konformation in lamellaren Phasen

Eine Anordnung der Mesogene in einer smektischen A-Phase mit phasenseparierten Molekülteilen ist prinzipiell auf zwei Arten möglich (s. Abb. 39). Zum einen kann das zentrale Rückgrat eine gestreckte (Abb. 39a) und zum anderen eine mehr oder minder ringförmige (Abb. 39b) Konformation annehmen.

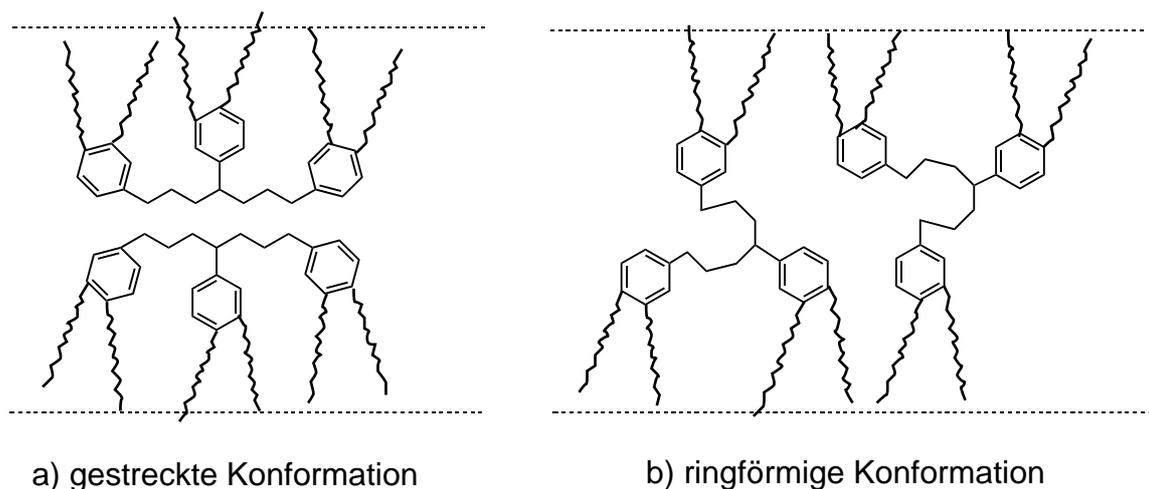


Abb. 39: Mögliche schematische Anordnungen linearer Oligoalkylenamin-Derivate mit drei Zweikettensubstituenten zu lamellaren Phasen

In der gestreckten Konformation sind dabei die apolaren Zweikettensubstituenten nach einer Seite gerichtet und in der ringförmigen Konformation kommen die Substituenten auf beiden Seiten zu liegen. Welche Konformation die vorherrschende ist, kann wegen der hohen Flexibilität der Systeme nicht eindeutig festgelegt werden. Ebenso ist auch ein Nebeneinander der beiden möglichen Anordnungen denkbar, da beide Modelle zu einer Phasenseparation zwischen den apolaren Seitenketten und dem polaren Kettenrückgrat führen.

Ausbildung Kubischer Phasen

Die Ausbildung von kubischen Phasen aus einer Schichtstruktur lässt sich ebenfalls mit dem Konzept der Mikrophasenseparation (Kap. 2.2) erklären. Bikontinuierliche Netzwerke (Abb. 40) können innerhalb der Lamellen durch Undulationen entstehen. Weiterhin können sich Kontaktstellen zwischen den einzelnen Lamellen bilden. Abb. 40 zeigt zwei mögliche Modellvorstellungen zur Bildung kubischer Mesophasen. Das Luzatti-Modell (Abb. 40a) besteht aus einer gegenseitigen Durchdringung von zwei identischen Netzwerken aus stabförmigen Aggregaten mit einer kubischen Gesamtstruktur /Lu67/. In dem Modell, das in Abb. 40b dargestellt ist, sind die Mesogene auf periodischen Minimalflächen angeordnet, die eine kubische Elementarzelle bilden /Hy84/. Kubische Mesophasen können auch aus kugelförmigen Aggregaten bestehen, die ihrerseits eine kubisch dichteste Packung aufweisen (vgl. Abb. 5) /Di72/.

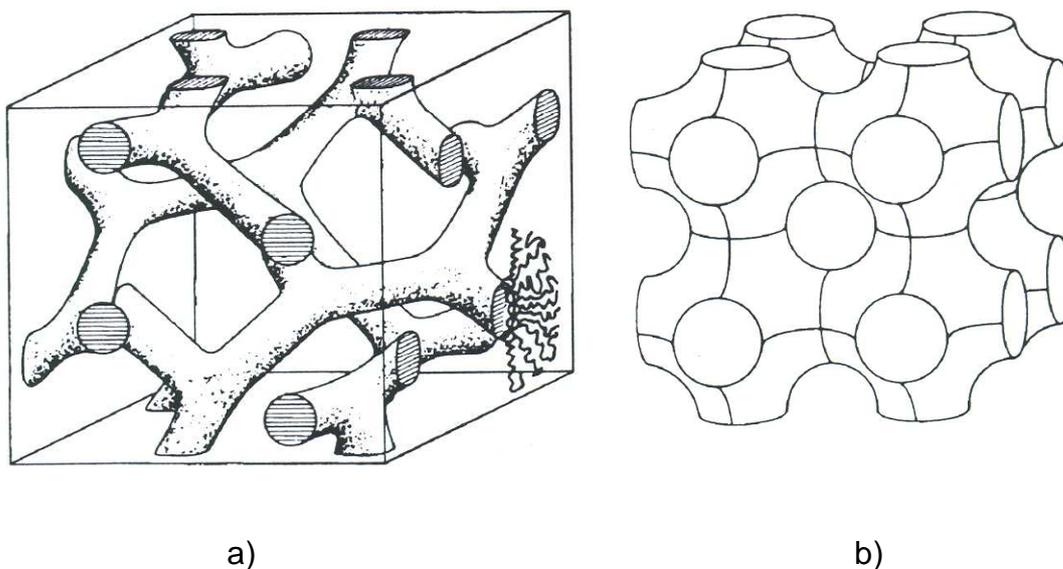


Abb. 40: a) Luzatti Modell, b) Schwarz'sche periodische Minimalfläche

Kubische Phasen konnten bei linearen Oligoalkylenderivaten **7** ($n=16$) und **9** ($n=15,16$) mit langen Alkoxyseitenketten sowie bei solchen mit sehr kurzen Seitenketten **7** ($n=5$) beobachtet werden. Eine Verlängerung der Alkoxyketten ist gleichbedeutend mit einer Aufweitung der apolaren Bereiche im Molekül. Die apolaren Bereiche sind in der Lage, die polaren Bereiche einzuschnüren bzw. zu durchdringen, so daß es zu einer Kontaktbildung zwischen den apolaren Bereichen kommen kann. Aus diesen "Matratzen"- oder "perforierten Lamellen-Phasen" (Abb. 6) resultiert eine kubische Gesamtstruktur. Das Auftreten einer kubischen Phase bei den Systemen mit kurzen Seitenketten läßt sich aus diesem Modell durch den umgekehrten Effekt, eine Aufweitung der polaren Molekülteile, ebenso erklären.

Die kubische Phase der oxoverbrückten zyklischen Verbindung **22** nimmt in Hinblick auf die linearen Derivate mit drei Substituenten offensichtlich eine Rolle zwischen einer lamellaren und einer kolumnaren Phase ein.

Konformation in kolumnaren Phasen

Die Ausbildung kolumnarer Strukturen aus einem dreidimensionalen kubischen Netzwerk ist durch eine Aufhebung der Kontaktstellen in zwei Dimensionen vorstellbar. Für die Derivate mit kolumnarer Mesophasenstruktur sind ebenfalls mehrere Konformationen (Abb. 41) möglich, die eine Stapelbildung ermöglichen können.

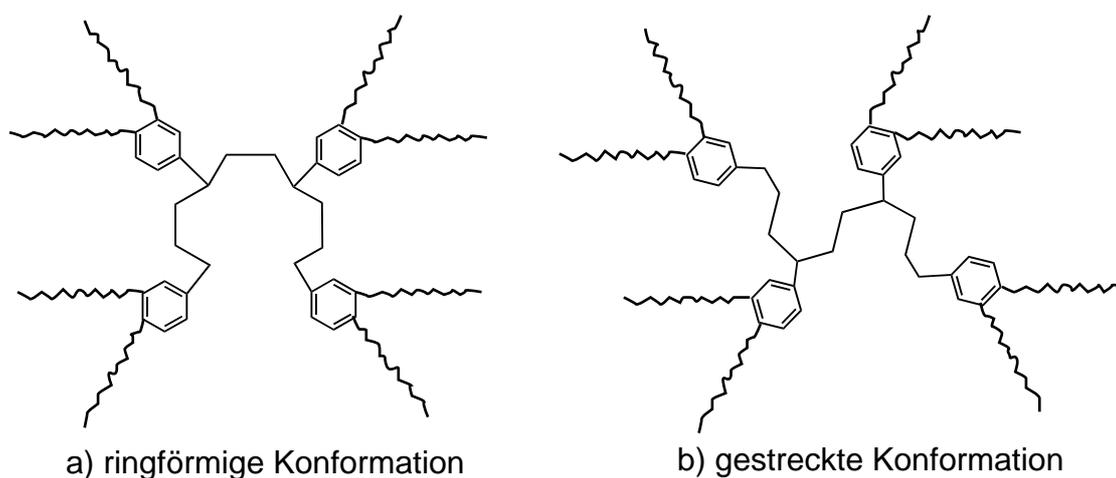


Abb. 41: Mögliche Konformationen für die 2,2,2-tet-Derivate: a) zyklische Konformation, b) lineare Konformation des backbone

Die Annahme einer über terminale Wasserstoffbrücken zwischen den sekundären Amidgruppen assoziierten ringförmigen Struktur (Abb. 41a) /Fi95, Se96/ geht von der konventionellen Vorstellung der Kolumnenbildung von scheibenförmigen Molekülen aus. Minimierungsrechnungen /Fe95/ ergaben jedoch, daß eine eher lineare Anordnung des polaren Molekülzentrums energetisch gegenüber einer zyklischen Konformation, auch unter der Berücksichtigung stabilisierender Wasserstoffbrücken, bevorzugt wird. Auszuschließen ist ebenso die in Abb. 41b dargestellte Scheibenanordnung mit linearem Kettenrückgrat, da eine Extrapolation der aus Röntgenergebnissen erhaltenen Gitterkonstanten auf die Alkoxyseitenkettenlänge $n=0$ für die 2,2,2-tet-Derivate **9** einen Wert von 18.8\AA ergab, welcher zu gering ist, wie sich durch Betrachtung von CPK-Modellen für eine gestreckte Kette (24\AA) ergibt. Eine Möglichkeit, den Moleküldurchmesser zu verringern folgt aus der hohen Flexibilität des polaren Rückgrates. Unter der Annahme eines mehr oder weniger unregelmäßigen Twists in Richtung der Kolumnenachse mit nach außen gerichteten Alkylketten entsteht daraus ein core/shell-Modell (Abb. 42), in dem

die apolare Hülle von den Seitenketten gebildet wird und das polare Rückgrat im Zentrum zu finden ist /St97/.

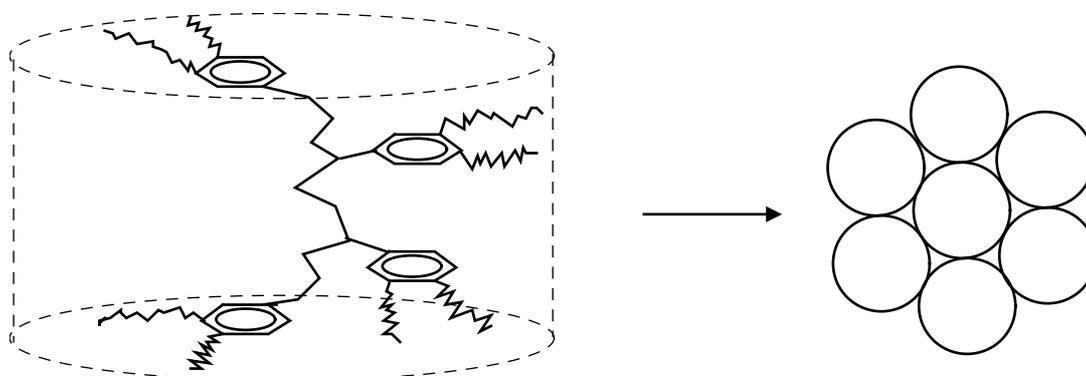


Abb. 42: Core/shell-Modell zur Erklärung der Ausbildung kolumnarer Phasen in flexiblen Systemen

Als treibende Kraft für eine solche Anordnung ist wiederum die Phasenseparation der polaren und apolaren Molekülteile verantwortlich. Der anhand von CPK-Modellen abgeschätzte Durchmesser des 2,2,2-tet-Derivates ($n=0$) von ca. 19\AA /St95/ stimmt gut mit den extrapolierten Werten aus den Röntgen-ergebnissen /SLF95/ überein.

In dem core/shell-Modell sollte die Länge des polaren Rückgrates keine Rolle spielen, und daher lässt sich mit dieser Modellvorstellung auch das Auftreten kolumnarer Phasen bei den Derivaten mit einer längeren Alkylenamidkette (2,2,2,2-pent-Derivat und Polyethylenimine) erklären. Ein Vergleich der hexagonalen Gitterkonstanten (Abb. 43) aller untersuchten Verbindungen mit der Seitenkettenlänge $n=10$ unterstützt die Annahme eines core/shell-Modells zusätzlich.

Die enge Bandbreite der hexagonalen Gitterkonstante ($35.2\text{\AA} \pm 1.7\text{\AA}$) für lineare Derivate mit oder ohne Möglichkeit zur Ausbildung spezifischer Wechselwirkungen sowie für verzweigte Derivate und Polymere kann nicht in Übereinstimmung mit dem herkömmlichen Scheibenmodell gebracht werden. Sie bestätigt vielmehr eindrucksvoll die Vorstellung eines core/shell-Modells.

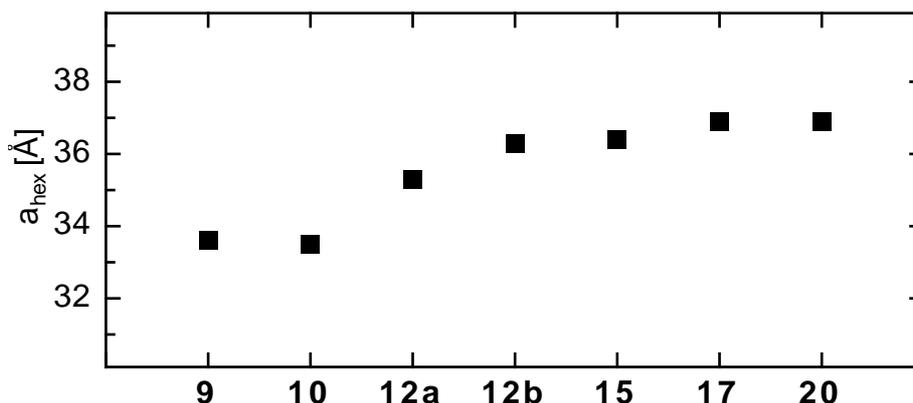


Abb. 43: Hexagonale Gitterkonstante a_{hex} der Alkylenaminderivate ($n=10$)

Die kolumnar rechtwinkligen Mesophasenstrukturen, die bei den 2,2,2-tet-Derivaten **9** mit $n=13-16$ zu beobachten sind, lassen sich ebenfalls mit diesem Modell erklären. Auf den ersten Blick ist eine kolumnare Anordnung nicht zu erwarten, da diese normalerweise von einer elliptischen Struktur der Mesogene oder durch eine Verkipfung scheibenförmiger Moleküle hervorgerufen wird. Ein elliptischer Kolumnenquerschnitt könnte in diesem Modell zum einen durch einen nicht-rotationsymmetrischen Twist des polaren Rückgrates erfolgen /St97/. Zum anderen können auch rechtwinklige Übergangsstrukturen /Ké91/ aus den in Abb. 6b, c (Kap. 2.2) gezeigten undulierten Lamellen entstehen. Solche Übergangsstrukturen erklären auch den kontinuierlichen Übergang einer hexagonalen in eine kolumnare Phase, der bei dem 2,2,2-tet-Derivat **9** ($n=7$) röntgenographisch ermittelt wurde.

Die klassischen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für flüssigkristallines Verhalten liefern keine Erklärung für das komplexe Mesophasenverhalten der Alkylenaminderivate. Die treibende Kraft für den Mesomorphismus der Alkylenaminderivate scheint eine Mikrophasenseparation in polare und apolare Molekülteile zu sein. Verantwortlich für das Auftreten von flüssigkristallinen Eigenschaften in dieser Substanzklasse ist weder eine ausgeprägte anisometrische Molekülgestalt wie bei klassischen Molekular-Mesogenen noch die Ausbildung von supramolekularen Mesogenen über intermolekulare Wechselwirkungen (H-Brücken).

3.3 *Metallomesogene*

Eine Funktionalisierung unspezifischer Moleküle über eine Komplexierung mit Übergangsmetallen führt dazu, daß das flexible Kettenrückgrat stärker fixiert wird. Diese Versteifung sollte zu einer Induktion bzw. zur Stabilisierung der flüssigkristallinen Eigenschaften führen. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden verschiedene, zum Teil nicht flüssigkristalline Verbindungen aus der Substanzklasse der Oligoalkylenderivate als Liganden eingesetzt und mit einer Reihe geeigneter Metallsalze komplexiert.

Als Metallomesogene werden Metallkomplexe mit organischen Liganden bezeichnet, die flüssigkristalline Phasen ausbilden. In ihnen ist die Vielfalt der Koordinationschemie von Metallen mit den anisotropen Eigenschaften der Flüssigkristalle vereint. Da die Polarisierbarkeit von Molekülen großen Einfluß auf die Mesomorphie hat, wirkt sich die Anwesenheit gut polarisierbarer Metallatome in starkem Maße auf die physikalischen Merkmale entsprechender Substanzen aus. Die physikalischen Eigenschaften (Magnetismus, Farbigkeit, etc.) dieser Komplexe sind unter anderem von der Komplexgeometrie abhängig. Um Anwendung in neuen Technologien zu finden, müssen diese Komplexe ein hohes Maß an Stabilität aufweisen, d.h. sie müssen über eine möglichst starke und chemisch inerte Metall-Ligand-Bindung verfügen /Gi91/. Derartige Metallkomplexe können z.B. als Katalysatoren dienen. Ein Beispiel hierfür ist ein Triazacyclononan-Mangankomplex, der großtechnisch als effektiver Katalysator eingesetzt wurde, um die Bleichwirkung von Waschmitteln zu verbessern /Ha94, Co94/.

Durch ihre Fähigkeit als Wirt/Gast-Systeme für Übergangsmetallionen zu fungieren und ihre Bestrebung zur Selbstorganisation in flüssigkristallinen Phasen stellen die Azacyclen sowie deren offenkettige und verzweigte Derivate ein reiches Potential dar, um zu Verbindungen mit neuartigen magnetischen und elektrischen Eigenschaften zu gelangen. Diese Verbindungsklasse besitzt zum einen die guten Komplexierungseigenschaften mehrzähliger Amine. Zum anderen verfügen diese Liganden über eine hohe Flexibilität, die es erlaubt, Übergangsmetalle unterschiedlicher Größe eingelagern zu können, aus denen unterschiedliche Komplexgeometrien resultieren. Um zu high-spin-Übergangsmetallkomplexen zu gelangen sind meist oktaedrische oder tetraedrische Geometrien der Komplexe notwendig, die lange Zeit als ungeeignet für mesomorphes Verhalten angesehen wurden /Gi82/.

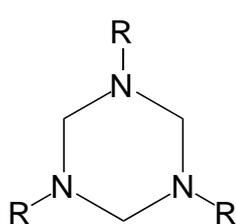
Vom N-trisubstituierten 1,4,7-Triazacyclononan-Liganden sind bereits einige oktaedrische Komplexe mit unterschiedlichen Metallzentren hergestellt und charakterisiert worden /La92, Sc94/. Da die möglichen Konfigurationen sowohl stark von den Eigenschaften des Liganden als auch von der des Zentralatoms abhängen, wurden beide Strukturelemente variiert, um neuartige Metallo-Mesogene mit außergewöhnlichen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu erhalten.

3.3.1 Metallkomplexe mit zyklischen Liganden

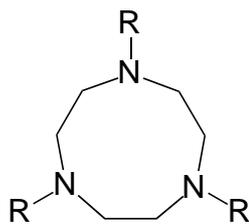
Die Struktur der ausgebildeten Metallkomplexe mit einem dreizähligen Triazacyclononanliganden hängt maßgeblich von den sterischen Anforderungen des Liganden ab. Aufgrund des geringen Ringdurchmessers des Triazacyclononans ist nur eine faciale Koordination möglich, bei der das Metallatom außerhalb der Ringebene /BV90/ liegt. Die Möglichkeit einer bifacialen Anordnung scheidet aus, da es zu repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Substituenten kommt, die eine Anlagerung eines zweiten Liganden unmöglich macht /Ch87/.

Es konnten bereits einige oktaedrische high-spin Metallo-Mesogene /Sc94/ dargestellt und charakterisiert werden. Der erste oktaedrische Metallkomplex mit high-spin Paramagnetismus war ein Ni(II)-Komplex, dem eine lamello-kolumnare Mesophase zugeschrieben wurde /La92/.

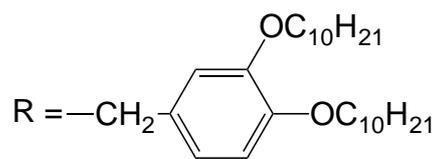
Um als Liganden eingesetzt werden zu können, müssen die Substanzen an der Amidbindung zum Amin reduziert werden. Diese Flexibilisierung führt dazu, daß die zyklischen Liganden **L1** und **L2** kein flüssigkristallines Verhalten mehr aufweisen. Ferner besitzen sie sehr niedrige Schmelztemperaturen von 41.5°C (Triazacyclononan **L1**) und 56.5°C (Triazacyclohexan **L2**). Eine Komplexierung mit Salzen von Übergangsmetallionen führt zu den entsprechenden Wirt/Gast-Systemen.



L1



L2



Durch Komplexierung dieser Liganden mit verschiedenen Metallatomen wird in allen Fällen Flüssigkristallinität induziert. Die resultierenden Metallo-Mesogene zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus, wie an den hohen Übergangstemperaturen (Tab. 18) deutlich zu sehen ist.

Tab. 18: Übergangstemperaturen in °C der wasserfreien Metallkomplexe mit zyklischen Liganden

Komplex	T _g	K	M ₁	M ₂	M ₃	I
K1 (L1·FeCl ₃)	25	● 53	● 60.5	●	-	103.5 ^{a)} ●
K2 (L1·CrCl ₃)		● 42.0	● 68.5	● 167.0	●	223.5 ●
K3 (L2·CrCl ₃)		-	●	-	-	233.5 ●

a) nur beim zweiten Aufheizen und nach Erhitzen auf 140°C

Die Polymorphie von **K1** ist dabei abhängig von der thermischen Behandlung der Probe. Die Tieftemperaturmesophase (M₁) mit einer Klärtemperatur von 60.5°C tritt reproduzierbar auf, solange eine Temperatur von 75°C nicht überschritten wird. Nach Aufheizen auf 140°C entsteht eine zweite Hochtemperaturmodifikation mit einer Klärtemperatur von 103.5°C, die im Gegensatz zur Tieftemperaturphase eine ausgeprägte Textur unter dem Polarisationsmikroskop zeigt /St95/.

Anhand von Mössbaueruntersuchungen /Wa94/ konnte gezeigt werden, daß das ungewöhnliche thermische Verhalten des Komplexes **K1** auf die Entstehung verschiedener mono- und binuklearer Spezies mit zum Teil reversiblen Umwandlungen in unterschiedliche Oxidationsstufen zurückzuführen ist. Ferner konnte mittels der Mössbauerspektroskopie nachgewiesen werden, daß es sich bei **K1** um einen oktaedrisch koordinierten high-spin-Komplex handelt. Die oktaedrische Anordnung ist in Abb. 44 dargestellt.

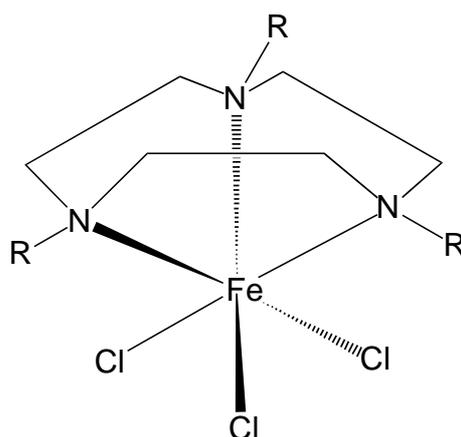


Abb. 44: Oktaedrische Koordination des Triazacyclononans mit FeCl_3 /St95/

Die Untersuchung der Mesophasenstruktur weist für die Tieftemperaturphase nur einen Reflex mit einem Abstand von 29.7\AA auf. Das Streubild (Abb. 45) der Mesophase M_2 zeigt zusätzlich zu dem Reflex erster Ordnung ($d=33.7\text{\AA}$) einen Reflex zweiter Ordnung ($d=16.9\text{\AA}$) mit dem halben Gitterabstand. Es handelt sich hierbei offensichtlich um eine schichtartige Anordnung der Mesogene in beiden Modifikationen.

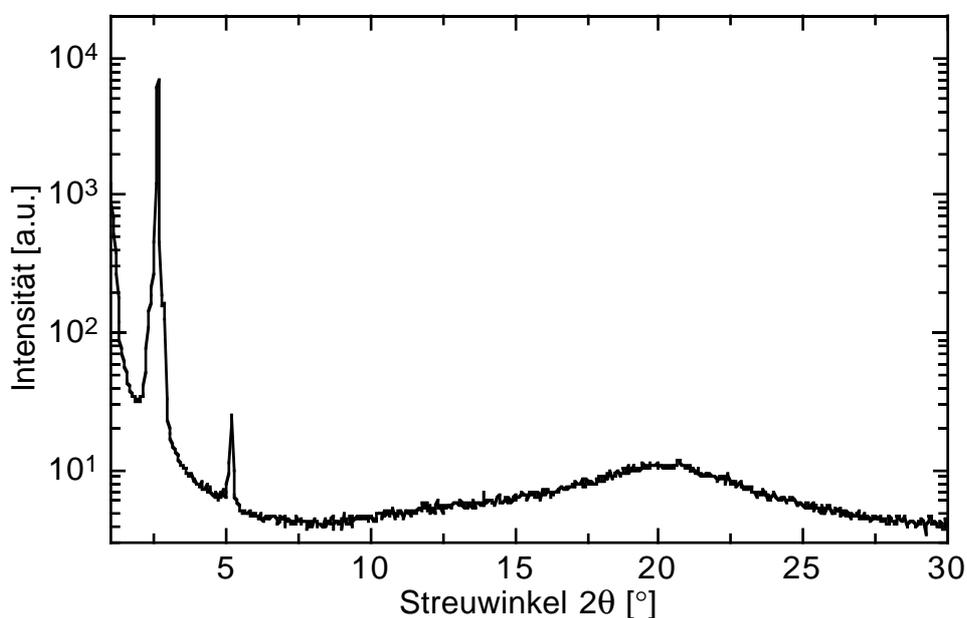
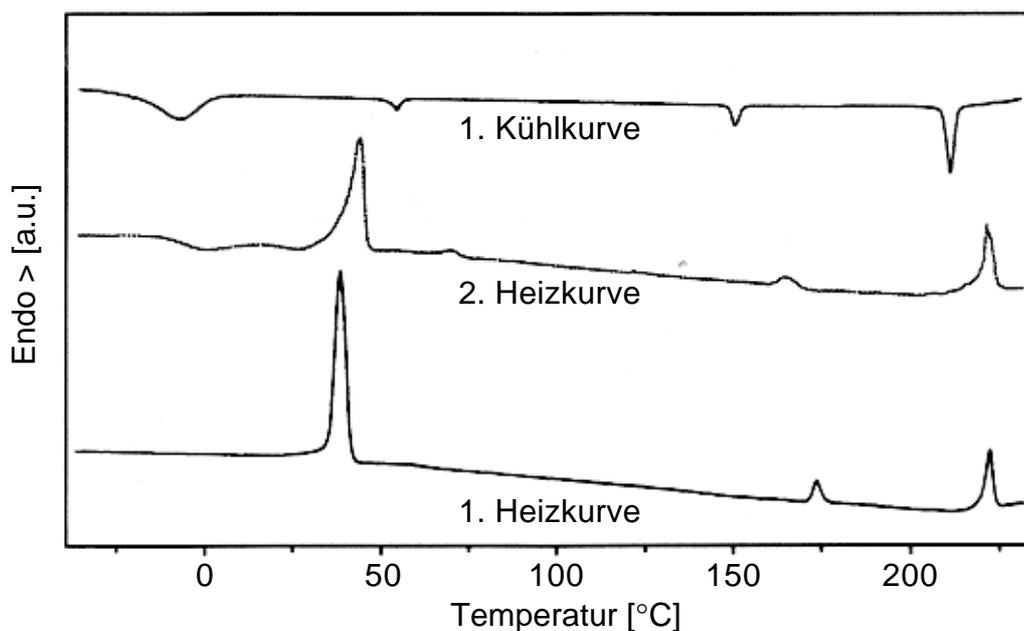


Abb. 45: Röntgenbeugungsbild von **K1**, Hochtemperaturphase ($T=90^\circ\text{C}$)

Der Komplex **K2** zeichnet sich in seinem thermischen Verhalten besonders aus, da er im DSC-Diagramm (Abb. 46) drei Umwandlungen aufweist, die das Vorliegen von drei Mesophasen vermuten lassen.

Abb. 46: DSC-Diagramm von **K2**

Polarisationsmikroskopisch konnten keine Phasenübergänge beobachtet werden. Lediglich eine unspezifische kleinteilige Textur konnte bis zum Klärpunkt erkannt werden, so daß eine Phasenzuordnung aus der Textur nicht vorgenommen werden konnte. Die temperaturabhängigen Untersuchungen der unterschiedlichen Mesophasen mittels Röntgendiffraktometrie sind in Abb. 47 dargestellt.

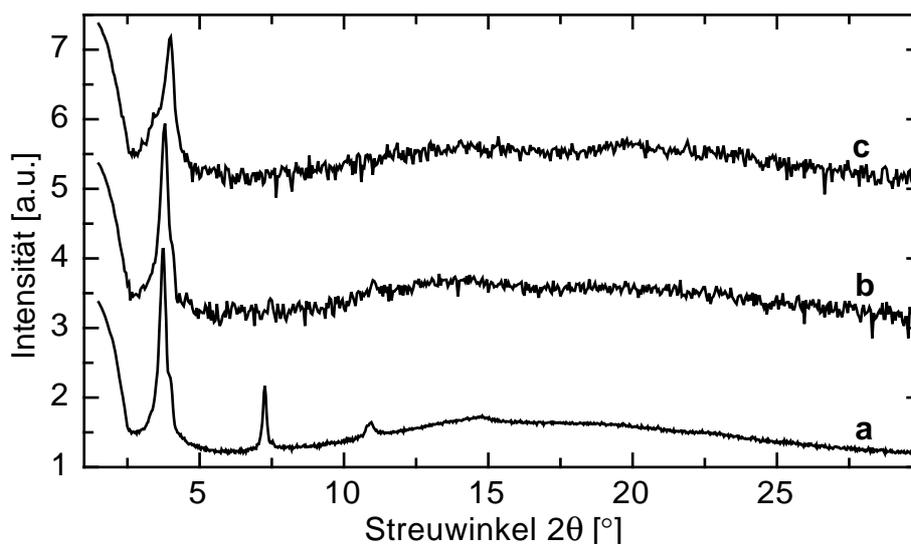


Abb. 47: Röntgendiffraktogramme von K2 bei a) 200°C, b) 120°C, c) 55°C

Die Diffraktogramme in den drei Phasen weisen nur im Intensitätsverhältnis der auftretenden Reflexe geringe Unterschiede auf. Allen gemeinsam ist ein starker Hauptreflex, dessen Abstand in Abhängigkeit von der Temperatur um etwa 2 Å abnimmt. In der Hochtemperaturphase M_3 bei $T=200^\circ\text{C}$ (a) zeigen die Reflexe zweiter und dritter Ordnung die höchsten Intensitäten, und aus dem Abstandsverhältnis der Peaks ergibt sich eine lamellare Anordnung der Mesogene. In den Streubildern der Phasen M_1 (c) und M_2 (b) treten die Reflexe höherer Ordnung mit viel geringerer Intensität auf, die lamellare Anordnung bleibt jedoch erhalten.

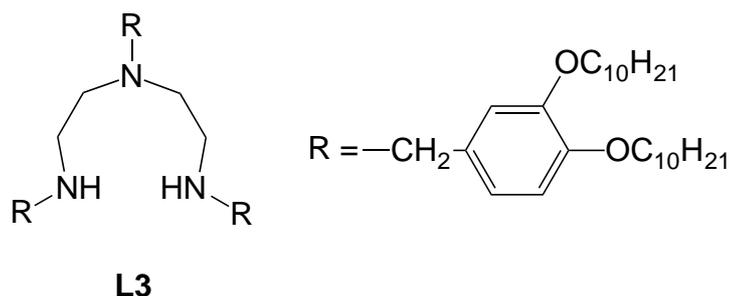
Auffällig ist bei allen Messungen die ungewöhnliche Form der Streukurve im Weitwinkelbereich. Es wird zusätzlich zu dem gewöhnlichen Halo ein zweiter Halo bei ($2\theta \approx 13^\circ$) beobachtet. Dieser Halo kann durch eine dinukleare Verbrückung einzelner Mesogene verursacht werden (vgl. Kap. 3.3.2). Für die Mesophasenstruktur wird eine lamello-kolumnare Anordnung/ Da83, La92/ vorgeschlagen. Eine kolumnar hexagonale oder rechtwinklige Phase kann aufgrund des Fehlens gemischter Reflexe in allen Fällen ausgeschlossen werden. Die aus DSC-Messungen ermittelten Phasenübergänge können also nur durch geringfügige Umwandlungen innerhalb der Schichtanordnung hervorgerufen werden. Diese können z.B. durch einen unterschiedlichen Tiltwinkel zur Schichtnormalen auftreten.

Die Mesophasenstruktur des Komplexes **K3** konnte nicht eindeutig bestimmt werden, da schon für den Reflex erster Ordnung ($d=26\text{Å}$) nur sehr geringe Streuintensitäten auftreten. Die ungewöhnliche Form des Halos ist hier allerdings auch schon zu erkennen. Der Versuch, durch Aufheizen ins Isotrope und anschließendes Tempern ein besseres Streubild zu erhalten, scheiterte an der thermischen Instabilität dieses Komplexes. Eine allmähliche Zersetzung ist bereits ab 120°C zu beobachten, erkennbar an einer deutlichen Verfärbung der Probe. Die geringere thermische Stabilität von **K3** ist vermutlich auf eine geringere Bindungsstärke zwischen dem kleineren Azazyklus und dem Chromatom zurückzuführen. Somit eignet sich das Triazacyclohexan (**L2**) in geringerem Maße als Chelatligand als das Triazacyclononan (**L1**).

Um die Koordinationsgeometrie zu bestimmen, wurden die beiden Komplexe **K2** und **K3** UV-Vis-absorptionsspektroskopisch in Transmission untersucht. Die Spektren weisen im Vergleich mit in der Literatur bereits beschriebenen nicht mesogenen Komplexen /Wi82, Kö94/ auf eine pseudooktaedrische Koordinationsgeometrie mit facial gebundenem zyklischen Liganden hin /La96/.

Die Beispiele belegen, daß in einem flexiblen, nicht flüssigkristallinen System durch Komplexierung mit Übergangsmetallsalzen Selbstorganisation in Flüssigkristallphasen induziert werden kann. Ähnlich wie Charge-Transfer-Wechselwirkungen wirkt die Komplexierung strukturstabilisierend und diese Wechselwirkungen können mesogenes Verhalten hervorrufen.

3.3.2 Metallkomplexe mit Diethylentriaminligand



Die Eigenschaften des Diethylentriamins **L3** als Komplexligand sind schon seit längerem bekannt /Cu68, Da71/. Im Vergleich mit dem zyklischen Liganden (**L1**) besitzt der Ligand **L3** eine größere Koordinationsmöglichkeit. Die eher lineare Struktur ermöglicht zusätzlich eine meridionale (Abb. 48) Anordnung im Komplex /St95/.

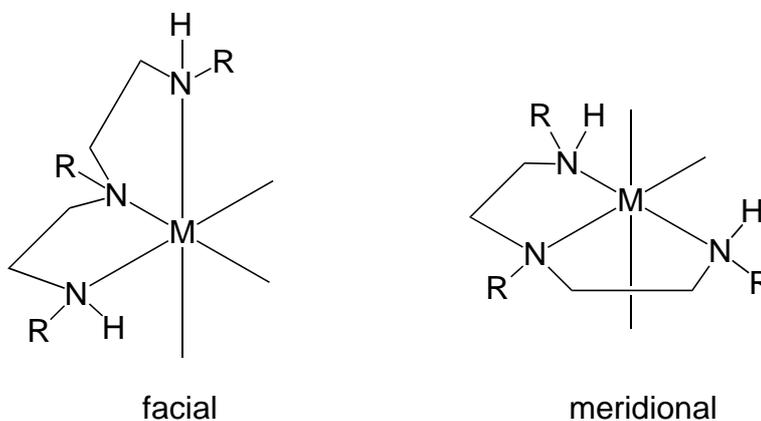


Abb. 48: Faciale und meridionale Koordination in Metallkomplex mit dreizähnigem Diethylentriaminligand **L3**

Alle drei untersuchten Diethylentriaminkomplexe zeigen flüssigkristallines Verhalten mit den in Tab. 19 aufgeführten Übergangstemperaturen. Der Nickelnitrat- und der Kupferchlorid-Komplex erstarren nach dem ersten Aufheizen beim Abkühlen glasartig.

Tab. 19: Übergangstemperaturen in °C der Metallkomplexe mit Diethylentriamin-Ligand

Komplex	T_g	K	M	I
K4 ($L3 \cdot Ni(NO_3)_2 \cdot H_2O$)	48	● 54.5	● 69.5	●
K5 ($L3 \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$)	43	● 51.5	● 92.0	●
K6 ($L3 \cdot Cu(HCO_2)_2 \cdot H_2O$)	-	● 73.5	● [63.5]	●

Polarisationsmikroskopisch weist lediglich der Dichlorokupfer-(II)-Komplex **K5** eine gut ausgeprägte Pseudospitzkegel-Textur auf. Der Nickelnitrat-Komplex **K4** zeigt keine Doppelbrechung und der Formiat-Komplex **K6** bildet nach mehrstündigem Tempnern unterhalb T_i eine sehr unspezifische, kleinteilige, nadelförmige Textur aus.

Die Mesophasenstrukturen der Komplexe unterscheiden sich in Abhängigkeit vom zentralen Metallatom. Die beiden Kupferkomplexe bilden kolumnar hexagonale Phasen (Abb. 49) mit einer hexagonalen Gitterkonstante von 35.7Å (**K5**) bzw. 37.7Å (**K6**). Die experimentell ermittelten Reflexlagen der Verbindungen sowie die Indizierung sind in Tab. 20 zusammengestellt.

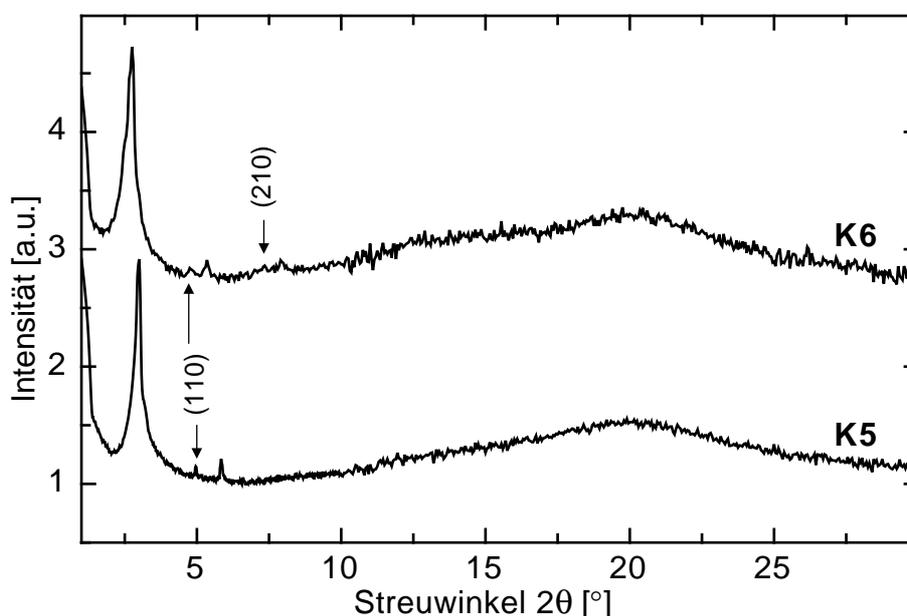
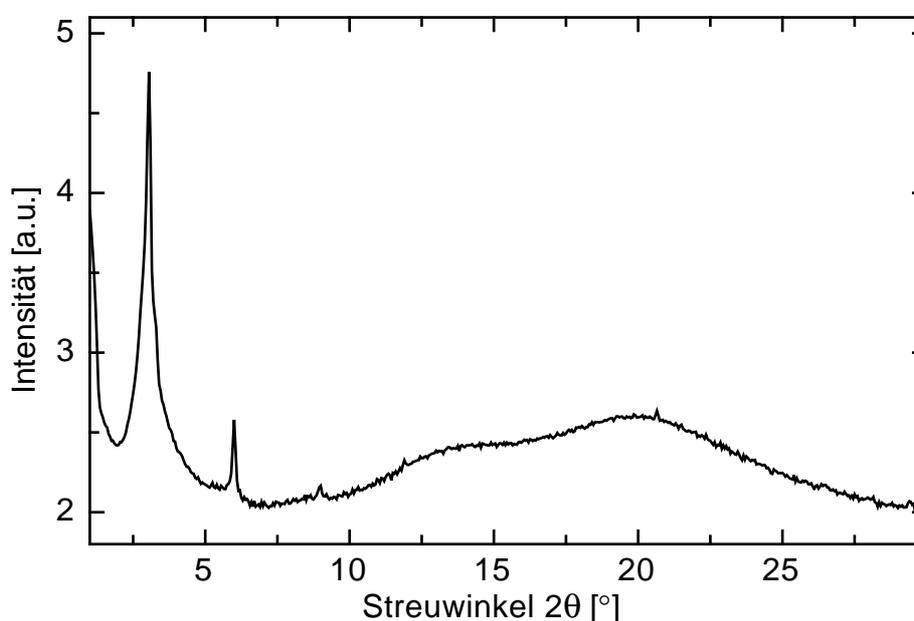


Abb. 49: Röntgenbeugungsdiagramm der beiden Kupferkomplexe **K5** (70°C), **K6** (40°C)

Tab. 20: Röntgendaten (in Å) der Diethylenkomplexe

Komplex	100	110	200	210	300	d_{Schicht}	a_{hex}
K4	29.9	-	15.0	-	10.1	30.1	-
K5	29.7	17.8	15.0	-	-	-	35.7
K6	32.4	18.7	16.6	12.3	11.1	-	37.7

Das Röntgendiffraktogramm (Abb. 50) des Nickelnitratkomplexes **K4** zeigt im Kleinwinkelbereich drei Reflexe, die eine lamellare Anordnung der Mesogene belegen.

Abb. 50: Röntgendiffraktogramm des Nickelnitratkomplexes **K4** ($T=60^{\circ}\text{C}$)

Im Weitwinkelbereich des Streubildes ist außer dem amorphen Halo bei $2\theta \approx 20^{\circ}$ noch ein zweiter zu beobachten ($2\theta \approx 13^{\circ}$), der auch beim analogen oktaedrisch koordinierten Triazacyclononan-Komplex /La92/ bereits beobachtet wurde. Das Auftreten eines derartigen "Doppelhalos" wird in der Literatur /K195/ einer intrakolumnaren Ordnung mit einer gewissen Abstandsverteilung zugeordnet. In diesem Metallkomplex könnte diese Ordnung dadurch entstehen, daß sich zwischen den Komplexen unregelmäßig Nitratbrücken innerhalb der Kolumnen ausbilden. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß es anteilig zur Bildung

dinuklear verbrückter Komplexe kommt, die mit diesem Abstand ($d \approx 7\text{\AA}$) korrelieren.

Diese Überlegungen lassen darauf schließen, daß es sich hier um eine lamello-kolumnare /Da83/ Anordnung der Mesogene in der Mesophase handelt, ähnlich wie beim Triazacyclononan-Liganden (**L1**) /La92/.

Die Abb. 51 zeigt schematisch die Anordnung von Mesogenen in einer lamello-kolumnaren Überstruktur. Die mögliche dinukleare Verbrückung über die Nitrateinheiten ist durch die Pfeile in den Kolumnen angedeutet.

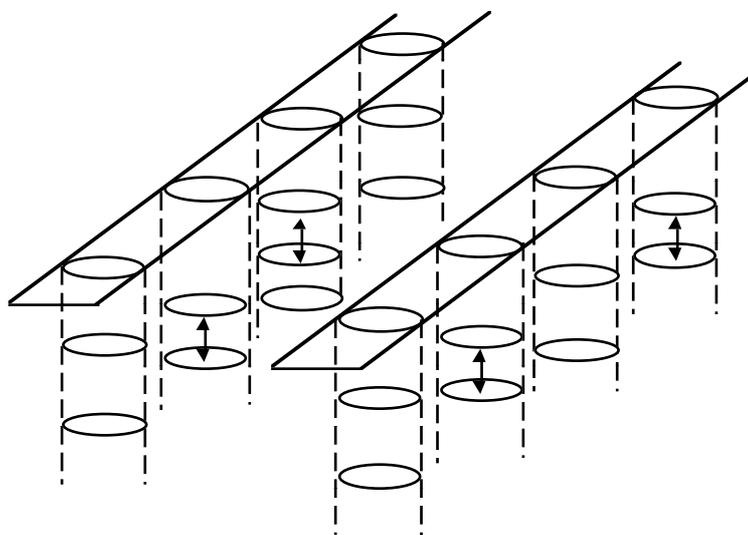


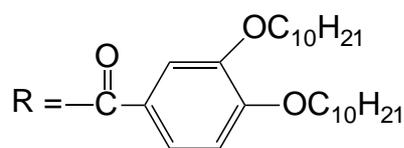
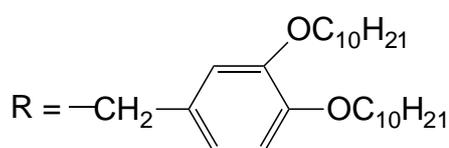
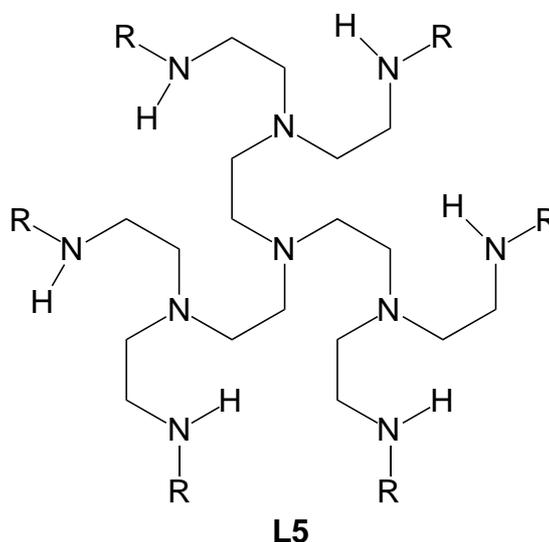
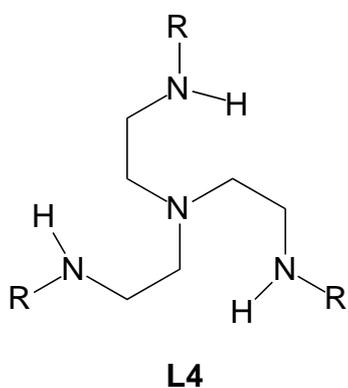
Abb. 51: Schematische Darstellung der Anordnung der Mesogene in einer lamello-kolumnaren Überstruktur

Um die Geometrien der Komplexstrukturen zu bestimmen, wurden sowohl magnetische als auch spektroskopische Messungen an den Komplexen **K4**, **K5** und **K6** durchgeführt. Aus dem effektiven magnetischen Moment $\mu_{\text{eff}}=3.6\mu_{\text{B}}$ folgt, daß es sich bei **K4** um einen paramagnetischen high-spin-Komplex mit oktaedrischer Komplexgeometrie handeln muß /La96/. Eine quadratisch-planare Konfiguration ist nicht möglich, da solche Komplexe diamagnetisch sind. Aus UV-Messungen /St95/ wird aufgrund charakteristischer Banden für **K5** eine oktaedrische Konfiguration mit meridionaler Koordination des Liganden **L3** vorgeschlagen. Eine meridionale Koordination des Liganden ergäbe für das Kupferzentrum im Formiatkomplex **K6** eine verzerrte quadratisch-pyramidale Konfiguration, in der wahrscheinlich ein Formiatmolekül komplex gebunden vorliegt und das zweite als Anion in ungebundener Form.

3.3.3 Metallkomplexe mit verzweigten, dendrimernen Aminoliganden

Die verzweigten Amin-Liganden stellen eine neue Klasse von flüssigkristallinen Übergangsmetallkomplexen mit trigonal-bipyramidaler oder oktaedrischer Komplexgeometrie dar.

Der Einsatz von dendrimernen Liganden bei Metallomesogenen ist ein bislang wenig erforschtes Gebiet der Flüssigkristallforschung /St96/. Eingesetzt als Liganden wurden die Ethylenimin-Dendrimere der 1. und 2. Generation (**L4** und **L5**), deren unkomplexiertes Phasenverhalten bereits in Kap. 3.2.2 vorgestellt wurde.



Einschränkungen bezüglich der Komplexgeometrie existieren bei den verzweigten Liganden aufgrund ihrer Struktur. Aus sterischen Gründen ist nur die Koordination in cis-Stellung erlaubt (Abb. 52). Die Besetzung einer trans-Position bezüglich des tertiären, zentralen N-Atoms ist wegen der relativ kurzen Ethylenbrücken zwischen den zur Koordination befähigten Aminzentren sterisch verboten. Daher können diese Komplexe auch keine quadratisch-planare Geometrie eingehen.

In Abb. 52 sind die möglichen Geometrien für **L4** gezeigt /St95/. Der Ligand **L5** sollte sich ähnlich verhalten, da die Amidgruppen in der Peripherie des Dendrimers nur geringe Komplexierungstendenzen aufweisen und somit nicht an der Ausbildung koordinativer Bindungen beteiligt sein dürften.

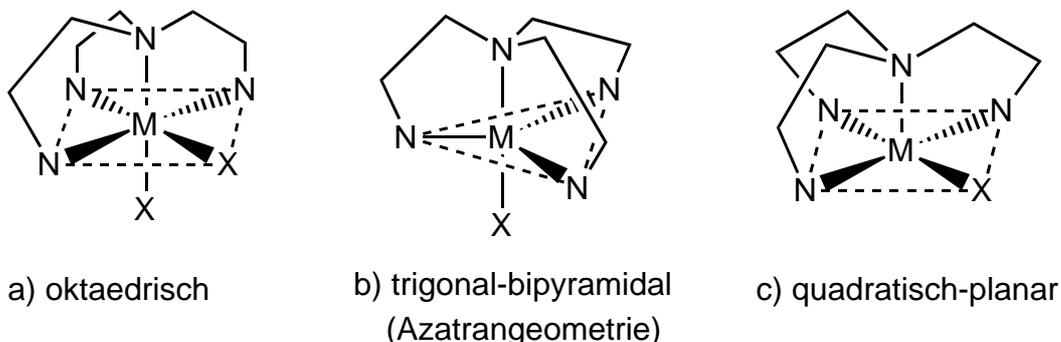


Abb. 52: Koordinationsmöglichkeiten für verzweigte Liganden in cis-Stellung

Komplexe mit Azatrangeometrie (5-fach-Koordination) /Ve94/, die eine trigonal-bipyramidale Struktur /Bu82/ aufweisen und bei zweiwertigen Metallzentren zu ionischen Komplexen führen sind ebenso bekannt wie oktaedrische Komplexe /Co90/, die als Neutralkomplexe vorliegen. Eine quadratisch-pyramidale Konfiguration konnte bislang in der Literatur an unsubstituiertem Tris(2-aminoethyl)amin nicht beobachtet werden.

Die polarisationsmikroskopisch und differentialkalorimetrisch ermittelten Übergangstemperaturen der untersuchten Metallkomplexe **K7** bis **K14** sind in Tab. 21 aufgeführt. Alle Komplexe weisen enantiotropen Mesomorphismus auf und nur die Komplexe **K8**, **K10** und **K11** weisen beim ersten Aufheizen eine kristalline Phase auf. Alle Komplexe erstarren nach dem ersten Aufheizen glasartig, so daß ihre Mesophase bei Raumtemperatur eingefroren werden kann.

Tab. 21: Übergangstemperaturen in °C der Komplexe mit verzweigten Liganden

Komplex	T _g	K	M	I
K7 (L4*CoCl ₂)	56	-	● 85.5	●
K8 (L4*NiCl ₂)	40	● 47	● 64.5	●
K9 (L4*CuCl ₂)	41	-	● 75	●
K10 (L4*Cu(SCN) ₂)	41	● 48.5	● 75	●
K11 (L4*Cu(NO ₃) ₂)	36	● 47.5	● 79	●
K12 (L4*ZnCl ₂)	60	-	● 126	●
K13 (L5*CuCl ₂)	49	-	● 140	●
K14 (L5*PrCl ₃)	14	-	● 130	●

Unter dem Polarisationsmikroskop ist bei den Komplexen mit dem Liganden **L4** keine Doppelbrechung zu beobachten. Die Komplexe mit dem Dendrimer der 2. Generation als Ligand (**L5**) zeigen zwischen gekreuzten Polarisatoren (Abb. 53) eine ausgeprägte nadelförmige Struktur (**K14**) bzw. eine gebrochen-sphärolitische Textur (**K13**), die kolumnaren Mesophasen entspricht.

Abb. 53a): Polarisationsmikroskopische Texturaufnahme von **K13** (T=131°C)

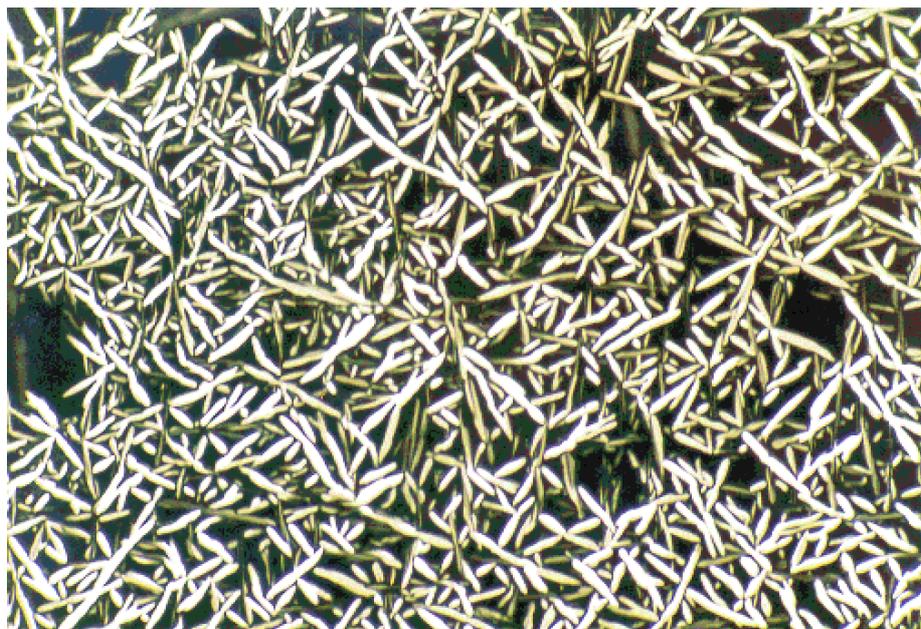


Abb.53b): Polarisationsmikroskopische Texturaufnahme von **K14** (T=115°C)

Die Analyse der Mesophasenstruktur der Komplexe mittels Röntgendiffraktometrie ergab für die Komplexe mit verzweigten Liganden entweder eine lamellare oder eine kolumnar hexagonale Anordnung der Mesogene. In Tab. 22 sind die Röntgendaten der Komplexe zusammengefaßt.

Tab. 22: Röntgendaten in Å der verzweigten Metallomesogene

Komplex	100	110	200	210	300	d_{Schicht}	a_{hex}
K7 (L4*CoCl ₂)	28.9	-	14.6	-	-	29.1	-
K8 (L4*NiCl ₂)	30.1	-	-	-	-	30.1	-
K9 (L4*CuCl ₂)	30.5	-	15.4	-	-	30.7	-
K10 (L4*Cu(SCN) ₂)	32.6	-	16.3	-	-	32.6	-
K11 (L4*Cu(NO ₃) ₂)	29.7	-	14.8	-	-	29.7	-
K12 (L4*ZnCl ₂)	30.8	17.5	15.1	-	10.2	-	35.2
K13 (L5*CuCl ₂)	32.0	19.0	16.1	13.7	10.5	-	36.9
K14 (L5*PrCl ₃)	31.2	18.4	15.9	-	-	-	36.5

Den Metallkomplexen **K12**, **K13** und **K14** konnte aufgrund der experimentell ermittelten Reflexlagen eindeutig eine kolumnar hexagonal ungeordnete Struktur (Col_{hd}) in der Mesophase zugeordnet werden. In Abb. 54 sind die Diffraktogramme von **K13** und **K14** bei einer Meßtemperatur von $T=100^\circ\text{C}$ gezeigt.

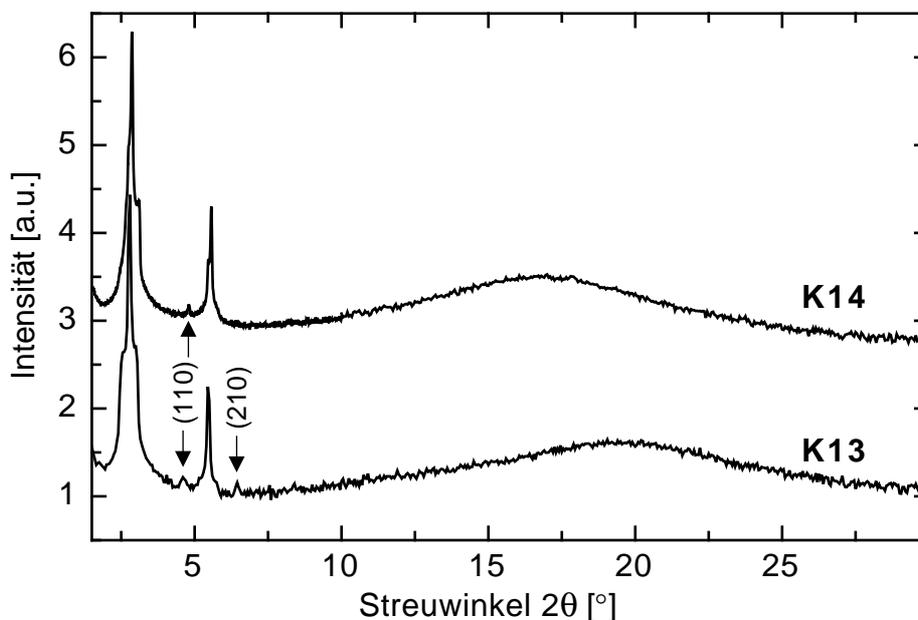


Abb. 54: Röntgendiffraktogramme der Metallkomplexe **K13** und **K14** ($T=100^\circ\text{C}$)

Den übrigen Komplexen wurde aufgrund des Fehlens gemischter Reflexe eine lamellare Struktur zugewiesen. Vergleicht man den Weitwinkelbereich der Diffraktogramme etwas näher, so ist bei dem Kupfernitrat-Komplex **K11** ein ausgeprägter zweiter Halo bei kleineren Winkeln zu sehen, der bereits im Komplex **K4** auftrat (vgl. Kap. 3.3.2) und in diesem Falle einer lamello-kolumnaren Überstruktur zugeordnet wurde. Ausschlaggebend für das Auftreten dieses ausgeprägten "Doppelhalos" scheint jeweils das Nitration (NO_3^{2-}) zu sein, das offenbar zu einem großen dinuklear verbrückten Anteil bzw. zu einer gewissen Ordnung in den Kolumnen führt. Ein Vergleich der hexagonalen Gitterkonstante von **K13** mit der des unkomplexierten Dendrimers der 2. Generation **15** zeigt nur einen geringfügigen Unterschied. Daraus folgt, daß die Komplexbildung nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Raumerfüllung hat.

Die Koordinationsgeometrie der Komplexe wurde aus UV-Vis-Spektren sowie im Fall des Thiocyanat-Komplexes **K10** aus IR-spektroskopischen Messungen ermittelt /St96/. Die Untersuchung des Zinkchloridkomplexes **K12** lieferte keine zuverlässigen spektroskopischen Daten, die einen Hinweis auf seine Komplexgeometrie geben.

Die UV-Absorptionsbanden des Nickelkomplexes **K8** sind in guter Übereinstimmung mit typischen Werten für oktaedrische Nickelkomplexe /Ge94/. Aufgrund einer guten Übereinstimmung mit den Wellenlängen und molaren Extinktionskoeffizienten methylsubstituierter tren-Liganden /Ci66/ konnte allen anderen Komplexen aus den spektroskopischen Daten eine trigonal-bipyramidale Azatrangeometrie zugeordnet werden /St95/.

3.3.4 Diskussion

Es konnte gezeigt werden, daß auch in flexiblen, nicht flüssigkristallinen Systemen durch Metallkomplexierung die Selbstorganisation in Mesophasen induziert werden kann. Die Komplexe zeichnen sich durch meist niedrige Klärtemperaturen und eine beträchtliche thermische Stabilität in der isotropen Schmelze sowie einen Glasübergang aus. Es konnte somit gezeigt werden, daß die Komplexierung von Metallionen durch geeignete Chelatliganden zu einer Strukturstabilisierung in Flüssigkristallphasen führen kann. Diese Wechselwirkungen können Mesophasen induzieren, wie es schon von Charge-Transfer-Wechselwirkungen bekannt ist /Pr96/.

Die untersuchten Komplexe mit verzweigten Liganden sind die ersten Beispiele für Metallomesogene von fünffach koordinierten Metallomesogenen mit definiert trigonal bipyramidaler Struktur.

Die Ausbildung von Col_{hd} -Phasen scheint einerseits von der Größe des Liganden und andererseits vom zentralen Metallatom abzuhängen. So wird eine hexagonal kolumnare Phase entweder mit dem Ethylendendrimer der 2. Generation als Ligand oder mit Zn(II) -Ionen gebildet.

Die Komplexgeometrien, die von dieser neuen Klasse von Dendromesogenen ausgebildet werden, sind durch Koordinationen gekennzeichnet, die lange Zeit als ungünstig für Metallkomplexe angesehen wurden /Gi82/. Die bisher kleine Gruppe der oktaedrischen Metallkomplexe konnte erweitert werden und darüber hinaus gibt es für trigonal-bipyramidale Komplexe, die mit verzweigten Liganden ausgebildet werden, bislang keine eindeutigen Beispiele in der Literatur /Gu94, Ma95/.

Unabhängig von der Art des Liganden (linear oder verzweigt) weisen die Komplexe mit kolumnar hexagonaler Mesophasenstruktur die höchsten Klärpunkte auf. Die Komplexe, denen aufgrund fehlender gemischter Reflexe eine lamellare Phase zugeordnet wurde, weisen Klärtemperaturen in einem sehr engen Temperaturbereich auf (63.5°C bis 85.5°C). Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen diese Verbindungen meist nur ein isotropes Erscheinungsbild, obwohl eine Phasenumwandlung mittels DSC-Experimenten eindeutig belegt werden kann.

3.4 *Charge-Transfer-Komplexe*

Bekannt ist, daß die Selbstorganisation diskoider, elektronenreicher Moleküle signifikant durch CT-Wechselwirkungen mit Elektronenakzeptoren beeinflusst werden kann /Eb90/. Kolumnare Phasen mit einer höheren Symmetrie können induziert werden, und die thermische Stabilität der CT-Komplexe ist gegenüber den Reinverbindungen erhöht /Pr96/. Welchen Einfluß diese stark strukturbestimmenden Wechselwirkungen auf gut geordnete Mesophasen haben wurde an asymmetrisch substituierten Triphenylenen untersucht, die im undotierten Zustand eine Col_{ho} -Phase ausbilden. Von besonderem Interesse war weiterhin, wie sich eine Dotierung auf die dreidimensional geordnete hexagonal plastische Phase auswirkt und ob es in diesem Fall zu einer Konkurrenzsituation zwischen mesogenen und CT-Wechselwirkungen kommt, die Strukturveränderungen (Gitterabstände, Korrelationslängen) hervorruft.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die optischen Eigenschaften und die Mesophasenstruktur verschiedener Mischungen asymmetrisch substituierter Triphenylen-derivate mit unterschiedlichen Akzeptoren (Abb. 55) /Fi96/ mittels UV-Vis-Spektroskopie und Röntgenstreuung untersucht, um die Selbstorganisation dieser Mesogene über Wechselwirkungen zu geordneten Phasen zu studieren.

Die ausgewählten Substanzen (Abb. 55) zeichnen sich durch einen breiten Mesophasenbereich sowie einen hohen Glaspunkt aus, der im Hinblick auf technische Anwendungen im Bereich der Photoleitung von Bedeutung ist /Ke95/.

Aufgrund ihrer chemischen Struktur mit einem ausgedehnten π -Elektronensystem besitzen die Triphenylene gute Donator-Eigenschaften. Daher sind sie zur Ausbildung von CT-Wechselwirkungen mit Akzeptormolekülen in besonderem Maße geeignet.

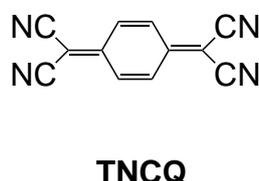
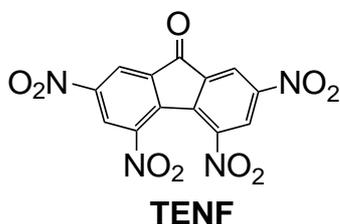
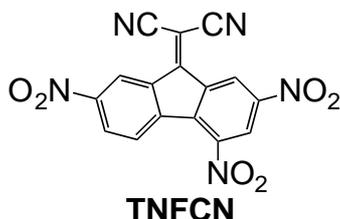
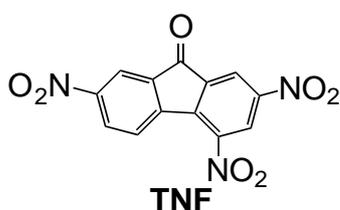
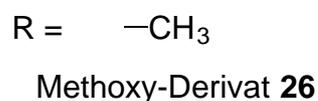
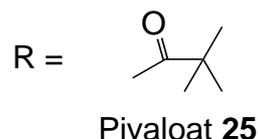
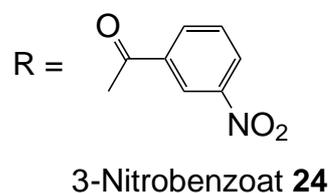
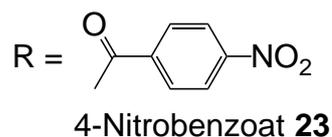
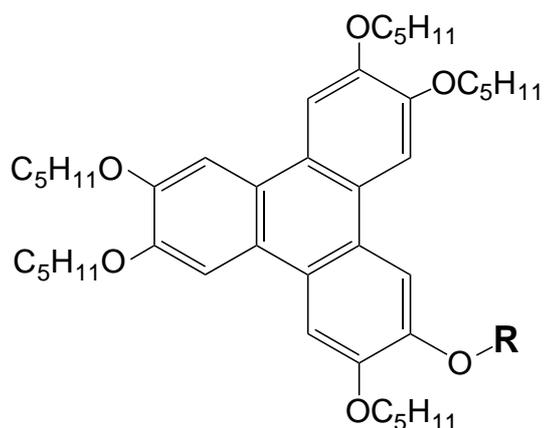


Abb. 55: Untersuchte Donatoren (Triphenylderivate) und Akzeptoren

Die verwendeten organischen Akzeptormoleküle besitzen eine planare, diskoide Struktur mit stark elektronenziehenden Seitengruppen (Cyano- oder Nitrogruppen) und sind somit befähigt, sich in den Kolumnen zwischen den scheibenförmigen Triphenylenmolekülen einzulagern. Die Bildung von CT-Komplexen in dotierten Triphenylenen wurde durch die Untersuchung des Absorptionsverhaltens bestätigt. Es wurden verschiedene Akzeptoren mit unterschiedlicher Elektronenaffinität eingesetzt, um den Einfluß der elektronischen Eigenschaften auf die Wechselwirkungen und die räumliche Struktur zu bestimmen.

An orientierten Proben wurde außerdem die durch die Mesophasenstruktur verursachte Anisotropie der CT-Absorption untersucht. Ein anisotropes Verhalten der CT-Absorption ist maßgeblich für eine Funktionalisierung im Hinblick auf mögliche Anwendungen als elektrische Leiter oder Photoleiter von Bedeutung.

3.4.1 Optische Eigenschaften der CT-Komplexe in Lösung

Um die Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor zu untersuchen wurden UV-Vis-Spektren der Verbindungen **23-26** mit TNF in Lösung aufgenommen, und an einer ausgewählten Verbindung (**26**) wurde die Veränderung des Absorptionsverhaltens in Abhängigkeit von der Elektronenaffinität des Akzeptors untersucht. Das Mischungsverhältnis Donator/Akzeptor betrug in allen Fällen 1:1 (äquimolare Mischungen).

Die Absorptionsspektren der dotierten Triphenylen-Derivate **23** bis **26** mit TNF in Lösung zeigen zusätzlich zu den Absorptionen der Reinkomponenten (zwischen 200nm und 350nm) eine breite, für CT-Komplexe charakteristische /Ma92/ Absorptionsbande oberhalb 450nm. Die besondere Breite dieser CT-Absorptionen erklärt sich nach Briegleb /Br61/ dadurch, daß nicht allein die Schwingungsstruktur und das Franck-Condon-Prinzip, sondern auch die statistische Schwankung des Gleichgewichtsabstandes d_{DA} zwischen Donor und Akzeptor die Form der Bande beeinflussen. Der Gleichgewichtsabstand geht in die Coulomb-Energie (E_C) ein und steht daher in direktem Zusammenhang mit der Elektronenüberführungsenergie $h\nu_{CT}$, wie sich aus Gl. 6 (vgl. Kap. 6.1.2) ergibt. Bei einem Gleichgewichtsabstand von 3.2\AA und einer Schwankung von 0.01\AA wird nach einer Faustregel /Br61/ $h\nu_{CT}$ um über 100cm^{-1} verändert. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus Heptan/Dichlormethan (2.5:1) verwendet. Die Konzentration der Komplexe betrug jeweils 10^{-3}mol/l . Die in Abb. 56 gezeigten Absorptionen liegen wie erwartet im sichtbaren Bereich des Spektrums.

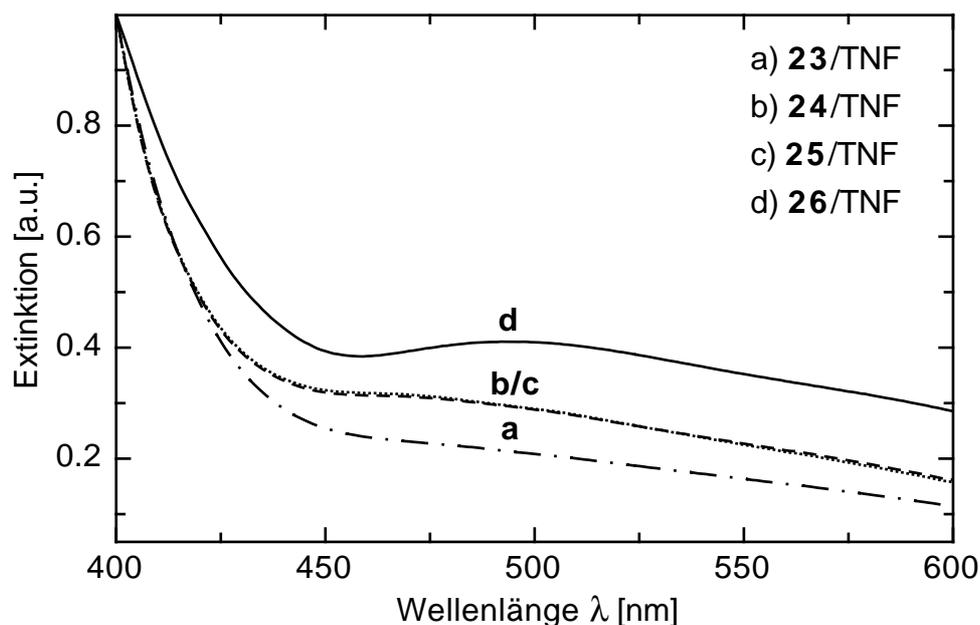


Abb. 56: CT-Absorptionen der Komplexe in Heptan/Dichlormethan (2.5:1);
Konzentration: $c = 10^{-3}$ mol/l

Die Charge-Transfer Energie ist in hohem Maße von der Variation des Donors abhängig. Die CT-Absorptionsbande ($\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ nm}$) ist für den Methoxy/TNF-Komplex (Abb. 56d) am besten ausgeprägt. In den Absorptionsspektren der anderen Mischungen (Abb. 56a bis c) ist in diesem Bereich lediglich eine Schulter zu sehen. Das Maximum der CT-Absorption liegt für diese Komplexe wahrscheinlich im kürzerwelligen Bereich und wird von der sehr intensiven Absorption der Reinkomponenten überlagert. Die Ursache einer hypsochromen Verschiebung der CT-Bande bei den Derivaten mit Estergruppen (**23**, **24**, **25**) ist die höhere Ionisierungsenergie gegenüber der Methoxyverbindung (**26**), die über eine Etherbindung mit dem Triphenylenkern verknüpft ist.

Um eine Überlagerung von CT-Bande und Eigenabsorption der Komponenten zu vermeiden, wurde für die weiteren Experimente, in denen der Akzeptor variiert wurde, die Methoxy-Verbindung **26** eingesetzt.

Variation des Akzeptors

Die eingesetzten Akzeptoren (Abb. 55) besitzen stark unterschiedliche Elektronenaffinitäten (vgl. Tab. 23). Aus Gleichung (6) folgt eine lineare Abhängigkeit der CT-Energie von der Elektronenaffinität des Akzeptors. Um die Auswirkungen der Akzeptorvariation auf die Wechselwirkungen und damit auf die Lage des Absorptionsmaximums zu untersuchen, wurden Experimente in Lösung und im kondensierten Zustand durchgeführt. Aus den kondensierten Proben (vgl. Kap. 3.4.3) wurden zusätzlich Informationen über die Struktur der Methoxy-Komplexe **26** erhalten.

Tab. 23: Elektronenaffinitäten der unterschiedlichen Akzeptoren

Akzeptor	TCNQ	TNF	TENF	TNFCN
Elektronenaffinität [eV]	1.70	1.76	1.99	2.06

Die Absorptionsspektren der äquimolaren Mischungen des Methoxy-Derivates mit unterschiedlichen Akzeptoren in Lösung zeigen für alle Mischungen eine zusätzlich breite Absorption im Bereich zwischen 400nm und 800nm (Abb. 57). Die Reinkomponenten zeigen in diesem Bereich des Spektrums keine Absorption.

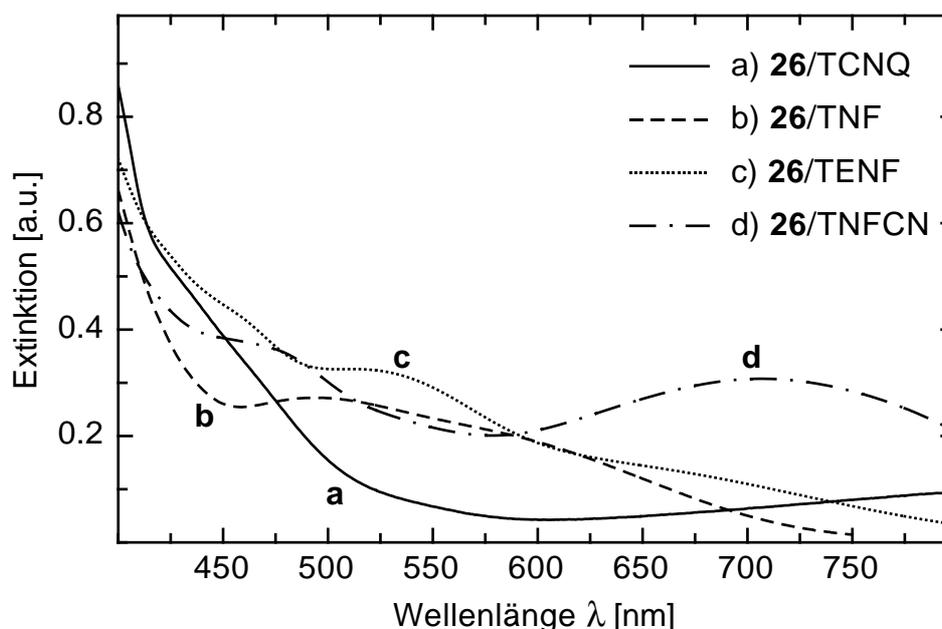


Abb. 57: Absorptionsspektren der Mischungen der Methoxy-Verbindung **26** mit verschiedenen Akzeptoren in Heptan/Dichlormethan, $c=10^{-3}$ mol/l

Die aus den Absorptionsspektren ermittelten Maxima der CT-Absorption (Tab. 24) sind mit zunehmender Elektronenaffinität der Akzeptoren bathochrom verschoben.

Tab. 24: Absorptionsmaxima der CT-Komplexe des Methoxyderivates mit unterschiedlichen Akzeptoren

Akzeptor	TCNQ	TNF	TENF	TNFCN
λ_{\max} [nm]	450 ^{a)}	492	512	706 ^{b)}

a) schwache Schulter, b) zweites Maximum bei $\lambda_{\max} = 454\text{nm}$

Besonders auffällig ist das Auftreten von zwei Absorptionsmaxima bei dem Akzeptor mit der größten Elektronenaffinität (TNFCN). Das Auftreten von zwei Absorptionsbanden ist auf zwei nahe beieinander liegende Ionisierungsenergien des Donators infolge einer Aufspaltung des Grundzustandes zurückzuführen [Br61]. Bei den drei anderen Akzeptoren ist eine derartige Aufspaltung aus den Absorptionsspektren nicht zu sehen, da die geringeren Elektronenaffinitäten in kleineren Elektronenüberföhrungsenergien resultieren. Es ist daher anzunehmen, daß die ersten Maxima der CT-Banden hypsochrom verschoben sind und von den Eigenabsorptionen der Komponenten verdeckt werden.

Die Abhängigkeit zwischen der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Komplexe λ_{\max} und der Elektronenaffinität E_A ist in Abb. 58 wiedergegeben.

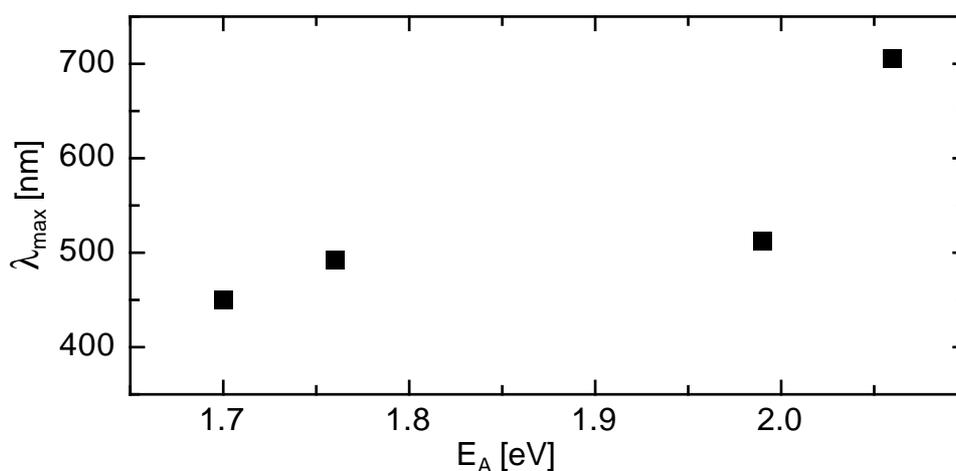


Abb. 58: Wellenlänge des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von der Elektronenaffinität des Akzeptors

Je höher die Elektronenaffinität des Akzeptors, umso stärker werden die Absorptionsmaxima der Komplexe bathochrom verschoben. Die Variation des Akzeptors ist also bei ansteigender Elektronenaffinität mit einer Abnahme der CT-Überführungsenergie verbunden. Erwartet wird eine lineare Abhängigkeit, die auch für drei Akzeptoren beobachtet werden kann. Lediglich der Wert des Absorptionsmaximums mit TENF als Akzeptor liegt wesentlich zu niedrig (ca.150nm), wenn man von einer linearen Abhängigkeit ausgeht. Ein Lösungsmittelleffekt kann in diesem Fall ausgeschlossen werden, weil auch die Proben im kondensierten Zustand (vgl. Tab. 30) das gleiche Verhalten zeigen. Da dieses unerwartete Absorptionsverhalten der CT-Komplexe nicht allein mit den elektronischen Eigenschaften der Komplex Partner erklärt werden kann, muß die Geometrie der Komplexe einen starken Einfluß auf die Lage der Absorptionsmaxima der CT-Banden haben. Der Einfluß der Struktur des Akzeptors auf die Komplexgeometrie wurde an kondensierten Proben durch Röntgenbeugungsexperimente untersucht (vgl. Kap. 3.4.3).

3.4.2 Thermisches Verhalten und Mesophasenstruktur der CT-Komplexe mit TNF als Akzeptor

Thermisches Verhalten

Die CT-Komplexe zeigen eine Erhöhung der Klärtemperaturen im Vergleich zu den Reinsubstanzen. In Tab. 25 sind die differentialkalorimetrisch ermittelten Übergangstemperaturen der reinen Triphenylene und der Mischungen mit 25mol% TNF aufgeführt. Im reinen Pivaloat **25** ist in der 2. Heizkurve des DSC-Diagramms eine zweite Mesophasenmodifikation zwischen -5 und 65°C zu beobachten, die sehr geringe Enthalpieänderungen aufweist. Diese Phase konnte bereits als 3-dimensional geordnete Col_{hp}-Phase charakterisiert werden /GI96/. In den Mischungen konnte in diesem Temperaturbereich differentialkalorimetrisch kein Übergang beobachtet werden.

Tab. 25: Thermisches Verhalten der Mischungen von **23** bis **26** mit TNF

Mischung ^{a)}	T _k [°C]	T _g [°C]	ΔC _p [J/(molK)]	ΔH _m [kJ/mol]	T _i [°C]	ΔH _{cl} [kJ/mol]	ΔS _{cl} [J/(molK)]
23 (25)	-	7	165		216	6.5	30.0
23 (0)	-	-13	157		190	15.3	80.7
24 (25)	80	-		2.8	220	6.5	29.7
24 (0)	-	-16	222		190	15.1	79.0
25 (25)	-	b)	b)		250 ^{c)}	c)	c)
25 (0)	-	-43	15		178	20.3	114.0
26 (25)	46	-		6.3	171	3.8	21.9
26 (0)	73	-		35	104	5.2	49.9

a) mol% TNF in Klammern, b) aus den DSC-Kurven konnte kein Glaspunkt und somit auch kein ΔC_p-Wert bestimmt werden, c) Zersetzung des TNF

Im Fall des Pivaloats (**25**) liegen die Klärtemperaturen für einige Mischungen oberhalb 250°C. Aufgrund der beginnenden Zersetzung des Akzeptors in diesem Temperaturbereich konnten die Übergangstemperaturen differentialkalorimetrisch nicht exakt ermittelt werden. Der Wert von T_i=280°C für die äquimolare Mischung wurde aus polarisationsmikroskopischen Untersuchungen erhalten. Für die Mischungen der Nitrobenzoat-Derivate (**23**,

24) wird eine Erhöhung der Klärtemperatur bis zu 30K beobachtet, und für das Pivaloat (**25**) und die Methoxy-Verbindung (**26**) zeigen die Klärtemperaturen eine Zunahme von bis zu 70K gegenüber den reinen Triphenylenen.

Der nichtlineare Anstieg der Klärtemperatur ist jeweils abhängig von der Konzentration des Akzeptors und er durchläuft einen maximalen Wert bei ca. 30mol% TNF. Bei noch höherem TNF-Gehalt sinken die Klärtemperaturen wieder ab. In Abb. 59 ist die Abhängigkeit der Klärtemperaturen von der Akzeptorkonzentration gezeigt.

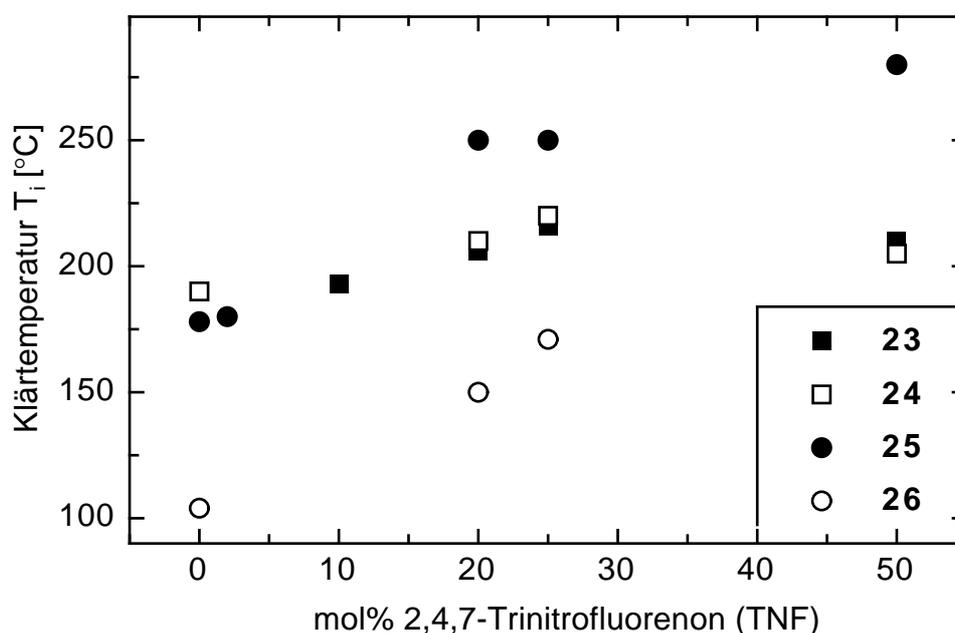


Abb. 59: Klärtemperaturen der Charge-Transfer-Komplexe in Abhängigkeit des TNF-Gehaltes (mol%)

Durch eine geringe Akzeptorkonzentration bis zum Verhältnis Donator-Akzeptor 3:1 werden die Mesophasen zunächst thermodynamisch stabilisiert. Der stabilisierende Effekt der Dotierung wird bei noch größeren Akzeptoranteilen wieder rückläufig. Analoge Untersuchung von Ebert an symmetrisch substituierten Triphenylenen /Eb92/ haben gezeigt, daß sich dieser Effekt schließlich umkehrt und zur Zerstörung der Ordnung in der Mesophase führt. Da die differentialkalorimetrischen Messungen für die Mischungen meist nur sehr geringe ΔC_p -Werte lieferten, konnten die Glasübergangstemperaturen nicht oder nur ungenau bestimmt werden und eine Abhängigkeit der Glaskonzentration von der Akzeptorkonzentration konnte nicht ermittelt werden.

Die Werte für ΔH_{cl} und ΔS_{cl} weisen in Abhängigkeit des Dotierungsgrades eine deutliche Abnahme auf. In Abb. 60 sind die Klärentropie und -enthalpie in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad gezeigt.

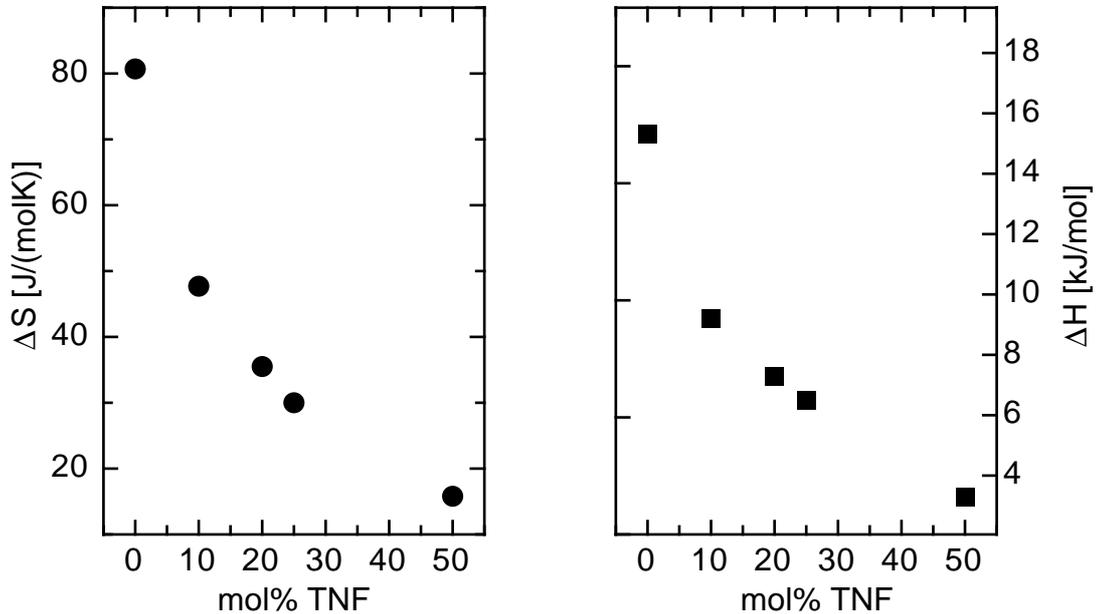


Abb. 60: Klärentropie ΔS und Klärenenthalpie ΔH in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad

Durch die kontinuierliche Abnahme der thermodynamischen Größen ΔH_{cl} und ΔS_{cl} wird ersichtlich, daß die Einlagerung von Akzeptormolekülen mit einer Zunahme der Unordnung in diesen Systemen verbunden ist. Anhand von Strukturuntersuchungen der Mesophase konnte diese Zunahme der Unordnung mit steigendem Akzeptorgehalt bestätigt werden, wie weiter unten beschrieben wird.

Zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigen alle Mischungen in der Mesophase Texturen mit sechszähliger Symmetrie, wie sie für kolumnar hexagonale Mesophasen charakteristisch sind [Ch92]. Anhand der sternförmigen Domänen, die sich beim langsamen Abkühlen (Heizrate $\leq 0.2\text{K/min}$) aus der isotropen Schmelze bilden, ist diese Symmetrie besonders deutlich erkennbar. In Abb. 61 sind die Texturen der Mischung von **23** mit 20mol% TNF (a) und **25** mit 25mol% TNF (b) gezeigt. Die Texturen lassen auf eine hexagonale Anordnung der Mesogene schließen.



Abb. 61a): Polarisationsmikroskopische Texturaufnahme von **23/TNF** (4/1),

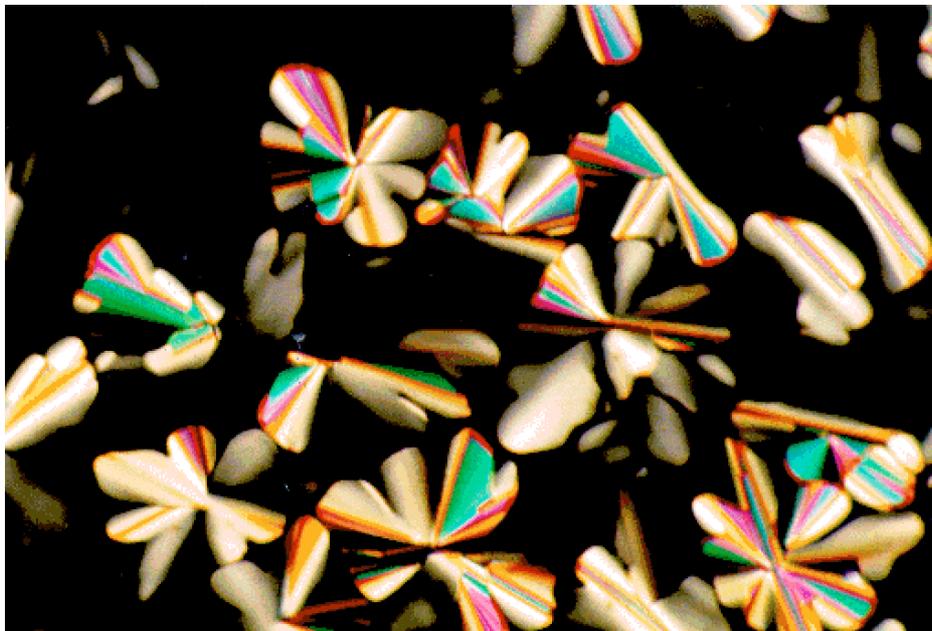


Abb. 61b): Polarisationsmikroskopische Texturaufnahme von **25/TNF** (3/1)

Mesophasenstruktur der CT-Komplexe

Die Röntgendiffraktogramme der Mischungen zeigen meist nur zwei Bragg-Peaks ($2\theta \approx 5^\circ$ und $2\theta \approx 25^\circ$) und einen amorphen Halo im Weitwinkelbereich. In Abb. 62 sind die Meßkurven für die Mischungen mit einem TNF-Anteil von 25mol% gezeigt. Die Peaks im Kleinwinkelbereich sind intensiv und schmal. Die entsprechenden Bragg-Abstände betragen zwischen 15.2\AA und 16.2\AA (vgl. Tab. 26).

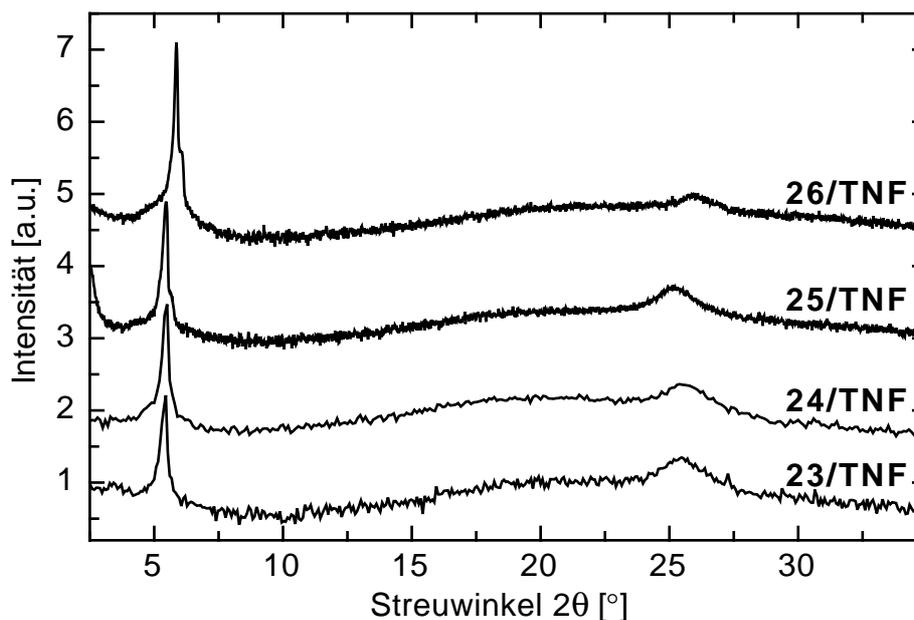


Abb. 62: Röntgendiffraktogramme der CT-Komplexe mit 25mol% TNF

Dem wesentlich intensitätsschwächeren und verbreiterten Peak im Weitwinkelbereich ist ein Netzebenenabstand von etwa 3.5\AA zuzuordnen. Der Halo rührt von der flüssigkeitsähnlichen Nahordnung der Alkylketten der Triphenylene her. Er ist schmäler als bei den Reinsubstanzen, weil die Scheiben in den Mischungen eine geringere Abstandsverteilung aufweisen und die Moleküle deshalb dichter gepackt sind. Für andere CT-Komplexe mit TNF wurden ähnlich schmale Halos erhalten [We92]. Die Variation des TNF-Gehaltes verändert nur die Peaklage.

Tab. 26: Röntgendaten in Å der kolumnar hexagonal geordneten Phase für die Mischungen mit 25mol% TNF

Mischung	T[°C]	100	a_{hex}
23 (25)	107	16.2	18.7
24 (25)	80	16.1	18.5
25 (25)	158	16.2	18.7
26 (25)	107	15.2	17.7

Das Vorliegen nur eines Reflexes im Kleinwinkelbereich erschwert die Zuordnung einer Mesophasenstruktur. Aus polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurde jedoch der Hinweis auf ein zweidimensionales hexagonales Gitter erhalten. Daher wurde der Peak im Kleinwinkelbereich als (100)-Reflex eines hexagonalen Gitters indiziert. Der im Weitwinkelbereich bei $2\Theta = 25^\circ$ auftretende asymmetrisch verbreiterte Reflex ist dem intrakolumnaren Abstand b der Moleküle zuzuordnen (Abb. 63).

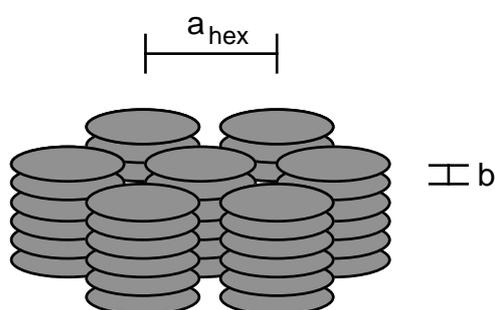


Abb. 63: Gitterkonstanten des hexagonalen Gitters;

a_{hex} : interkolumnarer Abstand, b : intrakolumnarer Abstand

Der intrakolumnare (001)-Reflex belegt, daß eine Ordnung in den Spalten vorliegt und unter Berücksichtigung der polarisationsmikroskopischen Befunde handelt es sich eindeutig um eine Col_{ho} -Phase, auch wenn in den Streubildern nicht eindeutig gemischte Reflexe detektiert werden konnten.

Der interkolumnare Abstand im hexagonalen Gitter verringert sich mit steigendem Akzeptorgehalt in den CT-Komplexen. Die Abhängigkeit des interkolumnaren Abstandes von der Akzeptorkonzentration ist in Abb. 64 wiedergegeben.

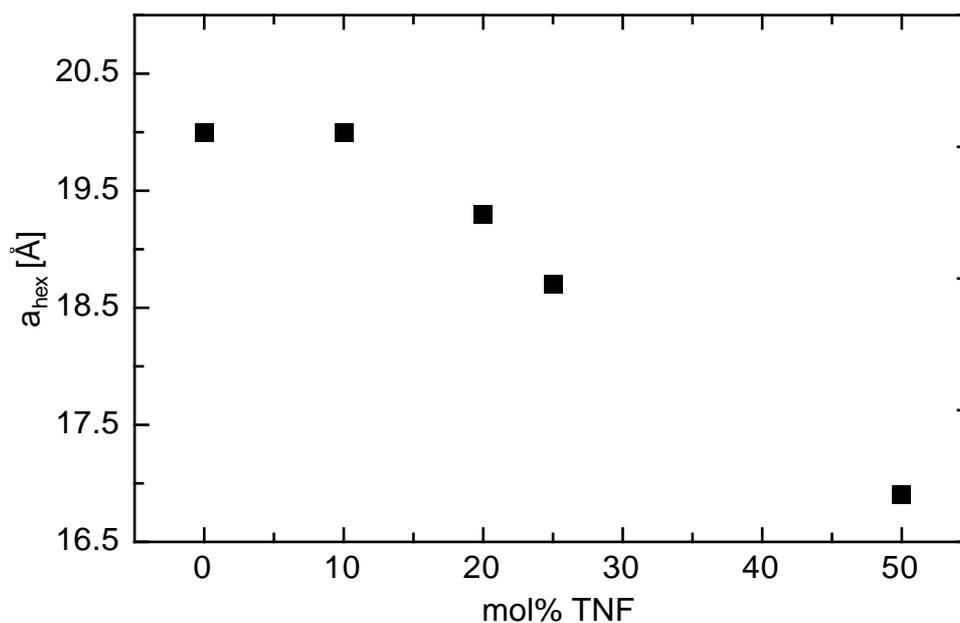


Abb. 64: Abnahme des interkolumnaren Abstandes in Abhängigkeit der Akzeptorkonzentration für **23**

Diese Abnahme kann man sich durch eine stärkere Interdigitation der Alkylseitenketten erklären. In der Mesophase der reinen scheibenförmigen Mesogene sind die Flügelketten der Moleküle benachbarter Kolonnen ineinander verzahnt (Abb. 65). Die Einlagerung von Akzeptormolekülen, die keine langen Flügelketten tragen, führt dazu, daß der Raum für die Seitenketten der Triphenylenmoleküle größer wird. Durch eine versetzte Anordnung der Kolonnen wird die Verzahnung der Seitenketten stärker und die Kolonnen rücken enger zusammen. Bei wachsender Akzeptorkonzentration werden immer mehr Plätze zwischen den einzelnen Donatormolekülen mit TNF besetzt, so daß sich der Effekt verstärkt.

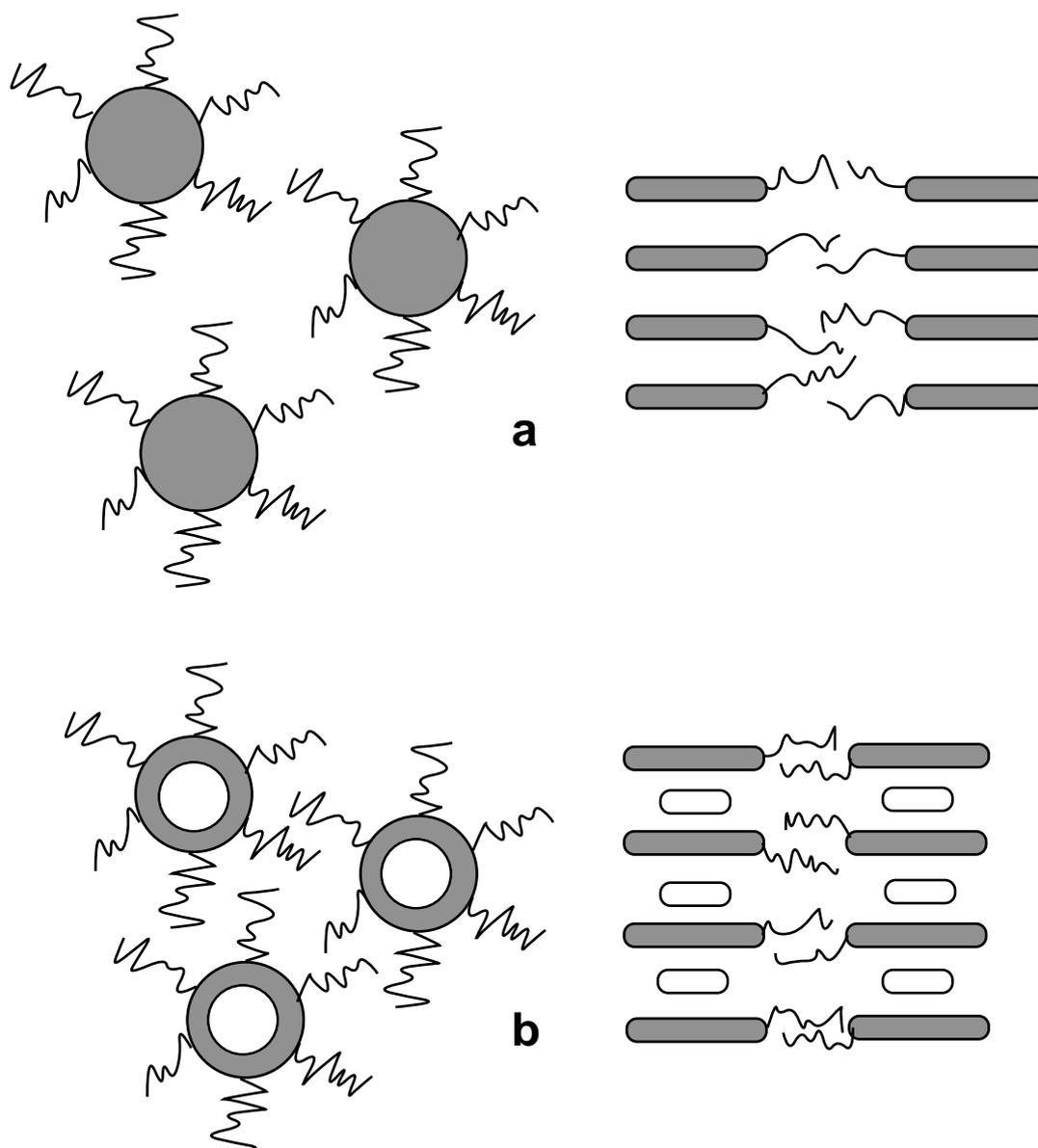


Abb. 65: Interdigitation der Alkylseitenketten der diskotischen Triphenylene;
a) undotiert, b) dotiert

Die Abhängigkeit des intrakolumnaren Abstandes vom TNF-Gehalt ist hingegen gering. Er beträgt bei der Reinsubstanz 3.41\AA (bei 20°C) und wird durch die Dotierung in allen Mischungen nur um ca. 0.1\AA verkleinert.

Die strukturellen Eigenschaften hängen empfindlich von der Korrelation der jeweiligen Molekülbereiche untereinander ab. Ein Maß für die Ordnung innerhalb der Spalten ist die intrakolumnare Korrelationslänge. Um den Einfluß des Dotierungsgrades auf die intrakolumnare Ordnung zu bestimmen, wurde die Korrelationslänge durch Anpassung des (001)-Reflexes an ein

asymmetrisches Linienprofil /Ru96/ vorgenommen (Gl. 4, Kap. 6.1.1). Bei diesem asymmetrischen Linienprofil wird eine Gaußverteilung der Elektronendichte entlang der Kolumnen zugrundegelegt. Die erhaltenen Werte sind nur näherungsweise vergleichbar, da die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge nicht berücksichtigt wurde. Der Molekülradius wurde als Radius der starren Einheit (Triphenylenkern mit Sauerstoff- und erstem Kohlenstoffatom der Seitenketten) definiert und während der Iteration konstant gehalten. Dieser Wert wurde mit Hilfe des Programms CERIU^{2.0} zu 6.35 Å bestimmt. Die Werte der weiteren Parameter (R: Scheibenradius, s_i : reziproker Scheibenabstand, L_3 : begrenzte Korrelationslänge) wurden mit Hilfe der Anpassung (Gl. 4, Kap. 6.1.1) berechnet.

Es zeigt sich, daß die Korrelationslänge mit steigendem TNF-Gehalt stark abnimmt (Abb. 66). In der äquimolaren Mischung ist die Korrelationslänge mit 61Å nur noch halb so groß wie im reinen 4-Nitrobenzoat-Derivat **23**.

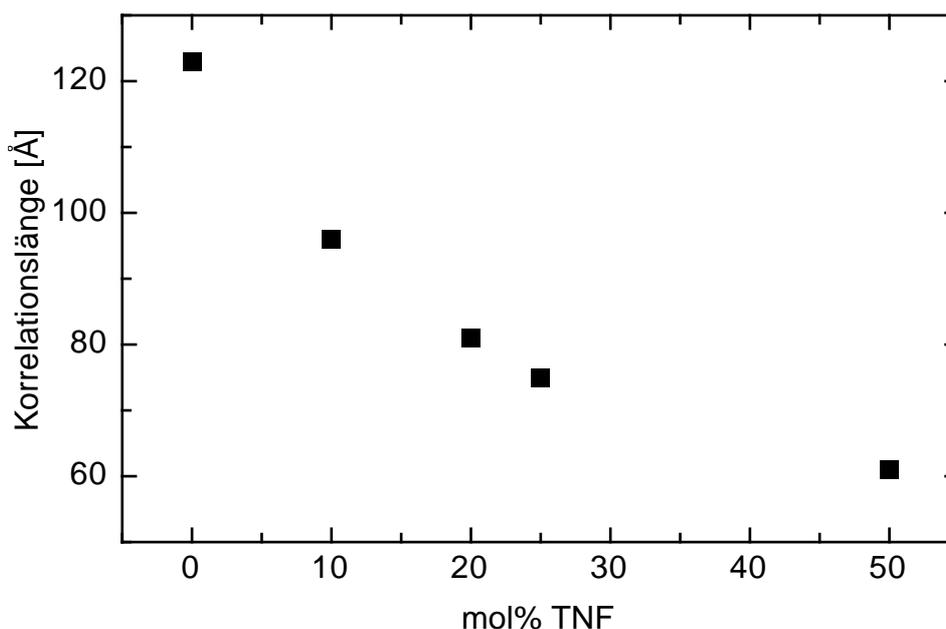


Abb. 66: Intrakolumnare Korrelationslänge in Abhängigkeit vom TNF-Anteil

Aus der nichtlinearen Abnahme der intrakolumnaren Korrelationslänge am Beispiel des p-Nitrobenzoates **23** in Abhängigkeit vom Akzeptorgehalt läßt sich schließen, daß durch Zumischen des nicht flüssigkristallinen Akzeptors eine Destabilisierung der Mesophasenstruktur hervorgerufen wird. Der kolumnaren Mesophasenstruktur entgegen wirkt die Tendenz zur Ausbildung eines Zwei-Molekül-Komplexes, die durch die anziehenden Wechselwirkungen der

Dotierung entlang der Kolumnen hervorgerufen wird. Noch höhere Akzeptoranteile führen schließlich dazu, daß die Mesophasenstruktur gänzlich zerstört wird.

3.4.3 Korrelation zwischen Struktur und elektronischen Wechselwirkungen

Das in Kap. 3.4.1 beschriebene, ungewöhnliche Absorptionsverhalten der CT-Komplexe in Abhängigkeit des Akzeptors konnte nicht allein durch die elektronischen Eigenschaften erklärt werden. Um den Einfluß der Struktur des Akzeptors auf die Komplex-Geometrie zu untersuchen wurden deshalb Röntgenbeugungsexperimente an kondensierten Proben durchgeführt. Die Messungen wurden an Filmen der Komplexe, die durch spin-coaten erhalten wurden, durchgeführt. Dazu wurden äquimolare Mischungen der Methoxy-Verbindung **26** mit verschiedenen Akzeptoren auf Quarzträger präpariert.

Die Akzeptoren zeichnen sich durch einen ähnlichen planaren Grundkörper aus und die Substituenten sind kaum aus der Molekülebene herausgedreht, so daß die Ausdehnung der Akzeptoren senkrecht zur Molekülebene gleich ist (Tab. 27). Der unterschiedliche Flächenbedarf sollte jedoch strukturelle Unterschiede in den Komplexen verursachen.

Tab. 27: Dicke und Flächenbedarf der Akzeptoren; die Werte wurden mit Hilfe des Programmes Cerius^{2.0} bestimmt

Akzeptor	TNF	TENF	TNFCN
Flächenbedarf [\AA^2]	72	79	85
Dicke [\AA]	3.1	3.1	3.1

Die Röntgendiffraktogramme der Mischungen von **26** mit den unterschiedlichen Akzeptoren (Abb. 67) weisen nur einen Bragg Reflex im Kleinwinkelbereich und einen amorphen Halo im Weitwinkelbereich auf.

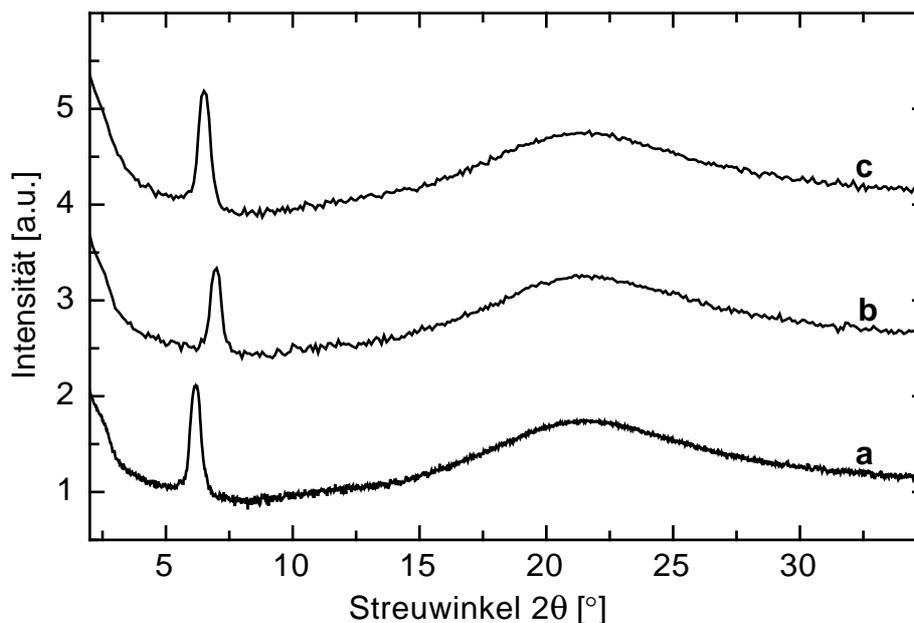


Abb. 67: Röntgendiffraktogramme von Filmen äquimolarer Mischungen der Methoxy-Verbindung **26** mit den Akzeptoren;
a) TNF, b) TENF, c) TNFCN

Der Halo ist auf den amorphen Quarzträger und die Seitenketten der Triphenylenmoleküle zurückzuführen. Der (001)-Reflex kann aufgrund der Orientierung (vgl. Abb. 69) der Proben nicht beobachtet werden. In Tab. 28 sind die aus den Streubildern erhaltenen Röntgendaten angegeben.

Tab. 28: Röntgendaten in Å der Mischungen von **26** mit verschiedenen Akzeptoren

Akzeptor	TNF	TENF	TNFCN
(100)-Reflex	14.23	12.63	13.54
a_{hex}	16.4	14.6	15.6

Die Reflexlagen des (100)-Reflexes für die verschiedenen Akzeptoren weisen starke Unterschiede auf, und der interkolumnare Abstand korreliert nicht mit dem Flächenbedarf der Akzeptoren (Abb. 68a). Es wird ein nichtlineares Verhalten beobachtet. Der interkolumnare Abstand im TENF-Komplex ist wesentlich niedriger als in den Komplexen mit TNF und TNFCN. In Abhängigkeit vom Flächenbedarf wurde ein Wert erwartet, der zwischen dem des TNF und dem des TNFCN liegt. Damit nimmt das TENF, wie im Fall der CT-Energie (vgl. Abb. 58, Kap.

3.4.1), eine Sonderstellung ein. Dieser experimentelle Befund kann nicht allein durch die Packungseffekte erklärt werden.

Die elektronischen Eigenschaften der Akzeptoren müssen also einen zusätzlichen Einfluß auf die Komplex-Geometrie nehmen.

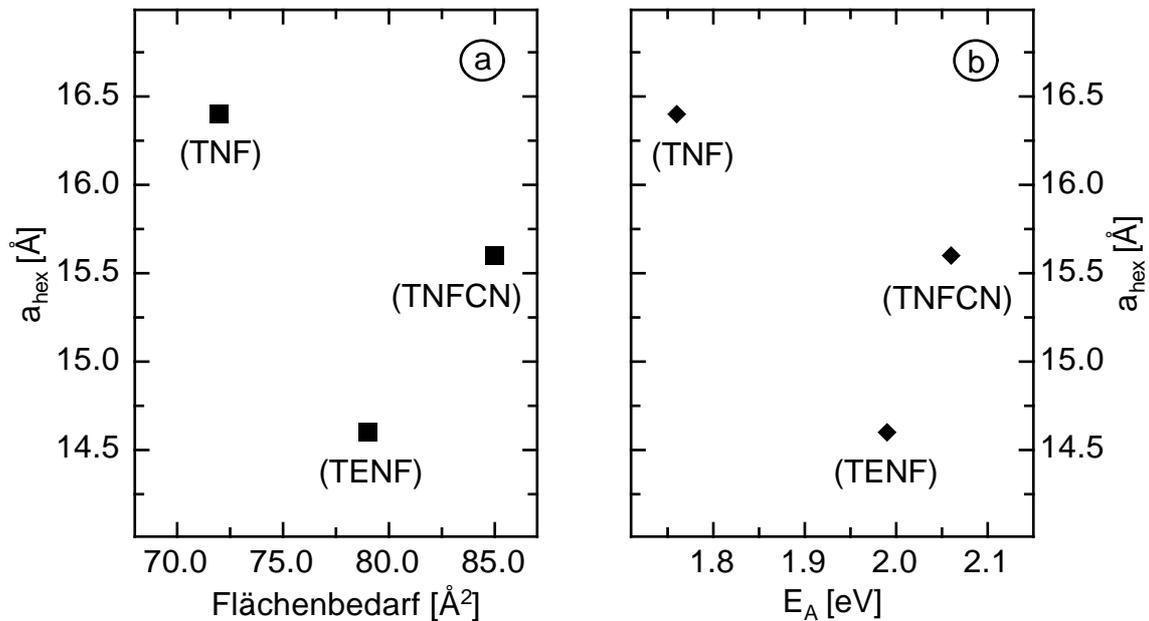


Abb. 68: Abhängigkeit des interkolumnaren Abstandes a) vom Flächenbedarf, b) von der Elektronenaffinität des Akzeptors

Die Korrelation von Elektronenaffinität und interkolumnarem Abstand zeigt Abb. 68b. Die Abnahme des interkolumnaren Abstandes mit steigender Elektronenaffinität erfolgt aufgrund der Abnahme der π - π -Überlappung von Donator und Akzeptor. Durch eine höhere Elektronenaffinität kommt es zu einer stärkeren π - π -Überlappung. Die Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle senkrecht zur Kolumnenachse werden dadurch eingeschränkt und der Kolumnenradius verkleinert sich. Allerdings wird auch in dieser Auftragung wiederum kein lineares Verhalten beobachtet. Der Wert für die hexagonale Gitterkonstante mit TENF als Akzeptor liegt mit 14.6Å deutlich niedriger als erwartet. Zu erwarten wäre hier ein Wert, der zwischen dem der beiden anderen Akzeptoren liegt.

Die Unterschiede in den Komplex-Geometrien werden offensichtlich sowohl durch die elektronischen als auch durch die strukturellen Eigenschaften der Akzeptoren verursacht. Das TENF nimmt eine Sonderstellung ein und das Zusammenwirken von Elektronenaffinität und Flächenbedarf führt zu einem

besonders kleinen interkolumnaren Abstand. Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieser Komplexe können nicht getrennt voneinander betrachtet werden, da die Mischungen Besonderheiten in der Geometrie und der CT-Energie im Vergleich zu anderen Systemen aufweisen. Dadurch werden die Abweichungen vom dem nach Gl.6 (Kap. 6.1.2) erwartetem linearen Verhalten erklärt.

3.4.4 Orientierung und Dichroismus

Um die Anisotropie der Mesophasenstruktur sowie der CT-Absorption der Charge-Transfer-Komplexe zu untersuchen wurden, spektroskopische, polarisationsmikroskopische und röntgenographische Experimente an orientierten Proben durchgeführt.

Die Proben wurden durch spin-coaten von 1%igen Lösungen der Komplexe auf Quarzträger orientiert. Diese Filme sollten dieselbe Orientierung haben wie undotierte Triphenylene. Die Kolumnenachsen weisen nach dem spin-coaten eine Orientierung parallel zur Oberfläche des Quarzträgers auf und Erhitzen über den Klärpunkt und kurzes Tempern in der isotropen Phase führt dazu, daß sich die Kolumnen aufrichten und bei vollständiger Umorientierung senkrecht zur Quarzoberfläche stehen /CG96/. Abb. 69 zeigt schematisch beide Zustände der Orientierung. Welcher Mechanismus für diesen Umorientierungsprozeß verantwortlich ist, konnte bislang nicht geklärt werden.

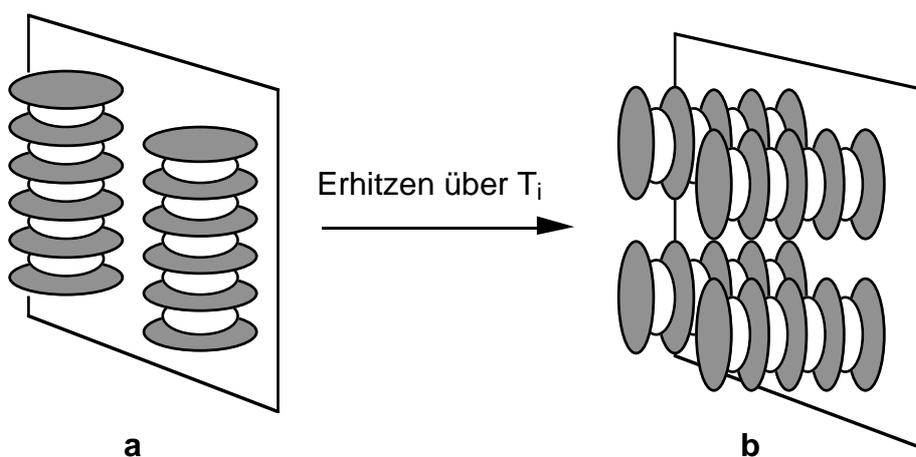


Abb. 69: Orientierung der Kolumnen auf Quarzträgern; a) nach dem spin-coaten, b) nach dem Erhitzen über den Klärpunkt

Zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheinen die nach dem spin-coaten erhaltenen Filme homogen und zeigen im Gegensatz zu gegossenen Filmen keine spezifische Textur. Die polarisationsmikroskopisch ermittelten Klärpunkte der Mischungen sind in Tab. 29 aufgeführt.

Tab. 29: Polarisationsmikroskopisch ermittelte Klärpunkte der äquimolaren Mischungen von **26** mit verschiedenen Akzeptoren;

Akzeptor	TNF	TENF	TNFCN	TCNQ
T_i [°C]	~ 220 a)	~ 300 a)	~ 295 a)	140

a) Zersetzung des Akzeptors

Erhitzen der Proben über den Klärpunkt führt zu Reißbildung in den Filmen. Unter dem Polarisationsmikroskop kann beim Abkühlen eine unspezifische Textur mit großen Bereichen homöotroper Orientierung (Abb. 70) beobachtet werden. Diese Texturen weisen auf eine Parallelorientierung der Kolumnen zur Oberfläche hin.

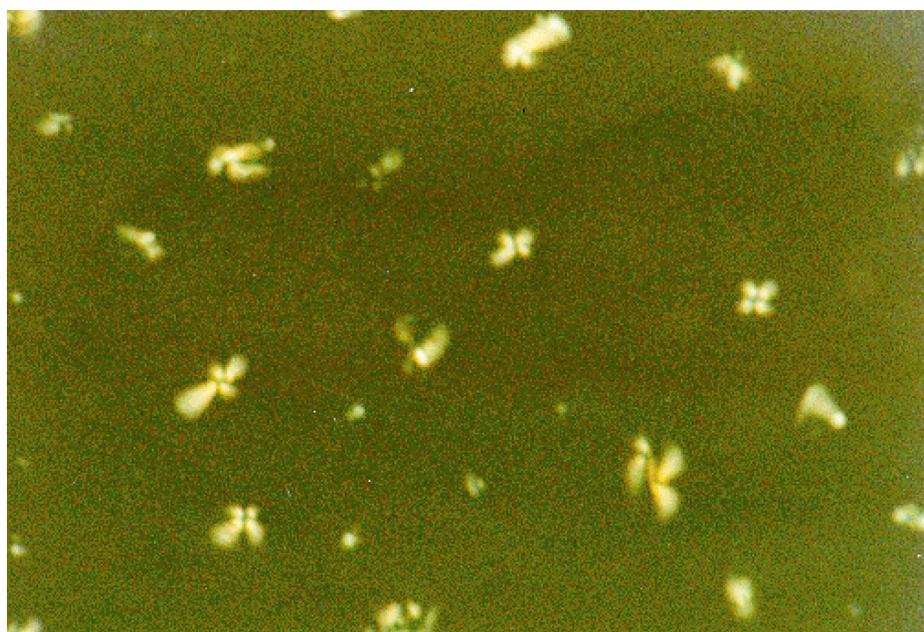


Abb. 70: Textur nach Erhitzen über den Klärpunkt (Film der äquimolaren Mischung der Methoxy-Verbindung **26** mit TCNQ)

Um diese Orientierung zu überprüfen wurden röntgenographische Untersuchungen an den Filmen durchgeführt. Diese Methode eignet sich dafür, da nach der Bragg Beziehung (1), Kap. 6.1.1, nur Reflexe beobachtet werden können, deren zugehörige Netzebenen einen Winkel $\neq 90^\circ$ mit der Probenoberfläche einschließen. Diese Bedingung trifft bei der Parallelorientierung der Kolumnen zur Oberfläche für den (100)-Reflex zu, nicht jedoch für den (001)-Reflex. Die Verhältnisse kehren sich genau um, wenn die Kolumnen senkrecht zur Oberfläche stehen. In diesem Fall ist der (100)-Reflex nicht zu beobachten, aber der (001)-Reflex sollte auftreten. Der Halo im Weitwinkelbereich ist immer zu sehen, weil die Seitenketten unorientiert vorliegen.

Abb. 71 zeigt die Diffraktogramme von **26/TNF** vor und nach dem Erhitzen. Im qualitativen Vergleich der Streubilder ist eine deutliche Intensitätsabnahme des (100)-Reflexes nach dem Erhitzen über den Klärpunkt festzustellen. Sowohl die absolute als auch die integrale Intensität nehmen um einen Faktor 3 bis 4 ab. Der (001)-Reflex ist nicht zu beobachten, da er wahrscheinlich zu intensitäts-schwach ist und deshalb durch den sehr intensiven Halo verdeckt wird.

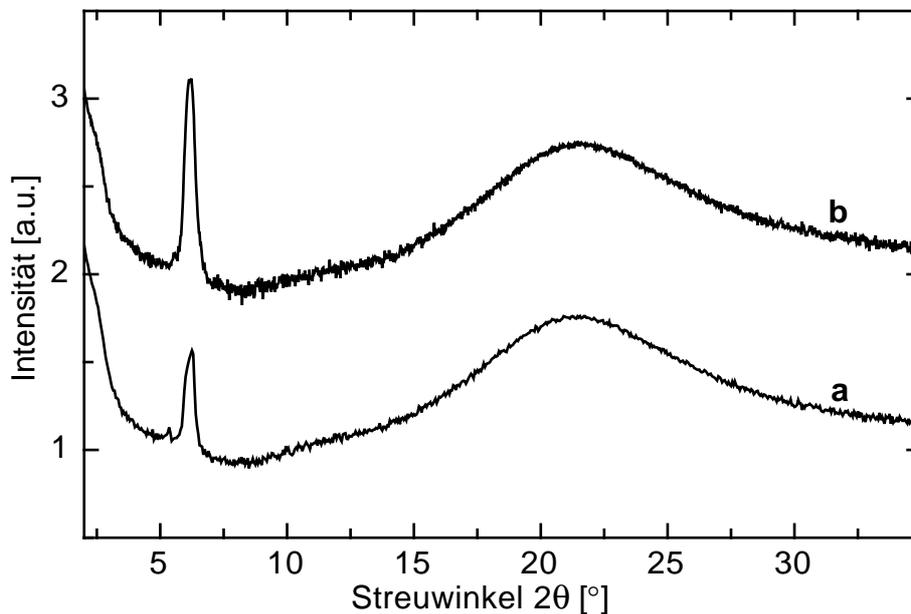


Abb. 71: Röntgendiffraktogramme der Mischung **26/TNF** ($T=22^\circ\text{C}$); a) nach dem Erhitzen über den Klärpunkt, b) Film nach dem spin-coaten

In Untersuchungen von Christ /Ch96/ an einem cyanobenzoat-substituierten Triphenylen konnte nach längerer Temperdauer das vollständige Verschwinden

des Reflexes erster Ordnung beobachtet werden. Aufgrund dieser Befunde ist davon auszugehen, daß für **26/TNF** nur eine teilweise Umorientierung stattgefunden hat. Für die Mischungen **26/TENF** und **26/TNF_{CN}**, die sehr hohe Klärtemperaturen aufweisen, konnten keine analogen Experimente durchgeführt werden, da bereits unterhalb T_i eine Zersetzung der Akzeptoren eintrat. Eine vollständige Umorientierung der Kolumnen konnte deshalb nicht erreicht werden.

Die aus Strukturuntersuchungen erhaltenen Erkenntnisse über die Anisotropie der CT-Komplexe werden durch optische Experimente an den kondensierten Proben unterstützt. Die Absorptionsspektren an den auf Quarzträgern orientierten Filmen beweisen die Anisotropie der CT-Bande.

Die parallele Orientierung der Kolumnenachsen zur Probenoberfläche (Abb. 72) ruft eine maximale Absorption hervor, wenn das Übergangsdipolmoment μ_{DA} und der elektrische Feldvektor des Lichtes parallel zueinander liegen, da μ_{DA} in Richtung der Molekülverbindungsachse liegt. Sind die Kolumnen durch Erhitzen und Tempern vollständig umorientiert, so müßte die CT-Bande verschwinden.

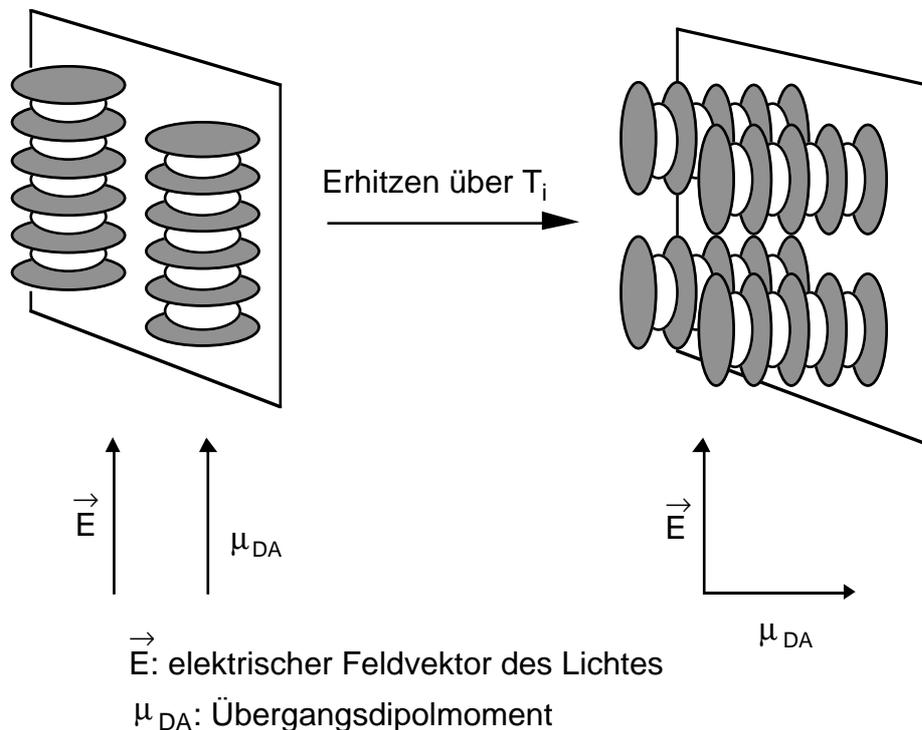


Abb. 72: Lage des elektrischen Feldvektors des Lichtes und des Übergangsdipolmomentes zueinander bei paralleler und senkrechter Orientierung der Kolumnen zur Oberfläche

Die Absorptionsspektren der Filme äquimolarer Mischungen von **26** mit den verwendeten Akzeptoren sind analog zu denen in Lösung (vgl. Abb. 57). Die UV-Spektren der CT-Komplexe (Abb. 73) zeigen breite und unstrukturierte Absorptionsbanden im Bereich von 400 bis 800nm mit den in Tab. 30 aufgeführten Absorptionsmaxima. Die Reinsubstanzen absorbieren in diesem Bereich nicht. Die Absorptionsmaxima in den kondensierten Proben (Tab. 30) sind lediglich bis zu 15nm bathochrom im Vergleich zu den in Lösungen (vgl. Tab. 24) verschoben.

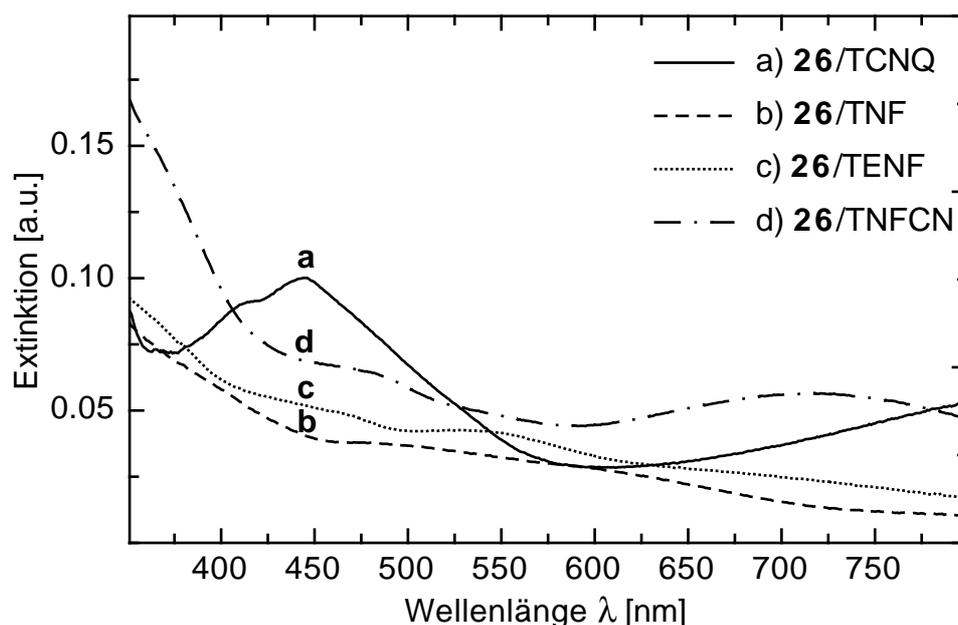


Abb. 73: Absorptionsspektren von Filmen der Mischungen der Methoxy-Verbindung **26** mit verschiedenen Akzeptoren (nach dem spin-coaten)

Tab. 30: Absorptionsmaxima der Spektren äquimolarer Mischungen der Methoxy-Verbindung **26** mit verschiedenen Akzeptoren

Akzeptor	TCNQ	TNF	TENF	TNFCN
λ_{max} [nm]	445	495	527	716 ^{a)}

a) 2. Maximum ($\lambda_{\text{max}} = 462$ nm)

Die Korrelation der Lage der Absorptionsmaxima zur Akzeptorstärke liefert die gleiche Abhängigkeit wie in Lösung (vgl. Abb. 58). Das Absorptionsmaximum für den CT-Komplex mit TENF, der aufgrund seiner Struktur und elektronischen

Eigenschaften eine Sonderstellung einnimmt, liegt wiederum deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben als erwartet.

Der durch die Anisotropie verursachte Dichroismus ist in den Absorptionsspektren des Methoxy-Komplexes **26**/TCNQ (in Abb. 74) deutlich zu erkennen.

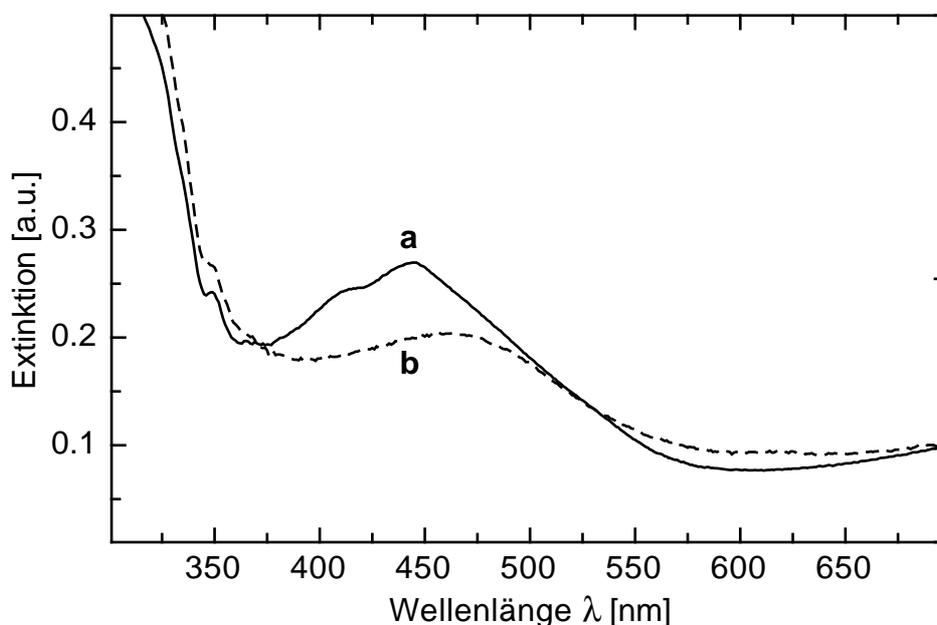


Abb. 74: Absorptionsspektren der äquimolaren Mischung der Methoxy-Verbindung **26** mit TCNQ

a) nach dem spin-coaten, b) nach dem Erhitzen über den Klärpunkt

Nach dem spin-coaten (ohne thermische Vorbehandlung) weist das Maximum der CT-Absorption eine deutlich höhere Intensität auf als nach kurzem Erhitzen der Probe über den Klärpunkt. Dieser experimentelle Befund steht in Einklang mit dem in Abb. 72 dargestellten Orientierungsphänomen, nach dem ein Intensitätsmaximum bei paralleler Orientierung der Kolumnen zur Substratoberfläche erwartet wird. Bei einer perfekten orthogonalen Orientierung der Kolumnen zur Oberfläche sollte die CT-Absorption schließlich gänzlich verschwinden.

Für die CT-Komplexe **26**/TNF, **26**/TENF und **26**/TNFCN konnte dieser Dichroismus nicht beobachtet werden, da im Fall von **26**/TNF die CT-Bande zu wenig ausgeprägt war und die Komplexe **26**/TENF und **26**/TNFCN sich während des Erhitzens oder Temperns Zersetzung auftrat.

3.4.5 Destabilisierung des reentrant Verhaltens

Welche Änderungen der Mesophasenstruktur durch eine Dotierung in bereits hochgeordneten Phasen hervorgerufen werden, und ob die stark strukturbestimmenden CT-Wechselwirkungen zu einer Zerstörung von Ordnung in der Lage sind, wurde am Pivaloat-Derivat **25** eingehender untersucht.

Undotiertes Pivaloat

Das undotierte Pivaloat-Derivat weist eine Besonderheit in der Ausbildung der Mesophasenstruktur auf. Es bildet eine stabile, kolumnar hexagonal plastische Phase (Col_{hp}) im Temperaturbereich von $-5^{\circ}C$ bis $65^{\circ}C$ aus, die sich durch eine dreidimensionale Positionsfernordnung der Moleküle auszeichnet. Die Kolumnen sind miteinander korreliert und können sich nicht mehr wie in der Col_{ho} -Phase gegeneinander verschieben. Daraus resultiert eine dreidimensionale Ordnung und in den Streubildern werden dreidimensional gemischte Reflexe beobachtet. Abb. 75 zeigt die Anordnung in der Col_{ho} -Phase im Vergleich zur Col_{hp} -Phase.

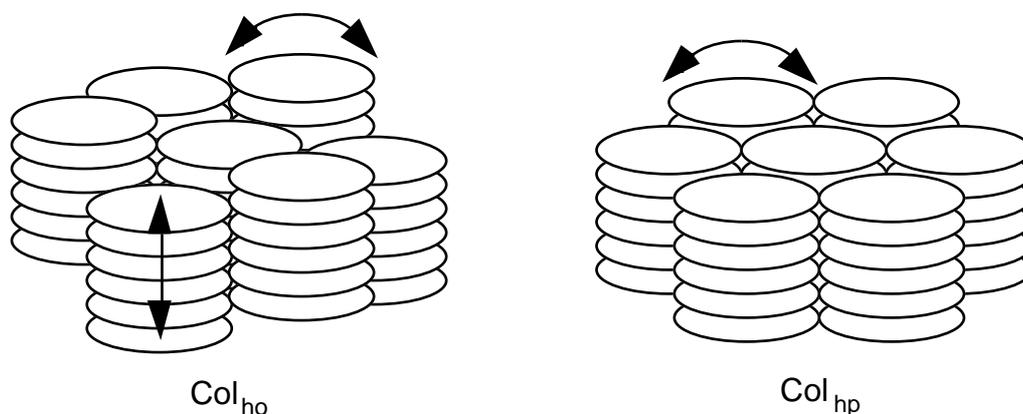


Abb. 75: Schematische Anordnung der Mesogene in der Col_{ho} - und Col_{hp} -Phase (Pfeile deuten die Bewegungsmöglichkeiten in den Phasen an)

Es handelt sich bei dieser hochgeordneten Phase nicht um eine kristalline Phase, da die Moleküle um die Kolumnenachsen frei drehbar sind, wie durch dielektrische Messungen und NMR-Messungen bewiesen werden konnte. Unterhalb $-5^{\circ}C$ konnte das Auftreten einer reentrant Col_{ho} -Phase beobachtet werden /Fi97/.

Normalerweise nimmt in der Abfolge mehrerer flüssigkristalliner Phasen mit ansteigender Temperatur die Ordnung der Phasen ab /Ch92/. Die Besonderheit eines reentrant Phasenverhalten liegt nun darin begründet, daß sich eine höher geordnete Phase auf der Temperaturskala zwischen zwei weniger gut geordneten Phasen befindet. Dieses Verhalten wurde schon bei einer Reihe von kalamitischen Mesogenen beobachtet /Ch92, C175/. Auf ein reentrant Phasenverhalten in Flüssigkristallen mit scheibenförmigen Mesogenen wurde erstmals von Destrade et al. /De79/ in Analogie zu stabförmigen Mesogenen hingewiesen. Destrade und Tinh beobachteten eine invertierte Phasenabfolge an verschiedenen Truxen-Derivaten /De80,De81,Ti81,TM81/, in denen jeweils eine nematische Phase bei tieferer Temperatur als eine höher geordnete rechtwinklig kolumnare Phase vorlag.

Die Röntgendaten weisen darauf hin, daß sich in der plastischen Phase Dimere bilden /Fi97/. In einem bestimmten Temperaturbereich ist die Dimerisierung von scheibenförmigen Mesogenen thermodynamisch bevorzugt. Die Anordnung der Mesogene in den Kolumnen ist schematisch in Abb. 76 dargestellt.

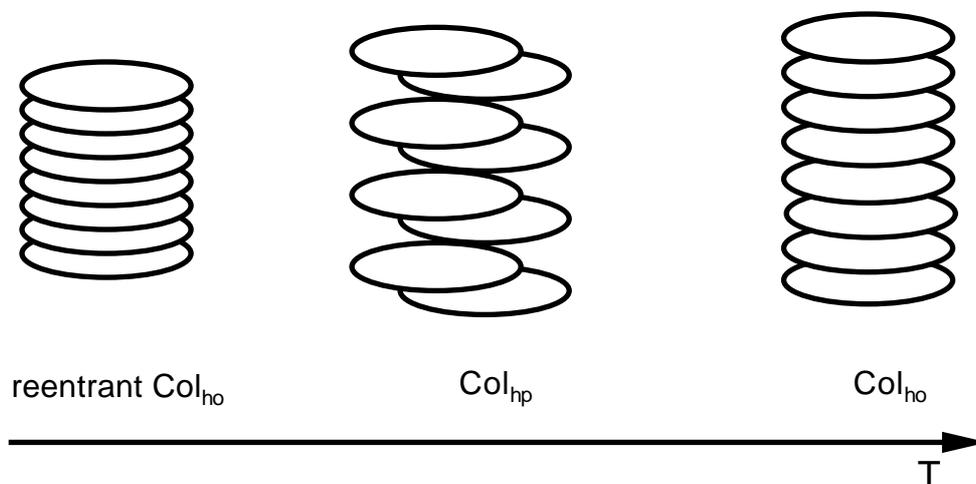


Abb. 76: Schematische Anordnung der Mesogene innerhalb der Kolumnen in den kolumnaren Phasen der CT-Komplexe; die Kolumnen sind jeweils auf einem hexagonalen Gitter angeordnet; in der plastischen Phase sind die Moleküle innerhalb der Kolumnen korreliert und können sich nicht gegeneinander verschieben

Aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichten am starren Triphenylenkern ist es sehr wahrscheinlich, daß die Dimere in der plastischen Phase nicht direkt übereinander liegen sondern leicht versetzt sind. Eine dreidimensionale Anordnung der Kolumnen ist wegen der besseren Interdigitation in Kolumnen mit versetzten Dimeren möglich. Durch weitere Temperaturerniedrigung wird zunächst der Abstand zwischen den Dimeren geringer und die Dimerenbildung wird schließlich aufgrund sterischer Faktoren zerstört, so daß eine reentrant Col_{ho} -Phase mit einer geringeren hexagonalen Gitterkonstante und einem geringeren Scheibenabstand in den Kolumnen resultiert.

Einfluß der Dotierung

Bekannt ist, daß die Dotierung scheibenförmiger Mesogene mit Akzeptoren zu CT-Komplexen führt und kolumnare Phasen dadurch stabilisiert bzw. induziert werden. Um die Auswirkung dieser starken Wechselwirkungen auf bereits hoch geordnete Phasen zu untersuchen, wurde im folgenden der Effekt der Dotierung auf die Stabilität der plastischen Phase sowie auf das reentrant Verhalten betrachtet. Dazu wurden CT-Komplexe des Pivaloat-Derivates **25** mit einem Akzeptorgehalt zwischen 0.5 und 4mol% TNF hergestellt.

Differentialkalorimetrisch ist die Col_{hp} -Phase in den dotierten Systemen im Gegensatz zu der Reinverbindung **25** nicht zu beobachten. Die polarisationsmikroskopisch ermittelten Klärtemperaturen liegen mit 180°C (1mol% TNF) und 191°C (4mol% TNF) etwas über der des reinen Pivaloats (178°C). Temperaturabhängige Röntgenuntersuchungen an Mischungen mit geringem TNF-Gehalt beweisen jedoch das Auftreten der Col_{hp} -Phase in Mischungen mit bis zu 3mol% TNF.

Bei einer Zumischung von 1mol% TNF zu **25** ist die Col_{hp} -Phase im Temperaturbereich von -25°C bis 40°C existent. Dies ist deutlich an der Aufspaltung des "ordered peak" im Weitwinkelbereich (Abb. 77b) erkennbar.

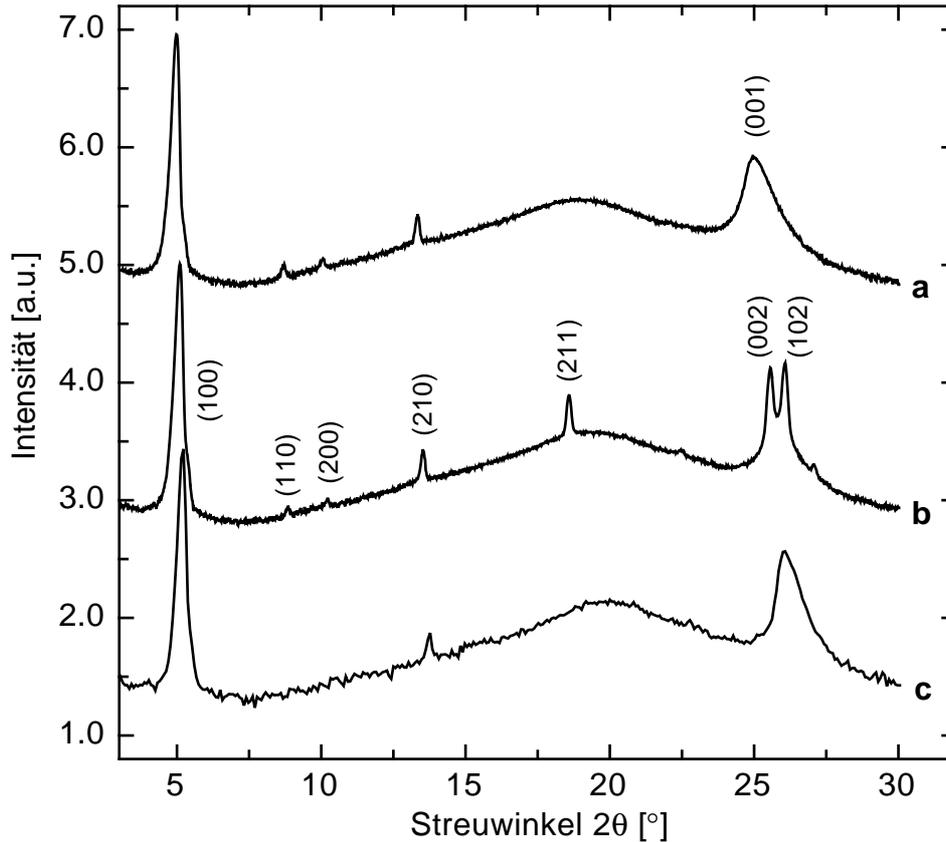


Abb. 77: Röntgendiffraktogramme der Mischung des Pivaloats (**25**) mit 1mol% TNF: a) Col_{ho} -Phase ($T=100^{\circ}C$), b) Col_{hp} -Phase ($T=23^{\circ}C$), c) reentrant Col_{ho} -Phase ($T=-35^{\circ}C$)

Die symmetrischen Bragg Reflexe im Kleinwinkelbereich der Hochtemperaturphase bei $T=100^{\circ}C$ (Abb. 77a) lassen sich einer gut geordneten Col_{ho} -Phase mit der Gitterkonstanten $a_{hex}=20.3\text{\AA}$ (vgl. Tab. 31) zuordnen. Auf dem Halo, der von der flüssigkeitsähnlichen Nahordnung der Alkylketten herrührt, ist ein breiter asymmetrischer Reflex aufgesetzt ($d = 3.56\text{\AA}$), der durch die eindimensionale Ordnung innerhalb der Kolumnen verursacht wird.

Die Reflexe im Kleinwinkelbereich (Abb. 77b) lassen sich alle einem hexagonalen Gitter zuordnen. Der zusätzlich auftretende Reflex auf dem Halo bei $d=4.77\text{\AA}$ lässt sich nicht mit einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter erklären. Die Indizierung dieses Reflexes erfolgt auf der Basis, daß die Wiederholungseinheit in Kolumnenrichtung durch den doppelten mittleren Molekülabstand definiert ist /Fi96/. Der in der Hochtemperaturphase beschriebene (001)-Reflex entspricht dann in der plastischen Phase dem

(002)-Reflex und der Reflex bei 4.77\AA lässt sich folglich als (211)-Reflex indizieren.

Der Reflex bei 3.42\AA kann als (102)-Reflex indiziert werden und entspricht dem ersten gemischten Reflex aus dem interkolumnaren Abstand (100) und dem Scheibenabstand in der Kolumne (002).

Tab. 31: Röntgendaten in \AA des Pivaloats **25** mit 1mol% TNF

T[°C]	100	110	200	210	211	400	320	001	002	102	420	a_{hex}
100	17.74	10.17	8.79	6.64	-	-	-	3.56	-	-	-	20.3
23	17.34	10.00	8.65	6.54	4.77	4.33	3.95	-	3.48	3.42	3.29	19.9
-35	16.96	-	8.46	6.46	-	-	-	3.42	-	-	-	19.6

Das Röntgendiffraktogramm der Tieftemperatur-Mesophase bei $T=-35^\circ\text{C}$ (Abb. 77c) ähnelt dem der Hochtemperaturphase. Es zeigt drei symmetrische Bragg Reflexe im Kleinwinkelbereich, die sich wieder mit einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter (Col_{ho}) erklären lassen. Die Aufspaltung des "ordered peak" im Weitwinkelbereich, wie sie in der Col_{hp} -Phase detektiert wurde, ist wieder zu einem asymmetrischen Peak geworden und zeigt die eindimensionale Ordnung innerhalb der Kolumnen an.

Sowohl oberhalb als auch unterhalb der dreidimensional geordneten plastischen Phase liegt somit eine weniger gut geordnete Phase vor und bei der Tieftemperaturphase handelt es sich folglich um eine reentrant Col_{ho} -Phase. Ein Vergleich der hexagonalen Gitterkonstante in den drei Mesophasen zeigt, daß a_{hex} mit zunehmender Temperatur etwas größer wird. Eine Zunahme der Gitterkonstante lässt sich mit einer größeren Flexibilität der Alkylseitenketten erklären, wodurch das Gitter aufgeweitet wird. Diese erhöhte Flexibilität führt gleichzeitig dazu, daß sich das Gitter in Kolumnenrichtung aufweitet. Dies ist anhand der Verschiebung des (001)-Reflexes zu größeren Abstandswerten bei höheren Temperaturen in Abb. 77a, c und Tab. 31 zu erkennen.

Die temperaturabhängigen Untersuchungen des Mesophasenbereiches durch Röntgenbeugungsmethoden ergeben für die Charge-Transfer-Komplexe mit geringem TNF-Gehalt (0.5-3mol%) prinzipiell das gleiche Phasenverhalten, wie es auch in der undotierten Verbindung beobachtet wurde. Das reentrant

Phasenverhalten wird jedoch durch die Dotierung von **25** mit TNF stark beeinflusst.

Der Temperaturbereich in dem die Col_{hp} -Phase beobachtet wird ist in starkem Maße von dem Grad der Dotierung abhängig (vgl. Abb. 78).

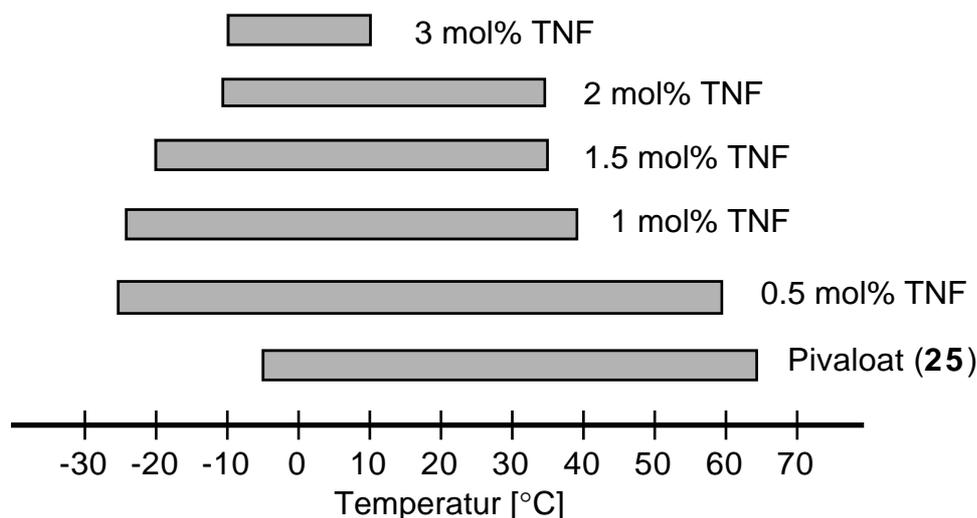


Abb. 78: Temperaturbereich der Col_{hp} -Phase für **25** und Mischungen mit TNF

Im Vergleich mit dem reinen Pivaloat wird die hexagonal plastische Phase zu tieferen Temperaturen verschoben und die Breite der hochgeordneten Phase wird mit ansteigendem Akzeptorgehalt immer kleiner.

Ein Dotierungsgrad von 4mol% TNF führt zur Unterdrückung der plastischen Phase und es wird nur noch die Col_{no} -Phase über einen breiten Temperaturbereich beobachtet. Die Dotierung mit Elektronenakzeptoren führt also dazu, daß die Dimerenbildung, wie sie in der dreidimensional geordneten Phase angenommen wird, vollständig unterdrückt wird.

3.4.6 Diskussion CT-Komplexe

Die UV-Vis-Spektren der dotierten Triphenylene zeigen eine Absorptionsbande, zusätzlich zu den Eigenabsorptionen der Komponenten. Die CT-Energie wird stark durch die Variation des Donors beeinflusst. So tritt die stärkste Absorptionsbande für die äquimolare Mischung der Methoxy-Verbindung **26** mit TNF auf. Die Variation des Akzeptors ergab einen nichtlinearen Anstieg der CT-Energie mit ansteigender Elektronenaffinität, der nicht allein durch die elektronischen Eigenschaften der Komplexe erklärt werden kann. Auch die Komplexgeometrie hat einen entscheidenden Einfluß auf die CT-Energie.

Es konnte gezeigt werden, daß die Dotierung flüssigkristalliner, asymmetrisch substituierter Triphenylenderivate mit Elektronenakzeptoren großen Einfluß auf die thermodynamische Stabilität der ausgebildeten Charge-Transfer-Komplexe hat. Der Klärpunkt durchläuft im Vergleich zu den Reinsubstanzen ein Maximum bei einem Akzeptorgehalt von ca. 30mol%. Durch die Dotierung wird die thermodynamische Stabilität in allen untersuchten Verbindungen verbessert. Die Strukturen der Mesophase (Col_{ho}) bleiben nach der Dotierung erhalten, allerdings ist mit zunehmendem Akzeptorgehalt eine Abnahme der intrakolumnaren Korrelationslänge zu verzeichnen.

Zusätzlich zu den Untersuchungen in Lösung wurde die Absorption im kondensierten Zustand (Filme) gemessen. Die Absorptionsspektren der Filme äquimolarer Donor-/Akzeptormischungen sind analog zu denen in Lösung. Der durch die Anisotropie verursachte Dichroismus konnte durch Messungen an orientierten Proben bewiesen werden. Das Auftreten der CT-Bande ist stark von der Orientierung der Kolumnen in den Proben abhängig. Ein Maximum der Absorption wird bei paralleler Orientierung der Kolumnen zur Filmoberfläche erreicht. Durch Röntgenuntersuchungen an den Filmen konnte die jeweilige Orientierung senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche bestätigt werden.

Der Einfluß von CT-Wechselwirkungen auf die hochgeordnete Col_{hp} -Phase wurde am Beispiel des Pivaloats **25** untersucht. Diese Verbindung weist die Besonderheit eines reentrant Verhaltens auf. Die Col_{hp} -Phase tritt ab einer Konzentration von 4mol% TNF nicht mehr auf und ein reentrant Verhalten ist deshalb auch nicht mehr zu beobachten. Somit konnte gezeigt werden, daß CT-Wechselwirkungen auch einen destabilisierenden Einfluß auf die Struktur in bereits hochgeordneten Phasen hervorrufen können.

4 Zusammenfassung

Die Selbstorganisation in flüssigkristallinen Phasen ist entscheidend von der Formanisotropie der Moleküle abhängig. Die konventionellen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen werden dadurch definiert, daß stabförmige Moleküle kalamitische Mesophasen bilden und scheibenförmige die Ausbildung kolumnarer Phasen bevorzugen. Ziel der vorliegenden Doktorarbeit war es, zu untersuchen ob und auf welchen Wegen sich dieser strenge Zusammenhang zwischen Molekülgestalt und Geometrie der flüssigkristallinen Phase durch den Einbau spezifischer Wechselwirkungen durchbrechen läßt. Dazu wurden zum einen Modellsysteme mit einer wohl definierten anisometrischen Gestalt als auch solche mit einer unspezifischen Anisometrie betrachtet. Anhand dieser Systeme wurde über gezielte Variation der chemischen Struktur der Einfluß unterschiedlicher Wechselwirkungen auf die Selbstorganisation in flüssigkristallinen Phasen untersucht.

Faciale Amphiphile

Die wechselwirkende Gruppe ist bei den facialen Amphiphilen lateral an eine kalamitische Einheit angebunden. Dadurch wird eine Konkurrenzsituation zwischen dem formanisotropen, hydrophoben Kern und der lateralen, hydrophilen Gruppe geschaffen, da die Wechselwirkungen der beiden Gruppen senkrecht zueinander stehen. Durch spezifische, gerichtete Wechselwirkungen aufgrund geeigneter Substitution sind Mesogene mit einem starren kalamitischen Kettenrückgrat in der Lage, kolumnare Phasen auszubilden. Die lateralen Wechselwirkungen konnten noch verstärkt werden, indem das amphotrope Verhalten der Amphiphile ausgenutzt wurde. Die lyotropen (wassergesättigten) Verbindungen der Amphiphile weisen eine höhere Mesophasenstabilität als die thermotropen Verbindungen auf. Durch diese zusätzlichen Wechselwirkungen können nicht nur Phasen stabilisiert werden (Verbindung **1**, **2**, **3**), sondern es können auch flüssigkristalline Eigenschaften durch Lösungsmittelzugabe induziert werden, wie am Kohlenhydrat-Derivat **4** gezeigt werden konnte.

Ferner konnte eine Stabilisierung kolumnarer Mesophasen über einen molekularen Erkennungsprozeß am Beispiel des Kronenether-Derivates **5** gezeigt werden. Mit dem in Kap. 3.1 vorgestellten phasenseparierten Bändermodell konnte die Ausbildung kolumnarer Mesophasen aus kalamitischen Terphenyl-Mesogenen erklärt werden.

Oligoalkylenamine

Der Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Mesophasenausbildung von Molekülen mit unspezifischer Gestalt wurde an der Substanzklasse der Alkylenaminderivate untersucht. Durch gezielte Strukturvariation (Verlängerung bzw. Verzweigung der zentralen Einheit, Funktionalisierung endständiger Amidfunktionen) konnte die Flexibilität sowie die Stärke der Wasserstoffbrücken über einen weiten Bereich modifiziert werden. Durch eine formelle Ringöffnung zyklischer Amide **6** werden die Mesophasenbereiche der linearen Amide **7** verkleinert. Eine Verzweigung (**13, 14**) kann sogar zum Verlust flüssigkristalliner Eigenschaften führen. Erhöht man die Anzahl der Alkylenamideinheiten im Kettenrückgrat, so zeigen die entsprechenden linearen Amide (**8, 9, 10, 12**) und die höher verzweigten Moleküle (**15**) breitere Mesophasenbereiche. Eine hohe konformative Flexibilität des Rückgrates, kombiniert mit einer spezifischen Raumerfüllung der Seitenketten, führt zur Ausbildung lamellarer, kolumnarer (hexagonal und rechtwinklig) und kubischer Mesophasenstrukturen.

Eine mögliche Erklärung für die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen in diesen Mesogenen mit unspezifischer Gestalt liefert das Modell einer Mikrophasenseparation (vgl. Kap. 2.2 und 3.2.4) der apolaren Seitenketten und der polaren Molekülzentren. In diesem Modell ist ein kontinuierlicher Übergang von einer lamellaren Anordnung zu einer kolumnaren möglich. Das in Kap. 3.2.4 vorgestellte core/shell-Modell, in der die Länge der polaren Alkylenamineinheit keinen Einfluß auf die hexagonale Gitterkonstante hat, liefert eine mögliche Erklärung für die Ausbildung kolumnarer Phasen in diesen flexiblen Systemen.

Metallo-Mesogene

Die Selbstorganisation zu flüssigkristallinen Phase in Molekülen mit unspezifischer Gestalt kann über eine Komplexierung mit Übergangsmetallsalzen erfolgen. Die gebildeten Metallomesogene zeichnen sich durch eine gute thermische Stabilität in der isotropen Schmelze aus und die meisten weisen eine Glas temperatur nach dem ersten Aufheizen auf. Es werden kolumnare und lamellare Mesophasenstrukturen in den Metallkomplexen ausgebildet.

Die Komplexe, die kolumnare Phasen ausbilden, haben die höchsten Klärtemperaturen. Die von den Molekülen ausgebildeten Komplexgeometrien zeichnen sich durch eine hohe Koordination aus, die lange Zeit als ungünstig für mesogenes Verhalten angesehen wurde. Es werden meist oktaedrische Komplexe und im Fall der Komplexe mit verzweigten Liganden fünffach koordinierte Metallomesogene mit trigonal-bipyramidaler Struktur gebildet.

Charge-Transfer-Komplexe

Der Einfluß von CT-Wechselwirkungen wurde an asymmetrisch substituierten Triphenylenen, die über eine spezifische Molekülgestalt verfügen, untersucht. Die Dotierung hochgeordneter asymmetrisch substituierter Triphenylen-Derivate mit Elektronenakzeptor-Molekülen hat großen Einfluß auf die thermodynamische Stabilität der ausgebildeten Komplexe. Es wird eine Klärpunkterhöhung bis zu einer Zumischung von ca. 35mol% TNF beobachtet.

Der Einfluß der Dotierung auf bereits gut geordnete Phasen zeigt jedoch auch einen destabilisierenden Einfluß auf die ausgebildete Mesophasenstruktur im Vergleich zu den Reinsubstanzen. In den untersuchten Mischungen bleibt die auch in den undotierten Triphenylenen beobachtete Col_{ho} -Phase erhalten. Die intrakolumnaren Korrelationslängen nehmen jedoch deutlich mit Zunahme der Akzeptorkonzentration ab.

Die dreidimensional geordnete Col_{hp} -Phase des reinen Pivaloats (**25**) wird bereits durch geringe Akzeptoranteile im Komplex unterdrückt. Somit konnte an diesen klassischen diskoiden Mesogenen gezeigt werden, daß der Einfluß von CT-Wechselwirkungen auch einen destabilisierenden Einfluß auf die Struktur hochgeordneter Phasen haben kann.

5 Literatur

- /An94/ M. Antonietti, J. Conrad, A. Thünemann, *Macromolecules* **27**, 6007 (1994)
- /An95/ M. Antonietti, C. Burger, J. Effing, *Adv. Mater.* **7**, 751 (1995)
- /An97/ M. Antonietti, C. Göltner, *Angew. Chem.* **109**, 944 (1997)
- /At90/ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. dtsh. Aufl., VCH, Weinheim (1990)
- /Ba92/ S. Bauer, T. Plesnivý, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **64**, 19 (1992)
- /Be90/ H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, *Adv. Mater.* **2**, 141 (1990)
- /Be91/ H. Bengs, R. Renkel, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **12**, 439 (1991)
- /Br61/ G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer Verlag, Berlin (1961)
- /Bu82/ D. A. Buckingham, J. D. Edwards, G. M. McLaughlin, *Inorg. Chem.* **21**, 2770 (1982)
- /BV90/ T. Beissel, B. S. P. C. Della Vedova, K. Wieghardt, R. Boese, *Inorg. Chem.* **29**, 1736 (1990)
- /Ca97/ J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.* **9**, 398 (1997)
- /CG96/ T. Christ, F. Geffarth, B. Glösen, A. Kettner, G. Lüssem, O. Schäfer, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, V. V. Tsukruk, *Thin Solid Films* **302**, 214 (1996)
- /Ch77/ S. Chandrasekhar, B. K. Shadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **9**, 471 (1977)
- /Ch87/ P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **35**, 329 (1987)
- /Ch92/ S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, 2nd ed., 1992
- /Ch96/ T. Christ, Diplomarbeit, Marburg (1996)
- /Ci66/ M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **5**, 41 (1966)
- /Cl75/ P. E. Cladis, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 48 (1975)
- /Co90/ G. J. Colpas, M. Kumar, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* **29**, 4779 (1990)
- /Co94/ A. E. Comyns, *Nature* **369**, 609 (1994)
- /Cu68/ N. F. Curtis, H. K. J. Powell, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3069
- /Da71/ G. Davey, F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 103

- /Da83/ P. Davidson, A. M. Levelut, H. Strzelecka, V. Gionis, *J. Phys. Lett.* **44**, L-823 (1983)
- /De79/ C. Destrade, M. C. Bernaud, H. Gasparoux, A. M. Levelut, N. H. Tinh, *Proceedings of the International Liquid Crystal Conference Bangalore*, London: Heyden and Son (1979)
- /De80/ C. Destrade, J. Malthête, N. H. Tinh, H. Gasparoux, *Phys. Lett. A.* **78**, 28 (1980)
- /De81/ C. Destrade, H. Gasparoux, A. Babeau, N. H. Tinh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **67**, 37 (1981)
- /De89/ D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 45 (1989)
- /De93/ R. Dechenaux, J. Santiago, *J. Mater. Chem.* **3**, 219 (1993)
- /Di72/ S. Diele, P. Brand, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **17**, 163 (1972)
- /Eb90/ M. Ebert, Dissertation, Darmstadt (1990)
- /Eb92/ M. Ebert, G. Frick, Ch. Baehr, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* **11**, 293 (1992)
- /EH90/ M. Ebert, O. Hermann-Schönherr, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Liq. Cryst.* **7**, 63 (1990)
- /EK90/ M. Ebert, R. Kleppinger, M. Soliman, M. Wolf, J. H. Wendorff, G. Lattermann, G. Staufer, *Liq. Cryst.* **7**, 553 (1990)
- /Fe95/ R. Festag, Dissertation, Marburg (1995)
- /Fi94/ S. Fischer, H. Fischer, S. Diele, G. Pelzl, K. Jankowski, R. R. Schmidt, V. Vill, *Liq. Cryst.* **17**, 855 (1994)
- /Fi95/ H. Fischer, S. S. Gosh, P. A. Heiney, N. C. Malisewskyj, T. Plesniviy, H. Ringsdorf, M. Seitz, *Angew. Chem.* **107**, 879 (1995)
- /Fi96/ W. Fimmen, Diplomarbeit, Marburg (1996)
- /Fi97/ W. Fimmen, B. Glüsen, A. Kettner, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **23**, 569 (1997)
- /Fo90/ K. Fontell, *Colloid Polym. Sci.* **268**, 264 (1990)
- /Ge93/ P. G. de Gennes, J. Prost, "The physics of Liquid Crystals (Second Edition)", Clarendon Press, Oxford (1993)
- /Ge94/ M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry*, VCH, Weinheim 1994, S. 61ff
- /Gi82/ A.-M Giroud-Godquin, A. Rassat, *C. R. Acad. Sc. Paris Ser. II* **241**, 294 (1982)
- /Gi83/ A.-M Giroud-Godquin, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **97**, 287 (1983)
- /Gi91/ A.-M Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **103**, 370 (1991), *Angew. Chem. int. Ed. Engl.* **30**, 375 (1991)

- /Gl96/ B. Glösen, W. Heitz, A. Kettner, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **20**, 627 (1996)
- /Gr74/ G. W. Gray, P. A. Windsor, "Liquid Crystals and Plastic Crystals", Vol. 1, Ellis Horwood Publishers, Chichester (1974)
- /Gr84/ G. W. Gray, J. W. Goodby, "Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures", L. Hill, Philadelphia (1984)
- /Gu94/ D. Guillon, D. W. Bruce, P. Maldivi, M. Ibn-Elhaj, R. Dhillon, *Chem Mater.* **6**, 182 (1994)
- /Ha80/ F. Hardouin, A.M. Levelut, *J. de Phys.* **41**, 41 (1980)
- /Ha89/ R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **89**, 1875 (1989)
- /Ha94/ R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, J. B. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijnen, *Nature* **369**, 637 (1994)
- /He87/ G. X. He, F. Wada, K. Kikukawa, T. Matsuda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1294 (1987)
- /He92/ Y. Hendriks, J. Charvolin, *Liq. Cryst.* **11**, 677 (1992)
- /Hi95/ F. Hildebrandt, J. A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **107**, 1780 (1995)
- /Hi97/ F. Hildebrandt, J. A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Adv. Mat.* **9**, 564 (1997)
- /Hy84/ S. T. Hyde, S. Anderson, *Z. Kristallographie* **168**, 213 (1984)
- /Is76/ J. N. Israelachvili, D. J. Mitchel, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **72**, 1525 (1976)
- /Jo93/ D. Joachimi, C. Tschierske, H. Müller, J. H. Wendorff, L. Schneider, R. Kleppinger, *Angew. Chem.* **105**, 1205 (1993), *Angew. Chem. int. Ed. Engl.* **32**, 1165 (1993)
- /Ka66/ T. Kagiya, S. Narisawa, T. Maeda, K. Fukui, *J. Polym. Sci. Part B* **4**, 441 (1966)
- /Ké91/ P. Kékicheff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **198**, 131 (1991)
- /Ke95/ A. Kettner, Diplomarbeit, Marburg (1995)
- /KI95/ R. Kleppinger, P. Lillya, C. Yang, *Angew. Chem.* **107**, 1762 (1995)
- /Ko80/ M. Kodama, E. Kimura, S. Yamaguchi, *Chem. Soc. Dalton Trans.* 2536 (1980)
- /Kö94/ R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* **106**, 1958 (1994)
- /La90/ G. Lattermann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **182B**, 299 (1990)
- /La92/ G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **4**, 30 (1992)
- /La96/ G. Lattermann, A. Facher, pers. Mitteilung

- /La97/ G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, „Gezielte Volumenänderung in Dendrimer/Gast-Strukturen“, Workshop ‘Funktionale Supramolekulare Systeme - Von der Synthese zur Anwendung’, Frankfurt 1997
- /Le88/ J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **100**, 91 (1988)
- /Le89/ O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 (1889)
- /Le95/ O. Lehmann, *Ann. Physik* **56**, 771 (1895)
- /Li91/ A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesniviy, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **103**, 1375 (1991); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 1375 (1991)
- /Lu67/ V. Luzatti, P. A. Spegt, *Nature* **215**, 701 (1967)
- /Ma59/ W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturf.* **14a**, 882 (1959)
- /Ma60/ W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturf.* **15a**, 287 (1960)
- /Ma85/ J. Malthête, A. M. Levelut, H. T. Nguyen, *J. Phys. Lett. (Paris)* **46**, 875 (1985)
- /Ma87/ J. Malthête, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7544 (1987)
- /Ma92/ D. Markovitsi, H. Bengs, H. Ringsdorf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 1275 (1992)
- /Ma95/ M. Marcos, J. L. Serrano, P. J. Alonso, J. I. Martinez, *Adv. Mater.* **7**, 173 (1995)
- /Mi91/ X. Minggui, Q. Jun, H. Feng, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **209**, 309 (1991)
- /Mö92/ M. Möller, V. V. Tsukruk, J. Wendling, J. H. Wendorff, H. Bengs, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.* **193**, 2659 (1992)
- /Mu69/ R. S. Mulliken, W. B. Person, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3409 (1969)
- /Ne96/ B. Neumann, C. Sauer, S. Diele, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **6**, 1087 (1996)
- /Or95/ L. Oriol, J. L. Serrano, *Adv. Mater.* **7**, 348 (1995)
- /Pa95/ C. M. Paleos, D. Tsiourvias, *Angew. Chem.* **107**, 1839 (1995)
- /Pe67/ C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017 (1967)
- /Pe79/ J. M. Pearson, S. R. Turner, A. Ledwith, “The Nature and Applications of Charge-transfer Phenomena in Polymers and Related Systems“, in: R. Foster (ed.), “Molecular Association, Including Molecular Complexes“, Vol. 2, Acad. Press Inc. LTD, London (1979)
- /Pe89/ V. Percec, V. Rodenhouse, *Macromolecules* **22**, 2043 (1989)
- /Pe92/ V. Percec, G. Johansson, V. Rodenhouse, *Macromolecules* **25**, 2563 (1992)
- /Pr91/ K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **10**, 147 (1991)

- /Pr96/ K. Praefcke, J. D. Holbrey, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognition Chem.* **24**, 19 (1996)
- /Re88/ F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888)
- /Ri88/ H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **100**, 117 (1988)
- /Ri89/ H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **101**, 934 (1989)
- /Ri93/ H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* **13**, 57 (1993)
- /Ru96/ W. Ruland, persönliche Mitteilung
- /Sc93/ S. Schmidt, Dissertation, Bayreuth (1993)
- /Sc94/ S. Schmidt, G. Lattermann, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **16**, 693 (1994)
- /Sc95/ M. Schellhorn, G. Lattermann, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 211 (1995)
- /Sc97/ J. A. Schröter, Dissertation, Halle (1997)
- /Se96/ M. Seitz, T. Plesnivý, K. Schimossek, M. Edelmann, H. Ringsdorf, H. Fischer, H. Uyama, S. Kobayashi, *Macromolecules* **29**, 6560 (1996)
- /Si96/ J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, P. Schuhmacher, D. Adam, K.-H. Etzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Adv. Mater.* **8**, 815 (1996)
- /SL95/ U. Stebani, G. Lattermann, *Adv. Mater.* **7**, 580 (1995)
- /SLF95/ U. Stebani, G. Lattermann, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.*, **5**, 2247 (1995)
- /SR95/ K. Schimossek, H. Ringsdorf, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, H. Fischer, 24. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle (1995)
- /St94/ U. Stebani, G. Lattermann, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **6**, 572 (1994); Correction: **6**, 790 (1994)
- /St95/ U. Stebani, Dissertation, Bayreuth (1995)
- /St96/ U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **108**, 1941 (1996)
- /St97/ U. Stebani, G. . Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.* **7**, 607 (1997)
- /ST97/ J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **109**, 1160 (1997); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1119 (1997)
- /StL95/ U. Stebani, G. Lattermann, *Macromol. Rep.* **A32** (Suppl. 3), 385 (1995)
- /Ti81/ N. H. Tinh, J. Malthête, C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **64**, 291 (1981)
- /TM81/ N. H. Tinh, J. Malthête, C. Destrade, *J. de. Phys. Lett.* **42**, 417 (1981)
- /To66/ D. A. Tomalia, D. P. Sheetz, *J. Polym. Sci. Part A-1* **4**, 2253 (1966)
- /To86/ D. A. Tomalia, J. R. Dewald, U.S. Patent #4,631,337 (23. Dez. 1986)

-
- /To90/ D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **102**, 119 (1990)
- /Ve88/ G. Vertogen, W. H. de Jeu, "Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals", Springer Verlag, Heidelberg (1988)
- /Ve94/ J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev* **137**, 233 (1994)
- /Vo10/ D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43**, 3120 (1910)
- /Vo23/ D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **105**, 211 (1923)
- /Wa89/ B. K. Wagon, S. C. Jackels, *Inorg. Chem.* **28**, 1923 (1989)
- /Wa94/ H. Walf, Diplomarbeit, Braunschweig (1994)
- /We92/ J. Wendling, Diplomarbeit, Darmstadt (1992)
- /Wi82/ K. Wieghardt, P. Chaudhuri, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **21**, 3086 (1982)
- /Zh93/ H. Zheng, P. J. Carroll, T. M. Swager, *Liq. Cryst.* **14**, 1421 (1993)
- /Zi89/ H. Zimmermann, J. Poupko, Z. Luz, J. Billard, *Liq. Cryst.* **6**, 151 (1989)

6 Anhang

6.1 Meßmethoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse und der UV-Vis-Spektroskopie, die zur Auswertung der Meßergebnisse wichtig sind kurz dargestellt.

6.1.1 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse liefert detaillierte Informationen über die Phasenstruktur der zu untersuchenden Substanzen. Konstruktive Interferenz periodisch angeordneter Moleküle wird unter Einhaltung der Braggschen Beziehung (1) (Einfallswinkel Θ gleich Ausfallswinkel) erzeugt, wenn der Gangunterschied n zweier gestreuter Strahlen einem Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht.

$$\sin\Theta = \frac{n\lambda}{2d}, \quad (1)$$

d = Netzebenenabstand in Å, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

Der Streuvektor q [nm^{-1}], ist definiert als $q=2\pi d^{-1}$.

Aus geometrischen Gründen treten die Reflexe bei unterschiedlichen Gittertypen in charakteristischen Abständen zueinander auf, wobei die Winkellage die Größe der Elementarzelle angibt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten sowohl hexagonale als auch rechtwinklige Gitter aus der Röntgenstrukturanalyse über die Gl. 2 und 3 indiziert werden.

Die hexagonale Gitterkonstante a_{hex} , die der Länge der Elementarzelle entspricht errechnet sich aus der Beziehung:

$$\frac{1}{d_{\text{hkl}}} = \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)a_{\text{hex}}^{-2} + l^2c^{-2}}; \quad (2)$$

die Gitterkonstanten a und b eines rechtwinkligen Gitters ergeben sich aus:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)}; \quad (3)$$

mit den Millerschen Indices h , k und l . Die Gitterkonstante c ist diejenige senkrecht zum hexagonalen bzw. rechtwinkligen Gitter.

Das zweidimensionale Gitter ist in Flüssigkristallphasen von der intrakolumnaren Ordnung entkoppelt und es treten nur die Reflexe $(hk0)$ und $(00l)$ auf. Der (001) -Reflex ist aufgrund der eindimensionalen Ordnung innerhalb der Spalten asymmetrisch verbreitert. Die perfekte Form eines Sägezahnprofils wird durch den Scheibenradius R der Moleküle und die begrenzte Korrelationslänge L_3 verschmiert. Unter der Annahme einer Gaußverteilung der Elektronendichte entlang der Spalte und über dem Scheiben, erhält man für das asymmetrische Linienprofil J_l folgende Formel in Abhängigkeit vom reziproken Abstand s/R 96/:

$$J_l(s-s_1) = \frac{L_3 \exp\left[-(\pi R s)^2 + \frac{(\pi R L_3 s_1)^2}{L_3^2 - \pi R^2}\right]}{4s\sqrt{L_3^2 - \pi R^2}} \times \left\{ \operatorname{Erf}\left[\frac{\sqrt{\pi}\left[L_3^2(s-s_1) - \pi R^2 s\right]}{\sqrt{L_3^2 - \pi R^2}}\right] + \operatorname{Erf}\left[\frac{\sqrt{\pi}\left[L_3^2(s+s_1) - \pi R^2 s\right]}{\sqrt{L_3^2 - \pi R^2}}\right] \right\} \quad (4)$$

mit: $\operatorname{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$ und $s_1 =$ reziproker Scheibenabstand.

Mit dieser Gleichung läßt sich die Lage und die Form des intrakolumnaren Reflexes über die Anpaßparameter s_1 , R und L_3 beschreiben.

6.1.2 UV-Vis-Spektroskopie

Die Energien, die bei einer Änderung der Elektronenverteilung in einem Molekül umgesetzt werden, liegen im Bereich von einigen Elektronenvolt. Absorbierte bzw. emittierte Photonen können daher im sichtbaren und ultravioletten Bereich des Spektrums beobachtet werden /At90/. Ist das Übergangsdipolmoment eines Moleküls parallel zur Polarisationssebene des eingestrahlten Lichts, so kommt es zur maximalen Absorption. Aussagen über die Orientierung von Molekülen erhält man aus dichroitischen Messungen an festen Proben.

Das Lambert-Beersche Gesetz gibt für verdünnte Lösungen einer Substanz den Zusammenhang zwischen der Konzentration c und der Schichtdicke d und der von der Probe verursachten Intensitätsabnahme eines Lichtstrahles an:

$$E = \log \frac{I_A}{I_E} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (5)$$

I_A ist die Intensität des Lichtstrahls beim Eintreten in die Probe, I_E diejenige beim Verlassen der Probe und ε der molare (probenspezifische) Extinktionskoeffizient.

Die UV-Vis-Spektroskopie diente dazu, die Elektronenüberführungsenergien in Charge-Transfer-Komplexen zu bestimmen. Der Ladungsübertragung eines Elektrons erfolgt in diesen Komplexen aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Donators in das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) des Akzeptors. Das Energieschema /Br61/ der intermolekularen Wechselwirkungen in einem solchen Komplex ist in Abb. 79 gezeigt.

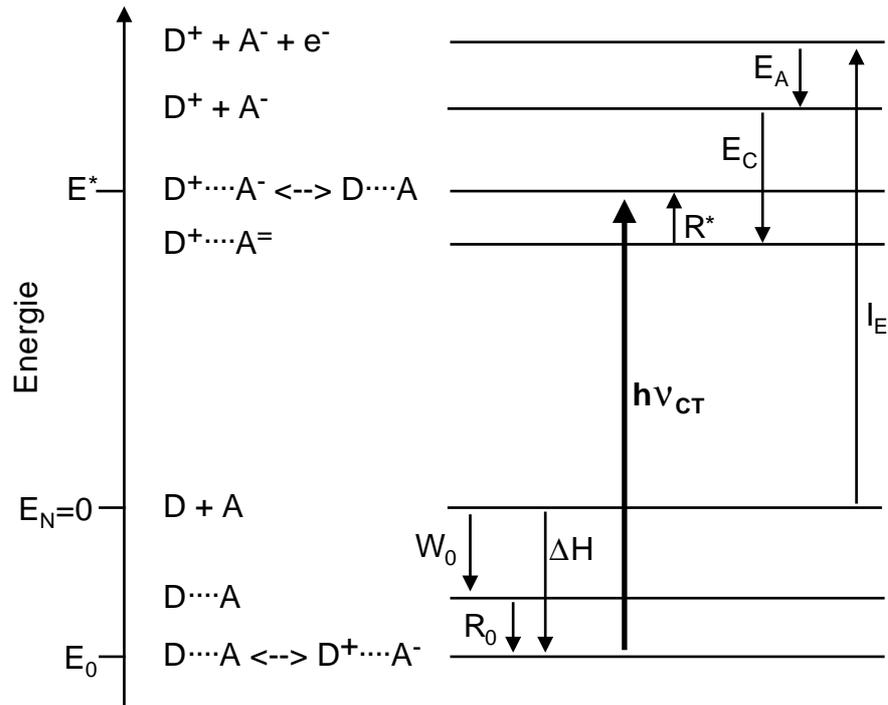


Abb. 79: Energieschema der intermolekularen Wechselwirkungen in einem Charge-Transfer-Komplex. D: Donator; A: Akzeptor; E_N , E^* : Grund- bzw. angeregter Zustand des Komplexes; ΔH : Bindungsenthalpie; W_0 : Van- der-Waalsche Energie; R_0 , R^* : Resonanzenergie im Grund- bzw. angeregten Zustand; $h\nu_{CT}$: Charge-Transfer-Energie; I_E : Ionisierungsenergie; E_A : Elektronenaffinität; E_C : Coulomb-Energie

Im Grundzustand E_N wird bei der Bildung eines CT-Komplexes aus Akzeptor und Donator die Bindungsenergie ΔH freigesetzt. In diese Bindungsenergie geht die van-der-Waalsche Energie W_0 und die intermolekulare Mesomerieenergie R_0 ein (Abb. 78). Die Charge-Transfer Energie $h\nu_{CT}$, die durch Elektronenübertragung zugeführt wird, berechnet sich aus der Beziehung:

$$h\nu_{CT} = E^* - E_0 = I_E - E_A - E_C + R^* - E_0 \quad (6).$$

Unter Zuführung der Ionisierungsenergie I_E wird zunächst der Donator ionisiert und bei der anschließenden Elektronenaufnahme durch den Akzeptor wird die Elektronenaffinität E_A freigesetzt. Unter Abgabe der Coulomb-Energie E_C nähern sich Donator und Akzeptor bis auf einen Gleichgewichtsabstand d_{DA} an. Es erfolgt schließlich noch eine Erhöhung um den Betrag R^* , da nichtionare Strukturen, die keinen Beitrag zur intermolekularen Resonanzstabilisierung liefern, am angeregten Zustand beteiligt sind (Abb. 79).

Die erhaltenen CT-Komplexe weisen oft charakteristische Farben auf, da die Elektronenüberführungsenergien meist im Bereich des sichtbaren Spektralbereiches liegen.

6.2 *Verwendete Geräte*

Differentialkalorimetrie

Die thermische Analyse wurde mit einem DSC-/ Differentialkalorimeter der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Heiz- und Kühlraten betragen in der Regel 10K/min. Bei Phasenübergängen 1.Ordnung wurden die Maxima als Übergangstemperaturen angegeben, aus der Fläche unter der Kurve wurde die Übergangsenthalpie bestimmt. Als Glasübergangstemperatur wurde der Wendepunkt der Glasstufe angegeben.

Polarisationsmikroskopie

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Leitz Labrolux Polarisationsmikroskops mit 3000-facher Vergrößerung durchgeführt. Die Temperierung der Proben erfolgte unter Verwendung eines Mettler Heiztisches FP82.

Röntgenstrukturanalyse

Die Weitwinkeldiffraktogramme wurden an makroskopisch unorientierten Proben mit einem Goniometer D5000 (schlitzförmiger Primärstrahl) der Firma Siemens aufgenommen. Der Betrieb erfolgte in Reflexionsstellung im $\theta/2\theta$ -Modus. Die erreichbare Auflösung betrug $2\theta = 0.045^\circ$. Die Streuintensitäten wurden mit einem Proportionalitätszählrohr mit Energiediskriminator detektiert. Die weitere Auswertung der Meßdaten erfolgte mit dem Programm DIFFRAC AT (Fa. Siemens). Zur Temperierung diente eine kombinierte Heiz- und Kühlzelle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Der meßbare Temperaturbereich erstreckte sich von -70°C bis 250°C .

Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten im Kleinwinkelbereich ($2\theta < 8^\circ$) wurden Streuexperimente mit einer Kratky-Kompakt Kamera der Firma A. Paar mit Ortempfindlichen Detektor (Fa. Braun) durchgeführt.

Zweidimensionale Streudiagramme von makroskopisch orientierten Proben wurden durch Beugung eines punktförmig kollimierten Primärstrahls in Transmission aufgenommen. Die Detektion erfolgte in diesem Fall mit planaren Filmen.

Für alle Untersuchungen zur Röntgenstruktur wurde Nickel gefilterte Cu K_α -Strahlung ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) verwendet. Alle Meßeinrichtungen waren mit temperierbaren Zellen versehen.

UV-Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem UV-Spektrometer Lambda 9 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Als Lichtquellen dienten alternativ eine Wolfram- oder eine Deuteriumlampe. Der Wellenlängenvorschub betrug zwischen 60nm/min und 240nm/min. Die Detektion erfolgte mit einem Photomultiplier.

6.3 Probenpräparation

Zur Aufnahme der Röntgendiffraktogramme im Weitwinkelbereich wurden die Proben auf Aluminiumplättchen präpariert. Um den Einfluß thermischer Vorbehandlung auszuschließen wurden die Proben im Goniometer in die isotrope Phase aufgeheizt und auf die entsprechende Meßtemperatur abgekühlt. Für zweidimensionale Streudiagramme sowie für die Messungen im Kleinwinkelbereich wurden die Substanzen in Glaskapillaren (Durchmesser 1.0mm oder 1.5mm, Wandstärke 0.01mm) gefüllt.

Zur Herstellung der Charge-Transfer-Komplexe wurden die Donatoren und Akzeptoren jeweils getrennt in Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Die nahezu farblosen Lösungen wurden zusammengegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag auftrat (braun bis schwarz). Die Mischungen wurden 2-3 Stunden

bei Raumtemperatur gerührt und nach Verdunsten des Lösungsmittels wurden die CT-Komplexe im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Für die UV-Vis-spektroskopischen Messungen wurden zum einen Lösungen der Komplexe mit Konzentrationen zwischen 10^{-3} und $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l und zum anderen Filme hergestellt. Die Filme wurden durch spin-coating 1%iger Lösung der CT-Komplexe in THF auf Quarzträger aufgebracht. Für die Experimente in Lösung wurden Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 0.5cm verwendet.

6.4 Publikationen und Tagungsbeiträge

Teile dieser Arbeit wurden in den folgenden Publikationen und Tagungsbeiträgen veröffentlicht.

6.4.1 Publikationen

U. Stebani, G. Lattermann, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, "Liquid Crystalline Diethylenetriamides", *Adv. Mater.* **6**, 572 (1994)

U. Stebani, G. Lattermann, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, "A Novel Class of Mesogens: Liquid Crystalline Derivatives of Linear Oligoalkylene Amides", *J. Mater. Chem.* **5**, 2247 (1995)

U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, "Metallomesogene mit verzweigten Aminliganden", *Angew. Chem.* **108**, 1941 (1996), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1858 (1996)

R. Festag, C. Schmidt, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, "Liquid Crystalline Polymers with Non-Classical Structure Property Relations", *Polymer Preprints* **37** (1), 789 (1996)

U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, "Liquid Crystalline Derivatives of Oligoalkylene Amines and Aminoethers with Amide, Ester, Urea or Urethane Functions", *J. Mater. Chem.* **7**, 607 (1997)

F. Hildebrandt, J. A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, "Formation of Columnar Mesophases by Rod-like Molecules: Facial Amphiphilic p-Terphenyl Derivatives", *Adv. Mat.* **9**, 564 (1997)

J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, "Flüssigkristalline Kronenether: Bildung columnarer Mesophasen durch molekulare Erkennung", *Angew. Chem.* **109**, 1160 (1997), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1119 (1997)

W. Fimmen, B. Glösen, A. Kettner, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, "A Reentrant Col_{ho}-Phase", *Liq. Cryst.* **23**, 569 (1997)

J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, "Formation of columnar and lamellar lyotropic mesophases by facial amphiphiles with protic and lipophilic solvents", in Vorbereitung (1998)

6.4.2 Tagungsbeiträge

R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, S. Schmidt, U. Stebani, G. Lattermann, "Structure and Dielectric Behaviour of Liquid Crystalline Azamacrocycles and Diethylenetriamides", 23. Freiburger Arbeitstagung 'Flüssigkristalle', Freiburg (1994)

R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, U. Stebani, G. Lattermann, "Linear Oligoalkylene Amides and Corresponding Metallo-Mesogens", 24. Freiburger Arbeitstagung 'Flüssigkristalle', Freiburg (1995)

W. Fimmen, B. Glösen, A. Kettner, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, "Mesophase Structure and Optical Properties of Discotic Charge-Transfer-Complexes", 26. Freiburger Arbeitstagung 'Flüssigkristalle', Freiburg (1997)

M. Wittenberg, G. Lattermann, J. H. Wendorff, "Gezielte Volumenänderung in Dendrimer/Gast-Strukturen", Workshop 'Funktionale Supramolekulare Systeme - Von der Synthese zur Anwendung', Frankfurt (1997)

6.5 *Danksagung*

Gedankt sei, in fast alphabetischer Reihenfolge, all denen ganz herzlich, die zum guten Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- *Prof. Dr. J. H. Wendorff* für das Interesse und die Unterstützung sowie den wissenschaftlichen Freiraum während meiner Arbeit und für die Übernahme des Hauptreferats
- *Prof. Dr. W. Heitz* für das Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Korreferats
- *Carmen*, die jetzt fast mehr von "reentrant" und "unspezifischen Gestalten" als von "UVS" versteht
- *Lucas*, der dazu beigetragen hat, daß ich auch in den letzten Monaten noch was zu lachen hatte
- *Woody*, für die Unterhaltung in der Küche
- *Winnie*, der leider von "CT" nichts mehr wissen (will)
- den Chemikern *Andreas, Uwe, Jörg, G. Lattermann* und *C. Tschierske*, die die wundervolle Strukturvielfalt ermöglichten
- *Claudia*, sowieso
- den Leuten aus der *E-Werkstatt* und aus der *Feinmechanik*, ohne deren technische Unterstützung vieles nicht möglich gewesen wäre
- *Florian*, für den Heizlüfter
- allen (*Ex*)-*Mitgliedern* des AK Wendorff für die Hilfsbereitschaft bei kleinen und großen Problemen sowie die "schönen Stunden"