

Flüssigkristalline supramolekulare Systeme

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Andreas Timme

aus Bremen

Bayreuth, 2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2005 bis Mai 2012 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I der Universität Bayreuth angefertigt. Das Kapitel über Gelatoren für nematische Flüssigkeiten ist im Zeitraum zwischen September 2005 und Februar 2009 unter Betreuung von Dr. Dr. Günter Lattermann entstanden. Der Hauptteil dieser Arbeit wurde im Zeitraum von März 2009 bis Mai 2012 unter Betreuung von Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt angefertigt.

Dissertation eingereicht am: 11.05.2012

Zulassung durch die Prüfungskommission: 16.05.2012

Wissenschaftliches Kolloquium: 16.11.2012

Amtierender Dekan:

Prof. Dr. Beate Lohnert

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt (Erstgutachter)

Prof. Dr. Jürgen Senker (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Peter Strohmriegl (Vorsitzender)

Prof. Dr. Stephan Förster

Danksagung

Ein ganz herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt, der mir nicht nur einen hervorragend ausgestatteten Arbeitsplatz zur Verfügung gestellt hat, sondern mir vor allem die Möglichkeit gegeben hat, dieses interessante Themengebiet an seinem Lehrstuhl zu bearbeiten. Seine besondere Art der Motivation und der persönlichen Wertschätzung und die gewährte Freiheit, haben dazu geführt, dass ich mit Freude und Begeisterung an meine wissenschaftlichen Arbeiten herangegangen bin. Besonders danke ich ihm für die Übernahme der Betreuung in einer schwierigen Situation und für die Abwandlung des Themas, mit der er mir eine zweite Chance gegeben hat und mir letztendlich die Promotion ermöglicht hat.

Ich danke auch Herrn Dr. Dr. Günter Lattermann der mich an die Universität Bayreuth und den Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I geholt hat und mir den Einstieg in das Thema gegeben hat.

Den Technikerinnen am Lehrstuhl Sandra Ganzleben und Jutta Failner danke ich für den reichen Fundus an synthetisierten Verbindungen, auf die ich für meine Messungen zurückgreifen konnte.

Dr. Laura Torre Lorente gilt mein Dank für die Einweisung in die Bedienung des Röntgendiffraktometers, Dr. Christian Neuber, Michael Rothmann und Andreas Küst für die Unterstützung in Computerfragen, Petra Weiß für ihre Hilfsbereitschaft bei organisatorischen Fragen und Verwaltungsangelegenheiten, Dr. Klaus Kreger für zahlreiche fruchtbare Diskussionen, Dr. Andreas Bernet und den anderen Teilnehmern der „Trisamid-Selbsthilfegruppe“ für die hilfreichen Einfälle und Diskussionen.

Außerdem bedanke ich mich bei Benjamin Gossler, Dr. Werner Reichstein und Dr. Markus Drechsler für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, bei Prof. Dr. Rodrigo Q. Albuquerque für die Geometrieberechnungen gestapelter Moleküle, bei Dr. Wolfgang Milius für die Hilfe bei der Auswertung eines Pulverdiffraktogramms, bei Dieter Gräbner für die Einweisung in die Mikro-DSC, bei Jérôme Crassous für die Einführung in die Bedienung des Rheometers und bei Ingo Zeitler für die Einweisung in die Extraktion mit überkritischem CO₂.

Für die nette und kooperative Atmosphäre möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Dr. Laura Torre Lorente, Dr. Marina Krekhova, Kai Uwe Claußen, Julia Singer und Doris Hanft bedanken. Des Weiteren gilt mein Dank allen anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls, die mir bei den unterschiedlichsten Problemen weitergeholfen und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herzlichen Dank an meine Eltern, die mich auf jede erdenkliche Art und Weise unterstützt haben und mir während meiner Doktorarbeit den nötigen Rückhalt gegeben haben. Ich danke auch meinen Bayreuther Freunden, die mir immer wieder Mut und Kraft gegeben haben, diese Arbeit zu vollenden. Ihre zahlreichen Aufmunterungen waren von unschätzbarem Wert.

Schließlich möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 840 *„Von partikulären Nanosystemen zur Mesotechnologie“* Teilprojekt B4 *„Morphologiekontrolle teilkristalliner Polyamide durch supramolekulare Polymeradditive“* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit herzlich danken. Die in Kapitel 5 beschriebenen Arbeiten wurden von der DFG im Rahmen der Forschergruppe 608 *„Nichtlineare Dynamik komplexer Kontinua“* Teilprojekt 05 *„thermoreversible flüssigkristalline Gele unter dem Einfluss elektrischer Felder“* finanziert. Auch hierfür möchte ich mich herzlich bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Flüssigkristalle und plastische Kristalle	1
1.2	Supramolekulare Chemie	11
1.3	Gele	14
2	Zielsetzung der Arbeit	18
2.1	Thermische Eigenschaften und Mesophasenverhalten von Tricarboxamiden	18
2.2	Tricarboxamide als Gelatoren für isotrope Flüssigkeiten	20
2.3	Gelatoren für nematische Flüssigkeiten	21
3	Thermische Eigenschaften und Mesophasenverhalten von Tricarboxamiden	23
3.1	Übersicht der molekularen Strukturen	23
3.2	Messgeräte und Untersuchungsmethoden	27
3.2.1	Differential scanning calorimetry	27
3.2.2	Polarisationsmikroskopie	28
3.2.3	Röntgendiffraktometrie	30
3.2.4	IR-Spektroskopie	33
3.3	Phasenverhalten der Verbindungen mit Benzolkern und linearen Alkylsubstituenten	36
3.3.1	<i>N,N',N''</i> -Tripentyl-1,3,5-benzoltricarboxamid	37
3.3.2	<i>N,N',N''</i> -Trihexyl-1,3,5-benzoltricarboxamid	42
3.3.3	<i>N,N',N''</i> -Triheptyl-1,3,5-benzoltricarboxamid	48
3.3.4	<i>N,N',N''</i> -Trioctyl-1,3,5-benzoltricarboxamid	50
3.3.5	Vergleiche innerhalb der Serie	57
3.4	Phasenverhalten der Verbindungen mit Benzolkern und verzweigten Alkylsubstituenten	71
3.4.1	<i>N,N',N''</i> -Tris(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid	72

3.4.2	<i>N,N',N''</i> -Tris(2-ethylhexyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid	74
3.4.3	Vergleiche innerhalb der Serie	78
3.5	Phasenverhalten der Verbindungen mit Cyclohexankern und linearen Alkylsubstituenten	87
3.5.1	<i>N,N',N''</i> -Tris(decyl)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	88
3.5.2	Vergleiche innerhalb der Serie	94
3.6	Phasenverhalten der Verbindungen mit Cyclohexankern und verzweigten Alkylsubstituenten	100
3.6.1	<i>N,N',N''</i> -Tris(2-ethylhexyl)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	101
3.6.2	<i>N,N',N''</i> -Tris(3,7-dimethyloctyl)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid)	105
3.6.3	Vergleiche innerhalb der Serie	110
3.7	Phasenverhalten der Verbindungen mit anderen Konstitutionen der Amidgruppen	116
3.7.1	<i>N,N'</i> -Didecyl-5-(undecanoylamino)isophthalamid	117
3.7.2	1,3,5-Tris(undecanoylamino)benzol	121
3.7.3	1,3,5-Tris(2-methyloctyl)benzol	124
3.7.4	Vergleiche innerhalb der Serie	128
3.8	Untersuchung der nematischen Phase	132
3.9	Übergang von der Mesophase in die optisch isotrope Phase	135
4	Tricarboxamide als Gelatoren für isotrope Flüssigkeiten	151
4.1	Überblick über die Literatur und Auswahl der Verbindungen	151
4.2	Auswahl der Lösemittel	154
4.3	Untersuchungen zur Gelierfähigkeit	154
4.3.1	Gelbildung	154
4.3.2	Gel-Sol-Übergang	157
5	Gelatoren für nematische Flüssigkeiten	162
5.1	Übersicht der Strukturen	162
5.2	Thermische Untersuchungen der eingesetzten Verbindungen	164
5.2.1	<i>N</i> -[4-(3-Tetradecylureido)phenyl]cyclohexancarboxamid	164
5.2.2	<i>N</i> -[4-(3-Octadecylureido)phenyl]cyclohexancarboxamid	165

5.2.3	<i>N</i> -[2-Methyl-4-(3-octadecylureido)phenyl]cyclohexancarboxamid	166
5.2.4	<i>N</i> -(2-Methyl-4-tetradecoylaminophenyl)cyclohexancarboxamid	167
5.2.5	<i>N</i> -(2-Methyl-4-octadecoylaminophenyl)cyclohexancarboxamid	168
5.3	Gelierfähigkeit und Gel-Sol-Übergang	170
5.3.1	Kugelfallmethode	170
5.3.2	Mikro-DSC	173
5.3.3	Polarisationsmikroskopie	174
5.3.4	Rheologische Untersuchungen	176
5.4	Elektro-optische Messungen	180
5.5	Elektronenmikroskopische Untersuchung der Netzwerkstruktur	185
5.6	Ergebnisse und Vergleiche	191
6	Zusammenfassung	192
7	Summary	196
8	Anhang I: Experimenteller Teil – Messergebnisse	200
8.1	Verwendete Geräte und Methoden	200
8.2	Analytische Daten zu weiteren Verbindungen	202
8.2.1	<i>N,N',N''</i> -Tributyl-1,3,5-benzoltricarboxamid	202
8.2.2	<i>N,N',N''</i> -Tris(decyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid	204
8.2.3	<i>N,N',N''</i> -Tris(2-methylbutyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid	207
8.2.4	<i>N,N',N''</i> -Tris(3-methylbutyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid	210
8.2.5	<i>N,N',N''</i> -Tris(1,3-dimethylbutyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid	212
8.2.6	<i>N,N',N''</i> -Tris(1-ethylpentyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid	214
8.2.7	<i>N,N',N''</i> -Tris(1,5-dimethylhexyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid	216
8.2.8	<i>N,N',N''</i> -Tris(1-methylheptyl)-1,3,5-benzoletricarboxamid	219
8.2.9	<i>N,N',N''</i> -Tris(6-methylheptyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid	222
8.2.10	<i>N,N',N''</i> -Tris(3,7-dimethyloctyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid	225
8.2.11	<i>N,N',N''</i> -Tributyl- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	227
8.2.12	<i>N,N',N''</i> -Tripentyl- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	228
8.2.13	<i>N,N',N''</i> -Trihexyl- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	229
8.2.14	<i>N,N',N''</i> -Triheptyl- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	232

8.2.15	<i>N,N',N''</i> -Trioctyl- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	235
8.2.16	<i>N,N',N''</i> -Tris(2-methylbutyl)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	239
8.2.17	<i>N,N',N''</i> -Tris(3-methylbutyl)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	240
8.2.18	<i>N,N',N''</i> -Tris(1,3-dimethylbutyl)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	241
8.2.19	<i>N,N',N''</i> -Tris(1,1,3,3-tetramethylbutyl)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	243
8.2.20	<i>N,N',N''</i> -Tris(1,5-dimethylhexyl)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	245
8.2.21	<i>N,N',N''</i> -Tris(1-methylheptyl)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	248
8.2.22	<i>N,N',N''</i> -Tris(6-methylheptyl)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	250
8.2.23	1,3,5-Tris(heptanoylamino)benzol	253
8.2.24	<i>N,N'</i> -Dioctyl-5-(nonanoylamino)isophthalamid, <i>N</i> -Octyl-3,5-bis(nonanoylamino)benzamid und 1,3,5-Tris(nonanoylamino)benzol	253
8.2.25	<i>N</i> -Decyl-3,5-bis(undecanoylamino)benzamid	253
8.2.26	<i>N,N',N''</i> -Tricyclohexyl- <i>N,N',N''</i> -trimethyl-1,3,5-benzoltricarboxamid	254
8.3	IR-Spektroskopie	255
8.3.1	<i>N,N',N''</i> -Trihexyl-1,3,5-benzoltricarboxamid	255
8.3.2	<i>N,N',N''</i> -Tris(decyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid	257
8.3.3	<i>N,N',N''</i> -Tris(3,7-dimethyloctyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid	259
8.3.4	<i>N,N',N''</i> -Tris(decyl)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	260
8.3.5	<i>N,N',N''</i> -Tris(3,7-dimethyloctyl)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-cyclohexantricarboxamid	262
9	Anhang II: Veröffentlichung zu flüssigkristallinen Gelen	265
10	Literaturverzeichnis	275

1 Einleitung

1.1 Flüssigkristalle und plastische Kristalle

Der Begriff *Flüssigkristall* wurde von dem Physiker O. Lehmann eingeführt, der 1889 die ersten grundlegenden Arbeiten über Flüssigkristalle durchführte. Dabei handelt es sich um eine mit über 15 000 Vertretern weit verbreitete Gruppe von organischen Verbindungen.^[1] Bereits 1888 beobachtete der österreichische Botaniker Reinitzer^[2] beim Cholesterylbenzoat, dass sich am Schmelzpunkt zunächst eine trübe Flüssigkeit bildete, und dass bei weiterer Temperaturerhöhung erneut ein Phasenübergang stattfand, bei dem die Flüssigkeit schlagartig klar wurde. Dieser Umwandlungspunkt wird Klärpunkt genannt. Beim Abkühlen traten diese Phasenübergänge in umgekehrter Reihenfolge auf. Wegen der besonderen Eigenschaften der Flüssigkristalle zwischen Schmelzpunkt und Klärpunkt wurde ihnen ein eigener Aggregatzustand zugeordnet. Wenn diese Phasenübergänge sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen auftreten, spricht man von *enantiotropen* Flüssigkristallen. In manchen Fällen lässt sich die flüssigkristalline Phase aber nur durch Unterkühlung der Schmelze erreichen; sie ist metastabil. Man spricht dann von *monotropen* Flüssigkristallen. Hier liegt der Klärpunkt niedriger als der Schmelzpunkt.^[1, 3-5]

Die Flüssigkristalle, die als Reinstoff in einem bestimmten Temperaturbereich den flüssigkristallinen Zustand bilden, werden *thermotrope Flüssigkristalle* genannt. Neben den *thermotropen Flüssigkristallen* gibt es auch *lyotrope Flüssigkristalle*, die nur in Lösung den flüssigkristallinen Zustand ausbilden, wie z. B. Seifen. In dieser Arbeit werden nur thermotrope Flüssigkristalle behandelt.

Der flüssigkristalline Zustand zeichnet sich durch Eigenschaften aus, die zwischen denen des festen und des flüssigen Aggregatzustands liegen. Daher werden sie auch als Mesophasen bezeichnet (griechisch: mesos = mitten, zwischen). So sind flüssigkristalline Phasen beweglich wie eine Flüssigkeit, ihre Viskosität kann aber höher sein als im flüssigen Zustand, was mit dem molekularen Ordnungszustand zu erklären ist. Bei annähernd kugelförmigen Molekülen kommen keine flüssigkristallinen Phasen vor. Während die Moleküle im kristallinen Zustand an ihren Ort fixiert sind und auch nicht rotieren können, bricht am Schmelzpunkt das

Kristallgitter zusammen und die Ordnung geht komplett verloren. Bei langen, stäbchenförmigen Molekülen ist das anders. Die unterschiedliche Ausdehnung der Moleküle entlang der drei Raumrichtungen, die als *Anisometrie* bezeichnet wird, führt zu einer *Anisotropie* (Richtungsabhängigkeit) intermolekularer Wechselwirkungen. Die Anziehungskräfte sind also in den drei Raumrichtungen des Kristallgitters unterschiedlich stark, sodass beim Erwärmen die Anziehungskräfte zunächst nur in der Raumrichtung überwunden werden, in der sie am schwächsten sind. Die Moleküle behalten einen gewissen Ordnungszustand und richten sich nach einer Vorzugsrichtung aus, die als Direktor bezeichnet wird. Translation und Rotation sind nur eingeschränkt möglich. Erst in der isotrop flüssigen Phase sind die Anziehungskräfte des Kristalls vollständig überwunden. Die Moleküle können sich frei in allen Raumrichtungen bewegen und um drei Achsen rotieren. Die physikalischen Eigenschaften sind nun *isotrop* (I), d. h. richtungsunabhängig. Die Geometrie der Moleküle spielt also eine entscheidende Rolle. Insgesamt können drei Faktoren die treibende Kraft zur Bildung flüssigkristalliner Phasen sein:

- *Anisometrie* (unterschiedliche Ausdehnung der Moleküle entlang der drei Raumrichtungen),
- *attraktive Wechselwirkungen* (Aggregation, z. B. durch Wasserstoffbindungen oder ionische Wechselwirkungen),
- *repulsive Wechselwirkungen* (Segregation inkompatibler Molekülteile).

Bezüglich ihrer Molekülstruktur unterscheidet man *calamitische* (stäbchenförmige) und *diskotische* (scheibenförmige) Flüssigkristalle. Bei den calamitischen Flüssigkristallen unterscheidet man wiederum drei verschiedene Phasen (Abb. 1):

- die *nematische* (griechisch: nema = Faden, wegen ihrer Textur),
- die *cholesterische* (wurde zuerst bei Cholesterylderivaten entdeckt) und
- die *smektische* (griechisch: smegma = Seife, Schmiere, wegen ihrer Konsistenz).

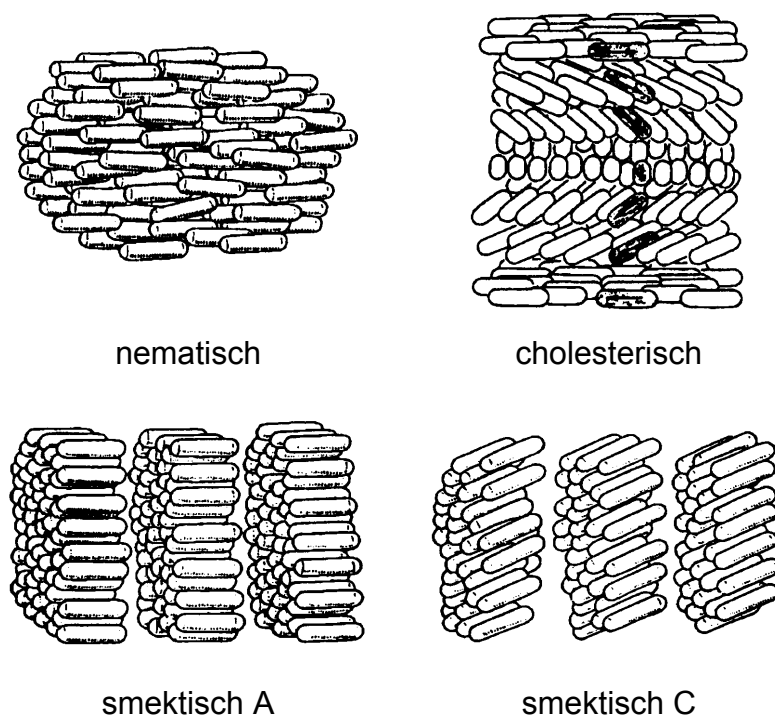


Abb. 1: Anordnung der Moleküle in thermotropen Flüssigkristallen (bearbeitet nach ^[3]).

In der *nematischen* Phase (N) sind die Moleküllängsachsen bevorzugt parallel zueinander ausgerichtet. Es liegt also eine Vorzugsrichtung der Orientierung vor. Die Moleküle weisen aber keine Positionsfernordnung auf, sie sind statistisch verteilt. Man spricht von einem eindimensionalen Ordnungszustand. Da ihnen die seitliche Bindung fehlt, sind sie gegeneinander verschiebbar, wodurch ihre Viskosität relativ niedrig ist. Ein Beispiel für einen nematischen Flüssigkristall ist das in dieser Arbeit auch verwendete 4'-Pentyl-biphenyl-4-carbonitril (4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl, 5-CB, Abb. 2). Es wurde folgendes Phasenverhalten gemessen: K 27 (15) N 36 (0,4) I (DSC, 2. Aufheizen, 10 K/min, Werte in Klammern: Enthalpien [kJ/mol]).

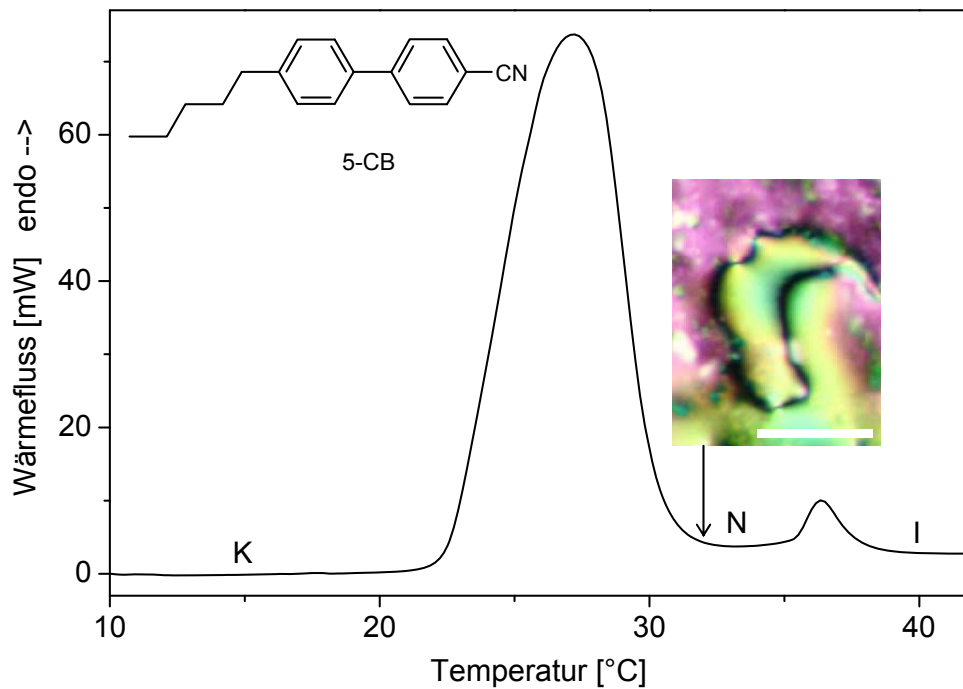


Abb. 2: Struktur und thermisches Phasenverhalten von 5-CB (DSC, 10 K/min, 2. Aufheizen), Schlierentextur in der nematischen Phase (Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahme: 0,1 mm).

In der *cholesterischen* Phase (N^*) ist die Anordnung ähnlich wie in der nematischen Phase. Die Lage der Molekül-Längsachsen ändert sich aber regelmäßig von Ebene zu Ebene um einen bestimmten Winkel. Es liegt also eine helixartige Windung der Molekülachsen über die Schichten vor. Solche Phasen kommen nur bei chiralen Molekülen vor. Ein Beispiel für solch eine Phase und gleichzeitig auch die allererste flüssigkristalline Substanz, die entdeckt wurde, ist das Cholesterylbenzoat (Abb. 3). Es zeigt folgendes Phasenverhalten: K 145 N^* 178 I.^[6]

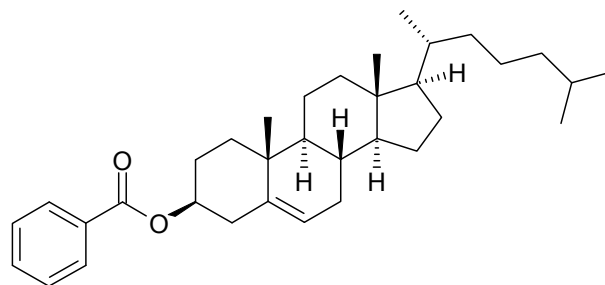


Abb. 3: Cholesterylbenzoat bildet eine cholesterische Phase.

In der *smektischen* Phase (S) liegen die lang gestreckten Moleküle ebenfalls parallel zueinander, sind aber in Schichten angeordnet. Die Moleküle können sich innerhalb der Schicht bewegen, eine Diffusion senkrecht zur Schichtebene ist jedoch behindert. Neben der auch bei den nematischen Flüssigkristallen vorliegenden Orientierungsordnung ist hier zusätzlich eine Positionsfernordnung senkrecht zu den Schichtebenen aber nicht innerhalb einer Schicht vorhanden. Es liegt eine zweidimensionale kristalline Anordnung vor, daher ist die Viskosität höher als bei nematischen Flüssigkristallen. Eine smektische gefolgt von einer nematischen Phase bildet z. B. das 4'-Octyl-biphenyl-4-carbonitril (4-Octyl-4'-cyanobiphenyl, 8-CB, Abb. 4). Es zeigt folgendes Phasenverhalten: K 22 S_A 34 N 41 I.^[7]

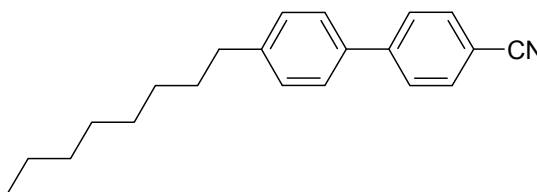


Abb. 4: 8-CB bildet eine smektische Phase.

Voraussetzung für das Auftreten des calamitisch-flüssigkristallinen Zustands ist, dass die Moleküle einer Substanz stäbchenförmig, gerade und häufig auch starr und abgeflacht sind, da durch diese Form ihre parallele Anordnung begünstigt wird. Das heißt aber nicht, dass alle stäbchenförmigen Moleküle flüssigkristalline Phasen bilden. Die Seitenketten spielen hier eine wesentliche Rolle. Lange bewegliche Seitenketten verhindern die regelmäßige dreidimensionale Anordnung im Kristall. Durch die Behinderung der Kristallisation wird das Auftreten einer Mesophase begünstigt. Da das starre Mittelteil die Bildung von Mesophasen begünstigt, wird es als *mesogene Gruppe* bezeichnet. Als starre Gruppen dienen häufig para-verknüpfte aromatische Ringe.

Erst 1977 entdeckte Chandrasekhar am Beispiel von Benzol-hexa-*n*-alkanoaten (Abb. 5), dass auch scheibenförmige Moleküle flüssigkristalline Phasen bilden können, man spricht dann von *diskotischen Flüssigkristallen*.^[8-10] Während bei den calamitischen Molekülen die Vorzugsachse deutlich länger ist als die anderen

Achsen, ist diese bei diskotischen Molekülen deutlich kürzer, was zu einer planaren, scheibenförmigen Gestalt führt.

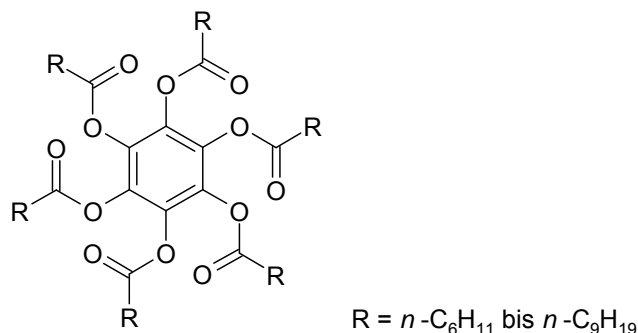


Abb. 5: Benzol-hexa- n -alkanoate, die ersten diskotischen Flüssigkristalle.

Bei den diskotischen Flüssigkristallen unterscheidet man zwei Arten von Mesophasen:

- *nematische* Phasen und
- *kolumnare* Phasen.

Genau wie die calamitischen Flüssigkristalle können sich auch die diskotischen mit ihrer Vorzugsachse entlang des Direktors ausrichten, wodurch die gleiche nematische Struktur erhalten wird. Zur Unterscheidung von der nematischen Phase calamitischer Moleküle wird diese als diskotisch nematisch (N_D) bezeichnet (Abb. 6). Zusätzlich zu dieser N_D -Phase können scheibenförmige Moleküle eine weitere Art nematischer Phasen bilden: Die diskotischen Moleküle stapeln sich durch Selbstorganisation zu eindimensionalen Säulen. Entlang der Säulenachse ist eine für Flüssigkeiten typische Nahordnung vorhanden, die Moleküle besitzen aber keine Positionsfernordnung. Diese Säulen sind wiederum entlang einer Vorzugsrichtung ausgerichtet. Dabei wirken sie als „supramolekulare Stäbchen“, die wie calamitische Moleküle eine nematische Phase aufbauen. Diese Phase wird als kolumnar nematische Phase (N_C) bezeichnet und ist sehr selten (Abschnitt 3.8, S. 132f).^[11] Diese kolumnare Anordnung führt erst ab einer gewissen Säulenlänge zur Bildung einer nematischen Phase. Diese Mindestlänge kann nach der Flory-Theorie abgeschätzt werden, die in Abschnitt 3.9 (S. 149) eingeführt wird. Die Säulen in Abb. 6 sind Maßstabsgetreu in der doppelten Mindestlänge gezeichnet. Die drei genannten nematischen Phasen (N , N_D und N_C) haben zwar kristallografisch gesehen die gleiche Symmetrie, eine Unterscheidung ist aber trotzdem sinnvoll, um die supramolekulare Struktur zu verdeutlichen.

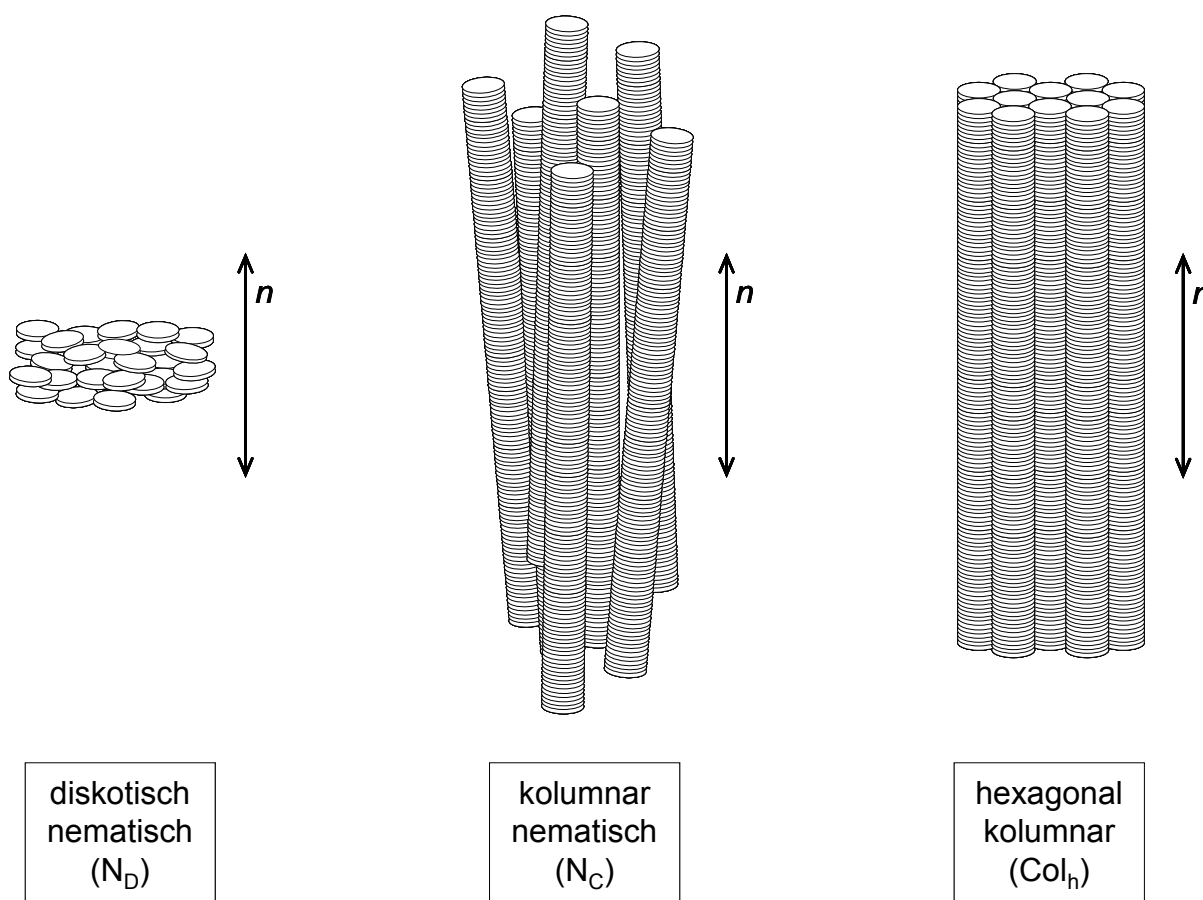


Abb. 6: Flüssigkristalline Phasen diskotischer Moleküle mit zunehmendem Ordnungsgrad von links nach rechts. Die Länge der Säulen veranschaulicht die doppelte Mindestlänge, die nach der Flory-Theorie für die Bildung nematischer Phasen notwendig ist.

Eine deutlich höhere Ordnung entsteht, wenn sich die aus der N_C -Phase bekannten Säulen auch noch regelmäßig zueinander anordnen. Man erhält kolumnare Phasen (Col), bei denen sich die Säulen zu einem zweidimensionalen Gitter anordnen, in dem die Säulenachsen parallel zueinander stehen. Diese Phasen zeichnen sich – wie die N_C -Phase – durch eine eindimensionale flüssige Ordnung entlang der Säulenachse und zusätzlich durch eine zweidimensionale kristalline Positionsordnung der Säulen zueinander aus. Es gibt aber keine Beziehung dieser beiden Ordnungsparameter zueinander. Wegen der fehlenden Positionsordnung entlang der Säulen, und weil benachbarte Säulen statistisch gegeneinander verschoben sind, ist keine dreidimensionale Ordnung wie im Kristall vorhanden.^[10-14] Durch ihre vergleichsweise hohe Ordnung besitzen diese Phasen eine wesentlich

höhere Viskosität als die isotropen und nematischen Phasen. Dadurch ist ihre Kristallisation oft kinetisch gehindert. Die Mesophase unterkühlt häufig stark oder erstarrt beim Abkühlen glasartig. Man spricht dann von einem mesomorphen Glas.^[12]

Bezüglich der zweidimensionalen Anordnung der Säulen zueinander gibt es verschiedene Möglichkeiten. Bei einem annähernd zylindrischen Querschnitt führt die hexagonale Anordnung zur besten Raumauffüllung, man erhält hexagonal kolumnare Phasen (Col_h). Bei weniger symmetrischen Säulen oder durch laterale Wechselwirkungen können Anordnungen mit rechteckigen Elementarzellen energetisch günstiger sein, man erhält dann rektangular kolumnare Phasen (Col_r , Abb. 7).

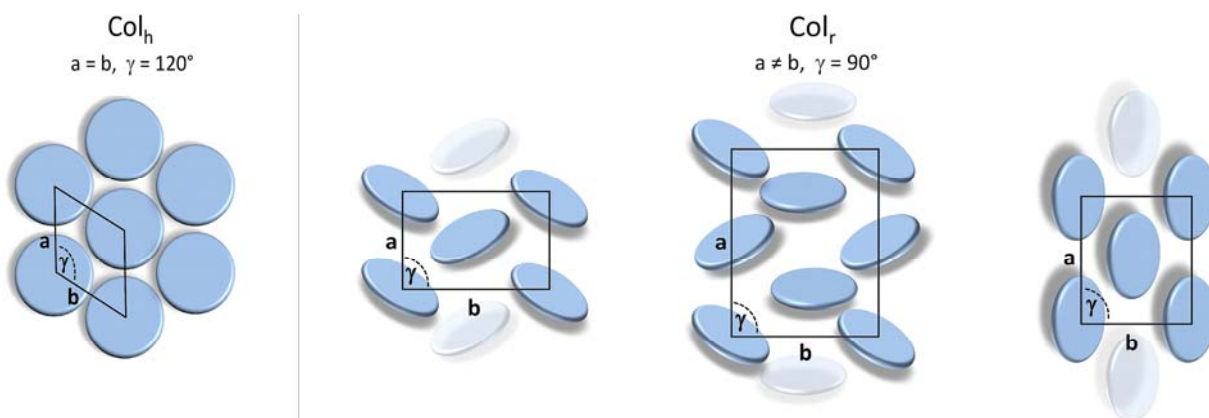


Abb. 7: Draufsicht auf die Elementarzellen des zweidimensionalen Gitters von hexagonal und rektangular kolumnaren Phasen (bearbeitet nach ^[15]).

Wie schon beschrieben, besitzen die kolumnaren Phasen nur eine Nahordnung der Moleküle entlang der Säulenachse. Dennoch gibt es hier Unterschiede in der Regelmäßigkeit der Ordnung. Diese ist abhängig von der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb einer Säule. Es werden ungeordnete und geordnete Säulen unterschieden. Diese werden mit den Indizes o für geordnet (ordered) bzw. d für ungeordnet (disordered) bezeichnet (Abb. 8). Im Fall einer hexagonalen Phase schreibt man beispielsweise Col_{ho} bzw. Col_{hd} . Es gibt jedoch keine klare Abgrenzung zwischen geordneten und ungeordneten Säulen, der Übergang ist fließend. Selbst die geordneten Säulen weisen keine perfekte Translationsordnung auf, dies ist erst bei plastischkristallinen Phasen der Fall (s. u.). Somit sind die kolumnaren flüssigkristallinen Phasen unabhängig von ihrem Ordnungsgrad als

eindimensionale Fluide zu betrachten.^[11, 12] Eine Definition zur Unterscheidung der beiden Fälle, die auch in dieser Arbeit verwendet wird, ist folgende: Zeigt das Röntgendiffraktogramm ein Signal im Weitwinkelbereich, das von der Stapelung der Scheiben entlang der Säulenachse herrührt und dem Diskabstand entspricht, spricht man von einer hexagonal geordneten kolumnaren Phase (Col_{ho}).^[11] Je höher der Ordnungsgrad, d. h. je regelmäßiger die Stapelung ist, desto schärfer ist dieses Signal im Diffraktogramm.^[14]

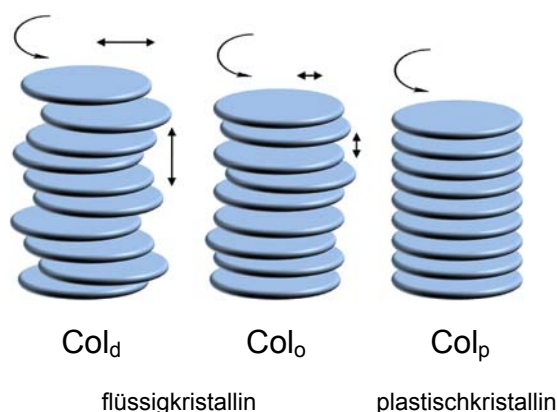


Abb. 8: Ordnungsgrad innerhalb einer Säule: Die ungeordnete kolumnare (Col_d) und die geordnete kolumnare (Col_o) flüssigkristalline Phase besitzen eine flüssigkeitsähnliche Nahordnung mit unterschiedlich hohem Ordnungsgrad entlang der Säulenachse. Zudem können sich die Säulen gegeneinander verschieben. In der plastischkristallinen Phase (Col_p) ist eine dreidimensionale kristalline Positionsordnung vorhanden, nur Rotation ist noch möglich (bearbeitet nach ^[15]).

Neben dem flüssigkristallinen Zustand gibt es noch den *plastischkristallinen Zustand* (Abb. 8).^[10-14] Der flüssigkristalline Zustand wurde bereits als Zwischenzustand zwischen Kristall und isotroper Flüssigkeit beschrieben. Der plastischkristalline Zustand ist wiederum ein Zwischenzustand zwischen Kristall und Flüssigkristall. Die plastischen Phasen zählen wie die flüssigkristallinen Phasen zu den Mesophasen, Mesophase ist also der umfassendere Begriff. Bei plastischen Kristallen weisen die Moleküle zwar wie im Kristall eine dreidimensionale Positionsordnung auf, können aber Rotationsbewegungen ausführen. Durch die Beweglichkeit der Moleküle erscheint diese Phase plastisch. Unterhalb einer gewissen Temperatur können die plastischen Phasen genau wie die flüssigkristallinen Phasen ein mesomorphes Glas bilden, ihre Struktur wird dann eingefroren. Plastischkristalline Phasen können

strukturverwandtschaft mit den kolumnaren flüssigkristallinen Phasen sein. Wie oben beschrieben, weisen auch die geordneten kolumnaren Phasen keine perfekte Translationsordnung auf. Bei den plastischkristallinen kolumnaren Phasen ist das anders, hier sind die Moleküle auch innerhalb einer Säule äquidistant gestapelt, sodass sich eine dreidimensionale Ordnung ergibt. Außerdem sind die in flüssigkristallinen kolumnaren Phasen üblichen Verschiebungen der Säulen gegeneinander nicht mehr möglich. Die Ähnlichkeit der Morphologie zu der der flüssigkristallinen kolumnaren Phasen spiegelt sich auch in der Nomenklatur wieder. Während die ungeordneten und geordneten flüssigkristallinen Phasen mit den Indizes d bzw. o bezeichnet werden, erhält die noch höher geordnete plastischkristalline Mesophase die Bezeichnung Col_p (Abb. 8). So wird beispielsweise eine hexagonal plastische kolumnare Mesophase als Col_{hp} bezeichnet. Am Übergang $Col_{hp} \rightarrow Col_{ho}$ finden nur minimale Änderungen der Struktur statt, was sich in einer geringen Phasenübergangsenthalpie äußert. Das Röntgendiffraktogramm einer Col_{hp} -Phase zeigt die gleichen Signale wie die Col_{ho} -Phase und zusätzlich noch weitere Signale, die auf der dreidimensionalen Ordnung beruhen.

1.2 Supramolekulare Chemie

Der Begriff *supramolekulare Chemie* wurde hauptsächlich von Jean-Marie Lehn geprägt. Im Gegensatz zur „traditionellen“ Chemie beschäftigt sich die supramolekulare Chemie mit der Chemie, die über das Molekül hinaus geht, also mit Aggregaten von Molekülen, die durch nichtkovalente Wechselwirkungen in einer räumlich definierten Weise zusammengehalten werden. Beispiele für nichtkovalente Wechselwirkungen sind Wasserstoffbindungen, koordinativ gebundene Metalle^[3, 16] oder π - π -Wechselwirkungen^[17, 18] (Abb. 9).

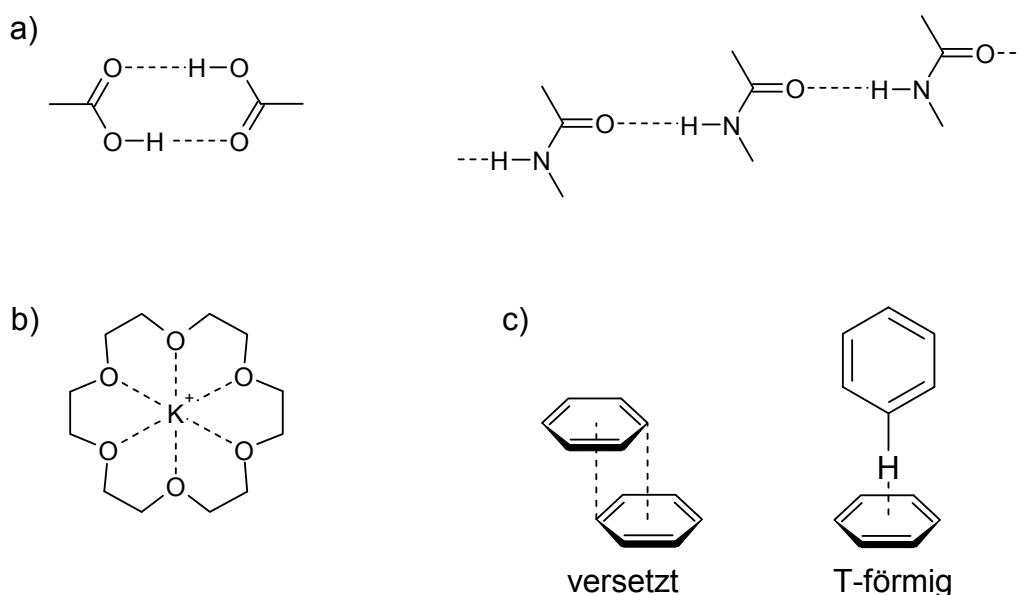


Abb. 9: Beispiele für nichtkovalente Wechselwirkungen: a) Wasserstoffbindungen, b) koordinativ gebundene Metalle, c) π - π -Wechselwirkungen.

Ein grundlegendes Merkmal der Supramolekularen Chemie ist die *Selbstorganisation*, weil sie sich auf intermolekulare Wechselwirkungen gründet.^[19] Sie beruht auf dem Prinzip der molekularen Komplementarität, d. h. die miteinander in Wechselwirkungen tretenden Molekülteile ergänzen sich wechselseitig bezüglich ihrer Geometrie und ihrer Wechselwirkungsstellen so, dass sie miteinander aber nicht mit sich selbst eine Verbindung eingehen können.^[20] Dabei können zwei verschiedene zueinander komplementäre Moleküle aggregieren (Abb. 10a), oder es können zwei komplementäre Molekülteile in einem Molekül vereinigt sein (Abb. 10b). Man spricht dann von selbstkomplementären Molekülen. Diese Moleküle können dann lange Ketten mit sich selbst bilden. Diese langen Ketten aus

selbstkomplementären Molekülen werden als *supramolekulare Polymere* bezeichnet. Die Monomereinheiten dieser supramolekularen Polymere werden statt durch kovalenten Bindungen durch gerichtete und reversible nichtkovalente Wechselwirkungen verbunden. Wegen der Reversibilität ihrer Bindungen befinden sich die supramolekularen Polymere im thermodynamischen Gleichgewicht.^[21] Ihre Kettenlänge steht in direkter Beziehung zur Stärke der nichtkovalenten Bindungen, zur Temperatur und, sofern eine Lösung vorliegt, zur Konzentration des Monomers.^[22]

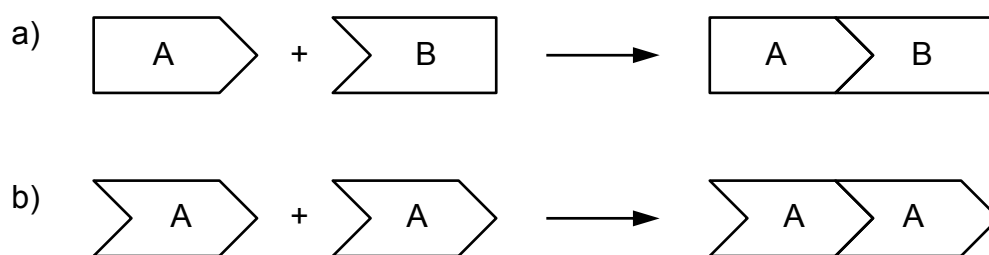


Abb. 10: Selbstorganisation komplementärer Molekülteile: a) Aggregation zweier verschiedener komplementärer Moleküle, b) Aggregation zweier gleicher selbstkomplementärer Moleküle.

Flüssigkristalle fallen auch in den Bereich der supramolekularen Chemie. Flüssigkristallinität ist dabei nicht die Eigenschaft eines einzelnen Moleküls, die flüssigkristallinen Eigenschaften werden erst durch Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verursacht.^[3, 23, 24] Diskotische Flüssigkristalle sind aufgrund ihrer Struktur in der Lage, supramolekulare Polymere aufzubauen, da in den von ihnen gebildeten kolumnaren Phasen die Wechselwirkungen innerhalb einer Säule um Größenordnungen stärker sind als in den anderen Raumrichtungen.^[21] Da diese Art der Bindungen gerichtet ist, können eindimensionale Strukturen erhalten werden. Darüber hinaus können diese Substanzen auch dreidimensional geordnete Strukturen bilden. Dies ist abhängig von der Temperatur bzw. bei Lösungen von der Konzentration.

Bei der ersten Serie diskotischer Flüssigkristalle, den hexakis(alkanoyloxy)benzolen (Abb. 5, S. 6), sind die eindimensionalen Wechselwirkungen relativ schwach. Um stärkere eindimensionale Wechselwirkungen zu erhalten, müssen entweder große aromatische Systeme oder die Möglichkeit, Wasserstoffbindungen zu bilden, vorhanden sein. Diese Bedingungen werden z. B. von der Verbindungsklasse der

1,3,5-Benzoltricarboxamide erfüllt, die erstmals von Matsunaga et al.^[25, 26] beschrieben wurde (Abb. 11a). Eine strukturell verwandte Verbindungsklasse ist die der 1,3,5-Cyclohexantricarboxamide, die von Fan et al.^[27], Hanabusa et al.^[28] und Tomatsu et al.^[29] beschrieben wurde (Abb. 11b). Erste Arbeiten an diesem Lehrstuhl wurden von Schildbach an Trisamiden auf Basis von Triaminotoluol bereits 1994/95 durchgeführt (Abb. 11c).^[30]

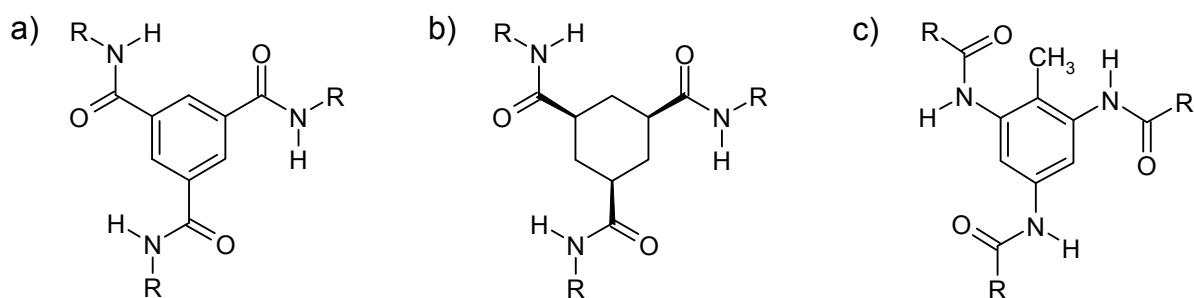


Abb. 11: Strukturen der 1,3,5-Benzoltricarboxamide (a), 1,3,5-Cyclohexantricarboxamide (b) und der Triaminotoluolderivate (c).

Diese C_3 -symmetrischen Moleküle bestehen aus einem Benzol- bzw. Cyclohexankern, an den drei Seitenketten über Amidgruppen gebunden sind. Diese Amidgruppen richten sich so aus, dass selbstkomplementäre Moleküle entstehen, die starke attraktive intermolekulare Wechselwirkungen durch dreifache Wasserstoffbindungen eingehen. Die Mesophasenbildung mit kolumnarer Ordnung ist also nicht nur auf die Anisometrie der scheibenförmigen Moleküle zurückzuführen. Sie wird in großem Ausmaß durch das Vorhandensein der Wasserstoffbindungen induziert, die zur Bildung stabiler kolumnarer Aggregate durch Selbstorganisation führen.^[31- 38] Durch leichte Änderungen in der Struktur des Kerns und der seitlichen Substituenten kann die Selbstorganisation reguliert und das Phasenverhalten eingestellt werden. Der Austausch des Benzolkerns durch einen Cyclohexankern hat einen starken Einfluss auf das Aggregationsverhalten und die thermischen Eigenschaften der Verbindungen.^[27, 39]

1.3 Gele

Neben dem flüssigkristallinen Zustand gehört auch der Gelzustand zur supramolekularen Chemie. Die Bezeichnung Gel leitet sich von Gelatine ab. Diese wurde wiederum nach dem Effekt der „erstarrenden“ Gelatinelösungen (Latein: *gelatum* = Gefrorenes) benannt.^[40] Diese Namensgebung ist zwar für den Laien gut nachvollziehbar, für eine wissenschaftliche Definition aber zu ungenau. Almdal et al. stellten in ihrer Veröffentlichung aus dem Jahr 1993 mehrere bereits bestehende Definitionen für Gele gegenüber.^[41] Wesentliche Kriterien für ein Gel sind die folgenden:

- Ein Gel besteht aus *mindestens zwei Komponenten*, nämlich einer flüssigen Komponente, die den überwiegenden Teil des Systems ausmacht, und einer geringen Menge einer festen Komponente, dem Gelator.
- Der Gelator tritt mit sich selbst und der Flüssigkeit in Wechselwirkung, wodurch ein *Netzwerk* erzeugt wird, das sich durch das gesamte System erstreckt und die flüssige Komponente fest gebunden hält.
- Ein Gel ist ein *elastisches Material*, oder rheologisch ausgedrückt: Es besitzt ein Speichermodul G' , dessen Wert über einen gewissen Frequenzbereich hinweg deutlich über dem des Verlustmoduls G'' liegt.

Die Rheologie (griechisch: *rhéos* = Fluss, Strom, Strömung, Fließen) ist die Fließkunde, also das Teilgebiet der Physik, das sich mit dem Fließ- und Deformationsverhalten von Materie befasst. Man beobachtet hier das elastische und viskose Verhalten unter der Einwirkung von Druck-, Zug-, Schub- oder Scherspannungen.^[42] Zwei wichtige Kenngrößen in der Rheologie an viskoelastischen Systemen sind der Speichermodul (G') und der Verlustmodul (G''). Dabei ist G' ein Maß für die im Material gespeicherte Energie und gibt Auskunft über dessen Elastizität unter den gewählten Bedingungen. G'' ist ein Maß für die während des Experiments in Wärme umgewandelte Energie und beschreibt die viskosen Eigenschaften des Materials. Wenn G' , wie von oben genannter Definition gefordert, höher ist als G'' , bedeutet das, dass die elastischen Eigenschaften gegenüber den viskosen vorherrschen. Andernfalls handelt es sich nicht um Gele, sondern um Pasten.

Die Art des gebildeten Netzwerks hat großen Einfluss auf die Eigenschaften des Gels. So lassen sich Gele je nach Wechselwirkung zwischen den Gelatormolekülen zunächst in zwei Gruppen einteilen. Wird das Netzwerk durch kovalente chemische Bindungen zwischen den Gelatormolekülen aufgebaut, spricht man von *chemischen Gelen*. Handelt es sich hingegen um supramolekulare Wechselwirkungen, wie intermolekulare Aggregations- oder Segregationskräfte, werden *physikalische Gele* erhalten. Durch Aggregationskräfte wie Wasserstoffbindungen, π - π -Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte oder ionische Wechselwirkungen entstehen Überstrukturen, sog. supramolekulare Aggregate, aus denen sich das Netzwerk zusammensetzt. Auch Segregationskräfte können zur Bildung eines Gelnetzwerks führen. Voraussetzung dafür sind große Moleküle, die aus verschiedenen Segmenten mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften bestehen, z. B. Block-Copolymere. Diese können in der zu gelierenden Flüssigkeit lösliche und unlösliche Blöcke enthalten. Infolge dessen lagern sich die unlöslichen Molekülsegmente eng zusammen, und es entstehen Micellen. Diese sind durch die löslichen Blöcke miteinander verbunden, wodurch ein Netzwerk entsteht. Dabei bilden die lösemittelunverträglichen Bereiche die Vernetzungspunkte. Dieses Phänomen wird als Mikrophasenseparation bezeichnet.

Ein weiteres wichtiges Unterscheidungsmerkmal ist die Reversibilität (Wiederherstellbarkeit) des Netzwerks. Chemische Gele sind immer irreversibel vernetzt. Nach einer mechanischen Zerstörung des Netzwerks kann dieses nicht wiederhergestellt werden, der Gelzustand ist also nicht mehr zu erreichen. Physikalische Gele können je nach Stärke der Wechselwirkungen auch reversibel sein, d. h. ein Netzwerk kann sich abhängig von den aktuellen Bedingungen auflösen und durch Selbstorganisation wieder aufbauen. Dabei kann die Reversibilität von mehreren Einflüssen abhängen. Eine Wichtige Gruppe von Gelen sind *thermoreversible Gele*. Dabei existiert eine Temperatur, an der das Gelnetzwerk aufgelöst wird, man erhält eine Lösung. Dieser gelöste Zustand wird als *Solzustand* bezeichnet, die zugehörige Übergangstemperatur als *Gel-Sol-Übergangstemperatur* $T_{Gel-Sol}$. Wird diese Temperatur wieder unterschritten, bildet sich das Netzwerk erneut (Abb. 12). Dabei bilden sich zunächst eindimensionale supramolekulare Aggregate, die z. B. durch Wasserstoffbindungen zusammengehalten werden. Im nächsten Schritt lagern sich diese durch Selbstorganisation zu Fibrillen und Bündeln zusammen. Schließlich verknäulen sich die Fibrillen zu einem dreidimensionalen

Netzwerk, das die Flüssigkeit umgibt und das Gel bildet.^[43] Das Auflösen bzw. die Bildung des Netzwerks kann neben der Temperatur auch von der Änderung der Gelatorkonzentration oder des pH-Werts abhängen. In dieser Arbeit werden ausschließlich thermoreversible physikalische Gele behandelt.

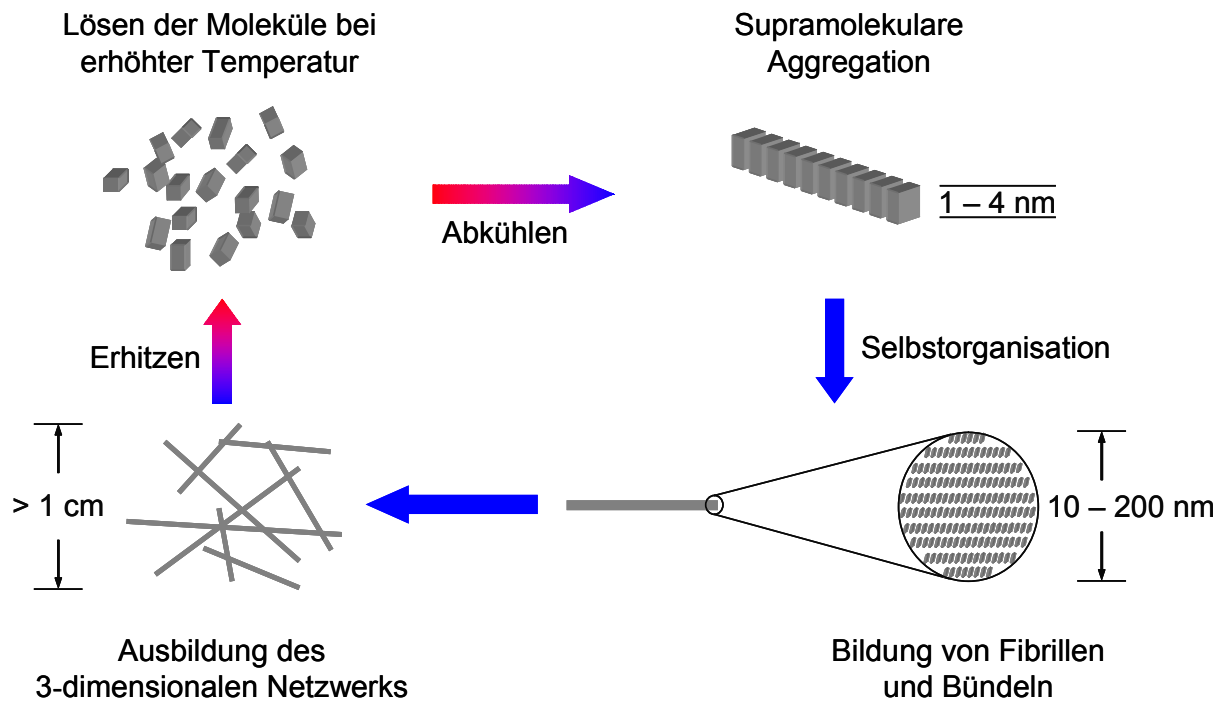


Abb. 12: Mechanismus der Selbstaggregation in einem thermoreversiblen Gel (bearbeitet nach ^[43]).

In thermoreversiblen flüssigkristallinen Gelen finden unabhängig voneinander zwei Phasenumwandlungen statt, nämlich der Übergang zwischen isotroper und flüssigkristalliner Phase, der durch den Klärübergang des Flüssigkristalls bestimmt wird, und der Sol-Gel-Übergang, der durch die Assoziation und Dissoziation der Gelatormoleküle zum Gelnetzwerk hervorgerufen wird.^[44] Beide Phasenumwandlungen können getrennt beobachtet werden, wenn sie bei unterschiedlichen Temperaturen auftreten. Die Klärtemperatur T_{I-N} kann durch die Wahl des Flüssigkristalls eingestellt werden. Die Geltemperatur $T_{Sol-Gel}$ hängt vom eingesetzten Gelator und dessen Konzentration ab. Je nachdem, welche der beiden Temperaturen höher ist, kann man zwei Typen von Gelen unterscheiden (Abb. 13). Liegt $T_{Sol-Gel}$ höher als T_{I-N} (Typ I), so bildet sich beim Abkühlen zunächst ein Fasernetzwerk (Abb. 13). Darin entstehen beim weiteren Kühlen flüssigkristalline Domänen. Wenn $T_{Sol-Gel}$ niedriger ist als T_{I-N} (Typ II), bildet sich zuerst die

flüssigkristalline Phase. Diese kann, falls sie makroskopisch ausgerichtet wurde, einen Einfluss auf die Orientierung der Netzwerkfasern des Gels haben, der Flüssigkristall dient dann als Templat. Häufig dirigiert aber auch hier das Gelnetzwerk die Ausrichtung des Flüssigkristalls, sodass ein ungeordnetes Netzwerk mit flüssigkristalline Domänen erhalten wird.

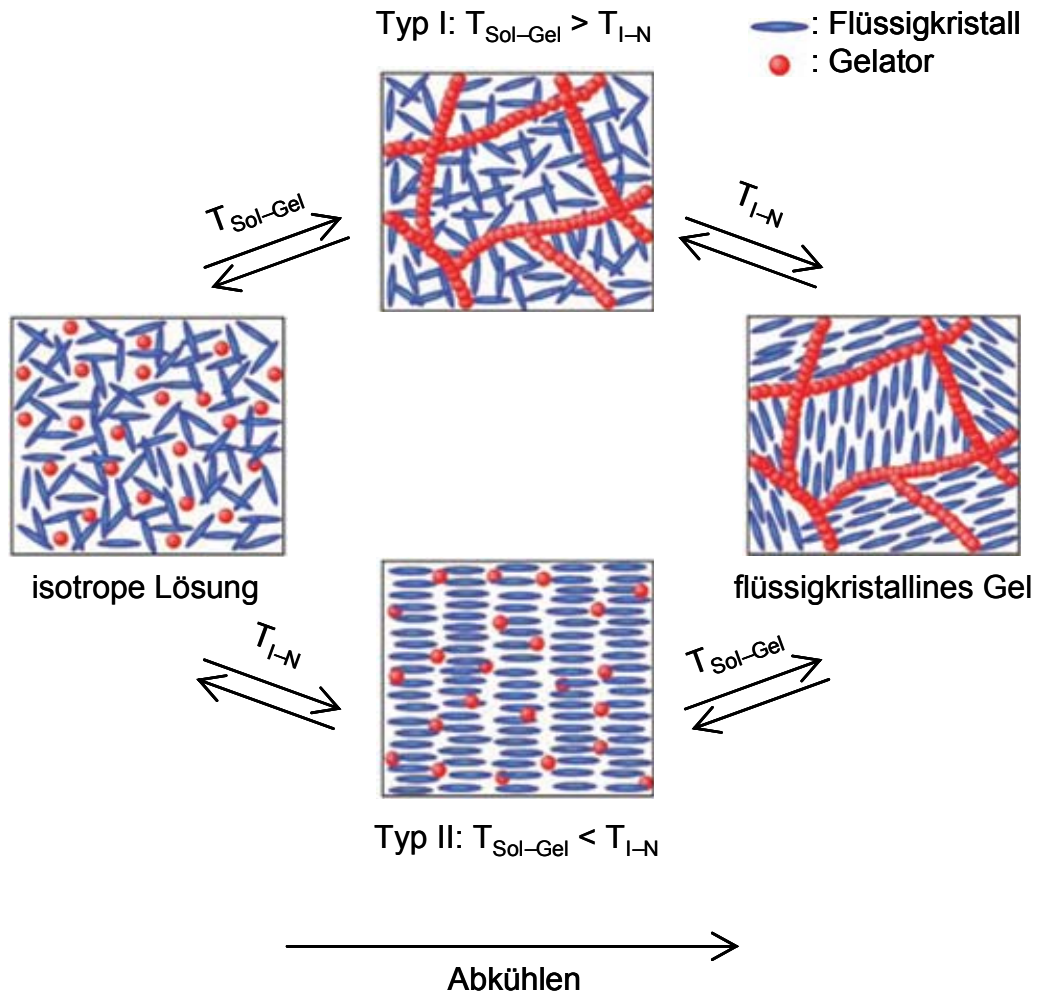


Abb. 13: Zwei Arten von Strukturumwandlungen in thermoreversiblen flüssigkristallinen Gelen. $T_{\text{Sol-Gel}}$: Sol-Gel-Übergangstemperatur, $T_{\text{I-N}}$: Klärtemperatur (bearbeitet nach ^[44]).

2 Zielsetzung der Arbeit

Diese Arbeit gliedert sich in drei Teile und beinhaltet die folgenden Themenkomplexe mit unterschiedlichen Fragestellungen.

2.1 Thermische Eigenschaften und Mesophasenverhalten von Tricarboxamiden

Im Hauptteil dieser Arbeit soll ein umfassender und systematischer Vergleich der thermischen Eigenschaften, des Phasenverhaltens und der Mesophasenstrukturen von 1,3,5-Benzol- und 1,3,5-Cyclohexantricarboxamiden mit linearen und verzweigten Alkylsubstituenten (Abb. 14) durchgeführt werden.

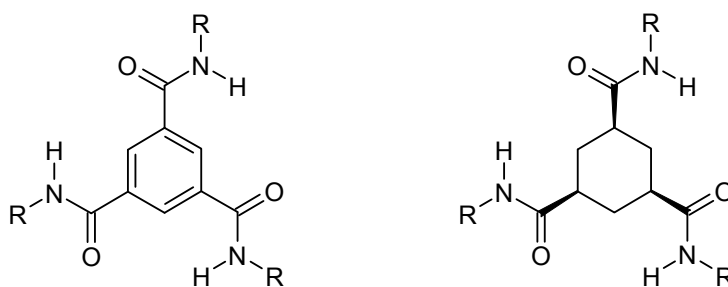


Abb. 14: Allgemeine Strukturformeln der 1,3,5-Benzoltricarboxamide (links) und 1,3,5-Cyclohexantricarboxamide (rechts).

Aufgrund ihrer Fähigkeit, intermolekulare Wasserstoffbindungen zu bilden, besitzen diese Verbindungsklassen ein außerordentlich wichtiges und vielseitiges Strukturelement zum Aufbau supramolekularer Nanoobjekte. Sie bieten großes Anwendungspotenzial u. a. als Nukleierungsmittel und Klarifizierer für isotaktisches Polypropylen, als Nukleierungsmittel für Polyvinylidenfluorid^[45-47] und als Additive zur Verbesserung der Elektreigenschaften von Polypropylen.^[48, 49] Außerdem bilden sie Nanofasern mittels Selbstorganisation, die als Filtermaterialien verwendet werden können.^[50] Um dieses Potenzial besser auszuschöpfen, ist ein genaues und grundlegendes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieser Verbindungsklassen erforderlich.

Ziel der Arbeit ist ein *systematischer und umfassender Vergleich der thermischen Eigenschaften einer breiten Auswahl von 1,3,5-Benzol- und 1,3,5-Cyclohexantricarboxamiden*, um das Verhalten dieser Verbindungsklassen zu verstehen, und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzustellen. Die vielfältigen Strukturen der auftretenden Mesophasen sollen als Funktion der Temperatur aufgeklärt werden. Dabei soll untersucht werden, wie mit steigender Temperatur die Ordnung schrittweise abnimmt. Die Charakterisierung der Verbindungen soll dabei mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC), Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie erfolgen. Zwar wurden von Matsunaga et al. bereits Untersuchungen an 1,3,5-Benzoltricarboxamiden vorgenommen, allerdings konnten die Mesophasen seinerzeit nicht klassifiziert werden.^[25,26] Die supramolekularen Strukturen der gestapelten 1,3,5-Benzol- und 1,3,5-Cyclohexantricarboxamid-Moleküle wurde zwar bereits von Lightfoot et al. verglichen, aber es wurde nur jeweils eine Verbindung jeder Serie mit polaren Substituenten beschrieben.^[35]

Von grundlegendem Interesse bei flüssigkristallinen supramolekularen Systemen ist auch der *Übergang von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze* und damit verbunden die Frage, wie weit die Ordnung dabei verloren geht. Dazu soll an ausgewählten Beispielen mittels temperaturabhängiger IR-Spektroskopie die Stärke der intermolekularen Wasserstoffbindungen und damit die supramolekulare Aggregation in den verschiedenen Phasen untersucht werden. Die molekulare Struktur der von einigen 1,3,5-Cyclohexantricarboxamiden gebildeten nematischen Phase ist dabei von großem Interesse. Die Existenz einer nematischen Phase wurde zwar bereits von Tomatsu et al.^[29] gefunden, ihre Struktur wurde aber nicht näher klassifiziert. Da es sich um einen Zwischenzustand zwischen einer höher geordneten kolumnaren Phase und der isotropen Schmelze handelt, kann er helfen, zu verstehen, was beim Übergang in die isotrope Phase passiert. Die erhaltenen Daten zum Phasenverhalten sind wichtig für die Anwendung der Substanzen. Mit ihrer Hilfe können geeignete Verarbeitungsbedingungen gewählt werden, um die jeweilige Substanz beispielsweise aus einer Mesophase oder der isotropen Schmelze zu verarbeiten. Auch zur Anwendung dieser supramolekularen Strukturen in Bauteilen oder als fibrilläre Nanomaterialien müssen das thermische Verhalten und die Ordnungsstruktur in der jeweiligen Phase bekannt sein.

In Kooperation mit Prof. Dr. Rodrigo Q. Albuquerque (Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Theoretische Physik IV, Prof. Dr. S. Kümmel; jetzt: Chemisches Institut der São Carlos Universität São Paulo) sollen die Geometrien der gestapelten Moleküle simuliert werden. Die so erhaltenen Strukturinformationen sollen mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen verglichen werden und diese stützen. Diese Ergebnisse sind in **Kapitel 3** dieser Arbeit zu finden.

2.2 Tricarboxamide als Gelatoren für isotrope Flüssigkeiten

Während sich der Hauptteil dieser Arbeit mit den thermischen Eigenschaften der Tricarboxamide als Reinstoffe beschäftigt, soll in **Kapitel 4** das Verhalten ausgewählter Verbindungen in organischen Lösemitteln untersucht werden. Neben den eindimensionalen Strukturen der Tricarboxamide entlang der Säulenachse sind, wie oben beschrieben, auch Wechselwirkungen zwischen den Säulen möglich. Im Lösemittel kommen bei hinreichend hoher Konzentration auch diese schwächeren Wechselwirkungen zum Tragen. Somit können dreidimensionale Überstrukturen gebildet werden, die unter geeigneten Bedingungen zur Bildung von physikalischen Gelen verschiedener isotroper Lösemittel führen (Abb. 15).^[21, 28, 51-54]

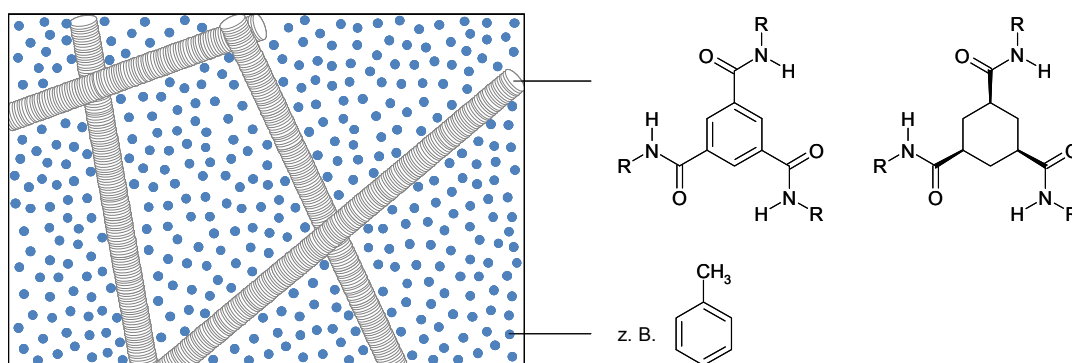


Abb. 15: Schematische Darstellung eines Gelnetzwerks bestehend aus einer isotropen Flüssigkeit (z. B. Toluol) und einem Gelator auf der Basis von Benzol- bzw. Cyclohexantricarboxamiden).

- Ziel dieser Arbeit ist es, geeignete Verbindungen zur Anwendung als Gelatoren oder Verdicker zu finden und zu untersuchen.
- Mit diesen Verbindungen soll die Gelierbarkeit verschiedener Lösemittel erprobt werden.
- Der Gel-Sol-Übergang soll mit verschiedenen thermischen Verfahren (DSC, Kugelfallmethode) untersucht werden.
- Die Eigenschaften der erhaltenen Gele wie thermische Stabilität und Trübung sowie die minimal notwendige Gelatorkonzentration sollen verglichen werden.
- Schließlich soll versucht werden, nematische Flüssigkristalle zu gelieren.

2.3 Gelatoren für nematische Flüssigkeiten

Im Gegensatz zu den Gelen aus isotropen Flüssigkeiten sollen in **Kapitel 5** Gelatoren für nematische Flüssigkeiten gefunden und untersucht werden (Abb. 16).

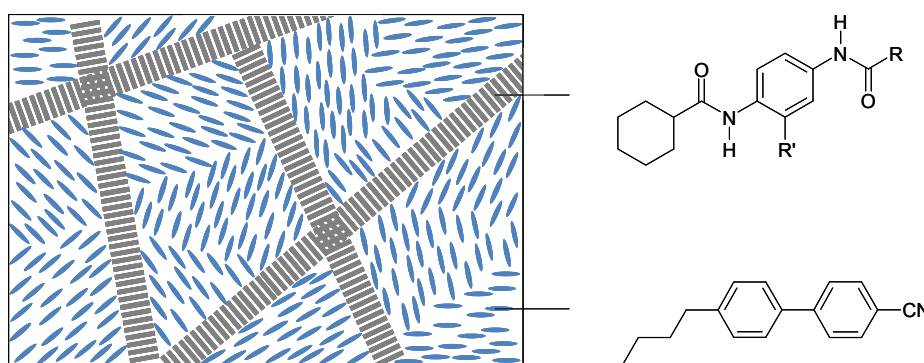


Abb. 16: Schematische Darstellung eines Gelnetzwerks in einem nematischen Gel, bestehend aus einer nematischen Flüssigkeit (z. B. 5-CB) und einem amphiphilen Phenylbisamidgelator.

Im Einzelnen sollen folgende Punkte untersucht werden:

- Der Gel-Sol-Übergang der erhaltenen Gele soll mittels thermischer Verfahren (DSC, Kugelfallmethode) untersucht werden.
- Die Fließeigenschaften am Gel-Sol-Übergang sollen als Funktion der Temperatur mit Hilfe eines besonders empfindlichen Rheometers verfolgt werden.
- Die Morphologien der Gelnetzwerke sollen mittels Elektronenmikroskopie abgebildet werden.
- Die optischen Eigenschaften dieser Gele im elektrischen Feld sollen in Kooperation mit Matthias Müller (Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Experimentalphysik V, Prof. Dr. I. Rehberg) untersucht werden. Dabei wird besonderes Augenmerk auf den Fréedericksz-Übergang gelegt, der die Grundlage für die Anwendung in Flüssigkristallanzeigen bildet.

Eine Zusammenfassung dieser Arbeit in deutscher und englischer Sprache ist in den **Kapiteln 6 und 7** zu finden.

3 Thermische Eigenschaften und Mesophasenverhalten von Tricarboxamiden

Über die wichtigsten Ergebnisse aus diesem Kapitel wurde eine Veröffentlichung geschrieben.^[55] In Anhang I finden sich detaillierte Messergebnisse für die Charakterisierung der Tricarboxamide aus diesem Kapitel, insbesondere zu den Verbindungen, die in diesem Kapitel nicht explizit beschrieben wurden.

3.1 Übersicht der molekularen Strukturen

Wie in der Einleitung beschrieben, bieten die Tricarboxamide großes Anwendungspotenzial als Polymeradditive für Polyolefine. Sie werden u. a. als Nukleierungsmittel und Klarmodifizierer sowie zur Verbesserung der Elektreteigenschaften eingesetzt. Für die Verwendung in Polyolefinen werden in der Regel Verbindungen mit kurzen, verzweigten Substituenten eingesetzt. Mit steigender Kettenlänge nimmt die Schmelztemperatur der Verbindungen ab. Für die Verwendung als Nukleierungsmittel muss der Schmelzpunkt aber über dem des Polymers liegen. Außerdem nimmt die Löslichkeit im Polymer zu, sodass eine Anwendung als Nukleierungsmittel nicht in Frage kommt. Auch für die Verbesserung der Elektreteigenschaften haben sich nur die kürzerkettigen Verbindungen bewährt.

Mit dem Ziel, ihr *Mesophasenverhalten* aufzuklären, werden im Rahmen dieser Arbeit Verbindungen mit linearen Butyl- bis Decylketten verwendet. Um systematisch den *Einfluss von Verzweigungen* auf das Phasenverhalten zu untersuchen, werden verzweigte Substituenten mit ähnlichen Kettenlängen verwendet, wie bei den linearen Verbindungen, wobei eine oder mehrere Methyl- oder Ethylverzweigungen sowohl kernnah als auch am Ende der Seitenkette eingebaut werden. Die genaue Struktur der verwendeten Reste hängt aber auch von der kommerziellen Verfügbarkeit der Amine ab, die für die Synthese erforderlich sind.

Neben dem Einfluss der Substituenten wird auch der *Einfluss des Kerns* auf die Eigenschaften untersucht. Dazu werden Verbindungen mit Benzol- und Cyclohexankern, die die gleichen Substituenten tragen, verglichen. Des Weiteren

wird als drittes Strukturelement bei ausgewählten Verbindungen die *Konstitution an einer, zwei oder allen drei Amidgruppen* variiert. Bei einer oder zwei veränderten Amidgruppen bedeutet dies den Verlust der C_3 -Symmetrie. Schließlich wird als Referenz eine Verbindung untersucht, bei der die Wasserstoffatome der Amidgruppen durch Methylgruppen ersetzt wurden. Dadurch wird die Aggregation über Wasserstoffbindungen unterbunden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen werden für die Diskussion von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in fünf Kategorien eingeteilt:

1. Verbindungen mit Benzolkern und linearen Alkylsubstituenten,
2. Verbindungen mit Benzolkern und verzweigten Alkylsubstituenten,
3. Verbindungen mit Cyclohexankern und linearen Alkylsubstituenten,
4. Verbindungen mit Cyclohexankern und verzweigten Alkylsubstituenten,
5. Verbindungen mit anderer Konstitution an den Amidgruppen,

Die Strukturformeln der ersten vier Kategorien und die in dieser Arbeit verwendeten Nummerierungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Dabei steht die Zahl für die Art des Kerns: Die *Benzoltricarboxamide* erhalten die **1**, die *Cyclohexantricarboxamide* die **2**. Die Verbindungen mit *anderer Konstitution an den Amidgruppen* sind mit **3** bezeichnet, ihre Strukturen sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Verbindung, die keine Aggregate über Wasserstoffbindungen bilden kann, wird als **4** bezeichnet und ist ebenfalls in Tabelle 2 dargestellt.

Die untersuchten Verbindungen waren vorher durch die technischen Assistentinnen am Lehrstuhl – hauptsächlich Sandra Ganzleben und Jutta Failner – synthetisiert worden und wurden für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Die Synthesevorschriften wurden an anderer Stelle beschrieben. ^[55–57]

Tabelle 1: Strukturformeln und verwendete Nummerierung der untersuchten Verbindungen mit Benzol- bzw. Cyclohexankern und linearen und verzweigten Alkylsubstituenten.

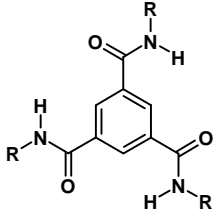
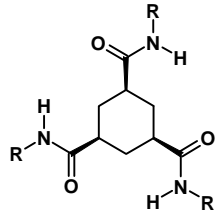
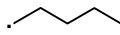
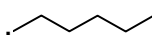
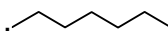
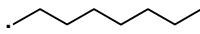
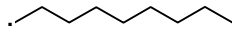
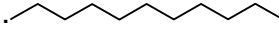
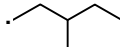
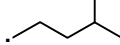
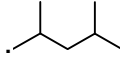
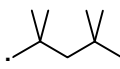
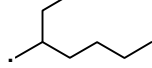
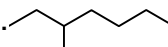
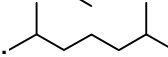
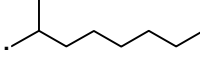
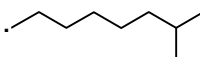
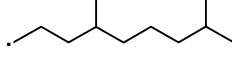
R:		
lineare / verzweigte Alkylsubstituenten		
	1a	2a
	1b	2b
	1c	2c
	1d	2d
	1e	2e
	1f	2f
	1g	2g
	1h	2h
	1i	2i
	1j	2j
	1k	-
	1l	2l
	1m	2m
	1n	2n
	1o	2o
	1p	2p

Tabelle 2: Strukturformeln und verwendete Nummerierung der untersuchten Verbindungen mit anderer Konstitution (3) an den Amidgruppen. Die Änderungen gegenüber den Verbindungsklassen 1 und 2 sind rot gezeichnet. Als Referenz dient die Verbindung 4 mit Methylsubstituenten an den Amidgruppen.

R:				
	-	-	3a	
	3b	3c	3d	
	3e	3f	3g	
	-	-	3h	

3.2 Messgeräte und Untersuchungsmethoden

Zur Untersuchung flüssigkristalliner Verbindungen und zur Aufklärung vorhandener Mesophasen wurden die folgenden Methoden verwendet.

3.2.1 Differential scanning calorimetry

Bei der Dynamischen Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) werden eine Probe und eine Referenz aufgeheizt bzw. abgekühlt. Findet in der Probe ein Phasenübergang statt, wird – verglichen mit der Referenz – zusätzlich Energie verbraucht bzw. frei, ohne dass sich die Temperatur ändert. Die Temperatur wird dann vom Gerät so geregelt, dass die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz null wird. Der dafür notwendige Wärmefluss wird genau gemessen und in Abhängigkeit von der Temperatur grafisch aufgetragen (Abb. 17). Dadurch ist es möglich, Phasenübergänge aller Art darzustellen. Dabei erhält man die Phasenübergangstemperaturen und die zugehörigen Phasenübergangsenthalpien, und zwar sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen. Mit dieser effizienten und genauen Methode können viele Proben unter genau gleichen Messbedingungen untersucht werden. Wenn nicht anders angegeben, wird in dieser Arbeit mit 10 K/min aufgeheizt bzw. abgekühlt. Mit der DSC kann man Aussagen über die Anzahl der auftretenden Phasen und deren Übergangstemperaturen machen. Zwar kann man aus der Höhe der Phasenübergangsenthalpien und der Differenz der Übergangstemperaturen beim Aufheizen bzw. Abkühlen gewisse Schlüsse ziehen, eine genauere Aufklärung der Art der Phasen ist aber nicht möglich. Dazu sind weitere Untersuchungsmethoden wie z. B. Polarisationsmikroskopie oder Röntgendiffraktometrie notwendig, die im Folgenden beschrieben werden.

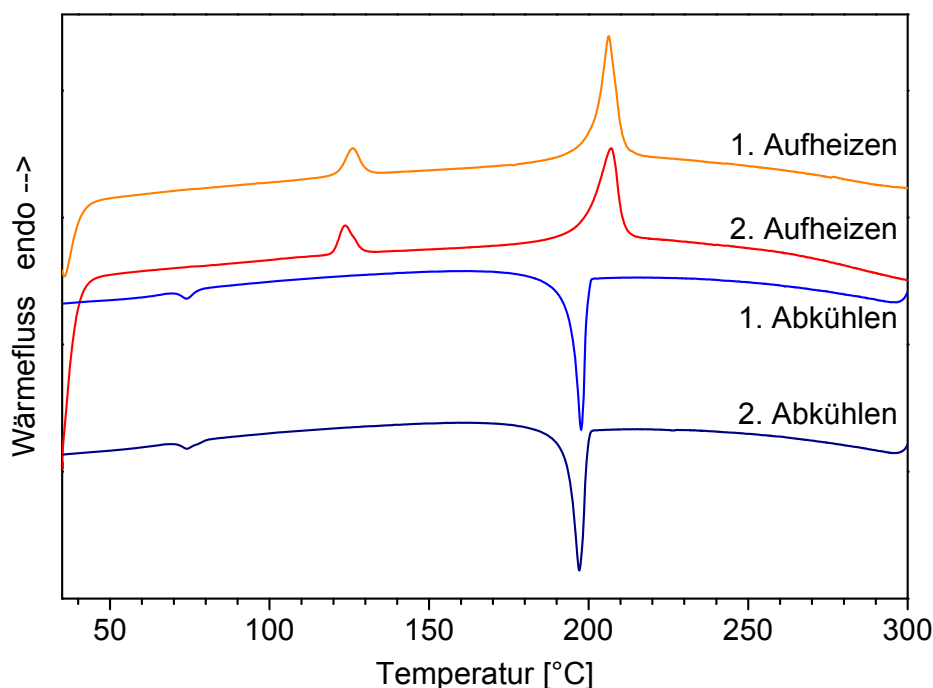


Abb. 17: Typische DSC Aufheiz- und Abkühlkurven mit zwei reversiblen Phasenübergängen (Verbindung **1d**). Zwischen den Übergängen liegt eine Mesophase vor, die stark unterkühlt. Dies ist ein Hinweis auf eine kristalline Phase bei Raumtemperatur.

3.2.2 Polarisationsmikroskopie

Bei dieser Methode wird ein dünner Film der zu untersuchende Probe im Mikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren betrachtet. Mit Hilfe eines Heiztisches wird die Probe auf die gewünschte Temperatur gebracht. Aufgrund der optischen Anisotropie der Mesophasen sind insbesondere beim Abkühlen Texturen zu beobachten, die durch typische Defekte in der Anordnung der Moleküle verursacht werden. Durch diese Texturen können bestimmte Mesophasen identifiziert werden. So bilden z. B. hexagonal kolumnare Phasen Sphärolithtexturen (Abb. 18), während bei nematischen Phasen Schlierentexturen zu sehen sind (Abb. 19). Darüber hinaus kann die Probe während der Untersuchung geschert werden, sodass die Viskosität der vorliegenden Phase beurteilt werden kann. Auf diese Weise können beispielsweise kristalline von plastischkristallinen Phasen unterschieden werden. Da die

beobachteten Texturen nicht immer eindeutig sind, empfiehlt es sich, weitere Methoden heranzuziehen, wie z. B. die Röntgendiffraktometrie.

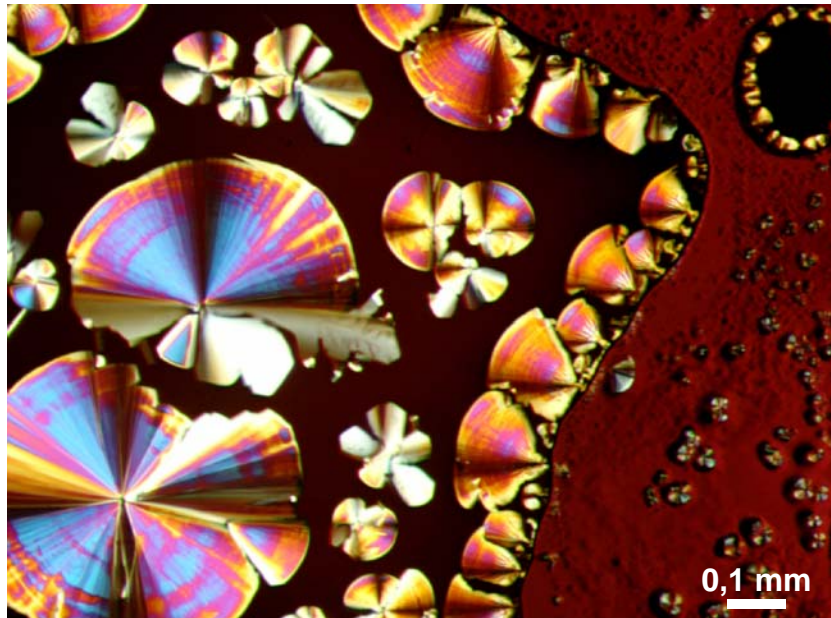


Abb. 18: Typische Sphärolithstruktur einer Col_{ho} -Phase (Verbindung **1n** bei 250 °C).

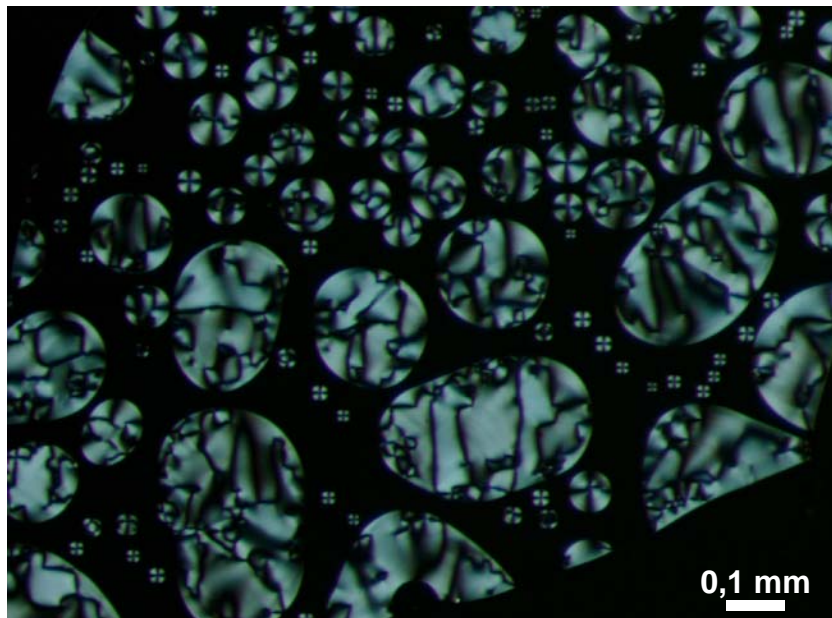


Abb. 19: Typische Schlierentextur nematischer Tröpfchen am Übergang von der isotropen in die nematische Phase (Verbindung **2f** bei 250 °C).

3.2.3 Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie (Röntgenbeugung) können Aussagen über die ein-, zwei- oder dreidimensionale Ordnung der Moleküle zueinander im Raum gemacht, sowie ihre Abstände voneinander bestimmt werden. Die Methode basiert dabei auf dem Phänomen der Beugung am Gitter. Als Gitter dient die geordnete Molekülstruktur der flüssigkristallinen, plastischkristallinen oder kristallinen Phasen. Auch in weniger geordneten flüssigkristallinen Phasen wiederholen sich gleiche Abstände im Raum. So findet man beispielsweise in kolumnaren Phasen den Abstand zwischen den Säulen sowie den Molekülabstand innerhalb einer Säule.

Bragg ist davon ausgegangen, dass Kristalle aus Ebenen aufgebaut sind, auf denen sich die Atome befinden, sog. Netzebenen. Wegen des periodischen Aufbaus von Kristallen gibt es zu diesen Ebenen weitere parallele Ebenen mit gleichem Abstand, dem Netzebenenabstand d . Trifft ein Röntgenstrahl auf einen Kristall, wird er im Gegensatz zu sichtbarem Licht nicht an der Oberfläche reflektiert, sondern dringt im Allgemeinen einige Millionen Netzebenen tief ein. Dabei wird an jeder einzelnen Netzebene ein Teil der Strahlung reflektiert. Die reflektierten Wellen überlagern sich, und es kommt zur Interferenz. Dabei verstärken sich die Wellen in bestimmten Richtungen, die durch geometrische Bedingungen festgelegt sind (konstruktive Interferenz), während in allen anderen Richtungen Auslöschung erfolgt (destruktive Interferenz).^[58] Die Signale im Röntgendiffraktogramm entstehen also nicht durch Reflexion, sondern durch Beugung und Interferenz. Trotzdem ist der Begriff „Reflex“ weit verbreitet und wird daher auch in dieser Arbeit verwendet, obwohl er eigentlich falsch ist.

Das Phänomen der Beugung am Gitter wird durch das Bragg'sche Gesetz beschrieben:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d_{hkl} der Netzebenenabstand mit den Miller'schen Indizes h , k und l und θ der Bragg-Winkel. Der Bragg-Winkel ist der Winkel des einfallenden Röntgenstrahls zu einer Netzebene, bei dem konstruktive Interferenz auftritt, d. h. man detektiert ein Signal. Aus diesen Winkeln lassen sich die zugehörigen Netzebenenabstände d_{hkl} berechnen.

Als Beispiel zeigt Abb. 20 Diffraktogramme der Verbindung **1c**, die in verschiedenen Phasen aufgenommen wurden. Für die zweidimensionale Ordnung einer hexagonal kolumnaren Mesophase (Col_h) sind bestimmte Bedingungen für die Gitterparameter vorgegeben, es gilt $a = b$ und $\gamma = 120^\circ$. Damit ergibt sich aus geometrischen Überlegungen folgende Formel für den Netzebenenabstand:^[59]

$$\frac{1}{d_{hk0}} = \frac{1}{a} \cdot \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}$$

Der Gitterparameter a , der dem Kolumnenabstand entspricht, lässt sich dann mit folgender Formel berechnen:

$$a = d_{hk0} \cdot \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}$$

Damit ergeben sich für die Netzebenenabstände die Verhältnisse

$$d_{100} : d_{110} : d_{200} : d_{210} : \dots = 1 : \frac{1}{\sqrt{3}} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{7}} : \dots$$

und die Bragg-Winkel verhalten sich ungefähr wie

$$\theta_{100} : \theta_{110} : \theta_{200} : \theta_{210} : \dots \approx 1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : \dots$$

Bei höheren Miller'schen Indizes nimmt die Signalintensität stark ab, sodass in der Praxis meist nur die ersten drei Reflexe sichtbar sind. Sie sind in Abb. 20 mit [100], [110] und [200] gekennzeichnet. Diese Winkelverhältnisse sind charakteristisch für Diffraktogramme von Col_h -Phasen.

Für eine zweidimensionale rechteckige Ordnung, wie sie in Col_r -Phasen vorkommt, kann der Netzebenenabstand nach folgender Beziehung berechnet werden:^[58]

$$\frac{1}{d_{hk0}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}}$$

Dabei sind a und b die Gitterparameter der rechtwinkligen Elementarzelle. Liegt wie im Fall einer dreidimensional geordneten Col_r -Phase eine rhombische Ordnung vor, lässt sich diese Gleichung in die dritte Dimension erweitern:^[58]

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

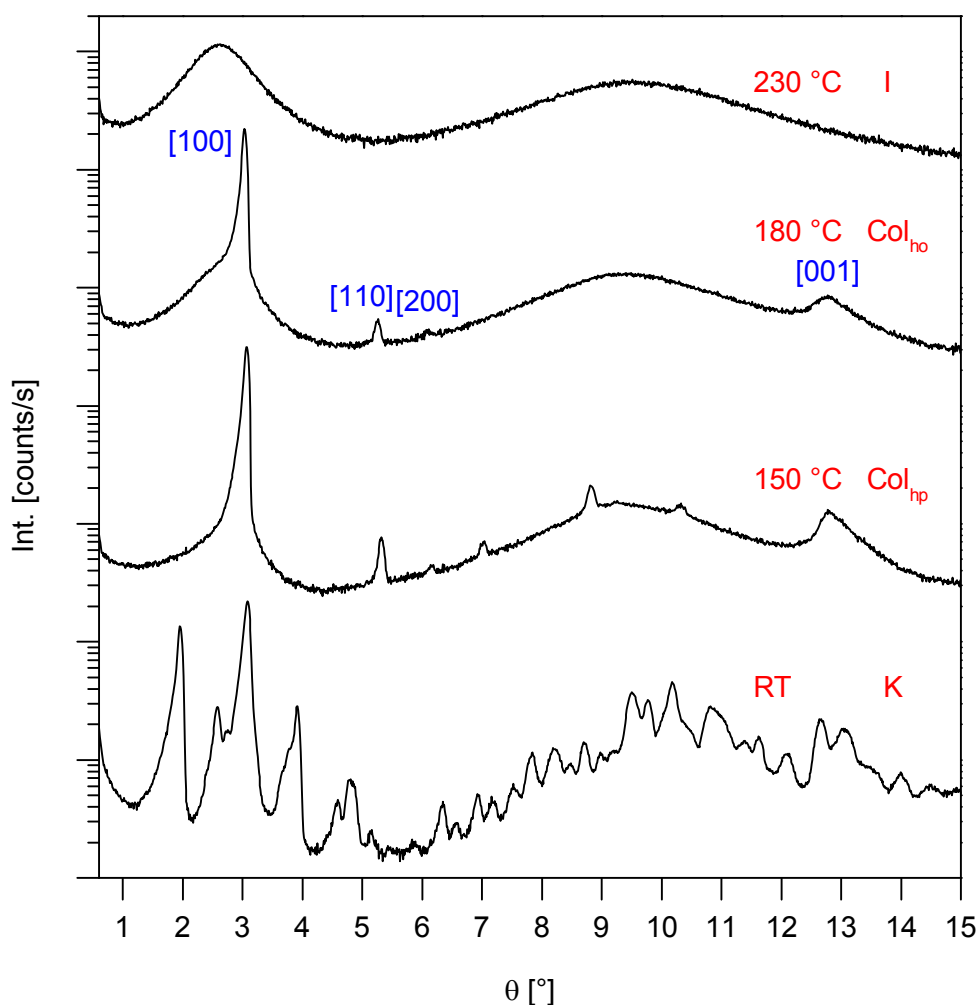


Abb. 20: Diffraktogramme der Verbindung **1c** bei verschiedenen Temperaturen in unterschiedlich stark geordneten Phasen. Der Kolumnenabstand a der Col_{ho}-Phase errechnet sich aus den Abständen der Reflexe [100], [110] und [200], man erhält $a = 1,662$ nm. Der Diskabstand $d_{[001]}$ errechnet sich direkt aus dem [001]-Reflex, man erhält $d_{[001]} = 0,348$ nm.

Der diffuse Halo tritt typischerweise bei flüssigkristallinen Phasen – aber nicht nur dort – auf und ist allgemein auf eine für Flüssigkeiten typische Nahordnung zurückzuführen. Bei dieser Verbindungsklasse wird er von den ungeordnet vorliegenden Seitenketten verursacht.^[60] Zeigt das Beugungsbild einer kolumnaren Phase noch ein weiteres, relativ schmales diffuses Signal im Weitwinkelbereich, rührt dies von einer regelmäßigen Stapelung der Scheiben entlang der Säulenachse her. Dieser Diskabstand wird als [001] indiziert. Im Fall von **1c** spricht man von einer hexagonal geordneten kolumnaren Phase (Col_{ho}).^[11] Je höher der Ordnungsgrad, d. h. je regelmäßiger die Stapelung ist, desto schärfer ist dieses Signal im Diffraktogramm.^[14]

Allgemein gilt: Je höher die Ordnung in einer Phase ist, desto mehr Signale sind vorhanden. In Diffraktogrammen flüssigkristalliner Phasen treten aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Ordnung nur wenige Signale auf, die relativ einfach „per Hand“ zugeordnet werden können. In der noch weniger geordneten isotropen Phase findet man nur sehr diffuse Signale. Bei hoch geordneten dreidimensionalen Kristallen ist eine große Zahl an Signalen zu beobachten, was die Auswertung erschwert. Hierzu sind dann Computerprogramme notwendig. Bei Verbindung **1c** wird zwischen der kristallinen und der flüssigkristallinen Col_{ho}-Phase noch eine weitere Phase durchlaufen. Abb. 20 zeigt, dass bei 150 °C im Vergleich zur Col_{ho}-Phase bei 180 °C drei zusätzliche Reflexe zwischen 7 und 11° vorhanden sind. Diese Signale zeigen an, dass eine zusätzliche Ordnung vorhanden sein muss, die über eine Col_{ho}-Phase hinausgeht. Die Struktur bleibt aber im Wesentlichen gleich. Tatsächlich handelt es sich bei diesen zusätzlichen Signalen um gemischte Reflexe ($h, k, l \neq 0$), die eine dreidimensionale Ordnung kennzeichnen. In so einem Fall spricht man von einer plastischkristallinen Col_{hp}-Phase.^[10, 13, 14]

3.2.4 IR-Spektroskopie

Bei der Infrarot-Spektroskopie werden Schwingungen der Atome an ihren chemischen Bindungen angeregt. Abhängig von der Stärke der jeweiligen Bindung wird die IR-Strahlung mit entsprechender Energie absorbiert, man erhält also ein Absorptionsspektrum. Die Wellenzahlen der erhaltenen Absorptionsbanden sind proportional zur Energie der untersuchten Bindung.^[61]

Die IR-Spektren sekundärer Amide zeigen vier signifikante Banden der Amidgruppen (Abb. 21). Dies sind folgende Schwingungen bei folgenden Wellenzahlen:^[62, 63]

1. Die Valenzschwingung $\nu(\text{N-H})$ bei 3550 – 3050 cm^{-1} ,
2. die Amid I-Bande, eine Kombinationsschwingung, der überwiegend die Valenzschwingung $\nu(\text{C=O})$ zugrunde liegt, bei 1680 – 1620 cm^{-1} ,
3. die Amid II-Bande, eine Kombinationsschwingung, der überwiegend die Deformationsschwingung $\delta(\text{N-H})$ zugrunde liegt, um 1570 – 1510 cm^{-1} und

4. die Amid III-Bande, eine Kombinationsschwingung, der überwiegend die Valenzschwingung $\nu(\text{C}-\text{N})$ zugrunde liegt, bei $1300 - 1150 \text{ cm}^{-1}$.

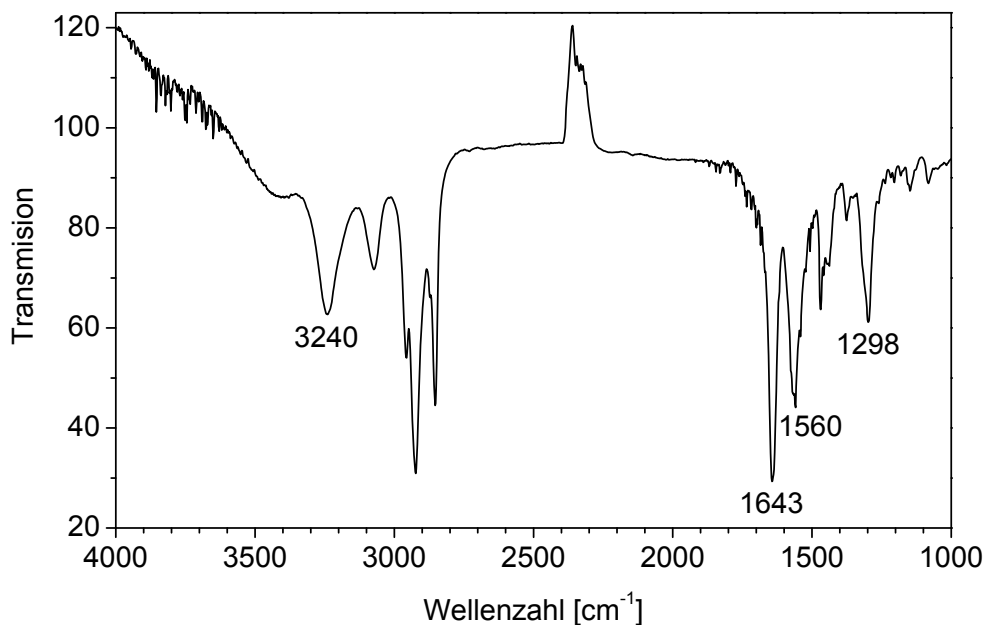


Abb. 21: IR-Spektrum von **1f** bei Raumtemperatur mit den Wellenzahlen der vier signifikanten Amidbanden.

In dieser Arbeit werden die Absorptionen der Amidgruppen in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet, da die Verlagerung dieser Absorptionen Rückschlüsse auf die Stärke der Wasserstoffbindungen zulässt. Um die Verlagerung der Banden zu verstehen, muss die Amidgruppe genauer betrachtet werden. Es können die in Abb. 22a dargestellten mesomeren Grenzstrukturen formuliert werden. Während die linke Struktur bei freien Amidgruppen überwiegt, ist die rechte Struktur Voraussetzung, um die in Abb. 22b gezeigten Wasserstoffbindungen zu bilden. Beim Übergang einer freien zu einer gebundenen Amidgruppe werden die $\nu(\text{N}-\text{H})$ - und die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verlagert. Die $\text{N}-\text{H}$ -Bindung wird durch die $\text{H}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen geschwächt. Die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung verliert, wie Abb. 22a zeigt, teilweise ihren Doppelbindungscharakter. Die $\delta(\text{N}-\text{H})$ -Schwingung wird im gebundenen Zustand hingegen zu höheren Wellenzahlen verlagert, weil bei dieser Deformationsschwingung die Bewegung des H-Atoms aus der Bindungsachse heraus erschwert wird.^[62] Die $\nu(\text{C}-\text{N})$ -Schwingung wird ebenfalls zu höheren Wellenzahlen verlagert, da die $\text{C}-\text{N}$ -Bindung gestärkt wird und teilweise Doppelbindungscharakter erhält.

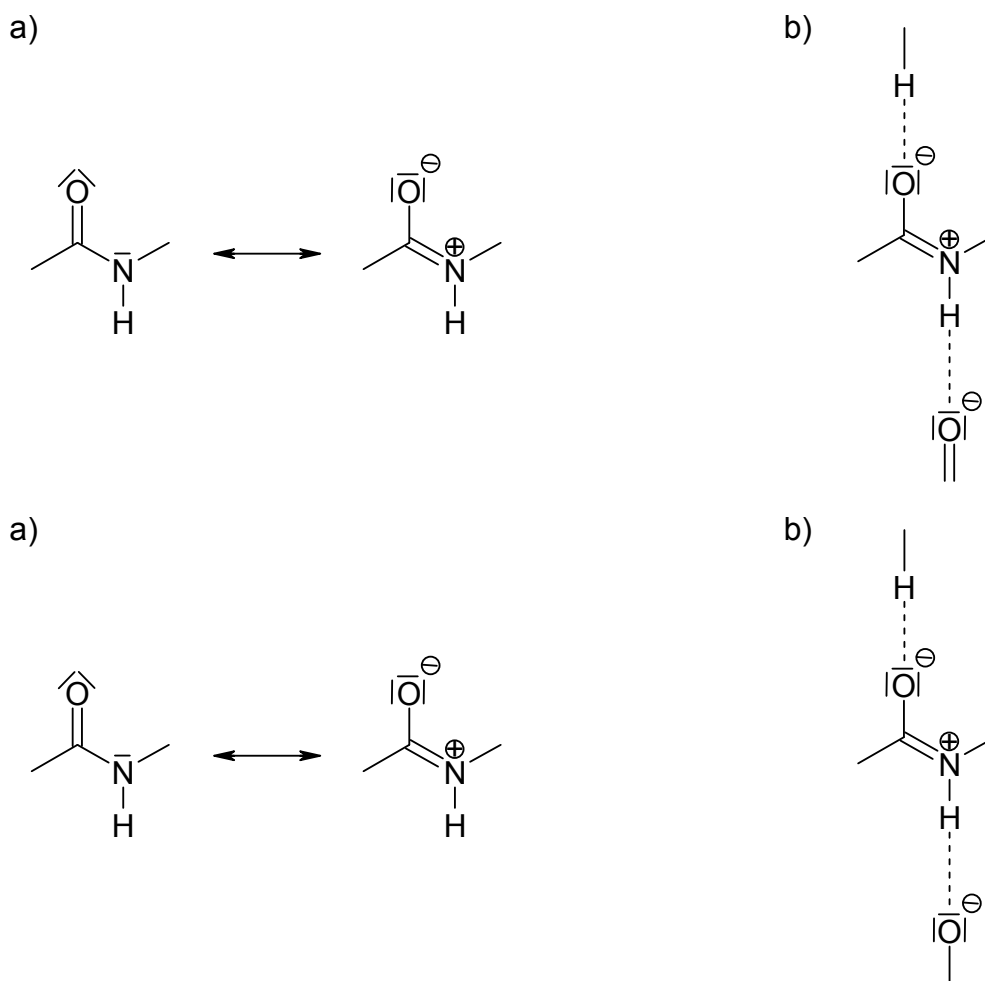
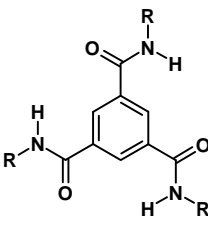
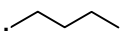
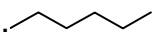
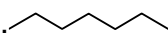
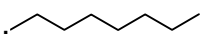
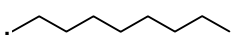
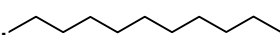


Abb. 22: a) Mesomere Grenzstrukturen der Amidgruppe, b) Amidgruppe, die über Wasserstoffbindungen mit Nachbarmolekülen verknüpft ist.

3.3 Phasenverhalten der Verbindungen mit Benzolkern und linearen Alkylsubstituenten

Zunächst werden die Verbindungen mit Benzolkern und linearen Alkylsubstituenten betrachtet (Tabelle 3). Als exemplarische Beispiele werden in diesem Abschnitt die Verbindungen **1b**, **1c**, **1d** und **1e** genauer besprochen. Die Messergebnisse der anderen Verbindungen befinden sich in Anhang I.

Tabelle 3: Strukturformeln und verwendete Nummerierung der untersuchten Verbindungen mit Benzolkern und linearen Alkylsubstituenten.

R:	
	1a
	1b
	1c
	1d
	1e
	1f

3.3.1 *N,N',N''*-Tripentyl-1,3,5-benzoltricarboxamid

DSC: Beim 2. Aufheizen (Abb. 23, rote Kurve) von *N,N',N''*-Tripentyl-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1b**) findet man folgende Phasenübergänge und Enthalpiewerte: K_1 100 (2 kJ/mol) K_2 127 (1 kJ/mol) ? 222 (20 kJ/mol) I. Die niedrige Enthalpie des ersten Phasenübergangs deutet auf einen sog. Kristallübergang hin, das ist ein Übergang, bei dem eine kristalline Phase (K_1) in eine andere ebenfalls kristalline Phase (K_2) umgewandelt wird. Der zweite Übergang mit noch niedrigerer Enthalpie muss mit anderen Methoden aufgeklärt werden. Der dritte Übergang bei 222 °C mit einer Enthalpie von 20 kJ/mol ist der höchste und entspricht dem Klärpunkt.

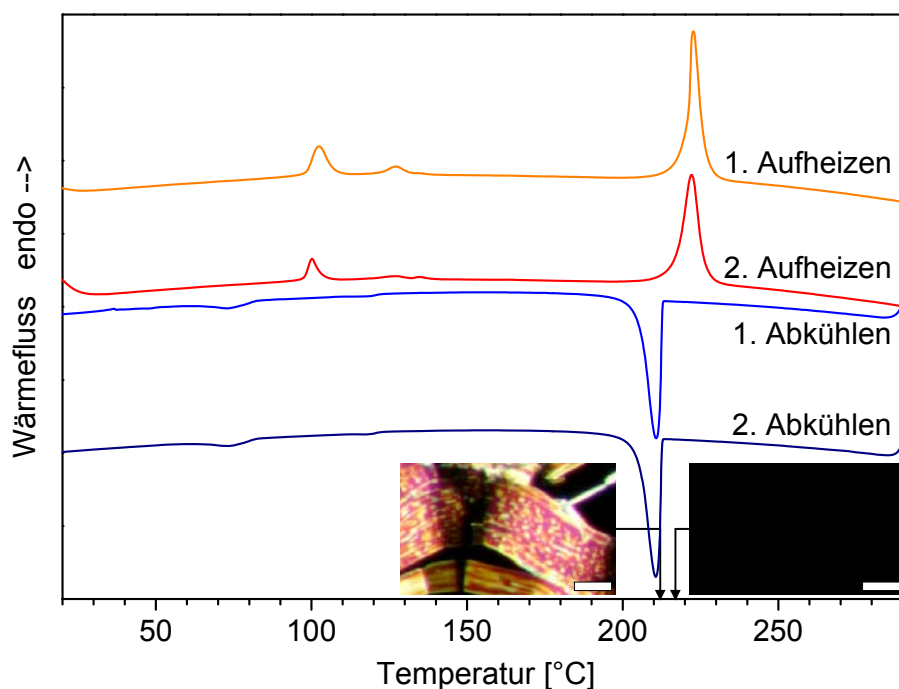


Abb. 23: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1b**. Die Mesophasentexturen wurden unter dem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren beim 1. Abkühlen bei der markierten Temperatur (\downarrow) aufgenommen, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie: Bei Raumtemperatur liegt die Probe kristallin vor. Der in der DSC beobachtete schwache Kristallübergang bei 100 °C ist nicht zu beobachten. Bei 135 °C hat sich an einer anderen Stelle der Probe eine weiche Mesophasentextur gebildet, was durch Scherung der Probe festgestellt werden konnte. Der zweite schwache DSC-Übergang ist also der Übergang in eine Mesophase. Die Umwandlung in die isotrope Schmelze folgt im Bereich von 188 – 216 °C. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zeigen häufig ungewöhnlich breite Übergangsbereiche. Während niedermolekulare Flüssigkristalle in der Regel sehr scharfe Klärübergänge haben, sind breite Übergänge bei Polymeren üblich. Da die hier beschriebenen Verbindungen supramolekulare Polymere bilden, sind die breiten Phasenübergänge damit zu erklären, dass unterschiedlich lange Säulen miteinander wechselwirken. Daraus resultieren verschieden starke Anziehungskräfte, die nach und nach bei unterschiedlichen Temperaturen überwunden werden (vgl. S. 68).

Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze bilden sich schlagartig nadelförmige Strukturen, die sich schnell ausbreiten. Diese erinnern zwar sehr an Kristalle, aufgrund der Ergebnisse beim Aufheizen muss es sich aber um eine Mesophase handeln. Die anfangs scharfen Nadeln wachsen zu immer breiteren Bändern und ihre Spitzen werden stumpf. Unter Scherung ist zu beobachten, dass diese Bänder biegsam sind, während kristalline Nadeln unter leichter Scherung ihre Form behalten und unter starker Scherung brechen. Die Textur dieser Phase vor und nach dem Scheren ist in Abb. 24 gezeigt. Auch bei weiterem Abkühlen bleibt die Substanz wachsartig schmierig. Es handelt sich demzufolge um eine plastischkristalline Mesophase. Um nachzuweisen, ob in der plastischen Phase eine hexagonale Ordnung vorhanden ist, ob es sich also um eine Col_{hp}-Phase handelt, muss die Röntgendiffraktometrie hinzugezogen werden.

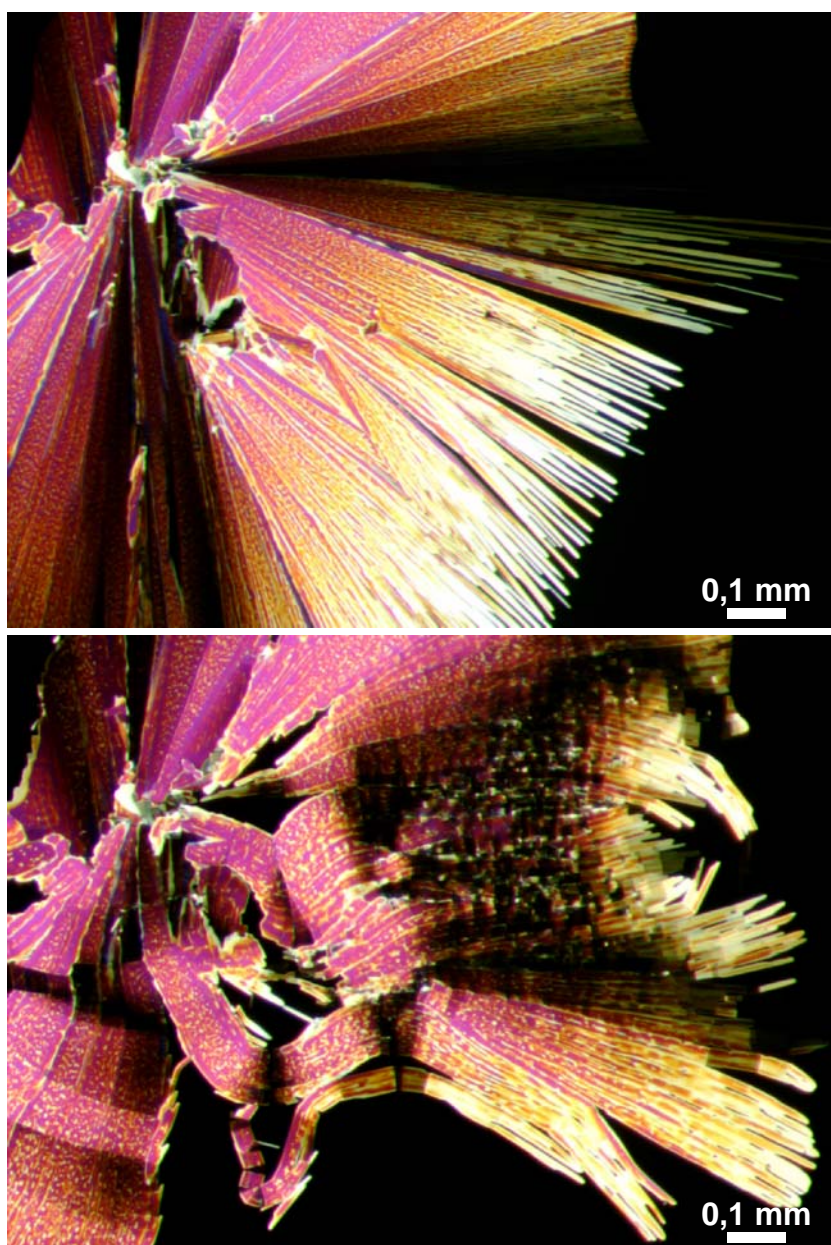


Abb. 24: Textur der Col_{hp}-Phase von **1b** bei 211 °C: Nadeln, die vor dem Scheren an Kristalle erinnern (oben), nach dem Scheren ist zu erkennen, dass diese biegsam sind (unten).

Röntgendiffraktometrie: Bei Raumtemperatur und bei 110 °C erhält man sehr unterschiedliche Diffraktogramme mit einer großen Zahl an Reflexen sowohl im Klein- als auch im Weitwinkelbereich (Abb. 25). Hier sind also verschiedene kristalline Phasen vorhanden (K_1 , K_2). Bei 150 °C findet man im Kleinwinkelbereich nur noch ein Signal. Darüber hinaus ist der [110]-Reflex vorhanden, der im Winkelverhältnis $1:\sqrt{3}$ zum [100]-Reflex steht und charakteristisch für Col_h -Phasen ist (s. S. 30f). Im Weitwinkelbereich sieht man einen breiten Halo, der allgemein auf eine für Flüssigkeiten typische Nahordnung zurückzuführen ist. Er ist typisch für die im Vergleich zum Kristall weniger geordneten flüssigkristalline Phasen. Bei dieser Verbindungsklasse wird er den ungeordnet vorliegenden Seitenketten zugeschrieben (vgl. S. 147).^[60] Dieser Halo ist aber von etlichen kleinen Signalen überlagert. Dabei handelt es sich um gemischte Reflexe höherer Ordnung, d. h. es ist noch eine kristallartige dreidimensionale Ordnung vorhanden. Somit wird diese Phase als hexagonal plastisch kolumnar (Col_{hp}) eingeordnet. Um die Reihe zu vervollständigen, wurde ein weiteres Diffraktogramm in der isotropen Schmelze bei 230 °C aufgenommen. Dieses besteht nur noch aus zwei diffusen Signalen. Im Kleinwinkelbereich wird ein diffuses Signal mit einem Maximum bei $\theta = 2,88^\circ$ beobachtet, was einem Abstand von $d = 1,53$ nm entspricht, d. h. der Abstand ist 13 % größer als der [100]-Abstand bei 150 °C (1,36 nm). Im Weitwinkelbereich findet man den diffusen Halo ähnlich wie in der Mesophase, allerdings ist er jetzt nicht mehr von den kleinen Signalen überlagert. Das zum Diskotenabstand gehörende Signal ist auch nicht mehr vorhanden.

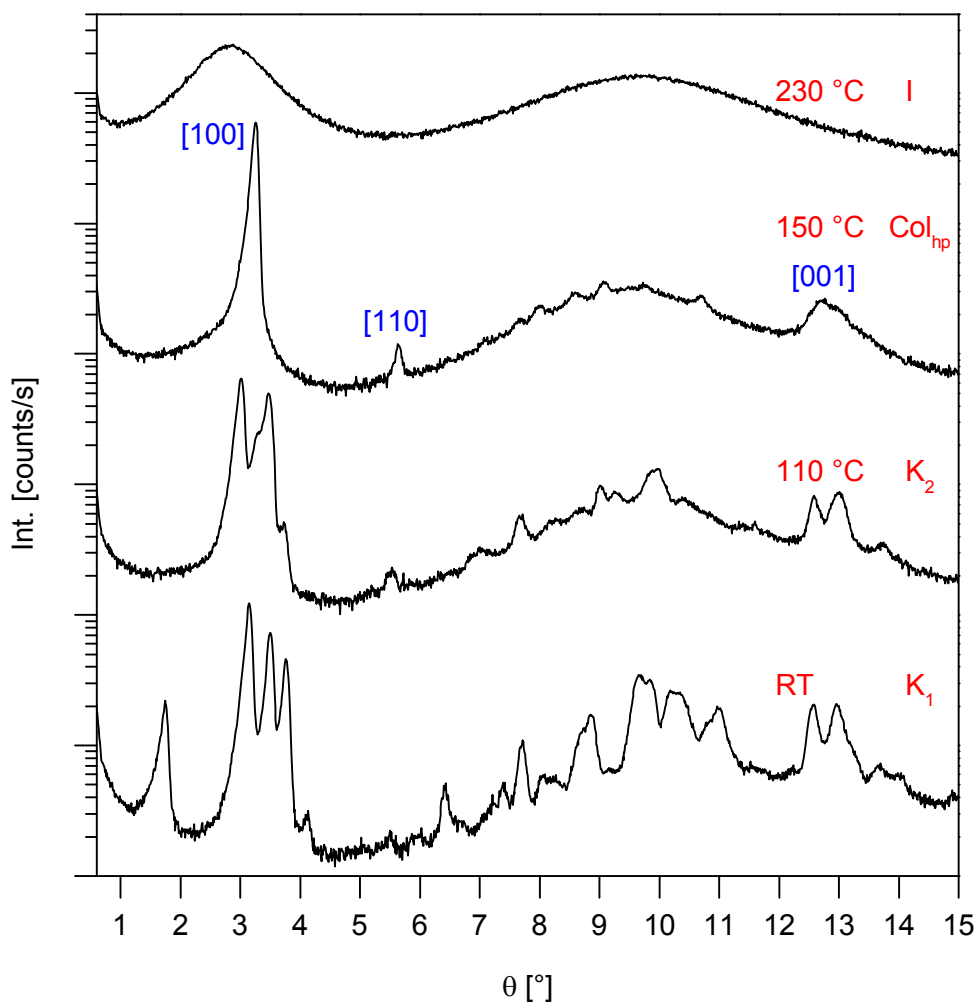


Abb. 25: Diffraktogramme der verschiedenen Phasen von Verbindung **1b** bei verschiedenen Temperaturen. Der Kolumnenabstand a der Col_{hp} -Phase errechnet sich aus den Abständen der Reflexe $[100]$ und $[200]$, man erhält $a = 1,57$ nm. Der Diskabstand $d_{[001]}$ errechnet sich direkt aus dem $[001]$ -Reflex, man erhält $d_{[001]} = 0,351$ nm.

Kombiniert aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie wird folgendes Phasenverhalten für **1b** beim 1. Aufheizen abgeleitet, Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern: Enthalpien in kJ/mol):

K_1 102 (4) K_2 127 (1,5) Col_{hp} 223 (21) I.

3.3.2 *N,N',N''*-Trihexyl-1,3,5-benzoltricarboxamid

DSC: Ab dem 2. Aufheizen von *N,N',N''*-Trihexyl-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1c**) sind 3 Phasenübergänge zu beobachten (Abb. 26), und zwar zwei schwache bei 73 °C (1 kJ/mol) und 171 °C (0,3 kJ/mol) sowie ein starker Klärübergang bei 218 °C (20 kJ/mol). Nur beim 1. Aufheizen ist der erste Übergang von einem weiteren Signal überlagert. Er liegt bei 79 °C (18 kJ/mol). Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Entweder ist die Kristallisation kinetisch gehemmt und erfolgt nur teilweise. Dadurch schmilzt ab dem 2. Aufheizen nur der geringe kristallisierte Anteil und das Signal wird schwächer. Oder es existiert noch eine weitere kristalline Modifikation, die nur beim 1. Aufheizen schmilzt und dann nicht wieder gebildet wird.

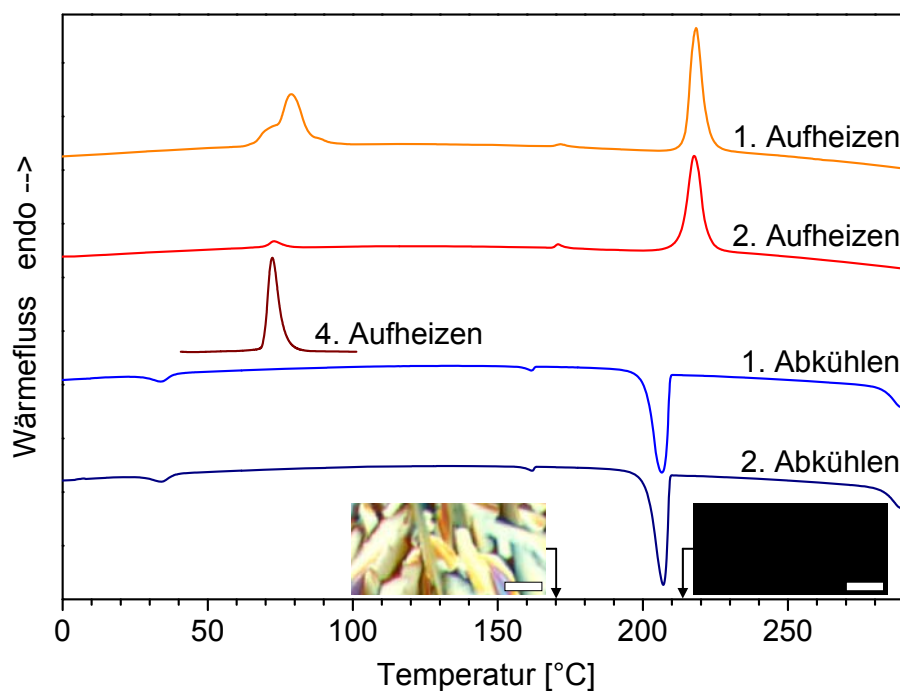


Abb. 26: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1c**. Das 4. Aufheizen (nur zwischen 40 und 100 °C gemessen) fand statt, nachdem die Probe 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen worden war. Die Mesophasentexturen wurden unter dem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren beim 1. Abkühlen bei der markierten Temperatur (\downarrow) aufgenommen, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Nachdem die Probe 3 Tage gestanden hatte, wurde sie erneut aufgeheizt (4. Aufheizen, nur zwischen 40 und 100 °C gemessen, Abb. 26). Dabei wurde ein Übergang bei 72 °C (14 kJ/mol) gefunden. Die Tatsache, dass der Übergang an der

gleichen Stelle erscheint, wie beim 2. Aufheizen, spricht dafür, dass es sich um ein und dieselbe Modifikation handelt, die längere Zeit zum Auskristallisieren braucht. Das verschobene Signal beim 1. Aufheizen wird auf die Beschaffenheit der frisch präparierten Probe zurückgeführt.

Polarisationsmikroskopie: Beim 1. Aufheizen beginnt die Probe ab 74 °C heller zu werden und eine Mesophase zu bilden. Diese beginnt bei 190 °C zu fließen und wird von 200 bis 213 °C isotrop. Auch hier ist wieder – wie bei Verbindung **1b** beschrieben – ein breiter Phasenübergang zu beobachten.

Beim Abkühlen bildet sich eine dendritische Übergangstextur, die für Col_h -Phasen typisch ist^[64] (Abb. 27). Diese schneeflockenförmigen Dendriten sind auch bei Scherung relativ formstabil. Erst bei stärkerer Scherung reißen die Kanten und erscheinen dabei schmierig. Es handelt sich also um eine hochviskose Mesophase, wie sie bei Col_h -Phasen üblich ist^[65]. Eine Rekristallisation oder andere Phasenübergänge konnten nicht beobachtet werden, die Probe erstarrt glasartig. Beim erneuten Erhitzen wurde sie in der Gegend von 107 °C wieder weicher.

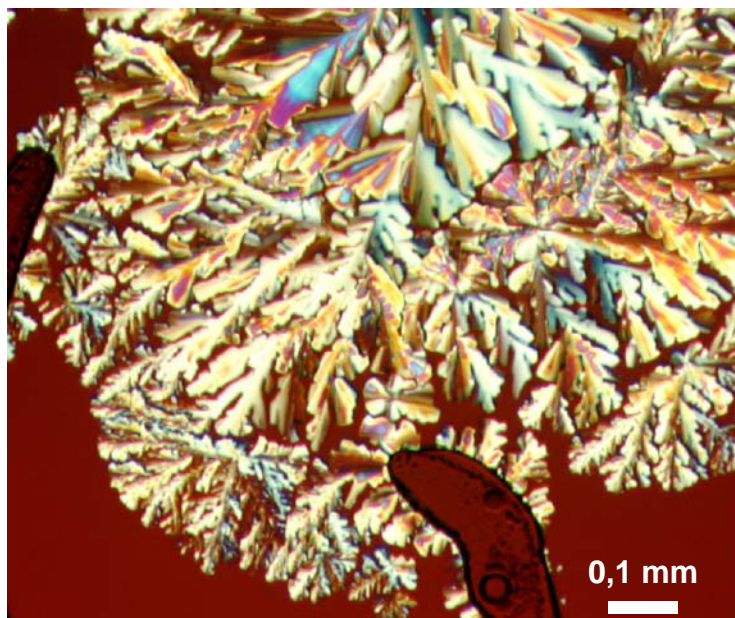


Abb. 27: Dendritische Textur von **1c** bei 180 °C.

Röntgendiffraktometrie: Wegen des in der DSC gefundenen Übergangs bei 171 °C wurden zusätzlich zu der üblichen Röntgenmessung bei 150 °C zwei weitere Messungen bei 180 und 120 °C durchgeführt, um sicher beide Phasen zu erreichen. Da **1c** verschiedene Phasen durchläuft bei denen man gut sehen kann, wie die molekulare Ordnung schrittweise verloren geht, wurden die erhaltenen Diffraktogramme als Beispiele zur Erläuterung der Röntgendiffraktometrie verwendet, und werden hier nochmals gezeigt (Abb. 28). Das Vorhandensein eines [110]-Reflexes, dessen Winkel im Verhältnis $\sqrt{3}:1$ zum [100]-Reflex steht, zeigt das Vorhandensein von Col_h-Phasen an. Der diffuse Halo wird von den ungeordnet vorliegenden Seitenketten verursacht. Das relativ diffuse Signal im Weitwinkelbereich zeigt die regelmäßige Stapelung der Scheiben entlang der Säulenachse an. Bei 180 °C ist also eine Col_{ho}-Phase vorhanden. Die Ordnung in der Stapelung der Säulen ist bei 180 °C etwas schwächer als bei niedrigeren Temperaturen. Während bei 180 °C eindeutig eine Col_{ho}-Phase vorliegt, sind bei 150 °C zusätzliche Signale vorhanden, die anzeigen, dass eine Col_{hp}-Phase vorhanden ist. Bei 171 °C findet also ein Übergang von einer plastischkristallinen Phase in eine flüssigkristalline Phase statt (Col_{hp} → Col_{ho}). Dabei ändert sich die Morphologie kaum, weshalb die Phasenübergangsenthalpie – wie beobachtet – sehr gering ist. Weitere Erläuterungen zur Auswertung der Diffraktogramme sind in Abschnitt 3.2.3 (S. 30ff) zu finden.

Nach den Mesophasen wurde ein Diffraktogramm in der isotropen Schmelze bei 230 °C aufgenommen. Dieses besteht nur noch aus zwei Signalen (ebenfalls Abb. 28). Im Kleinwinkelbereich wird ein diffuses Signal, das einem Abstand von etwa 1,7 nm entspricht, beobachtet, d. h. der Abstand ist 18 % größer als der [100]-Abstand bei 150 °C. Im Weitwinkelbereich findet man den diffusen Halo genauso wie bei 180 °C. Das zum Diskotenabstand gehörende Signal ist nicht mehr vorhanden. Beim Vergleich der bei 230, 180 und 150 °C aufgenommenen Diffraktogramme fällt auf, dass bei 180 °C der Hauptreflex [100] eine Schulter aufweist, die bei 150 °C noch nicht vorhanden ist und die der Lage des Reflexes bei 230 °C entspricht. Das spricht dafür, dass bei 180 °C schon isotrope Anteile vorhanden sind. Diese müssen auch für die oben beschriebene geringere Ordnung in der Stapelung der Säulen verantwortlich sein. Schließlich wurde noch ein Diffraktogramm bei Raumtemperatur aufgenommen, wobei die Probe vorher nicht erwärmt worden war. Hier treten noch viel mehr und stärkere Reflexe auf als bei 150 und 120 °C und die

Signallage ist eine völlig andere, d. h. es liegt eindeutig eine kristalline Phase vor. Darüber hinaus tritt bei Raumtemperatur der [110]-Reflex im Verhältnis $\sqrt{3}:1$ zum Hauptreflex nicht mehr auf. Im Kristall geht also die hexagonale Anordnung verloren.

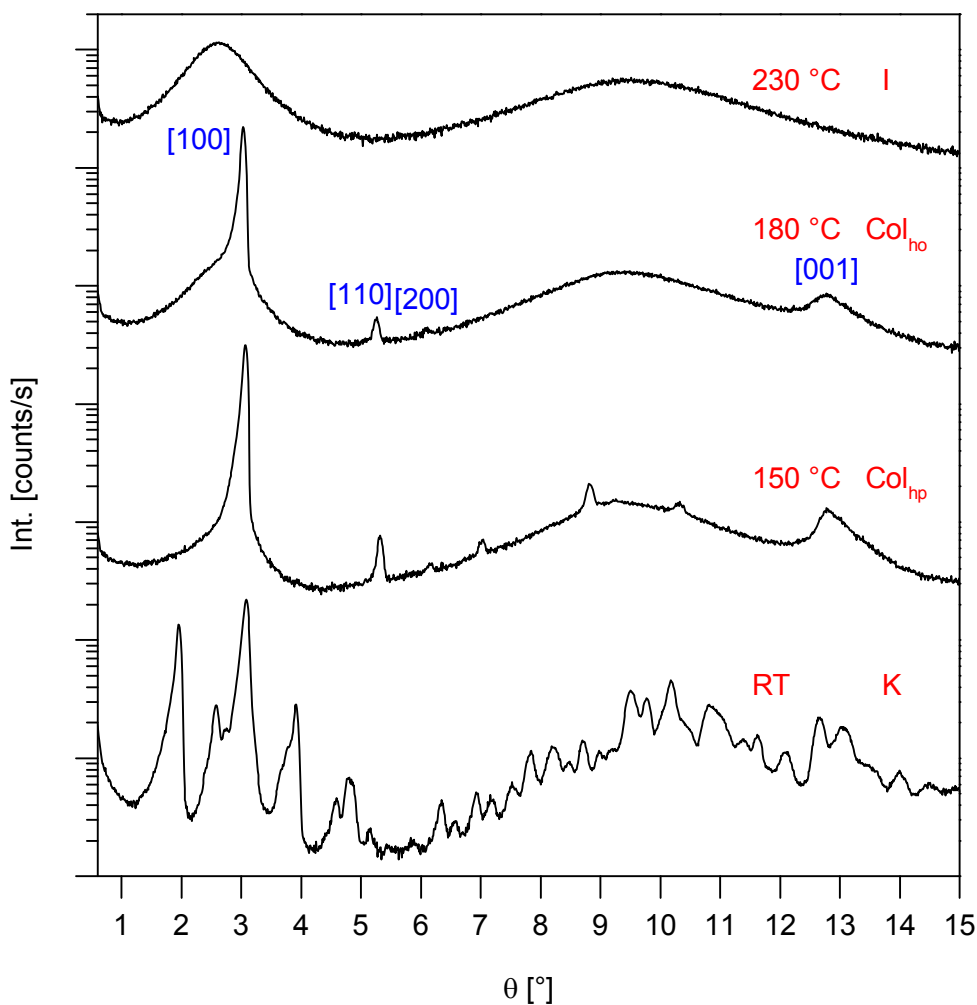


Abb. 28: Diffraktogramme der Verbindung **1c** bei verschiedenen Temperaturen in unterschiedlich stark geordneten Phasen. Der Kolumnenabstand a der Col_{ho} -Phase errechnet sich aus den Abständen der Reflexe [100], [110] und [200], man erhält $a = 1,662$ nm. Der Diskabstand $d_{[001]}$ errechnet sich direkt aus dem [001]-Reflex, man erhält $d_{[001]} = 0,348$ nm.

Bei abnehmender Temperatur ist eine lineare Verkürzung des Kolumnenabstands um $\frac{2}{3}$ pm/K zu beobachten (Tabelle 4). Dieser Effekt ist rein thermisch bedingt, der Übergang in die plastische Phase hat darauf keinen nennenswerten Einfluss. Der Interdisk-Abstand entlang der Säule bleibt hingegen gleich, d. h. die thermische

Ausdehnung findet nur in zwei Dimensionen, nämlich in der Ebene senkrecht zur Säulenachse, statt.

Tabelle 4: Netzebenenabstände der Verbindung **1c** bei verschiedenen Temperaturen.

	<i>d</i> [nm]		
	180 °C	150 °C	120 °C
[100]	1,458	1,439	1,425
[110]	0,840	0,831	0,819
[200]	0,727	0,720	0,711
[001] (Diskotenabstand)	0,348	0,348	0,348
Kolumnenabstand	1,681	1,662	1,642

Um die Veränderung des ersten DSC-Übergangs zu klären, wurden mehrere Diffraktogramme bei Raumtemperatur aufgenommen, und zwar nach dem Abkühlen aus der plastischen Phase. Direkt nach dem Abkühlen erhält man ein wenig aussagekräftiges Diffraktogramm, das kaum Signale enthält (Abb. 29). Hier liegt eine gering geordnete Morphologie vor. Wie schon mittels DSC beobachtet wurde, ist die Kristallisation kinetisch gehemmt und läuft langsam ab. 4 Stunden später treten dann auch die Signale aus der kristallinen Phase in Erscheinung. Das nach 16 Stunden aufgenommene Diffraktogramm ist dem der nicht erwärmten Probe sehr ähnlich, d. h. die Kristallisation ist langsam aber reversibel. Somit liegt, wie schon anhand der DSC-Ergebnisse vermutet, nach dem Abkühlen und Tempern die gleiche Modifikation vor, wie vor dem 1. Aufheizen.

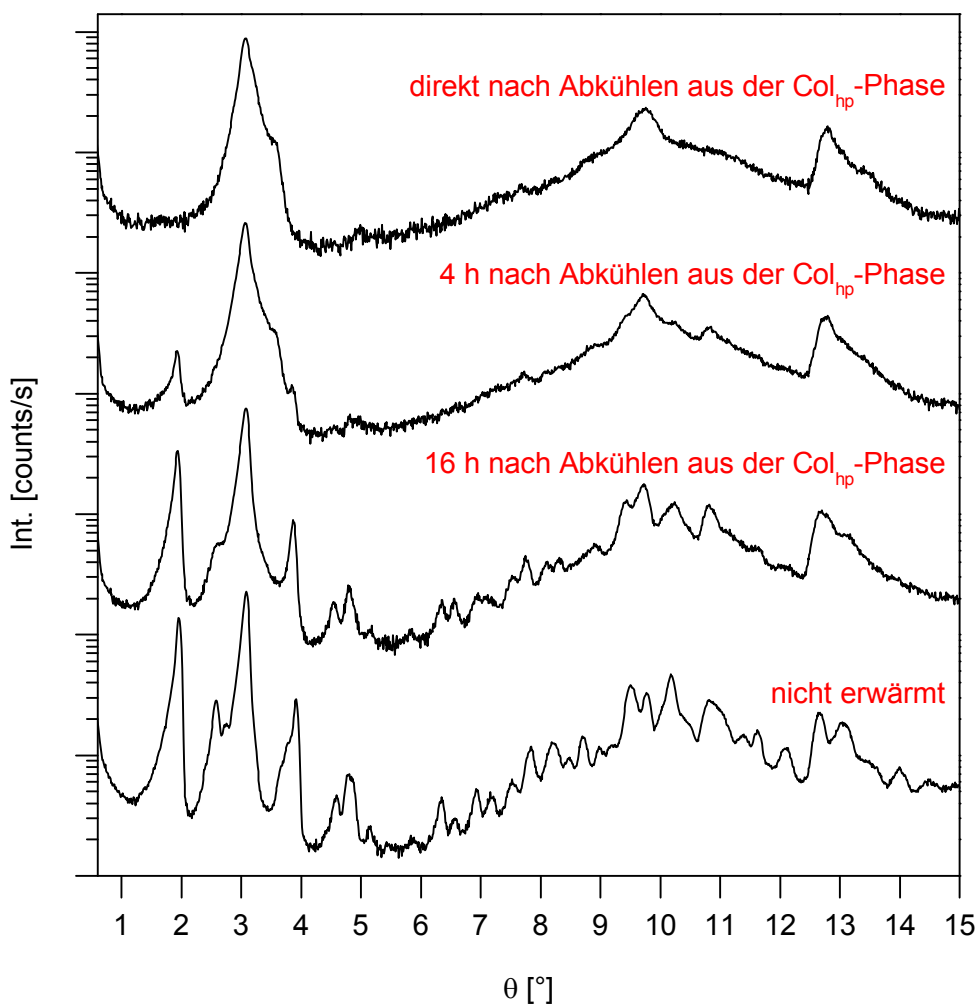


Abb. 29: Diffraktogramme der Verbindung **1c** bei Raumtemperatur. Nach dem Abkühlen aus der Mesophase tritt die Kristallisation erst langsam ein. Die Morphologie ist aber die gleiche, wie vor dem 1. Aufheizen.

Kombiniert aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie wird folgendes Phasenverhalten für **1c** abgeleitet (wiederholtes Aufheizen nach einigen Tagen), Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern: Enthalpien in kJ/mol):

K 72 (18) Col_{hp} 172 (0,2) Col_{ho} 218 (22) I.

3.3.3 *N,N',N''*-Triheptyl-1,3,5-benzoltricarboxamid

DSC: Die 2. Heizkurve der DSC zeigt bei *N,N',N''*-Triheptyl-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1d**) 2 Übergänge (Abb. 30) bei 124 °C (3 kJ/mol) und 207 °C (15 kJ/mol), die reversibel sind. Der Übergang bei 124 °C unterkühlt stark. Dies und die geringe Übergangsenthalpie lässt einen Kristallübergang vermuten.

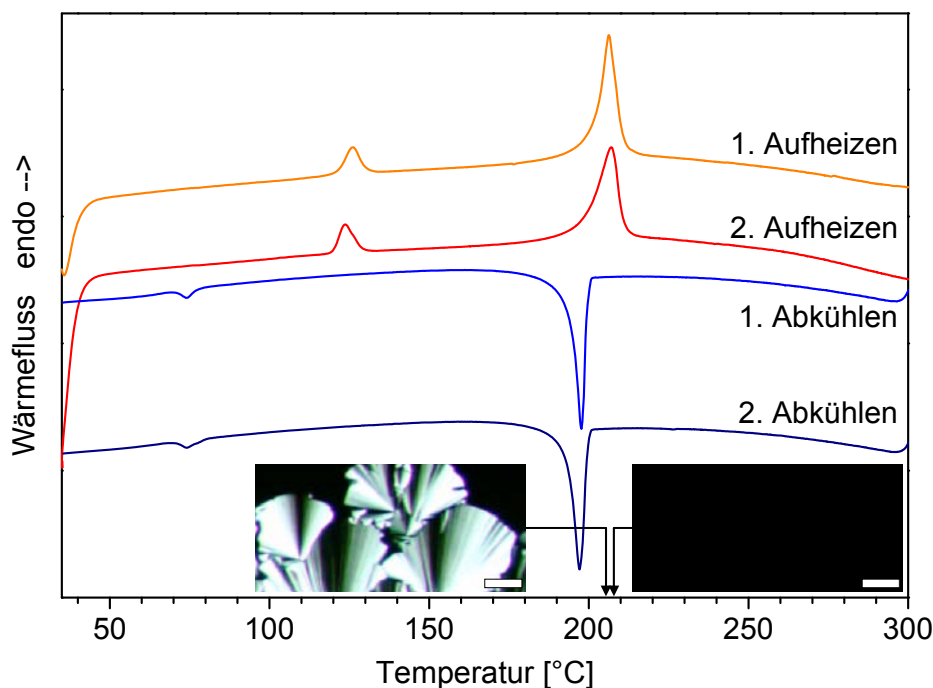


Abb. 30: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1d**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie: Beim 1. Aufheizen findet zwischen 72 und 120 °C der erste Übergang statt, der keine eindeutige Textur liefert. Von 190 bis 208 °C folgt der Übergang in die isotrope Phase. Beim Abkühlen bildet sich schon bei 205 °C sehr schnell eine dendritische Wachstumstextur, ähnlich im Vergleich zu **1c**, bei der am Rand Teile von Sphärolithen zu sehen sind, die für Col_h -Phasen typisch sind (Abb. 31).^[11] Demnach kann es sich bei dieser Phase nicht um eine zweite kristalline Phase handeln, was wegen ihrer starken Unterkühlung in der DSC zunächst vermutet wurde. Wegen der hohen Viskosität der kolumnaren Mesophasen kann auch hier die Kristallisation kinetisch gehemmt sein, was die Unterkühlung erklärt.

Der Übergangsbereich in die isotrope Phase ist, wie schon bei **1b** und **1c** beobachtet, wieder recht breit. Darüber hinaus ist deutlich zu beobachten, dass zwischen 190 und 205 °C sogar beide Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Die Erklärung für diesen Koexistenzbereich ist wieder die Wechselwirkung unterschiedlich langer polymerer Säulen. Hinzu kommt noch die unterschiedliche helikale Überstruktur der Säulen sowie deren Ausrichtung zueinander (vgl. S. 68). Beim weiteren Abkühlen friert die Struktur ein, eine Kristallisation ist nicht zu beobachten. Die eingefrorene Struktur wird erst bei 143 °C wieder weich und bei 157 °C richtig flüssig. Bereits bei 180 °C beginnt die Probe am Rand isotrop zu werden. Bei 207 °C ist sie vollständig isotrop.

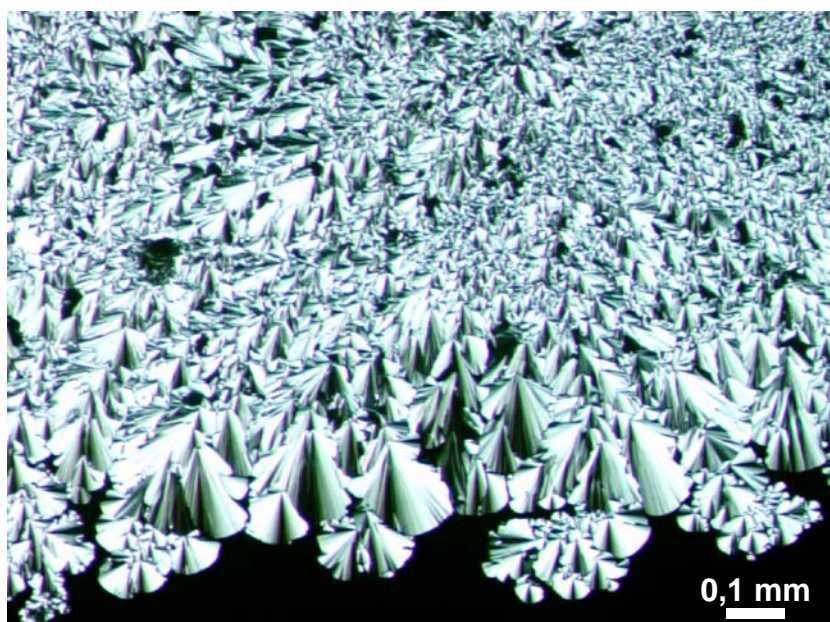


Abb. 31: Sphärolithe am Rand einer dendritische Wachstumstextur von **1d** bei 205 °C.

Röntgendiffraktometrie: Bei 150 °C erhält man ein Diffraktogramm, das eindeutig dem einer Col_{ho} -Phase entspricht (Abb. 32). Im Kleinwinkelbereich findet man drei Reflexe, die als [100], [110] und [200] indiziert werden. Die Winkel verhalten sich wie $1:\sqrt{3}:2$ und werden einer hexagonalen Phase zugeordnet. Bei Raumtemperatur ist eine große Zahl von Signalen vorhanden, was das Vorhandensein einer kristallinen Phase anzeigt. Außerdem hat sich der Hauptreflex zu größeren Abständen verschoben und statt des [110]-Reflexes sind etliche Signale bei kleineren Winkeln aufgetaucht. Obwohl die geringe Schmelzenthalpie eine ähnliche Struktur wie in der flüssigkristallinen Phase erwarten ließe, ist die Morphologie eine ganz andere. Die hexagonale Ordnung ist bei der Kristallisation verloren gegangen.

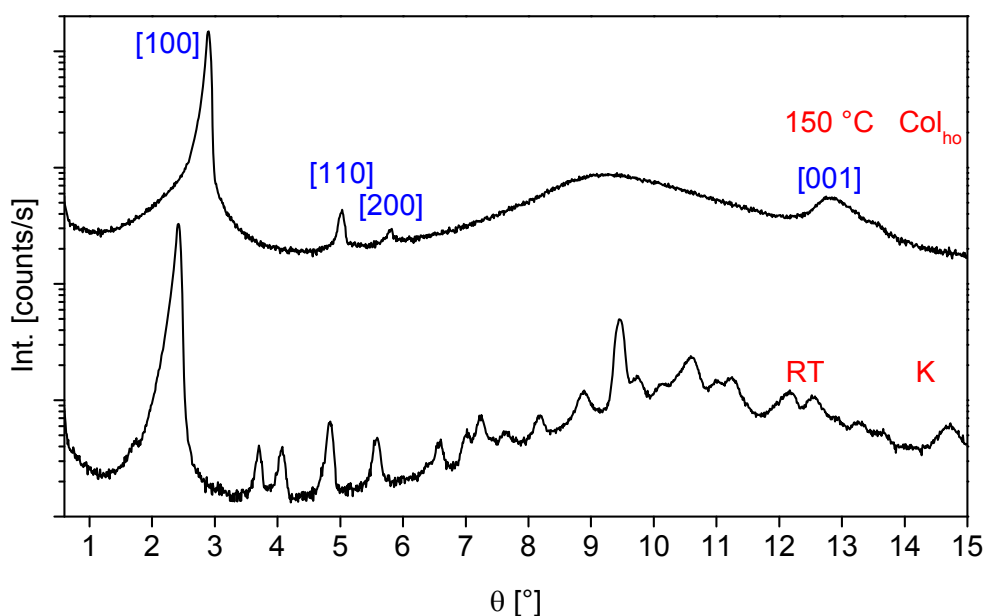


Abb. 32: Röntgendiffraktogramme von **1d** in der flüssigkristallinen Phase und im Kristall. Der Kolumnenabstand a der Col_{ho} -Phase errechnet sich aus den Abständen der Reflexe [100], [110] und [200], man erhält $a = 1,757$ nm. Der Diskabstand $d_{[001]}$ errechnet sich direkt aus dem [001]-Reflex, man erhält $d_{[001]} = 0,347$ nm.

Kombiniert aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie wird folgendes Phasenverhalten für **1d** beim 1. Aufheizen abgeleitet, Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern: Enthalpien in kJ/mol):

K 124 (3) Col_{ho} 207 (15) I.

3.3.4 N,N',N'' -Trioctyl-1,3,5-benzoltricarboxamid

Zu der Verbindung N,N',N'' -Trioctyl-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1e**) gibt es widersprüchliche Angaben aus der Literatur. Matsunaga et al.^[25, 26] fanden bei DSC-Messungen mit 5 statt 10 K/min und vermutlich beim 1. Aufheizen (nicht näher angegeben) folgende Übergänge: K 102 (19) M 204 (17) I. Xue et al.^[66] fanden hingegen folgendes Ergebnis: I 202 (12,5) M 11 (18) K, wobei diese Werte beim

Abkühlen (!) mit 5 K/min erhalten wurden. Um diese widersprüchlichen Angaben aus der Literatur zu klären, wurden auch Tieftemperaturmessungen durchgeführt.

DSC: Der Klärpunkt liegt reproduzierbar bei 207 °C (12 kJ/mol). Nur beim 1. Aufheizen treten Übergänge bei 117 °C (16 kJ/mol) und 212 °C auf (Abb. 33). Ab dem 2. Aufheizen beobachtet man stattdessen einen Übergang bei 28 °C (17 kJ/mol). Die hier schmelzende Phase wird nur beim Abkühlen aus der Mesophase gebildet. Das sieht man daran, dass beim „0. Abkühlen“, also dem Abkühlen von Raumtemperatur auf -20 °C vor dem 1. Aufheizen, keine Kristallisation eintritt. Ab dem folgenden Abkühlen zeigen die Messkurven einen Übergang bei 8 °C (17 kJ/mol). Die DSC-Untersuchungen haben hier einen komplizierten Polymorphismus aufgedeckt. Da der von Matsunaga et al. beschriebene Übergang nur beim 1. Aufheizen auftritt, während der von Xue et al. beschriebene nur ab dem 2. Aufheizen (bzw. 1. Abkühlen) vorhanden ist, konnte der scheinbare Widerspruch aufgeklärt werden, da beide Übergänge unter entsprechenden Bedingungen gefunden wurden.

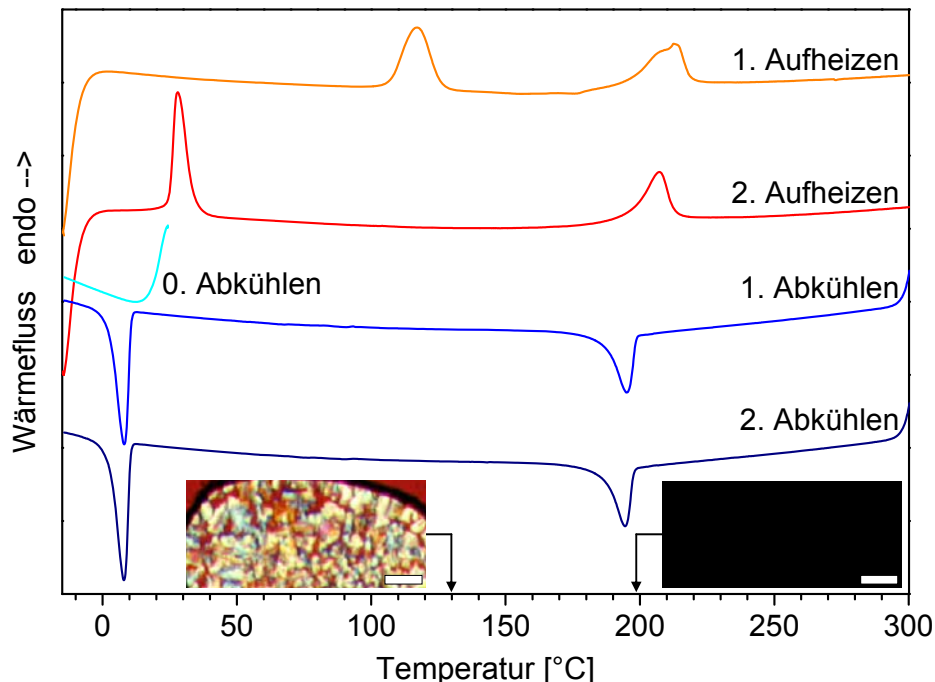


Abb. 33: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1e**, das „0. Abkühlen“ ist das Abkühlen von Raumtemperatur auf -20 °C vor dem 1. Aufheizen, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Eine weitere Probe wurde ebenfalls wie oben aufgeheizt und anschließend nur auf Raumtemperatur abgekühlt und 89 h stehen gelassen. Beim erneuten Aufheizen tritt der sonst nur beim 1. Aufheizen vorhandene Übergang bei 124 °C wieder schwach in Erscheinung (Abb. 34), d. h. die unterkühlte Mesophase wird langsam in die thermodynamisch stabilere kristalline Phase umgewandelt.

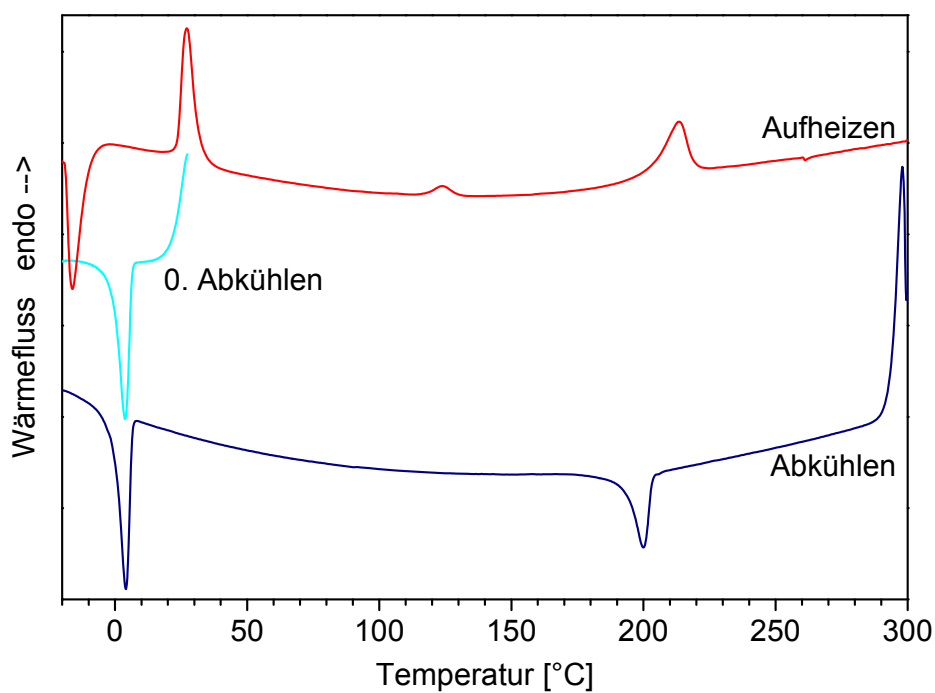


Abb. 34: Weitere DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1e** nach stehen lassen bei Raumtemperatur (89 h).

Polarisationsmikroskopie: Passend zur DSC findet man beim 1. Aufheizen die Übergangstemperaturen K 115 M 188 I. Beim Abkühlen tritt eine sehr feine dendritische Textur auf (Abb. 35), ähnlich der von **1c**. Es liegt also auch hier eine Col_h-Phase vor.

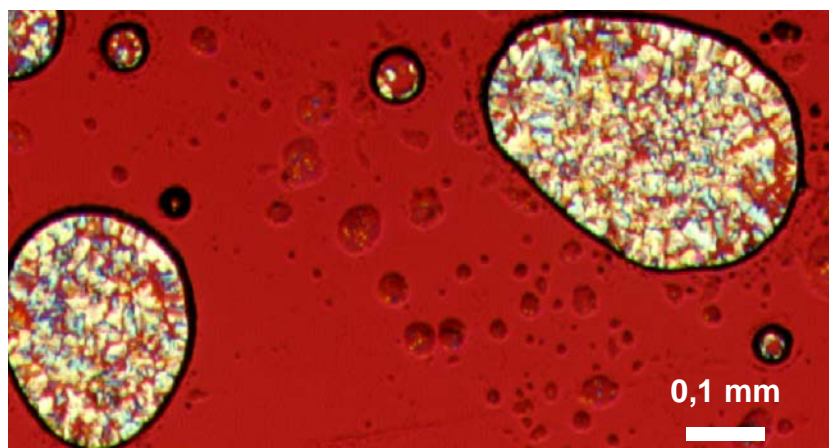


Abb. 35: Feine dendritische Textur der Col_h-Phase von **1e** bei 130 °C.

Röntgendiffraktometrie: Um den Polymorphismus genauer zu untersuchen, wurden Diffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen verglichen. Das erste wurde bei 150 °C aufgenommen. Dazu war die Probe vorher auf 250 °C aufgeheizt worden, sodass der nur beim 1. Aufheizen auftretende Übergang bei 212 °C überschritten worden war. Anschließend wurde aus der isotropen Schmelze abgekühlt um die reine flüssigkristalline Phase zu erhalten. Wie bei den kürzerkettigen Analogen erhält man ein Diffraktionsmuster, das eindeutig dem einer Col_h-Phase entspricht (Abb. 36).

Eine weitere Probe wurde direkt auf 150 °C erhitzt, sodass der Übergang bei 212 °C noch nicht überschritten wurde. Das erhaltene Diffraktogramm ist mit dem oben genannten fast identisch, mit der Ausnahme, dass ein weiteres Signal bei 13,57° (0,328 nm) vorhanden ist (Abb. 36). Hier ist also ein Ordnungsmerkmal vorhanden, das durch einmaliges Aufheizen über 212 °C verloren geht. Im Folgenden wird diese unbekannte Phase mit „X“ bezeichnet.

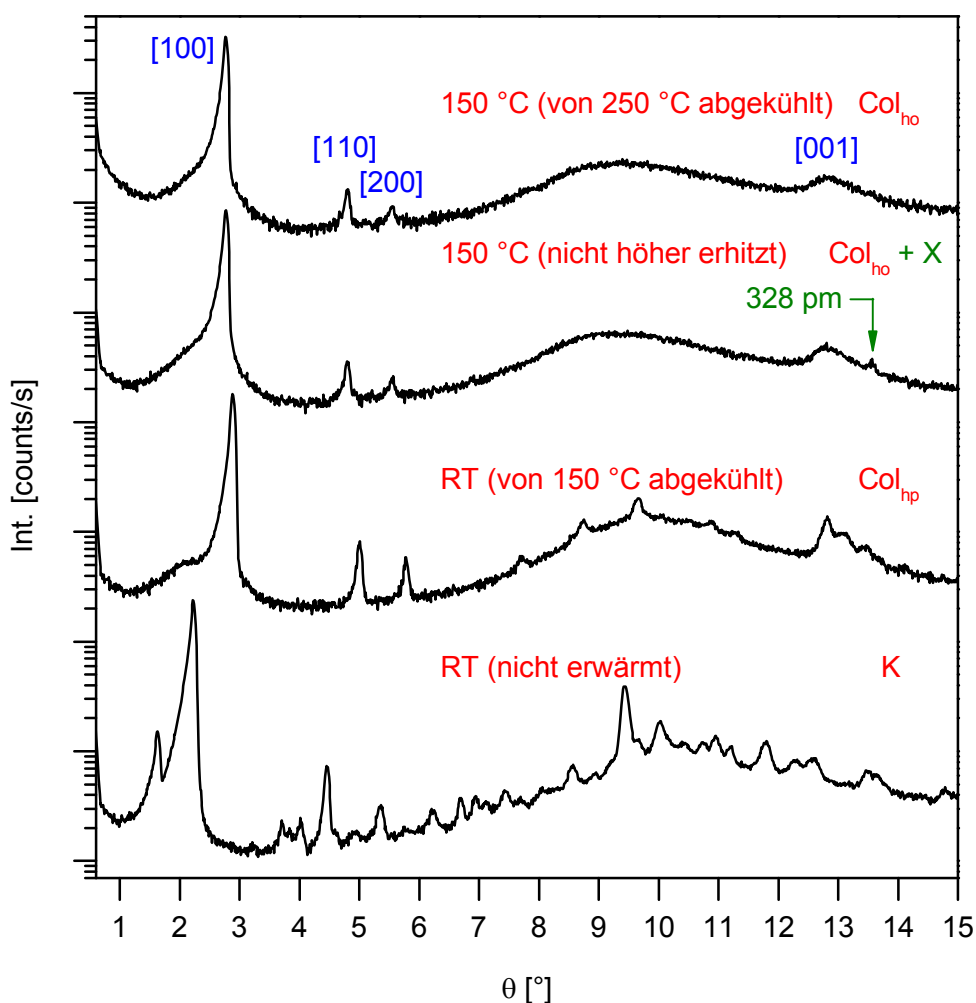


Abb. 36: Diffraktogramme der Verbindung **1e** bei verschiedenen Temperaturen: reine Col_{ho} -Phase bei 150 °C nach dem Abkühlen aus der isotropen Schmelze, Col_{ho} -Phase mit Anteilen der als „X“ bezeichneten Phase bei 150 °C vor dem Aufheizen in die isotrope Schmelze sowie metastabile Col_{hp} -Phase und kristalline Phase bei Raumtemperatur. Der Kolumnenabstand a der Col_{hp} -Phase errechnet sich aus den Abständen der Reflexe [100], [110] und [200], man erhält $a = 1,842$ nm. Der Diskabstand $d_{[001]}$ errechnet sich direkt aus dem [001]-Reflex, man erhält $d_{[001]} = 0,346$ nm.

Bei Raumtemperatur wurden auch wieder zwei Diffraktogramme aufgenommen, und zwar sowohl von einer nicht geschmolzenen Probe, als auch von einer von 150 °C abgekühlten Probe. Das Diffraktogramm der nicht geschmolzenen Probe besteht aus einer großen Zahl von Reflexen (Abb. 36). Der stärkste entspricht einem Abstand von 1,90 nm gegenüber 1,60 nm in der Col_{ho} -Phase. Außerdem ist noch ein Reflex, der einem Abstand von 2,71 nm entspricht, vorhanden. Die Probe ist eindeutig kristallin und zeigt keine hexagonale Ordnung. Ein ganz anderes

Diffraktogramm erhält man nach dem Abkühlen von 150 °C aus der Col_{ho}-Phase. Hier liegt eine hexagonale Phase mit dreidimensionaler Ordnung, also eine Col_{hp}-Phase vor. Die Signale sind leicht zu geringeren Abständen verschoben, wobei es sich um einen thermischen Effekt handelt. Beim Abkühlen aus der Col_{ho}-Phase ist die Kristallisation kinetisch so stark gehemmt, dass zunächst monotrop die strukturverwandte Col_{hp}-Phase gebildet wird. Aus dieser metastabilen plastischen Phase entsteht erst nach mehreren Tagen wieder die thermodynamisch stabilere kristalline Phase. Diese ist so stabil, dass sie beim Erwärmen gleich in die flüssigkristalline Col_{ho}-Phase übergeht. Damit sind auch die oben beschriebenen unterschiedlichen Aufheizkurven aus der DSC erklärt.

Stals et al.^[32] untersuchten diese Verbindung auch IR-spektroskopisch. Dadurch wiesen sie das Vorhandensein zweier Kristallstrukturen nach, von denen die eine in die andere durch Aufheizen bis zur isotropen Schmelze und anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur umgewandelt werden kann. Dass es sich bei der letztgenannten in Wirklichkeit um eine Col_{hp}-Phase handelt, wurde nicht entdeckt. Weiterhin wurde beschrieben, dass nach einigen Tagen bei Raumtemperatur wieder eine Rückorientierung stattgefunden hat, bei der die C₃-symmetrische Packung zugunsten einer Packung mit optimierter Raumausfüllung aufgegeben wird. Die bei eigenen Messungen gefundene und mit „X“ bezeichnete Phase wurde nicht beschrieben.

Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen zeigen, dass Verbindung **1e** einen komplizierten Polymorphismus besitzt, der schematisch in Abb. 37 dargestellt ist. Beim Abkühlen aus der Col_{ho}-Phase ist die Kristallisation kinetisch so stark gehemmt, dass zunächst monotrop die strukturverwandte Col_{hp}-Phase gebildet wird. Aus dieser metastabilen plastischen Phase entsteht erst nach mehreren Tagen wieder die thermodynamisch stabilere kristalline Phase. Diese ist so stabil, dass sie beim Erwärmen gleich in die flüssigkristalline Col_{ho}-Phase übergeht. Zusätzlich ist noch eine mit „X“ bezeichnete Phase vorhanden. Diese besitzt ein zusätzlich vorhandenes Ordnungsmerkmal, das durch einmaliges Aufheizen über 212 °C verloren geht.

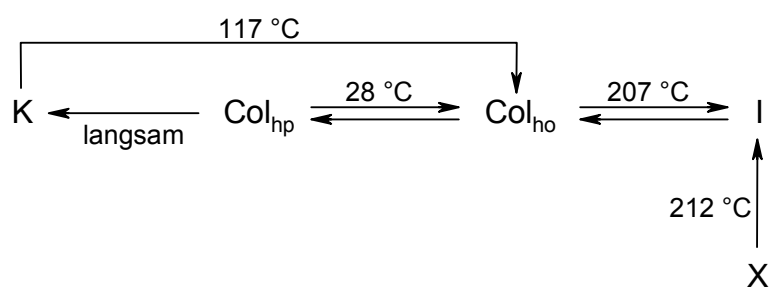


Abb. 37: Schematische Darstellung des Polymorphismus von **1e**.

3.3.5 Vergleiche innerhalb der Serie

Genau wie die vier vorne beschriebenen Beispiele **1b**, **1c**, **1d** und **1e** wurden auch die Verbindungen **1a** und **1f** untersucht (ausführliche Beschreibung in Anhang I). Die Phasenübergänge aller Verbindungen mit Benzolkern und linearen Alkylsubstituenten (**1a** bis **1f**) sind in Abhängigkeit von der Länge der Seitenketten in Abb. 38 dargestellt. Die Übergangstemperaturen wurden aus den 1. Aufheizkurven der DSC entnommen, da bei einigen Verbindungen der Klärpunkt so hoch liegt, dass bereits thermische Zersetzung beginnt. Dadurch sind die Übergänge beim normalerweise verwendeten 2. Aufheizen nicht immer reproduzierbar. Die zusätzlich noch auftretenden Kristallübergänge sind hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Diese sind zusammen mit den genauen Temperaturen und den Enthalpien aller Übergänge in Tabelle 5 aufgelistet.

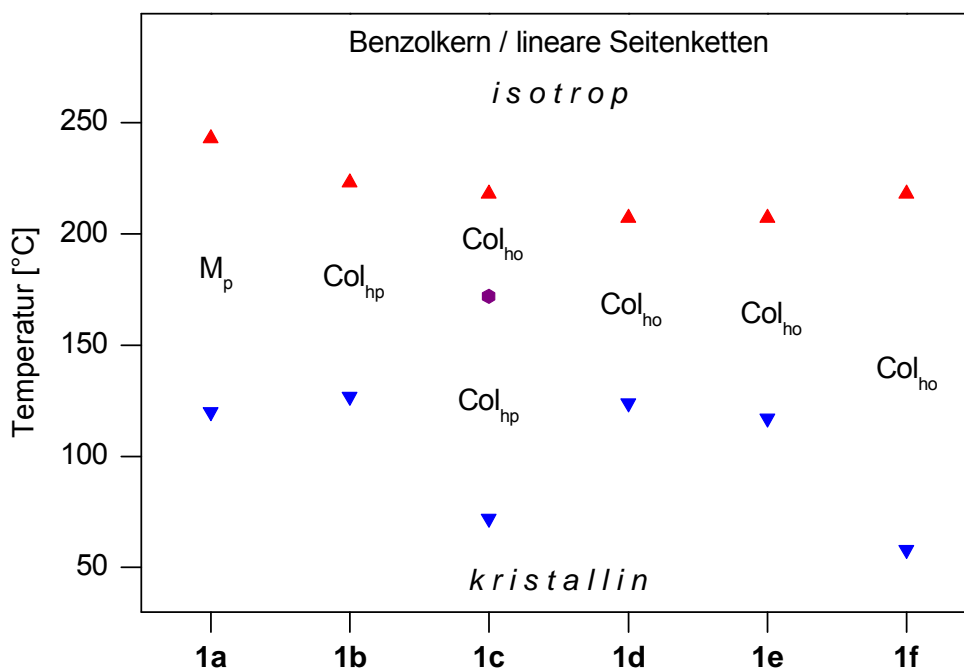
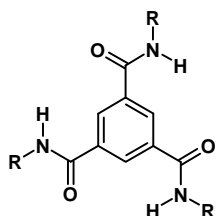


Abb. 38: Phasenübergangstemperaturen der Verbindungen mit Benzolkern und linearen Seitenketten in Abhängigkeit der Länge der Seitenketten (DSC, 1. Aufheizen). M: nicht identifizierte Mesophase, Col: kolumnare Mesophase, h: hexagonal, p: plastischkristallin, o: geordnet flüssigkristallin.

Tabelle 5: Phasenverhalten der Verbindungen mit Benzolkern und linearen Alkylsubstituenten.

K: kristallin, M: nicht identifizierte Mesophase, Col: kolumnare Mesophase, h: hexagonal, p: plastischkristallin, o: geordnet flüssigkristallin, I: isotrop.



R:

Übergangstemperaturen [°C] (ΔH [kJ/mol]),

1. Aufheizen

	1a	K 120 (6) M _p 243 (29) I
	1b	K ₁ 102 (4) K ₂ 127 (1,5) Col _{hp} 223 (21) I
	1c	K 72 (18) Col _{hp} 172 (0,2) Col _{ho} 218 (22) I (wiederholtes Aufheizen)
	1d	K 124 (3) Col _{ho} 207 (16) I
	1e	K 117 Col _{ho} 207 I (vereinfacht, vgl. Abb. 37, S. 56)
	1f	K ₁ 58 (47) Col _{ho} 218 (19) I, K ₂ 26 (15) Col _{ho} 216 (16) I (wiederholtes Aufheizen)

Die Verbindungen **1a** und **1b** zeigen keine flüssigkristallinen Phasen, wohl aber plastischkristalline Mesophasen. **1a** durchläuft zwischen dem kristallinen Festkörper und der isotropen Flüssigkeit eine plastische Phase. Dabei handelt es sich nicht um eine Col_{hp}-Phase, da keine hexagonale Ordnung vorhanden ist. Die Phase wird mit M_p (plastische Mesophase) abgekürzt. Bei **1b** findet man eine zweite kristalline Phase gefolgt von einer plastischen Phase, bei der es sich um eine Col_{hp}-Phase handelt. Eine plastische Phase kann man an der Textur unter dem Polarisationsmikroskop erkennen. Wenn eine solche Phase – wie bei **1b** – beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze gebildet wird, sind zunächst scharfe Nadeln zu beobachten, die an Kristalle erinnern, und leicht mit diesen verwechselt werden können. Mit der Zeit wachsen diese Nadeln zu breiteren Bändern. Allein durch die Bilder kann die

plastische Phase jedoch nicht nachgewiesen werden. Erst unter Scherung ist zu beobachten, dass diese Bänder biegsam sind, während kristalline Nadeln unter leichter Scherung ihre Form behalten und unter starker Scherung brechen. Es ist also wichtig, unter Scherung die Konsistenz der Probe zu beobachten. Abb. 24 (S. 39) zeigt die Textur dieser plastischen Phase vor und nach dem Scheren. Um nachzuweisen, ob in der plastischen Phase eine hexagonale Ordnung vorhanden ist, ob es sich also wie bei **1b** um eine Col_{hp} -Phase handelt, muss die Röntgendiffraktometrie hinzugezogen werden. Das Diffraktogramm einer Col_{hp} -Phase wurde bereits in Abb. 20 (S. 32) gezeigt.

Bei **1c**, **1d**, **1e** und **1f** wird eine flüssigkristalline Col_{ho} -Phase gebildet. Diese ist nach dem Abkühlen aus der isotropen Schmelze an einer dendritischen Wachstumstextur oder einer Sphärolithstruktur zu erkennen (Abb. 27, S. 43 für **1c** und Abb. 31, S. 49 für **1d**). Die Verbindung **1c** durchläuft sogar zwei Col_h -Phasen. Die zunächst gebildete plastischkristalline Col_{hp} -Phase wird beim Aufheizen in eine flüssigkristalline Col_{ho} -Phase umgewandelt. Somit wirkt **1c** als Bindeglied zwischen den kurzkettigen Verbindungen mit plastischen Phasen und den langkettigen mit flüssigkristallinen Eigenschaften. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Col_h -Phasen ist beim Übergang $Col_{hp} \rightarrow Col_{ho}$ von **1c** keine Änderung der Textur zu beobachten. Die in Abb. 24 (S. 39) gezeigte Textur von **1b** ist nur beim Übergang von der isotropen in die plastische Phase zu beobachten.

Verbindung **1e** zeigt einen komplizierten Polymorphismus (Abb. 37, S. 56). Beim Abkühlen aus der Col_{ho} -Phase wird wie bei **1c** eine Col_{hp} -Phase gebildet, die aber im Gegensatz zu **1c** monotrop ist. Die Kristallisation erfolgt erst nach mehreren Tagen. Beim Erwärmen geht die kristalline Phase gleich in die flüssigkristalline Col_{ho} -Phase über. Zusätzlich ist noch eine weitere Phase vorhanden, die beim einmaligen Aufheizen über 212 °C verschwindet und danach nicht wieder gebildet wird. Weitere Details zur Verbindung **1e** finden sich in Abschnitt 3.3.4 (S. 50).

Auch Verbindung **1f** zeigt einen Polymorphismus, sie bildet beim Abkühlen noch eine weitere kristalline Phase (Tabelle 5, S. 58). Dies ist sehr deutlich im DSC Aufheiz- und Abkühlkurven sichtbar (Abb. 39). Hier sieht man beim 1. Aufheizen den Schmelzübergang mit hoher Enthalpie (47 kJ/mol) der Modifikation K_1 sowie bei späteren Messzyklen den Schmelzübergang der Modifikation K_2 bei niedrigerer

Temperatur und mit geringerer Enthalpie (15 kJ/mol). K_2 ist also nur metastabil, die Bildung der stabileren Phase K_1 ist kinetisch gehemmt.

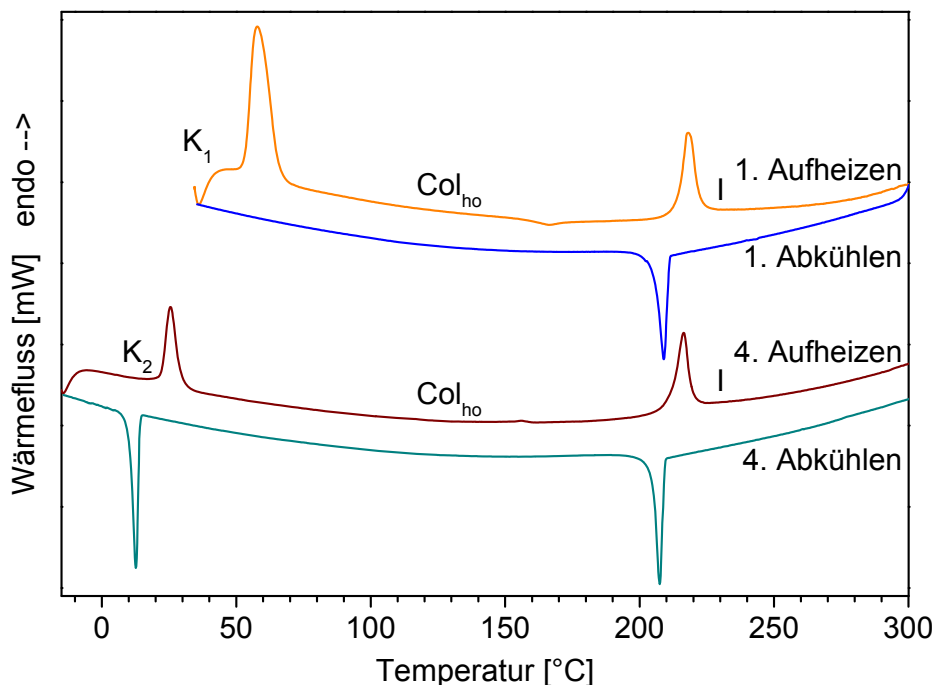


Abb. 39: Die DSC-Kurven des 1. und 4. Aufheizens und Abkühlens von **1f**, zeigen die Schmelzübergänge der beiden kristallinen Phasen K_1 und K_2 . K_2 schmilzt bei niedrigerer Temperatur und mit geringerer Enthalpie.

Die Klärpunkte der flüssigkristallinen Verbindungen (**1c** bis **1f**) liegen zwischen 207 und 218 °C und damit relativ dicht zusammen. Der Bereich, in dem die flüssigkristalline Phase stabil ist, breitet sich aber mit steigender Kettenlänge zu niedrigeren Temperaturen aus (Abb. 40). Während **1c** oberhalb von 172 °C eine flüssigkristalline Phase bildet, ist diese bei **1f** schon ab 58 °C stabil. Hier liegt mit 160 K die breiteste flüssigkristalline Phase vor. Insgesamt ergibt sich folgende Struktur-Eigenschaftsbeziehung: Je länger die Seitenkette ist, desto breiter wird die flüssigkristalline Phase. Während sich der Klärpunkt kaum ändert, sinkt die untere Umwandlungstemperatur deutlich ab. Die langen flexiblen Seitenketten wirken also als Weichmacher, d. h. sie verhindern die Bildung einer dreidimensionalen kristallinen Ordnung, wie sie in den kristallinen und auch in den plastischkristallinen Phasen vorhanden ist. Die höher geordneten plastischkristallinen Phasen werden nur von den kurzgekettigen Verbindungen gebildet. Bei etlichen Verbindungen unterkühlt die Mesophase stark oder erstarrt beim Abkühlen als mesomorphes Glas.

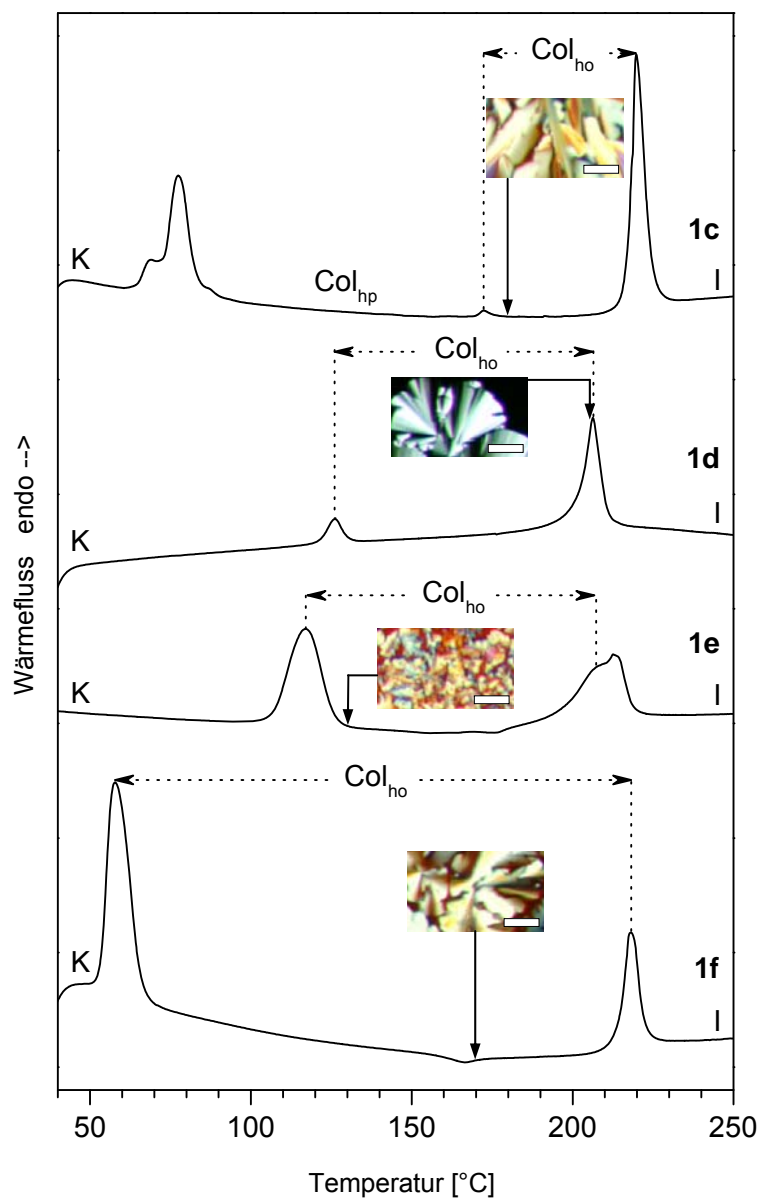


Abb. 40: DSC-Kurven (1. Aufheizen) der Verbindungen **1c** bis **1f**: Der Stabilitätsbereich der flüssigkristallinen Phase (\leftrightarrow) breitet sich mit steigender Kettenlänge zu niedrigeren Temperaturen aus. Die Mesophasentexturen wurden beim 1. Abkühlen bei der angezeigten Temperatur (\downarrow) aufgenommen, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Die Verbindungen **1a** bis **1f** wurden bereits von Matsunaga et al.^[25, 26] beschrieben. Mittels DSC wurden bei 5 statt 10 K/min und vermutlich beim 1. Aufheizen (nicht näher angegeben) folgende Übergänge gefunden (Tabelle 6):

Tabelle 6: Phasenübergangstemperaturen der Verbindungen mit Benzolkern und linearen Alkylsubstituenten: Vergleich der Literaturwerte mit den eigenen Messungen.

Übergangstemperaturen [°C] (ΔH [kJ/mol]), 1. Aufheizen		
	Literaturwerte ^[25, 26]	eigene Messungen
1a	K ₁ 98 (8) K ₂ 226 (17) I	K 120 (6) M _p 243 (29) I
1b	K ₁ 75 (6) K ₂ 119 (10) M 206 (6) I	K ₁ 102 (4) K ₂ 127 (1,5) Col _{hp} 223 (21) I
1c	K 99 (12) M 205 (22) I	K 79 (18) Col _{hp} 172 (0,2) Col _{ho} 218 (22) I
1d	K 116 (16) M 208 (12) I	K 124 (3) Col _{ho} 207 (16) I
1e	K 102 (19) M 204 (17) I	K 117 (16) Col _{ho} 212 (15) I
1f	K 49 (47) M 208 (20) I	K 58 (47) Col _{ho} 218 (19) I

Allgemein liegen die selbst gemessenen Temperaturen in der Regel höher als die Literaturwerte, was an der höheren Heizgeschwindigkeit liegen kann. Außerdem wurde bei der Verbindung **1c** ein zusätzlicher schwacher Übergang (Col_{hp} → Col_{ho}) gefunden. Der in dieser Arbeit beobachtete Polymorphismus von **1e** und **1f** wurde von Matsunaga et al. nicht beschrieben. Es wird beschrieben, dass **1a** einen fest-fest Übergang zeige und keine flüssigkristalline Phase bilde, was durch eigene Beobachtungen scheinbar zunächst bestätigt wurde. Genauere Beobachtungen im Mikroskop unter Scherung zeigten aber, dass es sich tatsächlich um eine plastischkristalline Mesophase handelt, die leicht mit einer kristallinen Phase verwechselt werden kann. Bei den anderen homologen Verbindungen werden viskose, doppelbrechende Flüssigkeiten beschrieben, die Fächer-, gebrochene Fächer- oder Fokalkegelt Texturen zeigen, während die eigenen Beobachtungen sphärolithische Texturen ergaben. Allerdings werden die Begriffe hierfür in der Literatur nicht einheitlich verwendet. Bei den mit M gekennzeichneten Mesophasen, die seinerzeit nicht sicher zugeordnet werden konnten, handelt es sich, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, um Col_h-Phasen, teilweise geordnet flüssigkristallin, teilweise plastisch. Die Col_{hp}-Phase war allerdings zur damaligen Zeit noch gar nicht bekannt.

Mittels Röntgendiffraktometrie wurde der *Kolumnenabstand* in der Col_h -Phase bei 150 °C gemessen. Dieser steigt, wie zu erwarten ist, mit zunehmender Kettenlänge linear an (Abb. 41). Die Verlängerung des Abstands beträgt etwa 0,1 nm pro zusätzlicher Methylengruppe.

Verbindung	Kolumnenabstand [nm]
1b	1,570
1c	1,662
1d	1,757
1e	1,842
1f	2,010

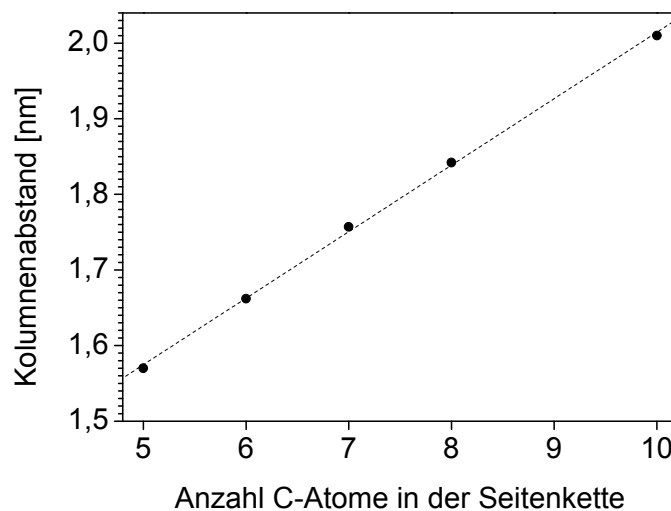


Abb. 41: Kolumnenabstand in der Col_h -Phase bei 150 °C in Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome in der Seitenkette.

Durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde gezeigt, dass der Kolumnenabstand in den Col_h -Phasen außerdem von der Temperatur abhängt. Die thermische Ausdehnung beträgt etwa $\frac{2}{3}$ pm/K bei den Verbindungen **1c** und **1f** bzw. $\frac{1}{2}$ pm/K bei **1o**. Der Übergang zwischen den Phasen Col_{ho} und Col_{hp} hat darauf keinen nennenswerten Einfluss.

Aber wie muss man sich diesen Kolumnenabstand vorstellen? Wie sind die einzelnen diskotischen Moleküle angeordnet? Abb. 42 zeigt im maßstabsgetreuen Kalottenmodell eine mögliche Anordnung von 2 Molekülen der Verbindung **1c**. Der Messschieber ist auf den mittels Röntgendiffraktometrie gemessenen Kolumnenabstand von 1,662 nm eingestellt. Sofern die Seitenketten in gestreckter Konformation vorliegen, berühren sie also fast den aromatischen Kern des Nachbarmoleküls.

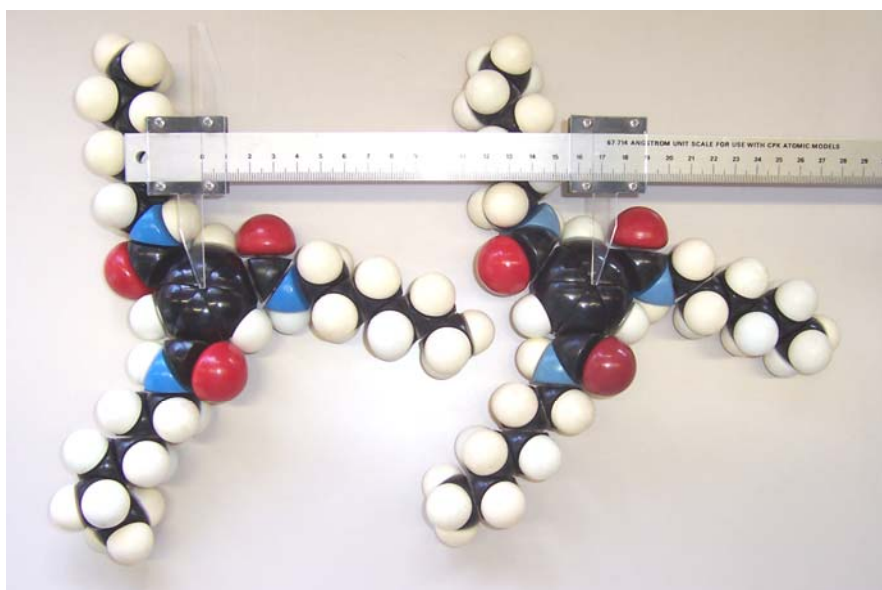


Abb. 42: Kalottenmodell einer möglichen Anordnung von 2 Molekülen der Verbindung **1c** im mittels Röntgendiffraktometrie gemessenen Kolumnenabstand.

Eine mögliche hexagonale Anordnung ist in Abb. 43 gezeichnet. Die Abstände a zwischen den Kernen wurden mit dem Programm ChemSketch^[67] berechnet. Die Abstände zwischen den Molekülen wurden so gezeichnet, dass die Berechnungen der Abstände zwischen den Kernen einen Wert von $a = 2,66$ nm ergaben, wie er aus der Röntgendiffraktometrie erhalten worden war.

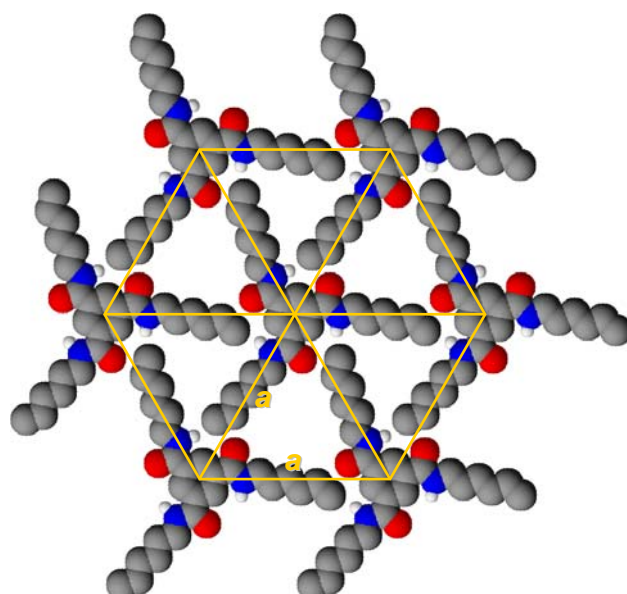


Abb. 43: Draufsicht auf eine hexagonale Anordnung in einer Col_h -Phase (hier **1c**). Die Abstände zwischen den Kernen sind so gezeichnet, dass ein berechneter Abstand a in Höhe des Messwerts aus der Röntgendiffraktometrie erhalten wurde.

Der am Modell gemessene *Diskotenabstand* liegt bei mindestens 0,335 nm, was gut mit den Messwerten aus der Röntgendiffraktometrie von 0,346 – 0,348 nm korreliert. Dieser Abstand ist unabhängig von der Länge der Seitenketten, obwohl lange Ketten flexibler sind und die Möglichkeit haben, zum Kern zurück zu falten. Eine eventuelle Rückfaltung muss daher in der Ebene des Moleküls bleiben.

Im Gegensatz zum Kolumnenabstand zeigt der Diskotenabstand keine Temperaturabhängigkeit. Der Abstand entlang der Säule bleibt also gleich, d. h. die thermische Ausdehnung findet nur in zwei Dimensionen, nämlich in der Ebene senkrecht zur Säulenachse, statt. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die Wechselwirkungen innerhalb einer Säule wesentlich stärker sind als zwischen den Säulen. Diese beiden Arten von Wechselwirkungen werden beim Übergang in die isotrope Phase in Abschnitt 3.9 (S. 135ff) näher diskutiert.

Innerhalb einer Säule sind die gestapelten Moleküle nach Literaturangaben^[35, 36, 68, 69] um ca. 60° gegeneinander verdreht. Dies ist auf die Konformation der Amidgruppen zurückzuführen, die die Wasserstoffbindungen bilden und damit die kolumnaren Aggregate zusammenhalten. Die Amidgruppen sind gegenüber der Ebene des aromatischen Rings gekippt. Aromatische Amide bevorzugen zwar die koplanare Anordnung der Carbonylgruppe zum Aromaten, da das konjugierte System damit vergrößert werden kann. In dieser Konformation sind jedoch aus sterischen Gründen keine intermolekularen Wasserstoffbindungen möglich. Der Konflikt zwischen den Anforderungen an die Konjugation und denen an intermolekulare Wasserstoffbindungen führt zu einem teilweisen Herausdrehen der Amidgruppen aus der Ebene. Dadurch entsteht eine helixförmige Anordnung der Moleküle entlang der Säulenachse (Abb. 44). Zusätzlich zu den Wasserstoffbindungen sind noch π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen möglich, die je nach Anordnung der Kerne zueinander attraktiv oder repulsiv sein können. Wenn hier nur eine einzige Benzolgruppe vorhanden ist, sind die Wechselwirkungen aber wesentlich schwächer als die der dreifachen Wasserstoffbindungen und spielen daher nur eine untergeordnetere Rolle.^[34]

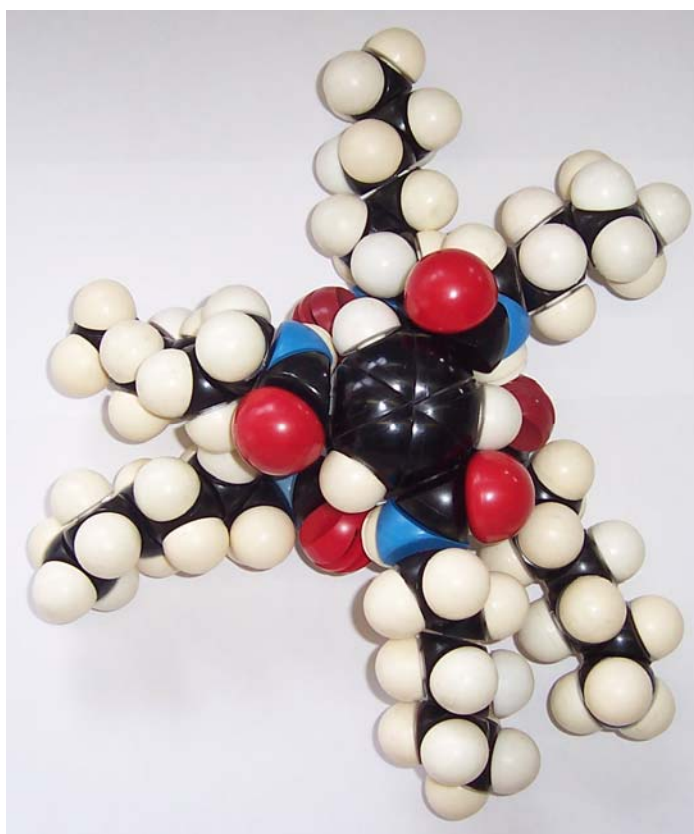


Abb. 44: Helixförmige Anordnung der Moleküle entlang der Säulenachse aufgrund von H-Bindungen (Verbindung 1c).

In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Rodrigo Q. Albuquerque (Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Theoretische Physik IV, Prof. Dr. S. Kümmel; jetzt: Chemisches Institut der São Carlos Universität São Paulo) wurden die Geometrien der gestapelten Moleküle, wie in Abschnitt 1.1 (S. 200) beschrieben, simuliert. Abb. 45 zeigt acht gestapelte Moleküle von **1f**. Die Simulation bestätigt die oben beschriebene Molekülanordnung. Der berechnete Diskotenabstand liegt bei 0,339 nm, was gut mit dem Messwert aus der Röntgendiffraktometrie von 0,347 nm und dem Wert aus dem Molekülmodell von 0,335 nm korreliert.

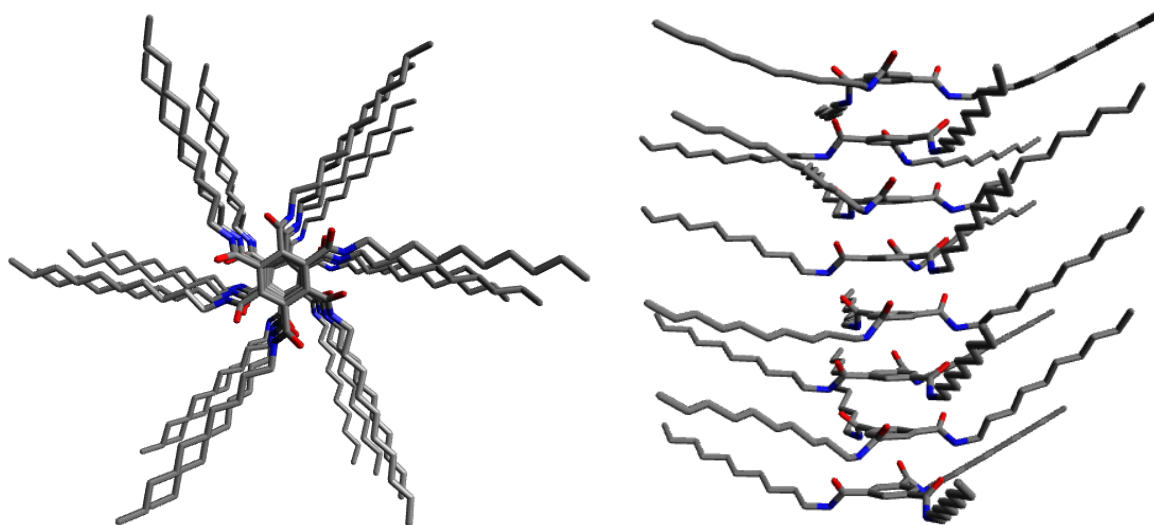


Abb. 45: Simulierte Geometrien von 8 gestapelten Molekülen von **1f**, Ansicht von oben (links) und von der Seite (rechts), (Abb. von Rodrigo Q. Albuquerque).

Diese kolumnare Anordnung liegt sowohl in der kristallinen Phase, als auch in den kolumnaren Mesophasen vor. Lightfoot et al.^[35] untersuchten das Methoxyethylderivat bei Raumtemperatur in der kristallinen Phase mittels Einkristalldiffraktometrie und fanden eine monokline Elementarzelle mit dem Winkel $\beta = 96^\circ$. Im Fall der Verbindung **1f** wurde auch ein selbst gemessenes Diffraktogramm bei Raumtemperatur ausgewertet, das in Anhang I abgebildet ist (Abb. 124, Abschnitt 8.2.2, S. 206). In Zusammenarbeit mit Dr. Wolfgang Milius (Anorganische Chemie I) wurde mit Hilfe von Indizierungsprogrammen ebenfalls eine monokline Elementarzelle gefunden, diesmal mit $\beta = 101^\circ$. Alle berechneten Werte sind in Tabelle 7 aufgelistet. Der gemessene Netzebenenabstand von $b = 0,699$ nm entspricht dabei dem doppelten Diskotenabstand. Dieses Ergebnis ist plausibel, da aufgrund der oben beschriebenen helixförmigen Anordnung nach zwei Molekülen wieder eine äquivalente Position erreicht wird.

Tabelle 7: Berechnete Werte für die monokline Elementarzelle von **1f** bei Raumtemperatur (Phase K_1).

$$a = 2,478 \text{ nm}$$

$$b = 0,699 \text{ nm}$$

$$c = 1,231 \text{ nm}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 101^\circ$$

$$\gamma = 90^\circ$$

Wie oben erwähnt, drehen sich die Amidgruppen aus der Ebene heraus. Je nachdem, in welche Richtung sie sich herausdrehen, gibt es zwei verschiedene Orientierungsmöglichkeiten, die zu zwei verschiedenen helikalen Überstrukturen führen (Links- und Rechtsschraube). Auf diese Weise können auch aus achiralen Einzelmolekülen durch die Art ihrer Assoziation chirale supramolekulare Aggregate entstehen, man spricht dann von *supramolekularer Chiralität*.^[70, 71] Bei den Verbindungen, deren Seitenketten achiral sind oder als Racemat vorliegen, wird keine der beiden Anordnungsvarianten bevorzugt, beide Helixarten kommen gleich häufig vor. Bei chiralen und nicht in racemischer Form vorliegenden Verbindungen liegt hingegen eine Energiedifferenz zwischen beiden Helixarten vor, sodass eine von ihnen bevorzugt wird.^[34, 54] Zusätzlich können sich zwei benachbarte Säulen unabhängig von ihrer helikalen Überstruktur auf zwei verschiedene Arten zueinander anordnen: Die Carbonylgruppen innerhalb einer Säule, und damit ihr Dipolmoment, können in die gleiche Richtung oder in entgegengesetzte Richtungen zeigen.^[69] Damit ergeben sich vier verschiedene Säulenarten, zwischen denen die interkolumnaren Anziehungskräfte unterschiedlich stark sind. Diese vier Säulenarten können auch noch verschieden lang sein und verschiedene Defektstellen^[53, 72, 73] besitzen, sodass sich eine Vielzahl von Säulenarten ergibt, die alle unterschiedlich stark miteinander wechselwirken. Am Klärübergang geht die hexagonale Ordnung verloren und die unterschiedlich starken Anziehungskräfte zwischen benachbarten Säulen gehen je nach ihrer Stärke nach und nach über einen großen Temperaturbereich verloren. Dadurch kommt es zu dem unter dem Mikroskop beobachteten *Koexistenzbereich* der flüssigkristallinen und der isotropen Phase. Dies führt dazu, dass sich diese Phasenübergänge in vielen Fällen über einen ungewöhnlich breiten Temperaturbereich hinziehen.

Auch von Matsunaga et al.^[25] wurden bereits Röntgendiffraktogramme beschrieben. Diese zeigen in der Mesophase nur zwei deutliche Signale: den scharfen [100]-Reflex und den diffusen Halo. Die beschriebenen zum [100]-Reflex gehörenden Abstände $d_{[100]}$ sind etwa 3 – 7 % größer als die auf eigenen Messungen beruhenden Ergebnisse. Matsunaga et al. beschreiben eine lineare Abhängigkeit zwischen $d_{[100]}$ und der Kettenlänge n erst ab $n = 7$, während die Pentyl- und Hexylderivate aus der Reihe fallen. Die eigenen Messungen zeigen hingegen einen linearen Zusammenhang schon ab $n = 5$ (s. Abb. 41, S. 63). Die Ergebnisse werden in Tabelle 8 verglichen.

Tabelle 8: $d_{[100]}$ -Abstände der unverzweigten aromatischen Verbindungen: Vergleich der Literaturwerte mit den eigenen Messungen.

	$d_{[100]}$ [nm] bei 150 °C	
	Literaturwerte ^[25]	eigene Messungen
1b	1,40	1,36
1c	1,48	1,44
1d	1,63	1,52
1e	1,65	1,60
1f	1,81	1,75

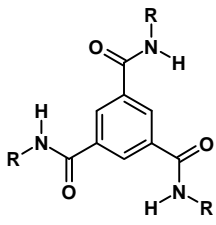
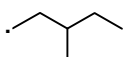
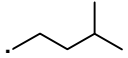
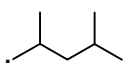
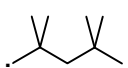
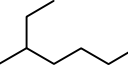
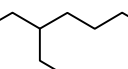
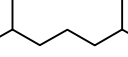
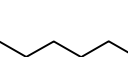
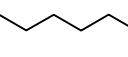
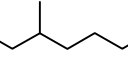
Das Maximum des diffusen Halos liegt, wie bei den eigenen Messungen, einheitlich bei 0,47 nm. Dieser Halo wurde in der Literatur^[25] irrtümlicherweise einem unregelmäßigen Diskotenabstand $d_{[001]}$ zugeordnet, der mit 0,47 nm ungewöhnlich hoch liegt, während 0,36 nm erwartet worden wären. Tatsächlich ist der Halo allgemein auf das Vorhandensein einer für Flüssigkeiten typischen Nahordnung zurückzuführen (vgl. S. 147). Dem eigentlichen Diskotenabstand entspricht ein weiteres Signal bei größeren Winkeln, das wie erwartet einem Abstand von 0,35 nm entspricht, dort aber nicht gefunden wurde. Der für die Col_h-Phase charakteristische [110]-Reflex ist bei den eigenen Messungen in allen Fällen vorhanden, während er von Matsunaga et al.^[25] nur bei den Verbindungen **1d** und **1f** gefunden wurde, wodurch Zweifel entstanden, ob hexagonale oder smektische Phasen vorliegen. Diese Unklarheiten konnten durch die Messungen in dieser Arbeit beseitigt werden. Matsunaga et al. beschreiben außerdem, dass bei den Verbindungen **1b** und **1c** bei 150 °C scharfe äußere Signale erhalten wurden, was auch durch eigene Messungen bestätigt wird. Diese Signale sind auf die dreidimensionale Ordnung der plastischen Mesophase zurückzuführen, die damals noch nicht bekannt war. Bei

Raumtemperatur fanden Matsunaga et al. bei den Verbindungen **1b** und **1c** als längsten Netzebenenabstand 1,67 bzw. 1,68 nm. Eigene Messungen lieferten hingegen wesentlich größere Werte von 2,54 bzw. 2,26 nm. Evtl. liegen diese Werte außerhalb des Messbereichs des in der Literatur verwendeten Geräts. Dort sind allerdings keine Diffraktogramme und keine Angaben zum verwendeten Messbereich gegeben.

3.4 Phasenverhalten der Verbindungen mit Benzolkern und verzweigten Alkylsubstituenten

In diesem Abschnitt werden die Verbindungen mit Benzolkern und verzweigten Alkylsubstituenten betrachtet (Tabelle 9). Als exemplarische Beispiele werden in diesem Abschnitt die Verbindungen **1j** und **1l** genauer besprochen. Die Messergebnisse der anderen Verbindungen befinden sich in Anhang I.

Tabelle 9: Strukturformeln und verwendete Nummerierung der untersuchten Verbindungen mit Benzolkern und verzweigten Alkylsubstituenten.

R:	
	1g
	1h
	1i
	1j
	1k
	1l
	1m
	1n
	1o
	1p

3.4.1 *N,N',N''*-Tris(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1j**)

DSC: In der 1. Aufheizkurve der DSC findet man bei *N,N',N''*-Tris(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1j**) einen schwachen Übergang bei 281 °C (6 kJ/mol) und einen starken bei 317 °C (72 kJ/mol) (Abb. 46). Im 2. Zyklus sind die Signale deutlich schwächer und zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Offenbar liegt hier ein teilweiser thermischer Abbau vor.

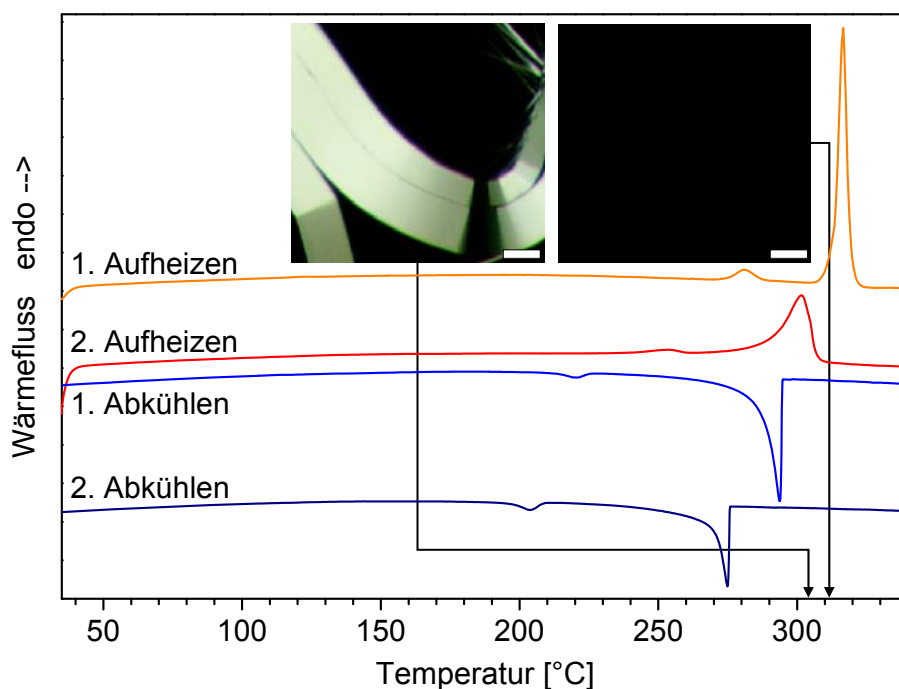


Abb. 46: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1j**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie: Passend zur DSC sieht man einen breiten Übergang zwischen 250 und 300 °C, bei dem die feinen Strukturen in größere Nadeln umgewandelt werden. Unter Scherung werden helle Bereiche sichtbar, außerdem wird die Probe weicher, d. h. es wird eine Mesophase gebildet. Zwischen 305 und 311 °C schließt sich ein scharfer Übergang in die isotrope Schmelze an. Beim Abkühlen bilden sich bei 304 °C schlagartig Nadeln. Diese wachsen auch in die Breite und sind unter Scherung biegsam, es liegt also eine plastische Phase vor (Abb. 47).

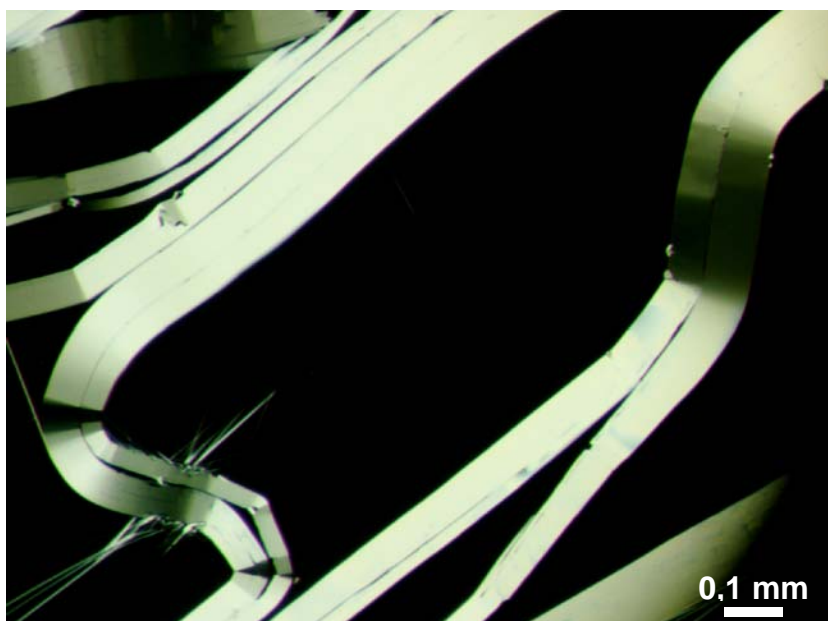


Abb. 47: *Biessame Bänder der plastischen Mesophase von 1j (304 °C), das Bild ist nach Scherung der Probe entstanden.*

Röntgendiffraktometrie: Bei Raumtemperatur, 150 °C und 250 °C erhält man nahezu gleiche Diffraktogramme, bei denen lediglich die Signale aufgrund thermischer Ausdehnung leicht verschoben sind. Für eine hexagonale Anordnung gibt es keine Anhaltspunkte, da zwischen dem [100]- und dem [200]-Reflex kein Signal auftritt. Wegen der vielen Signale wird von einer kristallinen Phase ausgegangen. Wie erwartet findet bis 250 °C keine Phasenumwandlung statt.

Kombiniert aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie wird folgendes Phasenverhalten für **1j** beim 1. Aufheizen abgeleitet, wobei die Identität der Mesophase nicht geklärt werden konnte, Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern: Enthalpien in kJ/mol):

K 281 (6) M_p 317 (72) I.

3.4.2 *N,N',N''*-Tris(2-ethylhexyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid

DSC: Die DSC Aufheiz- und Abkühlkurven zeigen bei *N,N',N''*-Tris(2-ethylhexyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**11**) auf den ersten Blick wieder nur einen Übergang mit hoher Enthalpie bei 291 °C (46 kJ/mol) (Abb. 48). Beim Vergrößern der Kurven findet man aber noch einen weiteren extrem schwachen und breiten aber reversiblen Übergang bei 241 °C (0,18 kJ/mol, beim Abkühlen bei 234 °C). Dieser erscheint zunächst vernachlässigbar, ist aber zur Interpretation der Ergebnisse aus der Mikroskopie und der Röntgendiffraktometrie wichtig.

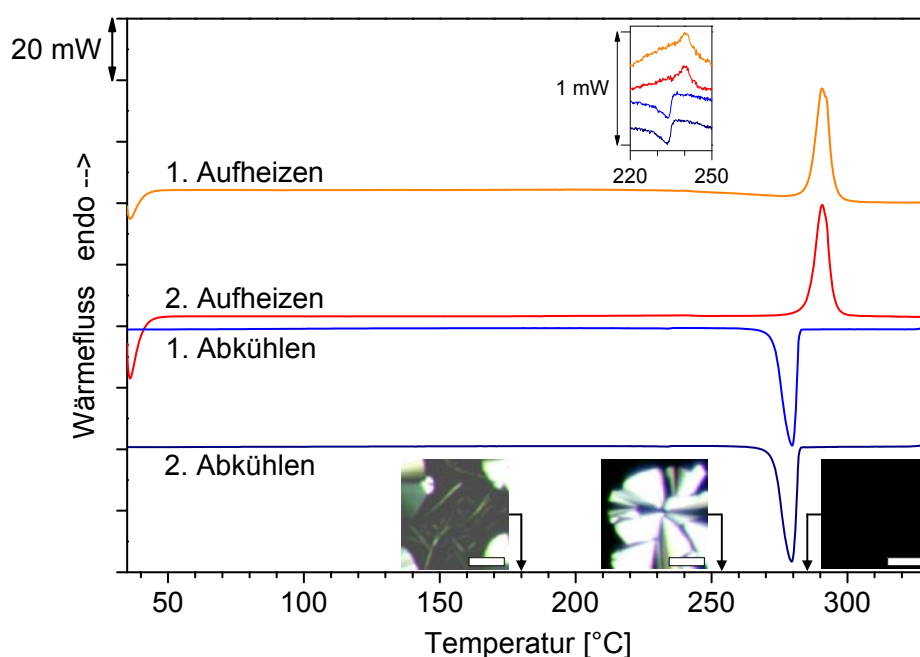


Abb. 48: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **11**, Einschub oben: Ausschnittsvergrößerung der Kurven am schwachen Übergang, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 µm.

Polarisationsmikroskopie: Beim 1. Aufheizen fällt auf, dass die Probe nicht ganz fest ist, wie bei Kristallen üblich, sondern etwas wachsartig (Abb. 49, oben). Schon bei 215 °C wird die Probe sehr hell, und fängt an, am Rand eine isotrope Schmelze zu bilden. Der Übergang in die isotrope Phase überschneidet sich mit dem viel schwächeren anderen DSC-Übergang, sodass dieser zunächst nicht zugeordnet werden kann. Bei 285 °C ist die Probe vollständig isotrop, wobei der überwiegende Teil der Probe erst kurz vor 285 °C umgewandelt wird, was zu dem scharfen DSC-Signal passt. Dabei wirkt die Probe nicht mehr krümelig sondern wird immer weicher und zieht schließlich Fäden.

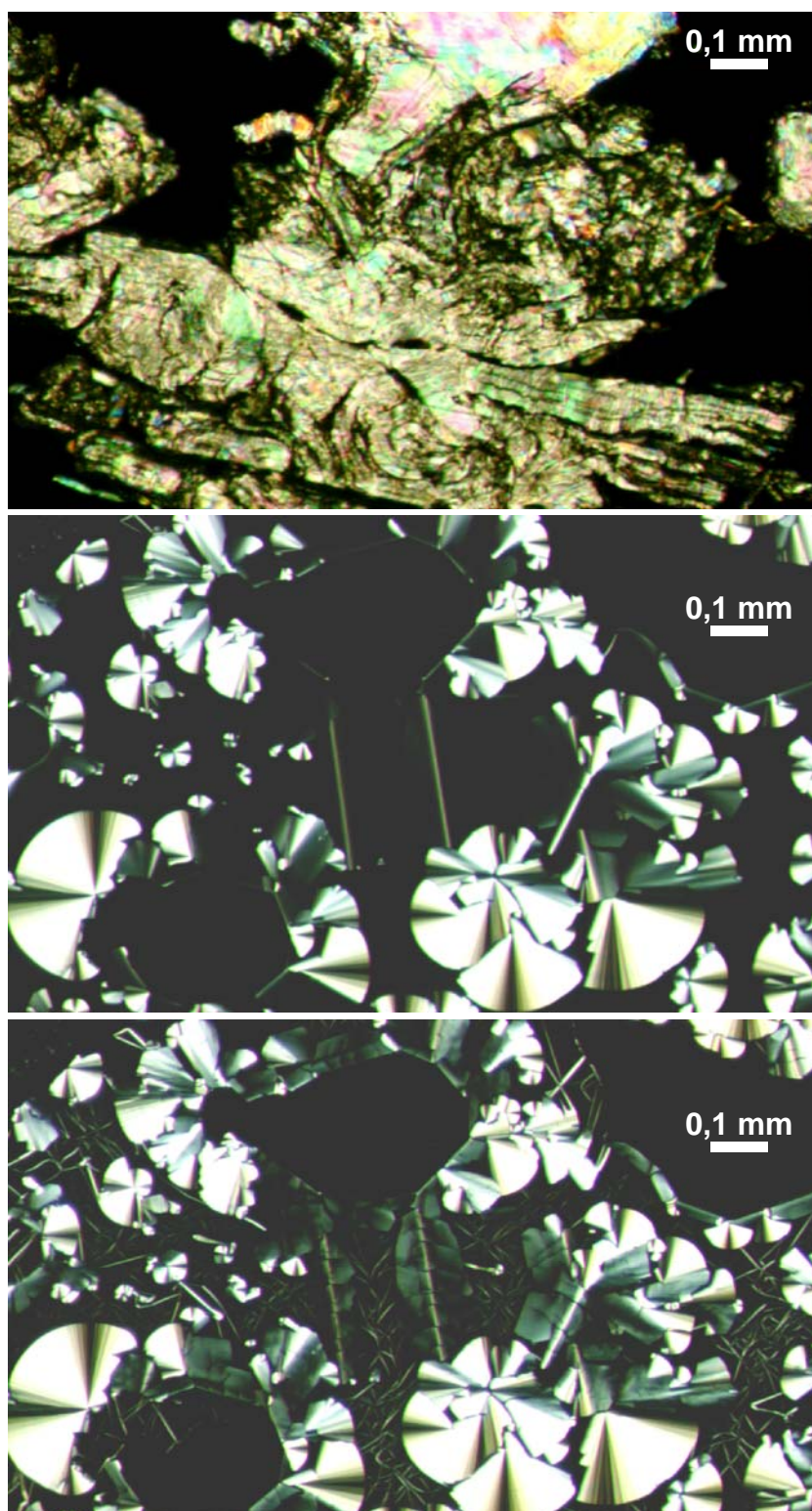


Abb. 49: Texturen von **11**: Plastische Phase beim 1. Aufheizen bei 165 °C (oben), beim Abkühlen gebildete Sphärolithe der Col_{ho}-Phase bei 200 °C (Mitte) und zusätzlich erschienene Nadeln der Col_{hp}-Phase bei 50 °C (unten).

Beim Abkühlen bilden sich zunächst für eine Col_h -Phase charakteristische Sphärolithe^[11] (255 °C) und später feine Nadeln (180 °C) (Abb. 49). Wie sich beim 2. Aufheizen zeigt, haben diese beiden Strukturen auch verschiedene Übergangstemperaturen: Während die Nadeln bereits bei 186 °C verschwinden, verschwinden die Sphärolithe erst bei 200 °C. Passend zur DSC werden also unterhalb des Klärpunkts zwei Phasen durchlaufen. In der Phase unterhalb des schwachen Übergangs sind sowohl Nadeln als auch Sphärolithe unter Scherung relativ zäh. Somit könnte eine plastische Phase infrage kommen. In der Nähe des Klärpunkts wird die Probe dann weicher, was für eine geringer geordnete flüssigkristalline Phase spricht.

Röntgendiffraktometrie: Das Diffraktogramm bei 150 °C zeigt einerseits die ersten drei Reflexe, die für Col_h -Phasen typisch sind, sowie einen relativ scharfen Diskotenabstand. Andererseits ist aber der übliche Halo, mit etlichen Signalen überlagert. Außerdem hat das Signal, das den Diskotenabstand beschreibt, eine Schulter (Abb. 50). Beides ist als Vorliegen gemischter Reflexe zu interpretieren, d. h. es ist eine dreidimensionale Ordnung vorhanden. Hier liegt eine hexagonal plastische kolumnare (Col_{hp}) Phase vor, was auch zu den Beobachtungen am Polarisationsmikroskop passt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur ergeben sich keine wesentlichen Änderungen im Diffraktogramm. Hier liegt auch bei Raumtemperatur eine hexagonale Ordnung vor, eine Kristallisation findet nicht statt. Die Signale sind lediglich etwas verschoben, was auf thermische Ausdehnung zurückzuführen ist, und besser aufgelöst, was auf einen höheren Ordnungsgrad hinweist. So sieht man deutlich, dass unter der eben genannten Schulter tatsächlich noch zwei weitere Signale liegen. Bei 180, 200 und 220 °C gibt es ebenfalls keine wesentlichen Änderungen im Diffraktogramm, die Signale werden lediglich etwas schwächer.

Bei 240 und 250 °C ist die dreidimensionale Ordnung verloren gegangen. Im Bereich des Halos ist nur noch ein Signal erkennbar, das als [210]-Reflex der hexagonalen Phase indiziert werden kann. Zudem ist die Schulter am [001]-Reflex verschwunden (Abb. 50). Zwischen 220 und 240 °C muss also ein Phasenübergang $Col_{hp} \rightarrow Col_{ho}$ stattfinden, was zu der im Mikroskop beobachteten weicher gewordenen Probe passt. Das extrem schwache DSC-Signal bei 241 °C entspricht also tatsächlich einem

Phasenübergang und ist kein Messartefakt. Da sich die Morphologie bei diesem Übergang kaum ändert, ist die schwache Phasenübergangsenthalpie plausibel.

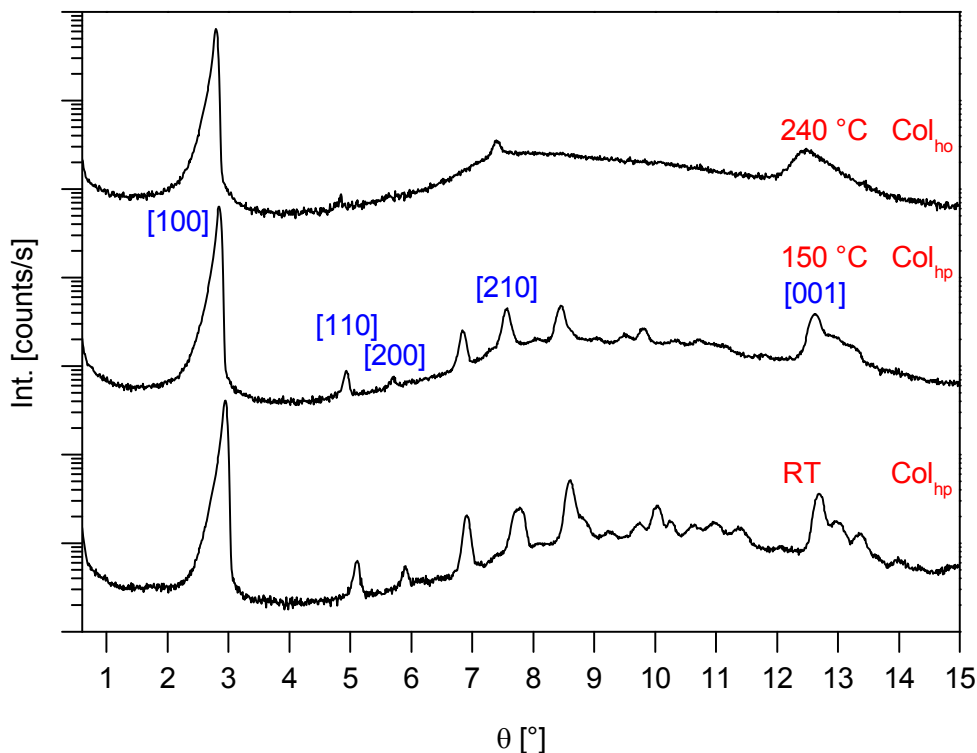


Abb. 50: Röntgendiffraktogramme von **1l** in der Col_{ho} -Phase (240 °C) und in der Col_{hp} -Phase (150 °C und Raumtemperatur). Der Kolumnenabstand a der Col_{ho} -Phase errechnet sich aus den Abständen der Reflexe [100], [110], [200] und [210], man erhält $a = 1,791 \text{ nm}$. Der Diskabstand $d_{[001]}$ errechnet sich direkt aus dem [001]-Reflex, man erhält $d_{[001]} \approx 0,353 \text{ nm}$.

Kombiniert aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie wird folgendes Phasenverhalten für **1l** beim 1. Aufheizen abgeleitet, Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern: Enthalpien in kJ/mol):

$$Col_{hp} \ 241 \ (0,2) \ Col_{ho} \ 291 \ (46) \ I.$$

3.4.3 Vergleiche innerhalb der Serie

Genau wie die beiden eben beschriebenen Beispiele **1j** und **1l** wurden auch die Verbindungen **1g**, **1h**, **1i**, **1k**, **1m**, **1n**, **1o** und **1p** untersucht. Die Ergebnisse sind in Anhang I beschrieben. Die Phasenübergänge aller Verbindungen mit Benzolkern und verzweigten Alkylsubstituenten (**1g** bis **1p**) sind in Abhängigkeit von den Seitenketten in Abb. 51 dargestellt. Zu beachten ist hier, dass bei Raumtemperatur nicht alle Verbindungen kristallin sind. Einige liegen in einer Mesophase vor. Die Übergangstemperaturen wurden aus den 1. Aufheizkurven der DSC entnommen, da bei einigen Verbindungen der Klärpunkt so hoch liegt, dass bereits thermische Zersetzung beginnt. Dadurch sind die Übergänge beim normalerweise verwendeten 2. Aufheizen nicht immer reproduzierbar. Die genauen Temperaturen und die Enthalpien aller Übergänge sind in Tabelle 10 aufgelistet.

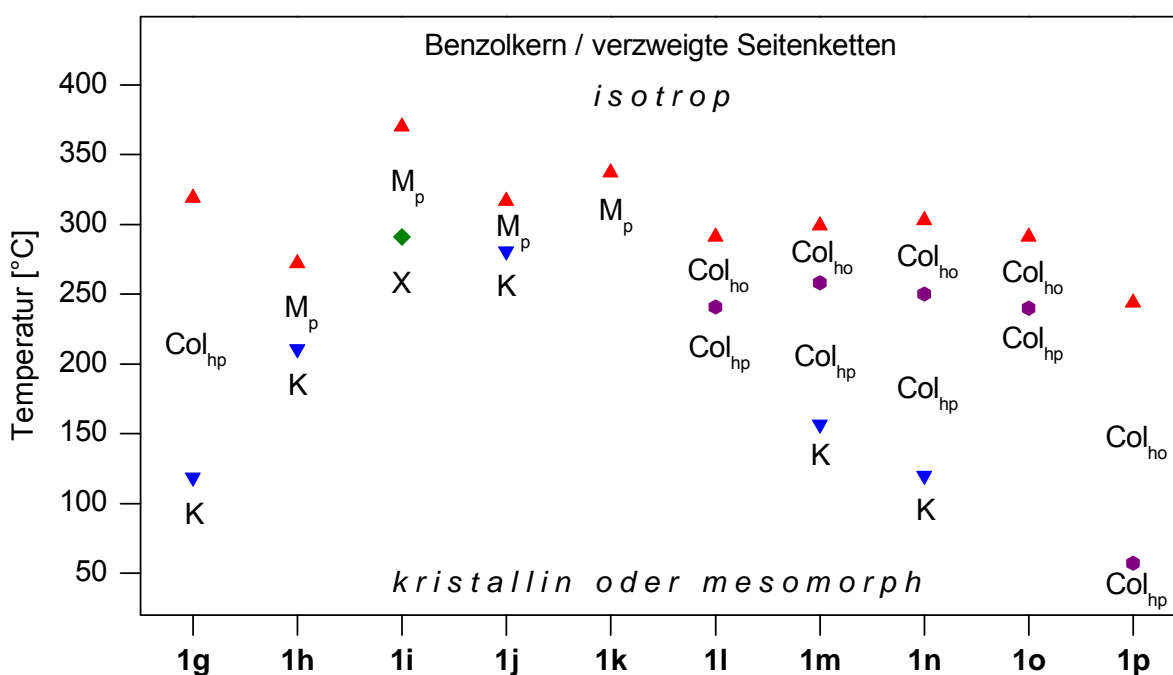
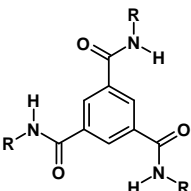
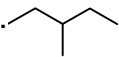
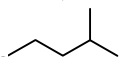
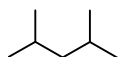
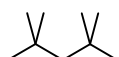
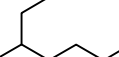
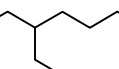
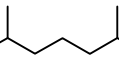
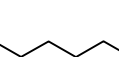
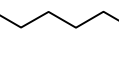
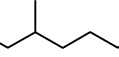


Abb. 51: Phasenübergangstemperaturen der Verbindungen mit Benzolkern und verzweigten Seitenketten in Abhängigkeit der verschiedenen Seitenketten (DSC, 1. Aufheizen). K: kristallin, M: nicht identifizierte Mesophase, X: unbekannte feste Phase (zu ungeordnet für eine kristalline Phase), Col: kolumnare Mesophase, h: hexagonal, p: plastischkristallin, o: geordnet flüssigkristallin.

Tabelle 10: Strukturformeln, verwendete Nummerierung und Phasenverhalten der untersuchten Verbindungen mit Benzolkern und verzweigten Alkylsubstituenten. K: kristallin, M: nicht identifizierte Mesophase, X: unbekannte feste Phase (zu ungeordnet für eine kristalline Phase), Col: kolumnare Mesophase, h: hexagonal, p: plastischkristallin, o: geordnet flüssigkristallin, I: isotrop.

 R:	Übergangstemperaturen [°C] (ΔH [kJ/mol]), 1. Aufheizen
	1g K 119 (0,5) Col _{hp} 319 (49) I
	1h K 211 (3) M _p 272 (34) I
	1i X 291 (1,4) M _p 370 (65) I
	1j K 281 (6) M _p 317 (72) I
	1k M _p 337 (67) I
	1l Col _{hp} 241 (0,2) Col _{ho} 291 (46) I
	1m K 157 (2) Col _{hp} 258 (0,3) Col _{ho} 299 (44) I (K nur beim 1. Aufheizen)
	1n K \approx 120 Col _{hp} \approx 250 Col _{ho} 303 (51) I (Werte aus Röntgendiffraktometrie)
	1o Col _{hp} 240 (0,1) Col _{ho} 291 (48) I
	1p Col _{hp} 57 (1,8) Col _{ho} 244 (31) I

Genau wie bei den Verbindungen mit linearen Seitenketten bilden die Substanzen mit 4 oder 5 C-Atomen in der längsten Seitenkette – also **1g**, **1h**, **1j** und **1k** – plastischkristalline aber keine flüssigkristallinen Phasen. Während bei **1g** eindeutig eine Col_{hp}-Phase vorhanden ist, sind in den plastischen Phasen von **1h**, **1i** und **1j**

keine Anhaltspunkte für eine hexagonale Anordnung zu sehen, sodass die genaue Struktur der plastischen Phase nicht identifiziert werden kann. Bei **1k** kommt eine hexagonale Ordnung aufgrund des Beugungsmusters eindeutig nicht in Frage. Die längerkettigen Verbindungen durchlaufen zwei Col_h-Phasen, eine Col_{hp}-Phase gefolgt von einer Col_{ho}-Phase. Anders als bei **1c** ist hier aber beim Übergang Col_{ho} → Col_{hp} eine Änderung der Textur zu beobachten. Das liegt daran, dass beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze die Textur der Col_{ho}-Phase so langsam wächst, dass an der Übergangstemperatur Col_{ho} → Col_{hp} immer noch isotrope Bereiche vorhanden sind, in denen sich dann die Nadeln der Col_{hp}-Phase bilden. In diesen Bereichen findet also durch Unterkühlung ein I → Col_{hp}-Übergang statt, sodass die Texturen der Col_{ho}- und Col_{hp}-Phase nebeneinander vorliegen, was man am Beispiel von Verbindung **1l** (Abb. 49, S. 75) gut sehen kann.

Bei **1l**, **1m**, **1n** und **1o** wird die flüssigkristalline Phase zwischen 240 und 258 °C gebildet und klärt zwischen 291 und 303 °C. Die Phasenübergangstemperaturen liegen also relativ nahe beieinander. Davon abweichend bildet **1p** eine Col_{ho}-Phase in einem außergewöhnlich breiten Temperaturbereich, nämlich von 57 bis 244 °C. Die Übergangstemperaturen in die isotrope Schmelze liegen mit 244 – 370 °C in allen Fällen höher als bei den unverzweigten Verbindungen mit 207 – 243 °C. Auch die zugehörigen Phasenübergangsenthalpien liegen mit 31 – 51 kJ/mol aus der flüssigkristallinen Phase bzw. 34 – 72 kJ/mol aus der plastischen Phase wesentlich höher als bei den linearen Verbindungen mit 12 – 29 kJ/mol. Die Aggregation wird also durch die verzweigten Seitenketten verstärkt. Die Enthalpien der Übergänge Col_{hp} → Col_{ho} sind mit weniger als 0,3 kJ/mol sehr gering. Oft müssen die DSC-Kurven gestreckt werden, damit diese Übergänge überhaupt erkennbar sind (vgl. z. B. Abb. 48, S. 74). Die schwache Phasenübergangsenthalpie ist plausibel, da sich die Morphologie bei diesem Übergang kaum ändert. Dies verdeutlicht die strukturelle Ähnlichkeit der beiden Phasen. In der Literatur wird für den Col_{hp} → Col_{ho}-Übergang eines Triphenylens eine ebenfalls niedrige Übergangsenthalpie von nur 0,4 kJ/mol beschrieben.^[13]

Insgesamt scheint die Substitution der Seitenketten die Bildung einer dreidimensionalen Ordnung, wie sie in der Col_{hp}-Phase vorhanden ist, zu fördern. **1l**, **1o** und **1p** kristallisieren gar nicht aus, sondern liegen sogar bei Raumtemperatur in der Col_{hp}-Phase vor. Durch die stabile Col_{hp}-Phase wird der Stabilitätsbereich der

Col_{ho}-Phase zu höheren Temperaturen verschoben. Das geht sogar soweit, dass die flüssigkristallinen Phasen der verzweigten Verbindungen fast immer erst bei Temperaturen gebildet werden, wo die entsprechenden linearen Verbindungen bereits isotrop sind. Der Übergang in die isotrope Schmelze liegt bei allen linearen Verbindungen niedriger als bei den verzweigten.

Für die Übergangstemperaturen in die flüssigkristalline Phase (sofern vorhanden) sowie in die isotrope Schmelze ist nicht nur die Tatsache verzweigt/unverzweigt entscheidend, sondern auch die Position der Substituenten: Je näher am Kern eine Substitution vorliegt, desto höher liegen die jeweiligen Übergangstemperaturen (Abb. 51, Abb. 52). So steigen die Werte z. B. bei den Verbindungen mit den Butyl-Seitenketten von der 3-Methyl- (**1h**) über die 2-Methyl- (**1g**) zur 1,3-Dimethylsubstitution (**1i**) an. Ebenso liegt ein Anstieg vom 2-Ethyl- (**1l**) zum 1,5-Dimethylsubstituierten (**1m**) und vom 6-Methyl- (**1o**) zum 1-Methylsubstituierten (**1n**) vor. Vergleicht man die 1,3-dimethylsubstituierte Verbindung (**1i**) mit der 1,1,3,3-tetramethylsubstituierten Verbindung (**1j**), stellt man fest, dass der Übergang in die isotrope Phase bei **1j** mehr als 50 K niedriger liegt. Offenbar wird die Mesophase in diesem Fall durch die extrem sperrige Substitution wieder destabilisiert. Stals et al.^[32] beschrieben das gleiche Phänomen für asymmetrisch substituierte Tricarboxamide mit einer Methylsubstitution an der Seitenkette. Auch dort wurde beobachtet, dass der flüssigkristalline Zustand stabiler wird, je näher die Methylgruppe der Seitenkette an der Amidgruppe sitzt. Die höhere Stabilität äußert sich in einem höheren Klärpunkt und einer höheren Phasenübergangsenthalpie.

Eine direkte Abhängigkeit der Übergangstemperatur in die isotrope Schmelze von der Anzahl der C-Atome in der Seitenkette besteht nicht, weder bezogen auf die längste Kette (Abb. 52) noch bezogen auf die Gesamtzahl inklusive der Verzweigungen (Abb. 53). Auffällig ist aber die Häufung im Fall der verzweigten Verbindungen mit einer Gesamtzahl von 8 C-Atomen: die Schmelztemperaturen der 5 Verbindungen (**1l**, **1o**, **1m**, **1n**, **1j**) liegen alle im Bereich von 291 – 317 °C (Abb. 53).

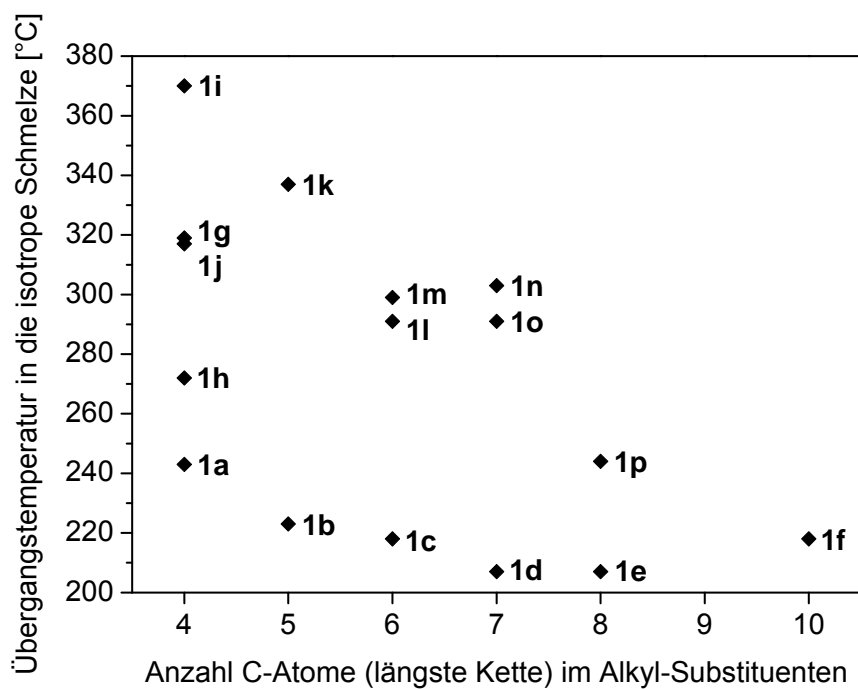


Abb. 52: Übergangstemperatur in die isotrope Schmelze in Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome in der Seitenkette bezogen auf die längste Kette ohne Verzweigungen.

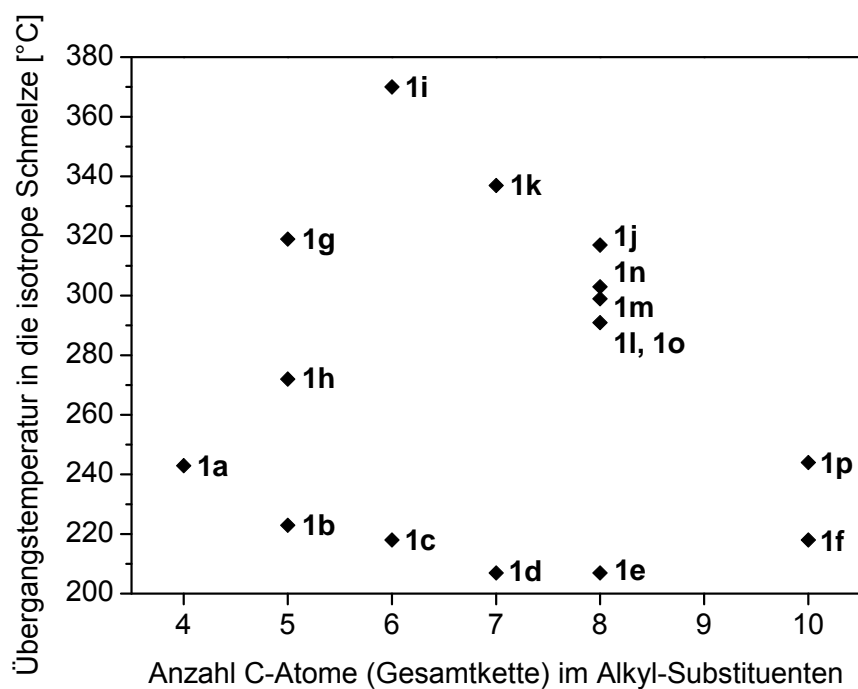


Abb. 53: Übergangstemperatur in die isotrope Schmelze in Abhängigkeit von der Gesamtzahl der C-Atome in der Seitenkette inklusive der Verzweigungen.

Die Verbindung **1p** wurde auch von Stals et al.^[32] mittels DSC untersucht. Sie untersuchten allerdings nicht wie in dieser Arbeit das racemische Gemisch, sondern die beiden Verbindungen mit enantiomerenreinen Seitenketten, d. h. die R-R-R- bzw. S-S-S-Konfiguration. Das dort beschriebene Phasenverhalten ist in Tabelle 11 den Ergebnissen dieser Arbeit gegenübergestellt. Zwischen den beiden enantiomeren Verbindungen zeigt sich erwartungsgemäß kein signifikanter Unterschied in den thermischen Eigenschaften (2. Aufheizen). Die eigenen Messungen am racemischen Gemisch zeigen hingegen ein anderes Phasenverhalten: Das Gemisch, das neben den beiden genannten Enantiomeren auch noch die diastereomeren Verbindungen mit Seitenketten verschiedener Konfiguration (R-R-S und R-S-S) enthält, hat einen deutlich niedrigeren und unschärferen Übergang in die flüssigkristalline Phase, was als Mischungseffekt gedeutet werden kann. Darunter liegt die Substanz als plastische Phase vor, wobei der schwache Col_{hp} → Col_{ho}-Übergang nur beim 1. Aufheizen zu sehen ist. Eine kristalline Phase wurde nicht gefunden. Von Ogata et al.^[74] wurde bereits ein Organogel-System mit **1p** beschrieben, bei dem der Anteil an Amidgruppen, die an Wasserstoffbindungen beteiligt sind, höher wird, wenn dem Racemat ein Enantiomer im Überschuss zugegeben wird. In beiden Fällen wird die Kristallisation offenbar durch das Diastereomergemisch gestört.

Tabelle 11: Übergangstemperaturen von **1p**: Vergleich racemisches Gemisch und enantiomerenreine Substanzen aus der Literatur^[32].

Verbindung 1p	Übergangstemperaturen [°C] (ΔH [kJ/mol])
R-R-R	K 120 (9) Col _{ho} 233 (13) I (2. Aufheizen)
S-S-S	K 120 (13) Col _{ho} 235 (18) I (2. Aufheizen)
Racemat	Col _{hp} 57 (1,8) Col _{ho} 244 (31) I (1. Aufheizen)

Im Folgenden wird gezeigt, welchen Einfluss die verzweigten Ketten auf den *Kolumnenabstand* haben. Die Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, dass bei 150 °C die meisten verzweigten Verbindungen (**1g**, **1l**, **1m**, **1n**, **1o** und **1p**) eine Col_h-Phase bilden. Daher werden die Abstände bei dieser Temperatur verglichen (Tabelle 12).

Tabelle 12: Kolumnenabstand a in der Col_h -Phase bei 150 °C in Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome in der Seitenkette bezogen auf die längste Kette.

Verbindung	a [nm]
1b	1,570
1c	1,662
1d	1,757
1e	1,842
1f	2,010
1g	1,540
1l	1,791
1m	1,801
1n	1,805
1o	1,793
1p	1,994

Bezogen auf die Anzahl der C-Atome in der längsten Seitenkette fällt auf, dass bei den Verbindungen mit verzweigten Ketten der Kolumnenabstand größer ist, als bei den unverzweigten Verbindungen gleicher Hauptkettenlänge, was aus sterischen Gründen auch zu erwarten ist (Tabelle 12 und Abb. 54). So ist beispielsweise der Raumbedarf der Verbindungen **1l** und **1m** trotz ihrer kürzeren Ketten höher als der von **1d**. Verbindung **1p** hat sogar einen vergleichbar großen Raumbedarf wie **1f**. Auch **1g** liegt über dem extrapolierten Kolumnenabstand von **1a**. Ebenso wie bei der Höhe der Schmelztemperaturen ist auch für den Kolumnenabstand die Position der Substituenten entscheidend. Der Vergleich von **1l** mit **1m** bzw. **1o** mit **1n** zeigt: Je näher am Kern eine Substitution vorliegt, desto größer ist der Kolumnenabstand. Zum einen können die Seitenketten wegen der Substituenten nicht so stark ineinander greifen, die Betrachtung des Kalottenmodells (Abb. 42, S. 64) zeigt, dass durch eine kernnahe Substitution die Durchdringung der Seitenketten erschwert wird. Zum anderen wird die Möglichkeit der Kettenenden, sich zum Kern zurück zu falten, durch die Substitution eingeschränkt.

Bezogen auf die Gesamtzahl der C-Atome in der Seitenkette inklusive der Verzweigungen fällt auf, dass die verzweigten Verbindungen weniger Platz benötigen als ihre langgestreckten Analoga (Abb. 55). Dies ist auf ihre kompaktere Konstitution zurückzuführen. Wie zu erwarten haben beispielsweise die

Verbindungen **1l**, **1m**, **1n** und **1o**, die alle insgesamt 8 C-Atome in der Seitenkette besitzen, einen geringeren Kolumnenabstand als die unverzweigte Verbindung **1e**. Auch **1g** benötigt weniger Platz als **1b**.

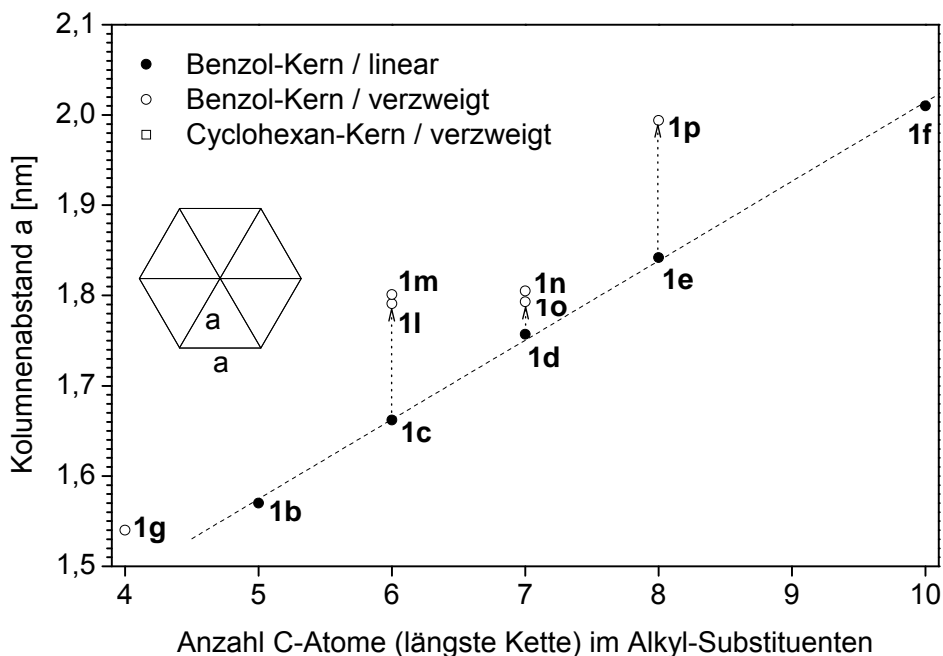


Abb. 54: Kolumnenabstand a in der Col_h -Phase bei 150 °C in Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome in der Seitenkette bezogen auf die längste Kette ohne Verzweigungen.

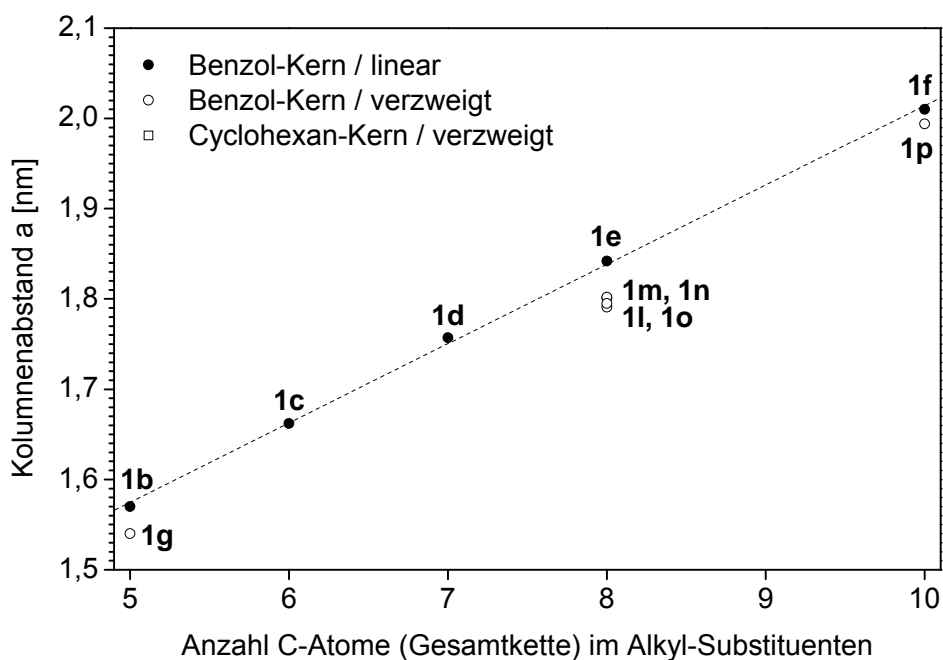


Abb. 55: Kolumnenabstand a in der Col_h -Phase bei 150 °C in Abhängigkeit von der Gesamtzahl der C-Atome in der Seitenkette inklusive der Verzweigungen.

Beim *Diskotenabstand* wurden für die verzweigten Verbindungen Werte zwischen 0,349 und 0,353 nm gemessen. Bei den unverzweigten waren es 0,346 – 0,348 nm, d. h. durch den erhöhten Raumbedarf der sperrigen verzweigten Seitenketten wird auch der Diskotenabstand ein wenig vergrößert. Wie bei **1f** wurden auch für **1p** in Zusammenarbeit mit Rodrigo Q. Albuquerque die Geometrien der gestapelten Moleküle, wie in Abschnitt 1.1 (S. 200) beschrieben, simuliert. Abb. 56 zeigt acht gestapelte Moleküle von **1p**. Der berechnete Diskotenabstand liegt bei 0,342 nm, was gut mit dem Messwert aus der Röntgendiffraktometrie von 0,349 nm und dem Wert aus dem Molekülmodell von 0,335 nm korreliert.

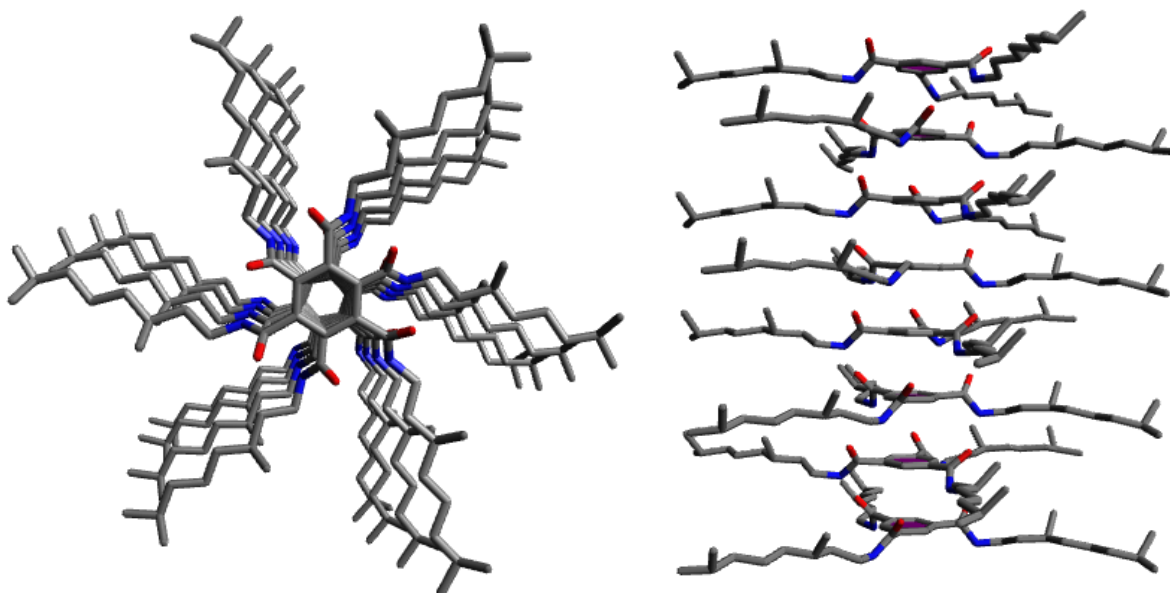
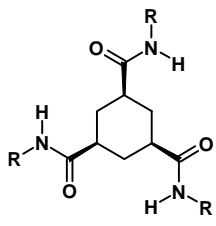
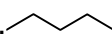
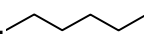
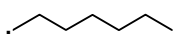
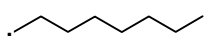
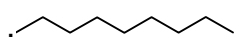
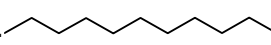


Abb. 56: Simulierte Geometrien von 8 gestapelten Molekülen von **1p**, Ansicht von oben (links) und von der Seite (rechts) (Rodrigo Q. Albuquerque).

3.5 Phasenverhalten der Verbindungen mit Cyclohexankern und linearen Alkylsubstituenten

In diesem Abschnitt werden die Verbindungen mit Cyclohexankern und linearen Alkylsubstituenten betrachtet (Tabelle 13). Als exemplarisches Beispiel wird in diesem Abschnitt die Verbindung **2f** genauer besprochen. Die Messergebnisse der anderen Verbindungen befinden sich in Anhang I.

Tabelle 13: Strukturformeln und verwendete Nummerierung der untersuchten Verbindungen mit Cyclohexankern und linearen Alkylsubstituenten.

R:	
	2a
	2b
	2c
	2d
	2e
	2f

3.5.1 *N,N',N''*-Tris(decyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid

DSC: Bei *N,N',N''*-Tris(decyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2f**) treten 4 Übergänge auf (Abb. 57): 117 °C (2,0 kJ/mol), 167 °C (25 kJ/mol), 254 °C (26 kJ/mol) und 317 °C (8 kJ/mol). Beim Abkühlen fallen die Übergänge mit den beiden niedrigsten Temperaturen wieder zusammen.

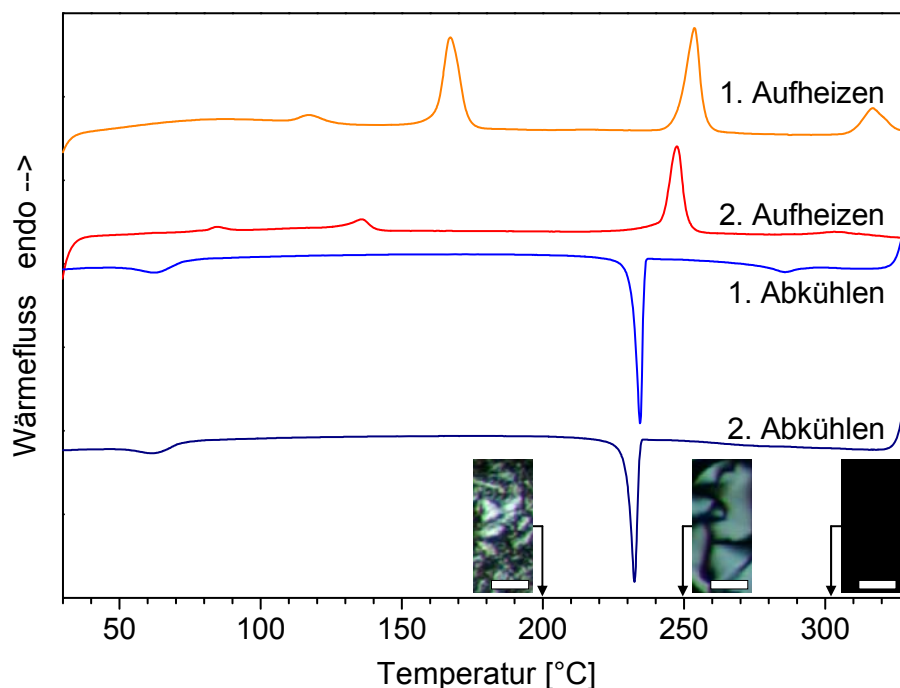


Abb. 57: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **2f**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie: Der erste in der DSC sichtbare schwache Kristallübergang ist in der Mikroskopie nicht zu sehen. Bei 200 °C beobachtet man kleine Bereiche mit hellerer aber nicht ganz so heller Textur wie bei **2e** (Abb. 58). Diese ist bei 220 °C spürbar weich. Das 2. DSC-Signal ist also der Übergang in eine Mesophase. Bei 247 °C beginnt die Textur zu fließen, wie eine Flüssigkeit. Nach Scherung bei 260 °C sieht man deutlich eine nematische Schlierentextur (Abb. 59). Beim 3. DSC-Übergang geht die Substanz also in die nematische Phase über. Bei 302 °C ist die Probe schließlich vollständig isotrop, was mit dem 4. DSC-Übergang korreliert.

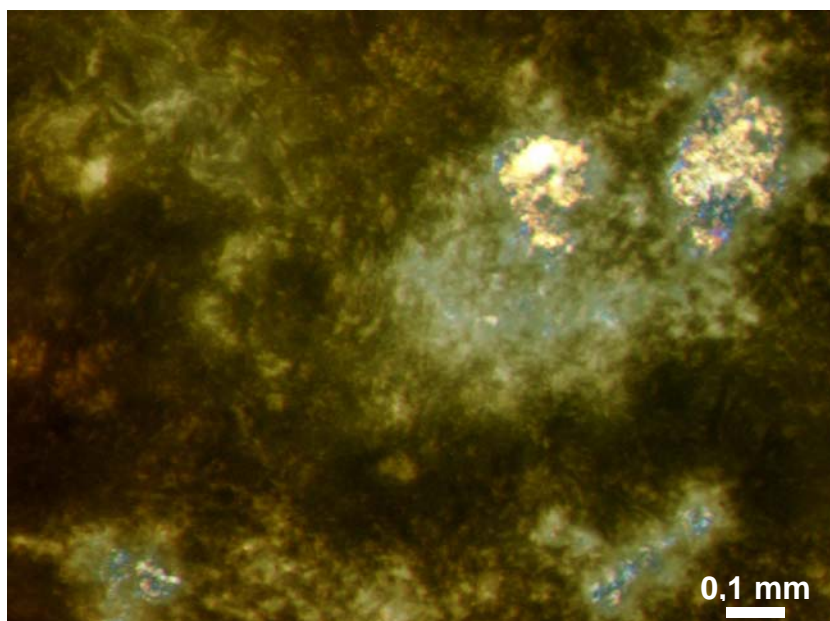


Abb. 58: Verbindung **2f** beim 1. Aufheizen auf 200 °C: Kristalline Phase (dunkel) und helle Mesophasentextur.

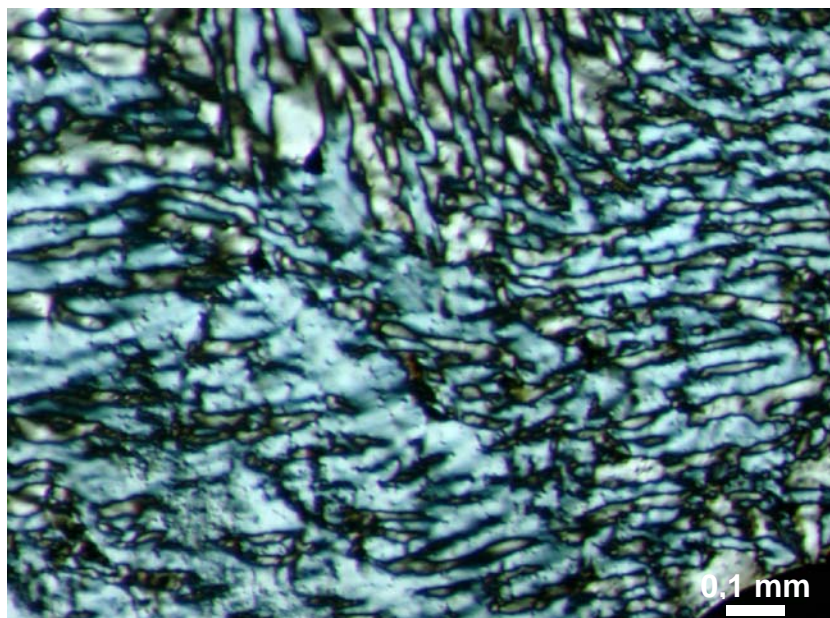


Abb. 59: Verbindung **2f** beim 1. Aufheizen auf 260 °C: Nach Scherung entsteht eine nematische Schlierentextur.

Beim Abkühlen bilden sich bei 272 °C erste nematische Tröpfchen. Nach Scherung und weiterem Abkühlen auf 250 °C verlaufen die Tröpfchen zu einer dünnflüssigen Schlierentextur, die einer nematischen Phase zuzuordnen ist (Abb. 60). Bei 237 °C bilden sich nadelförmige Kristalle, die sich schnell ausbreiten. Unter Scherung verhalten sie sich klebrig und schmierig und sind am Rand noch etwas flüssig, sie sind nicht richtig fest (Abb. 61). Es handelt sich also auch hier um plastische Kristalle. Diese wachsartig plastische Masse wird beim weiteren Abkühlen fester und ist unterhalb von 75 °C formstabil und nicht mehr schmierig. Sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen korrelieren die Übergangstemperaturen gut mit denen aus der DSC-Messung.

Es werden also nacheinander zwei Mesophasen durchlaufen, eine plastische und eine nematische, wobei bei der nematischen noch zu klären wäre, ob es sich um eine diskotisch nematische (N_D) oder eine kolumnar nematische (N_C) handelt. Dieser Frage wird in Abschnitt 3.7 (S. 116) nachgegangen.

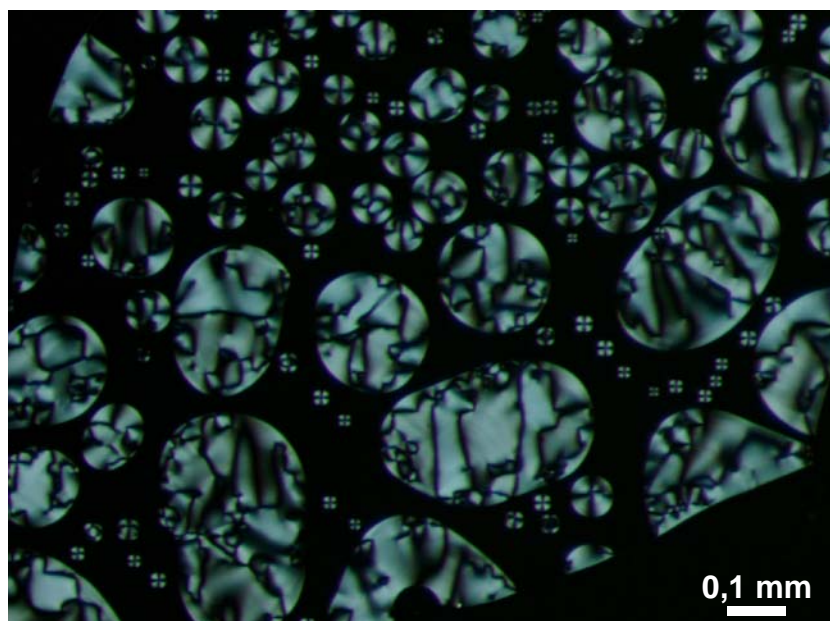


Abb. 60: Verbindung **2f** bei 250 °C am Übergang von der isotropen in die nematische Phase, beim Abkühlen entstehen zunächst nematische Tröpfchen, die unter Scherung zu einer Schlierentextur verlaufen.

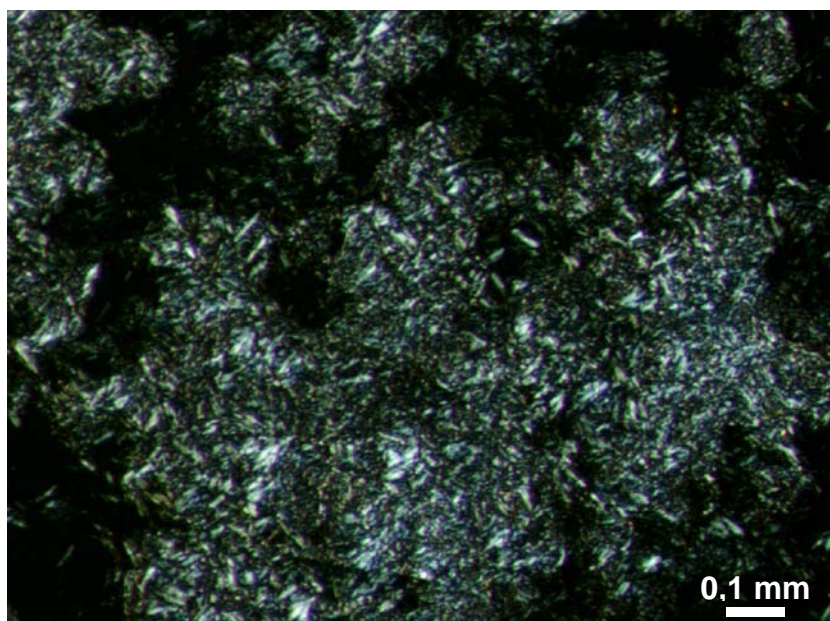


Abb. 61: Verbindung **2f** bei 200 °C: Plastische Kristalle, die unter Scherung schmierig sind.

Röntgendiffraktometrie: Bei 200 °C zeigt das Diffraktogramm im Kleinwinkelbereich drei scharfe Reflexe, deren Winkel sich wie $1:\sqrt{3}:2$ verhalten (Abb. 62). Dies ließe eine hexagonale Phase erwarten, allerdings mit einem Kolumnenabstand von 3,061 nm, das wäre $1\frac{1}{2}$ -mal soviel wie bei der entsprechenden Verbindung mit Benzolkern **1f**. Des Weiteren sind im Weitwinkelbereich zusätzliche Signale vorhanden. Daher muss eine andere Anordnung der Moleküle in Betracht gezogen werden. Tatsächlich haben Indizierungsversuche gezeigt, dass die Reflexe auch einem rechteckigen Gitter zugeordnet werden können (Tabelle 14). Das Vorhandensein eines gemischten Reflexes, in diesem Fall ist es der [221]-Reflex, zeigt eine dreidimensionale kristalline Ordnung an. Da die mikroskopischen Untersuchungen unter Scherung gezeigt haben, dass die Probe im entsprechenden Temperaturbereich plastisch ist, wird diese Phase als Col_{rp} eingruppiert. Ihre Gitterparameter a und b verhalten sich nur zufällig gerade so, dass die ersten drei Reflexe mit dem Beugungsmuster einer hexagonalen Phase verwechselt werden können.

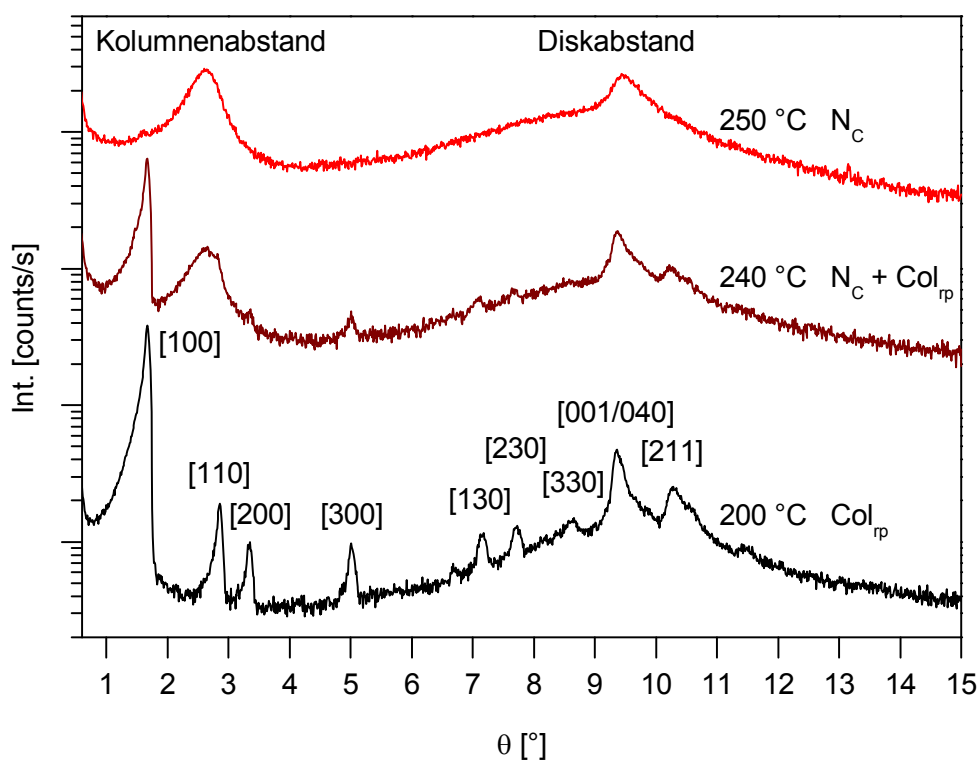


Abb. 62: Diffraktogramme von **2f** bei verschiedenen Temperaturen: Während bei 250 °C eine N_C -Phase und bei 200 °C eine Col_{rp} -Phase gefunden wurde, liegen bei 240 °C beide Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht vor. In der N_C -Phase beträgt der Kolumnenabstand $a = 1,672$ nm und der Diskabstand $d_{[001]} = 0,470$ nm. In der Col_{rp} -Phase können 9 Signale zugeordnet werden, die zugehörigen Abstände sind Tabelle 14 zu entnehmen.

Tabelle 14: Netzebenenabstände der Verbindung **2f** in der Col_{rp} -Phase bei 200 °C.

200 °C	d [nm]
[100]	2,644
[110]	1,544
[200]	1,319
[300]	0,882
[130]	0,617
[230]	0,573
[330]	0,513
[001] (Diskotenabstand) / [040]	0,474
[211]	0,432
a	2,643
b	1,900

Auffallend ist, dass der [001]-Diskotenabstand mit 0,474 nm wesentlich größer ist als bei den Verbindungen mit aromatischem Kern (ca. 0,35 nm). Grund für den größeren Abstand ist eine andere Anordnung der Moleküle, bei der die Amidgruppen senkrecht zur Molekülebene stehen und daher mehr Platz beanspruchen. Außerdem ist der Cyclohexankern dicker als der Benzolkern. Dazu später mehr (S. 98).

Ein weiteres Diffraktogramm wurde bei 250 °C aufgenommen. Obwohl der Übergang in die nematische Phase in der DSC erst bei 254 °C gemessen wurde, liegt sie bei dieser Röntgenmessung wegen der langen Temperzeit schon bei 250 °C vor (Abb. 62). Dabei handelt es sich um eine N_C-Phase. Wegen ihrer Wichtigkeit wird sie in Abschnitt 3.8 (S. 132) genauer beschrieben.

Bei 240 °C findet man schließlich eine Mischung aus den beiden vorgenannten Diffraktogrammen. Es treten im Kleinwinkelbereich beide oben beschriebenen Hauptreflexe und auch im Weitwinkelbereich noch schwache Signale auf. Es liegen also beide oben beschriebenen Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht vor.

Kombiniert aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie wird folgendes Phasenverhalten für **2f** beim 1. Aufheizen abgeleitet, Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern: Enthalpien in kJ/mol):

K₁ 117 (2) K₂ 167 (25) Col_{rp} 254 (26) N_C 317 (8) I.

3.5.2 Vergleiche innerhalb der Serie

Genau wie das eben beschriebene Beispiel **2f** wurden auch die Verbindungen **2a**, **2b**, **2c**, **2d** und **2e** untersucht. Die Ergebnisse sind in Anhang I beschrieben. Die Phasenübergänge aller Verbindungen mit Cyclohexankern und linearen Alkylsubstituenten (**2a** bis **2f**) sind in Abhängigkeit von den Seitenketten in Abb. 63 dargestellt. Die Übergangstemperaturen wurden aus den 1. Aufheizkurven der DSC entnommen, da bei einigen Verbindungen der Klärpunkt so hoch liegt, dass bereits thermische Zersetzung beginnt. Dadurch sind die Übergänge beim normalerweise verwendeten 2. Aufheizen nicht immer reproduzierbar. Die zusätzlich noch auftretenden Kristallübergänge sind hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Diese sind zusammen mit den genauen Temperaturen und den Enthalpien aller Übergänge in Tabelle 15 aufgelistet.

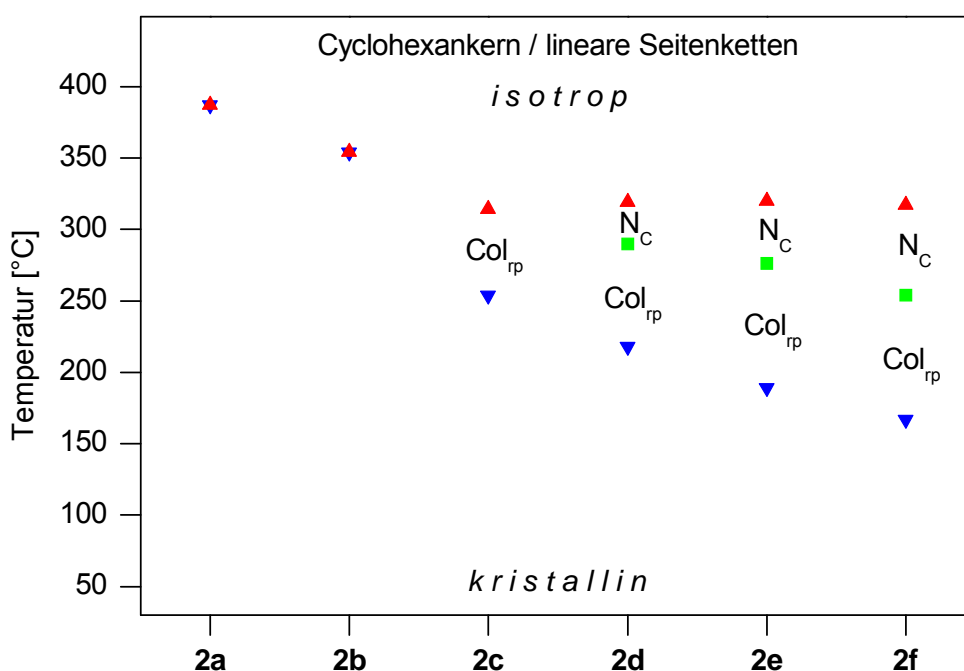
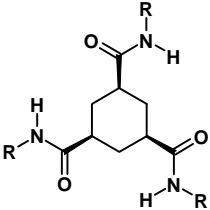
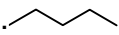
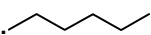
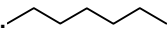
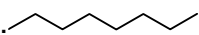
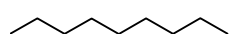
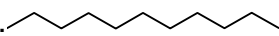


Abb. 63: Phasenübergangstemperaturen der Verbindungen mit Cyclohexankern und linearen Seitenketten in Abhängigkeit der Länge der Seitenketten (DSC, 1. Aufheizen). Col_{rp}: rektangulär plastischkristalline kolumnare Mesophase, N_c: kolumnar nematische Mesophase.

Tabelle 15: Strukturformeln, verwendete Nummerierung und Phasenverhalten der untersuchten Verbindungen mit Cyclohexankern und linearen Alkylsubstituenten. K: kristallin, Col_{rp}: rektangular plastischkristalline kolumnare Mesophase, N_c: kolumnar nematische Mesophase, I: isotrop.

 R:	Übergangstemperaturen [°C] (ΔH [kJ/mol]), 1. Aufheizen
	2a K ₁ 110 (4) K ₂ 387 (76) I
	2b K ₁ 140 (4) K ₂ 354 (65) I
	2c K ₁ 224 (1,1) K ₂ 254 (5) Col _{rp} 314 (29) I
	2d K ₁ 200 K ₂ 218 Col _{rp} 290 (25) N _c 319 (13) I
	2e K ₁ 43 (3) K ₂ 189 (22) Col _{rp} 276 (26) N _c 320 (11) I
	2f K ₁ 117 (2) K ₂ 167 (25) Col _{rp} 254 (26) N _c 317 (8) I

Die DSC-Übergänge in die isotrope Phase für **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e** und **2f** liegen zwischen 314 und 387 °C und damit in der Regel mehr als 100 K höher als bei den entsprechenden Verbindungen mit aromatischem Kern (207 – 243 °C). Wie bei den aromatischen Analogen bilden auch hier die kurzkettigen Verbindungen keine flüssigkristallinen Phasen. Bei **2a** und **2b** ist lediglich ein Kristallübergang vorhanden. Aus der zweiten kristallinen Phase gehen diese Verbindungen bei sehr hoher Temperatur und Enthalpie direkt in die isotrope Schmelze über. Mit steigender Kettenlänge wird diese kristalline Phase immer instabiler. Ihre obere Umwandlungstemperatur sinkt, wodurch Mesophasen gebildet werden können. Allerdings zeigen die länger-kettigen Spezies ein völlig anderes Phasenverhalten als die entsprechenden aromatischen Verbindungen. Bei **2c**, **2d**, **2e** und **2f** wird eine rechtwinklige Col_{rp}-Phase durchlaufen. Auch bei dieser Phase sinkt die obere Umwandlungstemperatur mit steigender Kettenlänge. Dadurch wird es bei **2d**, **2e**

und **2f** noch interessanter: *Hier folgt auch noch eine nematische Phase!* Dabei handelt es sich sogar um eine kolumnar nematische (N_c) Mesophase. Diese Entdeckung ist so wichtig, dass ihr im Folgenden ein eigener Abschnitt gewidmet wird.

DSC-Messungen an den Verbindungen **2a**, **2c**, **2e** und **2f** wurden inzwischen auch von Tomatsu et al. durchgeführt.^[29] Die dort beschriebenen Übergangstemperaturen sind durchgängig niedriger als die selbst gemessenen, was daran liegt, dass dort der Anfang und nicht das Maximum des jeweiligen Übergangs angegeben ist. Somit sind die Werte nicht sinnvoll zu vergleichen.

Wie ist das abweichende Phasenverhalten der alicyclischen Verbindungen im Vergleich zu den aromatischen Verbindungen zu erklären? Der Cyclohexanring sorgt für eine andere *Packung der Moleküle*. In der Literatur^[27, 35] wird beschrieben, dass bei Derivaten mit Cyclohexanring die Amidgruppen senkrecht zur Ringebene stehen. Bei den Verbindungen mit aromatischem Kern ist diese Konformation energetisch ungünstig, da die Amidgruppen in Konjugation zum Aromaten stehen (s. S. 65). Das ist beim alicyclischen Kern aber nicht der Fall, sodass sie die Konformation einnehmen, die zur Bildung von Wasserstoffbindungen am günstigsten ist, und das ist senkrecht zur Ringebene. Diese Anordnung führt dazu, dass die Seitenketten entlang der Säulenachse ekliptisch aufeinander liegen anstatt eine Helixstruktur zu bilden (Abb. 64). Dadurch werden ganz andere Morphologien möglich.

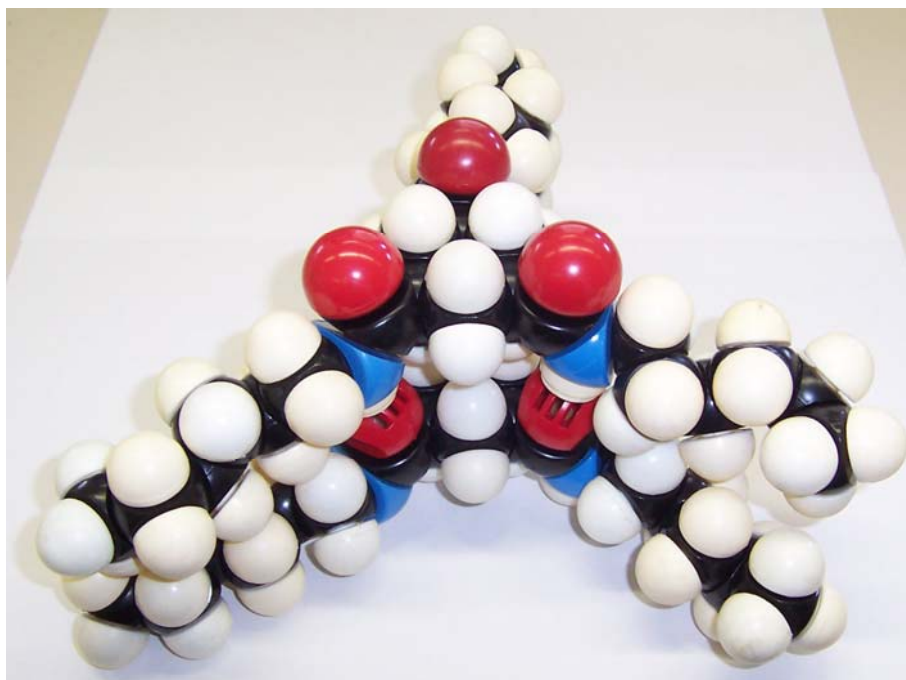


Abb. 64: Räumliche Anordnung bei Verbindung **2c**, senkrecht stehende Amidgruppen führen zu ekliptisch angeordneten Seitenketten.

Für die kolumnaren Mesophasen bedeutet das konkret folgendes: Die helixförmigen Säulen der aromatischen Verbindungen können näherungsweise als Zylinder angenommen werden. Ordnet man Zylinder nebeneinander an, so ist die hexagonale Anordnung die mit der günstigsten Raumauffüllung. Bei den Säulen der alicyclischen Verbindungen sind die Seitenketten hingegen nicht gleichmäßig um den Kern herum verteilt. Die Säulen besitzen vielmehr die geometrische Form eines Prismas (mit einem Vieleck als Grundfläche, Abb. 65). Diese geringere Symmetrie der einzelnen Säule führt auch zu einer geringeren Symmetrie in der dreidimensionalen Anordnung der Mesophase. Durch eine Packung in einem pseudozentrierten rechtwinkligen Gitter, bei der die Seitenketten ineinander greifen, kann das Hohlräumvolumen reduziert werden, d. h. die Raumauffüllung ist besser als bei einem hexagonalen Gitter.^[29]

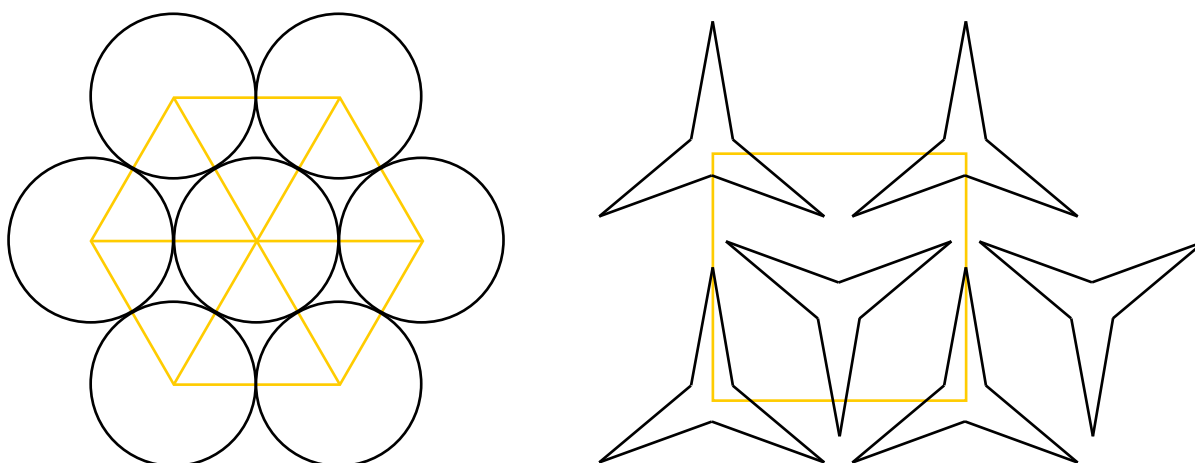


Abb. 65: Modellvorstellung zur kolumnaren Anordnung von Benzol- und Cyclohexantricarboxamiden. Links: Zylindrische Säulen von Benzoltricarboxamiden ordnen sich bevorzugt in einem hexagonalen Gitter an. Rechts: Bei prismatischen Säulen von Cyclohexantricarboxamiden führt die Anordnung in einem rechtwinkligen Gitter zu einer besseren Raumausfüllung.

Wie oben beschrieben finden die Übergänge in die isotrope Phase bei deutlich höheren Temperaturen statt, als bei den aromatischen Verbindungen. Bei diesem Übergang werden die lateralen Anziehungskräfte also die Kräfte zwischen den Seitenketten benachbarter Kolumnen überwunden. Offensichtlich werden die Wechselwirkungen zwischen den Kolumnen durch ihre andere Anordnung verstärkt, was die anisotropen Zustände stabilisiert.

Die senkrecht stehenden Amidgruppen und die auf Deckung liegenden Seitenketten führen zu einem größeren Abstand der diskotischen Moleküle, sodass genug Platz für den im Vergleich zum Benzolkern dickeren Cyclohexankern bleibt. Der am Kalottenmodell gemessene Diskotenabstand liegt bei 0,480 nm. Aus den Röntgendiffraktogrammen der Col_{TP}-Phasen von **2c**, **2d**, **2e** und **2f** ergibt sich ein Messwert von 0,469 – 0,474 nm, der gut mit dem Modell übereinstimmt. Zum Vergleich: Bei den aromatischen Derivaten waren nur Abstände um 0,347 nm gemessen worden, d. h. der Abstand ist hier um mehr als $\frac{1}{3}$ größer. Außerdem zeigen die Röntgendiffraktogramme ein spitzeres und schärferes [001]-Signal, d. h. die gebildeten Säulen sind höher geordnet und/oder länger als bei den aromatischen Verbindungen.

Auch für Verbindung **2f** wurden in Zusammenarbeit mit Rodrigo Q. Albuquerque die Geometrien der gestapelten Moleküle, wie in Abschnitt 1.1 (S. 200) beschrieben, simuliert. Abb. 66 zeigt acht gestapelte Moleküle von **2f**. Der berechnete Diskotenabstand liegt bei 0,453 nm, was gut mit dem Messwert aus der Röntgendiffraktometrie von 0,474 nm und dem Wert aus dem Molekülmodell von 0,480 nm korreliert.

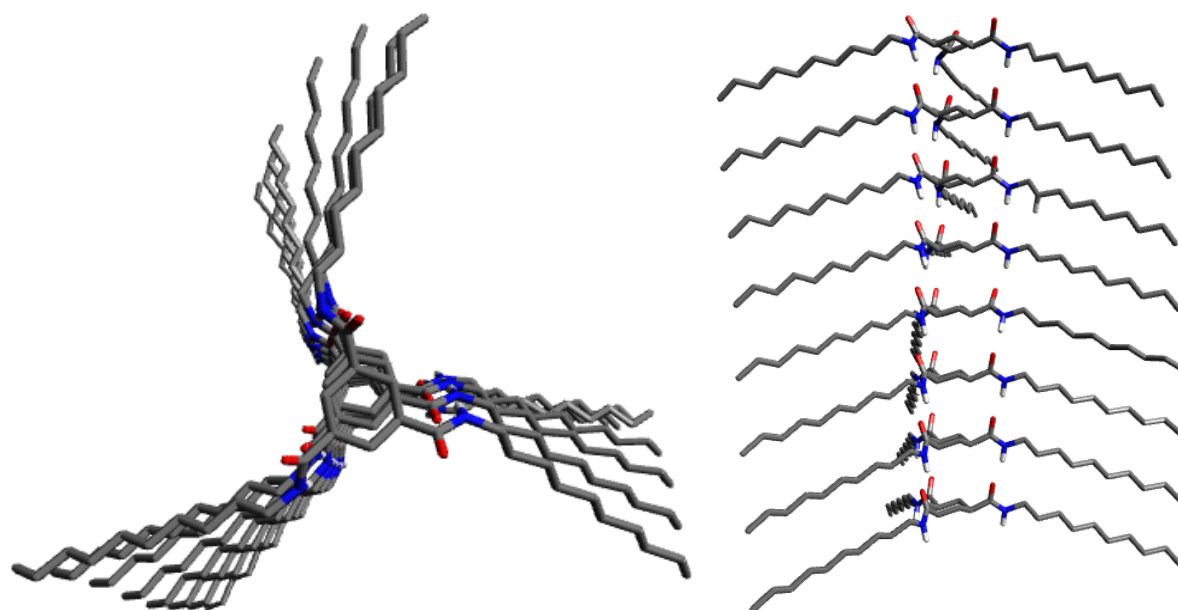
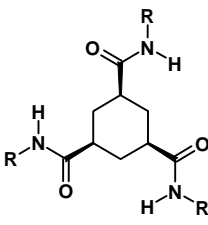
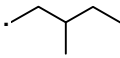
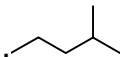
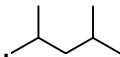
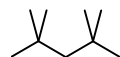
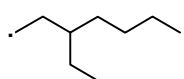
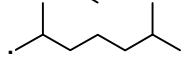
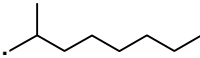
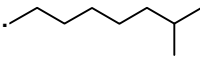
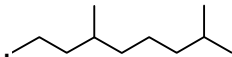


Abb. 66: Simulierte Geometrien von 8 gestapelten Molekülen von **2f**, Ansicht von oben (links) und von der Seite (rechts) (Rodrigo Q. Albuquerque).

3.6 Phasenverhalten der Verbindungen mit Cyclohexankern und verzweigten Alkylsubstituenten

In diesem Abschnitt werden die Verbindungen mit Cyclohexankern und verzweigten Alkylsubstituenten betrachtet (Tabelle 16). Als exemplarische Beispiele werden die Verbindungen **2l** und **2p** genauer besprochen. Die Messergebnisse zu den anderen Verbindungen befinden sich in Anhang I.

Tabelle 16: Strukturformeln und verwendete Nummerierung der untersuchten Verbindungen mit Cyclohexankern und verzweigten Alkylsubstituenten.

R:	
	2g
	2h
	2i
	2j
	2l
	2m
	2n
	2o
	2p

3.6.1 *N,N',N''*-Tris(2-ethylhexyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid

DSC: Beim 1. Aufheizen von *N,N',N''*-Tris(2-ethylhexyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**21**) findet man einen starken Schmelzübergang bei 156 °C mit zwei Schultern (zusammen 21 kJ/mol) (Abb. 67), einen Klärübergang bei 348 °C (nicht vollständig aufgenommen) sowie dazwischen zwei sehr schwache Übergänge (< 2 kJ/mol) innerhalb der Mesophase bei 200 °C und 235 °C. Beim 2. Aufheizen kommt es aufgrund thermischen Abbaus wieder zu einer starken Verschiebung der Signale. Der Klärübergang ist dabei nur noch schwach zu sehen.

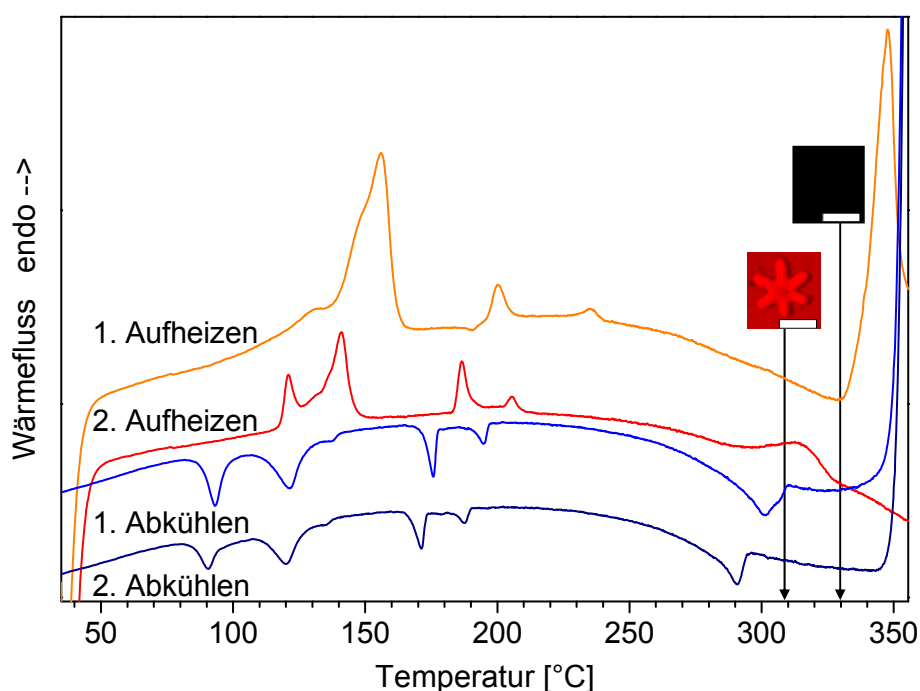


Abb. 67: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **21**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie: Passend zur DSC schmilzt die Probe von 125 – 200 °C und klärt etwas früher zwischen 275 und 330 °C. Beim Abkühlen bilden sich, neben einzelnen Sphärolithen, 6-zackige blümchenförmige Strukturen, die sternförmig weiter wachsen und Dendriten bilden. Ihre Doppelbrechung ist minimal (Abb. 68). Bouligand^[75] beschreibt ebenfalls blumenförmige Strukturen von hexagonal kolumnaren Phasen. Diese zeigen überwiegend keine Doppelbrechung, d. h. die Kolumnen sind homöotrop (parallel zur Achse des Mikroskops) angeordnet. Das Wachstum ist an den Eckpunkten am größten, sodass die Verzweigung mit der Zeit zunimmt und sich schneeflockenartige Strukturen bilden. Er beobachtete außerdem,

dass das Wachstum der diskotischen Phase exotherm ist. Wenn sich zwei Nuklei nähern, wird ihr Wachstum an der entsprechenden Seite aufgrund von Wärmefreisetzung gehemmt und ihre Verschmelzung dadurch verhindert. Auch das ist in Abb. 68 zu sehen.

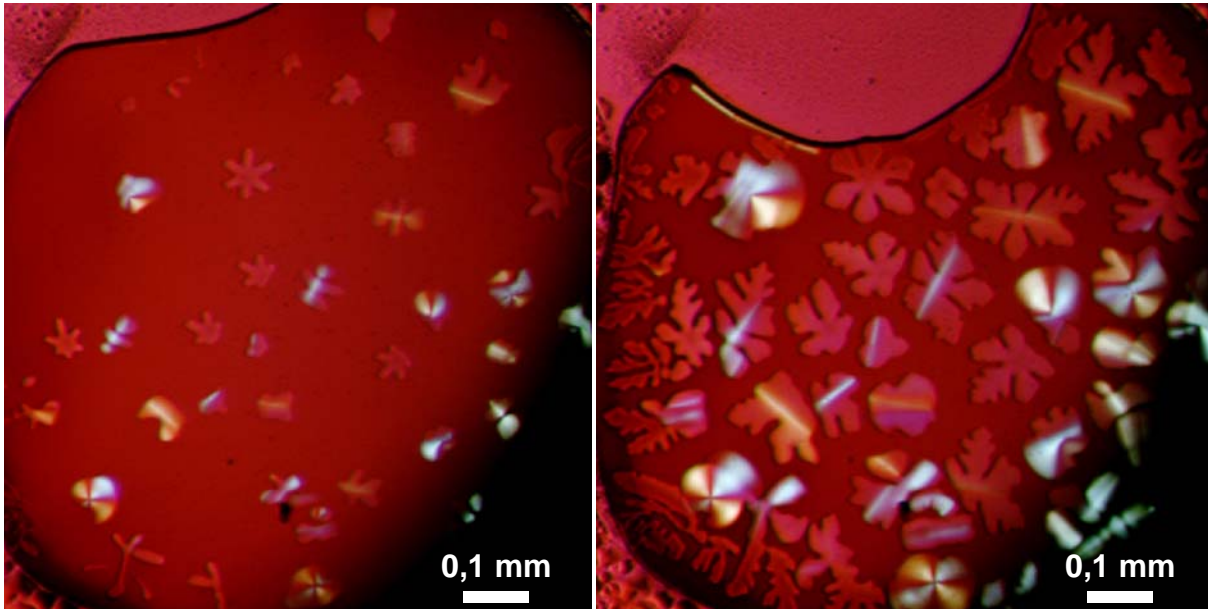


Abb. 68: Verbindung 2l zeigt beim Abkühlen blümchenförmige dendritische Übergangsstrukturen; links: 309 °C, rechts: 290 °C.

Beim weiteren Abkühlen ändert sich die Textur am Rand, was darauf zurückzuführen ist, dass sich die verbleibende isotrope Phase immer weiter zusammen zieht, und damit Scherkräfte auf die Dendriten wirken. Dies ist ein weiterer Beweis für das Vorliegen einer Mesophase. Bei 100 °C hat sich in den Dendriten eine leichte Maserung gebildet, was als Kristallisation zu deuten ist. Zwischen den Dendriten bleiben isotrope Bereiche, die ein Glas bilden.

Beim 2. Aufheizen ist die leichte Maserung bei 200 °C wieder vollständig verschwunden, sodass wieder die reine Mesophase vorliegt. Die Probe beginnt bereits bei 217 °C am Rand zu klären. Insgesamt sieht die Probe nach dem 1. Aufheizen ziemlich verbrannt aus und ist teilweise rußig schwarz, sodass die Übergangstemperaturen mit Vorsicht zu betrachten sind. Die vielen schwachen Übergänge aus der DSC konnten nicht zugeordnet werden.

Röntgendiffraktometrie: Wegen der vielen DSC-Übergänge wurden Diffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Bei 250 °C wird aufgrund der Mikroskopie eine hexagonale Phase erwartet. Das Diffraktogramm besteht aber nur aus zwei scharfen Signalen und dem Halo (Abb. 69). Bei genauerem Hinsehen sieht man am Kleinwinkelreflex noch eine Schulter zu kleinen Winkeln und ein breites Signal bei 5 – 6°. Die für die hexagonale Phase typischen [110]- und [200]-Reflexe sind nicht zu beobachten. Für eine nematische Phase, wie bei **2f**, ist aber der Kleinwinkelreflex zu scharf, d. h. es liegt eine höhere Ordnung als bei einer nematischen Phase vor. Die einzige klare Aussage, die gemacht werden kann, ist, dass geordnete Säulen mit einem Diskotenabstand von 0,465 nm vorhanden sind. Das Signal im Kleinwinkelbereich entspricht einem Abstand von 1,443 nm (ähnlich **1c**, Abb. 20, S. 32), mit einer Schulter zu größeren Abständen. Bei 225 °C sieht man keine wesentliche Änderung des Diffraktogramms. Lediglich die Schulter ist minimal stärker ausgeprägt.

Bei 200 °C können die Reflexe einer Col_r-Phase zugeordnet werden (Tabelle 17). Aus der oben genannten Schulter ist der neue [100]-Reflex gewachsen. Gemischte Reflexe wurden nicht gefunden, d. h. es gibt keine Hinweise auf eine plastische Phase. Eine hexagonale Phase liegt hier wider Erwarten eindeutig nicht vor.

Bei 170 °C (nicht abgebildet) und 150 °C (Abb. 69) erhält man wieder ein ganz anderes Diffraktionsmuster. Die ersten drei Reflexe stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[29] Darüber hinaus wurden noch zwei weitere Reflexe erhalten, die als gemischte Reflexe gedeutet werden können und auf eine plastische Phase hinweisen. Die in der Literatur beschriebene Indizierung als Col_{rp}-Phase ist aber mit Abweichungen bei den berechneten im Vergleich zu den gemessenen Winkeln von bis zu 0,17° verbunden.^[29] Dies kann im Rahmen der Messgenauigkeit nicht als korrekt angesehen werden. Bei 100 °C und Raumtemperatur erhält man schließlich ein Diffraktogramm mit sehr vielen Reflexen, d. h. hier liegt, wie erwartet, eine kristalline Phase vor.

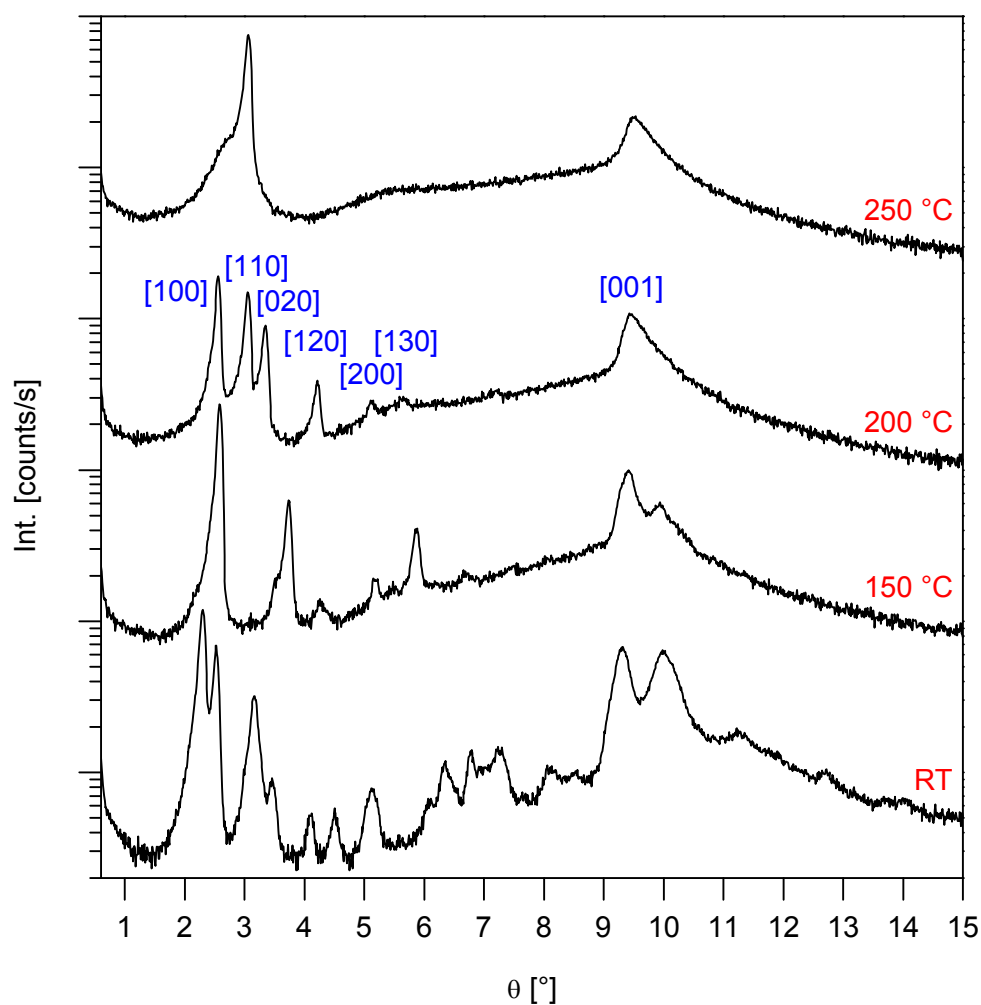


Abb. 69: Röntgendiffraktogramme von **2I** in den verschiedenen Mesophasen und im Kristall (RT). Bei 200 °C können die Signale einer Col-Phase zugeordnet werden (Tabelle 17).

Tabelle 17: Netzebenenabstände der Verbindung **2I** bei 200 °C deuten auf eine Col-Phase hin.

200 °C	d [nm]
[100]	1,725
[110]	1,448
[020]	1,319
[120]	1,047
[200]	0,867
[130]	0,783
[001] (Diskotenabstand)	0,470
a	1,729
b	2,638

Aus der DSC kann folgendes Phasenverhalten für **21** beim 1. Aufheizen abgeleitet werden, Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern: Enthalpien in kJ/mol):

K 156 (21) M₁ 200 (1,8) M₂ 235 (0,4) M₃ 348 I.

Zwischen 156 °C und 348 °C liegen also stabile Mesophasen vor, deren Identitäten aber nicht geklärt werden konnten. Während nach den mikroskopischen Untersuchungen eine einzige hexagonale Phase zu erwarten ist, lassen die Diffraktogramme für M₁ eine plastische Phase, für M₂ eine flüssigkristalline rechtwinklige Phase und für M₃ eine Phase mit geringer Ordnung vermuten.

3.6.2 *N,N',N''*-Tris(3,7-dimethyloctyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid

DSC: Bei *N,N',N''*-Tris(3,7-dimethyloctyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2p**) tritt zunächst nur ein Übergang auf (Abb. 70): Beim 1. Aufheizen liegt er bei 121 °C (17 kJ/mol) gefolgt von einer Rekristallisation bei 182 °C. Beim 2. und 3. Aufheizen liegt der Übergang reversibel bei 113 °C mit einer niedrigeren Enthalpie (6 kJ/mol). Die Rekristallisation tritt dann nicht mehr auf. Wie später mittels Röntgendiffraktometrie gezeigt wird, liegt hier eine andere kristalline Modifikation vor. Die Hochtemperaturmessung zeigt noch ein starkes irreversibles Signal bei 338 °C, an das sich sogleich Zersetzung anschließt. Daher fehlt auch der entsprechende Übergang in der Abkühlkurve.

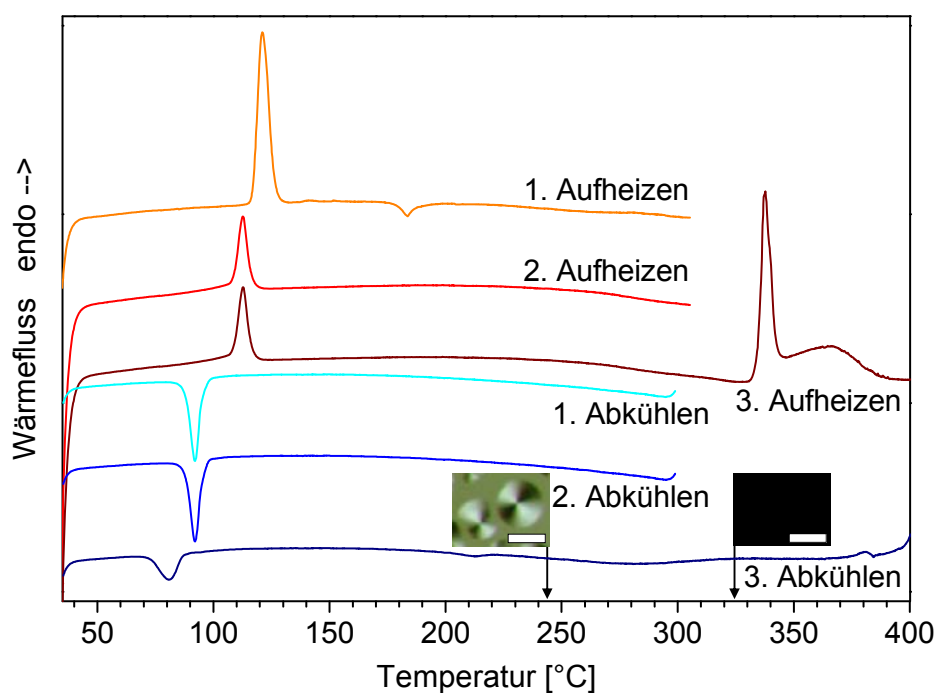


Abb. 70: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **2p**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie: Unter dem Mikroskop sieht man, wie die Probe zwischen 100 und 195 °C allmählich eine Mesophasentextur ausbildet. Das 1. DSC-Signal ist also ein Schmelzübergang. Die in der DSC gefundene Rekristallisation wurde nicht beobachtet. Viel früher als in der DSC beginnt die Substanz schon bei 250 °C am Rand der Probe zu klären. Um etwa 300 °C liegen beide Phasen etwa zu gleichen Teilen vor. Bei 324 °C ist die Probe schließlich vollständig isotrop.

Beim Abkühlen bildet sich eindeutig eine flüssigkristalline Phase. Die Textur besteht aus Sphärolithen und kleinen Dendriten (Abb. 71). Die Dendriten zeigen praktisch keine Doppelbrechung, daher wurde das Bild mit nicht ganz gekreuzten Polarisatoren aufgenommen. Deshalb sind bei den Sphärolithen nicht die üblichen Malteserkreuze zu sehen. Beim weiteren Abkühlen friert die Phase als mesomorphes Glas ein. Bei Raumtemperatur bleibt die Mesophasentextur eingefroren erhalten, sie ist aber heller und kontrastärmer. Dies ist als teilweise Kristallisation zu deuten, was auch in der DSC sichtbar ist.

Beim 2. Aufheizen wird die etwas kantige Textur zwischen 100 und 150 °C wieder glatter und runder, d. h. der kristalline Anteil schmilzt. Die Mesophase beginnt nun bereits bei 190 °C zu klären, was auf thermische Schädigung zurückzuführen ist.

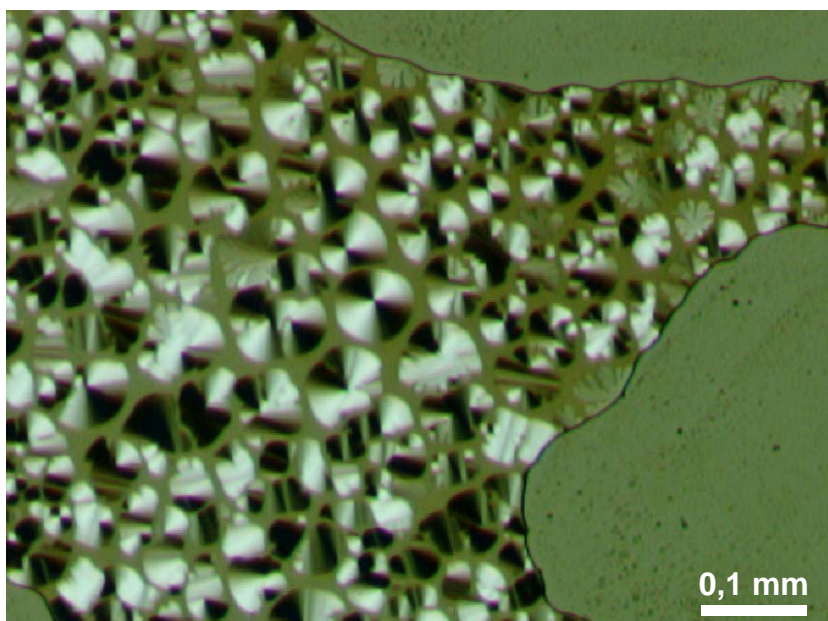


Abb. 71: Sphärolithe und Dendriten in **2p** bei 150 °C (Polarisatoren nicht ganz gekreuzt).

Röntgendiffraktometrie: Bei 150 °C enthält das Diffraktogramm 4 Signale, die einer Col_{ho}-Phase zugeordnet werden können, sogar der [210]-Reflex ist sichtbar (Tabelle 18 und Abb. 72). Im Weitwinkelbereich tritt wie auch schon bei **2f** und **2l** zusätzlich zum üblichen Halo ein scharfes Signal auf, das einem Diskotenabstand von 0,474 nm entspricht. Hier liegt also eine Col_{ho}-Phase mit einer stark ausgeprägten intrakolumnaren Ordnung vor. Der Kolumnenabstand liegt mit 1,728 nm 13 % niedriger als bei der analogen aromatischen Verbindung **1p**. Die Packung ist also enger.

Zusätzlich wurden noch Diffraktogramme bei Raumtemperatur aufgenommen, und zwar sowohl vor als auch nach dem Aufheizen in die flüssigkristalline Phase. Wie man sieht, unterscheiden sich die Morphologien deutlich (Abb. 72). Es konnte gezeigt werden, dass zwei verschiedene kristalline Modifikationen (K₁ und K₂) vorliegen, was anhand der DSC-Daten schon vermutet wurde. Dort war eine Verschiebung des Schmelzübergangs zu niedrigeren Temperaturen und eine niedrigere Phasenübergangsenthalpie zu beobachten. Die Modifikation K₁ (vor dem Aufheizen) ist höher geordnet als K₂, was an den schärferen Signalen im

Diffraktogramm und der höheren Enthalpie in der DSC erkennbar ist. Die Modifikation K_2 ist trotz ihrer höheren Energie bemerkenswert inert. Auch nach mehr als einem Jahr Lagerung bei Raumtemperatur erhält man noch ein unverändertes Diffraktogramm! K_1 war hier durch Umkristallisation aus Methanol erhalten worden.

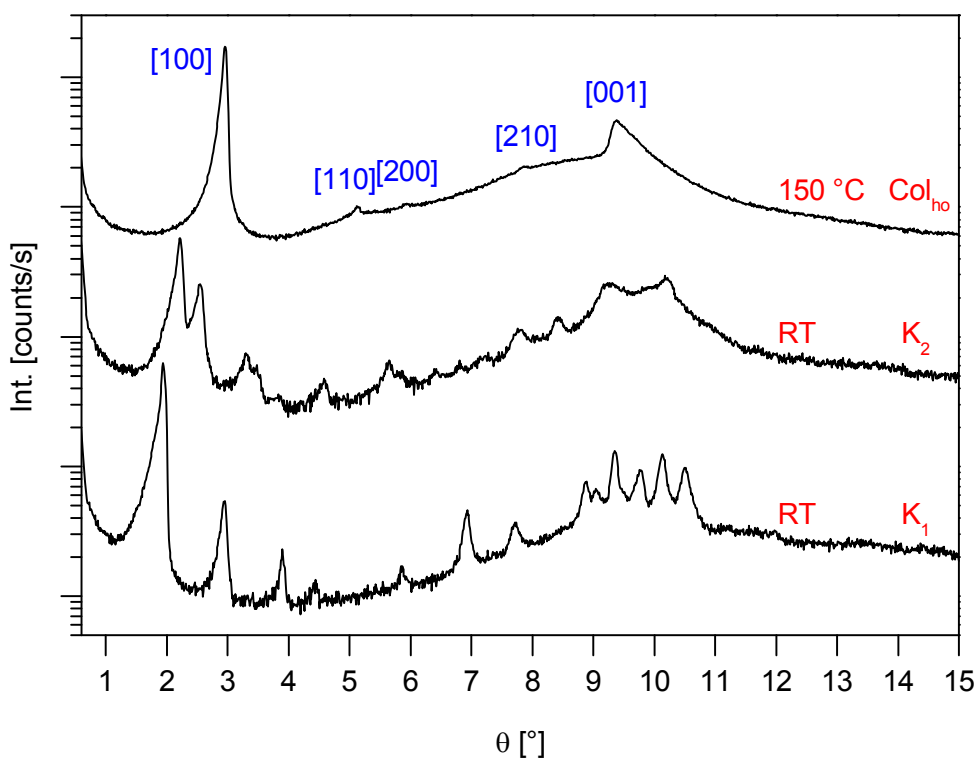


Abb. 72: Diffraktogramme von $2p$ in der flüssigkristallinen sowie in beiden kristallinen Phasen. Der Kolumnenabstand a der Col_{ho} -Phase errechnet sich aus den Abständen der Reflexe $[100]$, $[110]$, $[200]$ und $[210]$, man erhält $a = 1,728$ nm. Der Diskabstand $d_{[001]}$ errechnet sich direkt aus dem $[001]$ -Reflex, man erhält $d_{[001]} = 0,474$ nm.

Tabelle 18: Netzebenenabstände der Verbindung $2p$ bei 150 °C.

150 °C	d [nm]
$[100]$	1,497
$[110]$	0,863
$[200]$	0,749
$[210]$	0,564
$[001]$ (Diskotenabstand)	0,474
Kolumnenabstand	1,728

Kombiniert aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie wird folgendes Phasenverhalten für **2p** beim 1. bzw. 2. Aufheizen abgeleitet, Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern: Enthalpien in kJ/mol):

K₁ 121 (17) Col_{ho} 338 I, bzw. K₂ 113 (6) Col_{ho} 338 I.

3.6.3 Vergleiche innerhalb der Serie

Genau wie die beiden eben beschriebenen Beispiele **2l** und **2p** wurden auch die Verbindungen **2g**, **2h**, **2i**, **2j**, **2m**, **2n** und **2o** untersucht und ausführlich in Anhang I beschrieben. Die Phasenübergänge aller Verbindungen mit Cyclohexankern und verzweigten Alkylsubstituenten (**2g** bis **2p**) sind in Abhängigkeit von den Seitenketten in Abb. 73 dargestellt. Die Übergangstemperaturen wurden aus den 1. Aufheizkurven der DSC entnommen, da bei einigen Verbindungen der Klärpunkt so hoch liegt, dass bereits thermische Zersetzung beginnt. Dadurch sind die Übergänge beim normalerweise verwendeten 2. Aufheizen nicht immer reproduzierbar. Die zusätzlich noch auftretenden Kristallübergänge sind hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Diese sind zusammen mit den genauen Temperaturen und den Enthalpien aller Übergänge in Tabelle 19 aufgelistet.

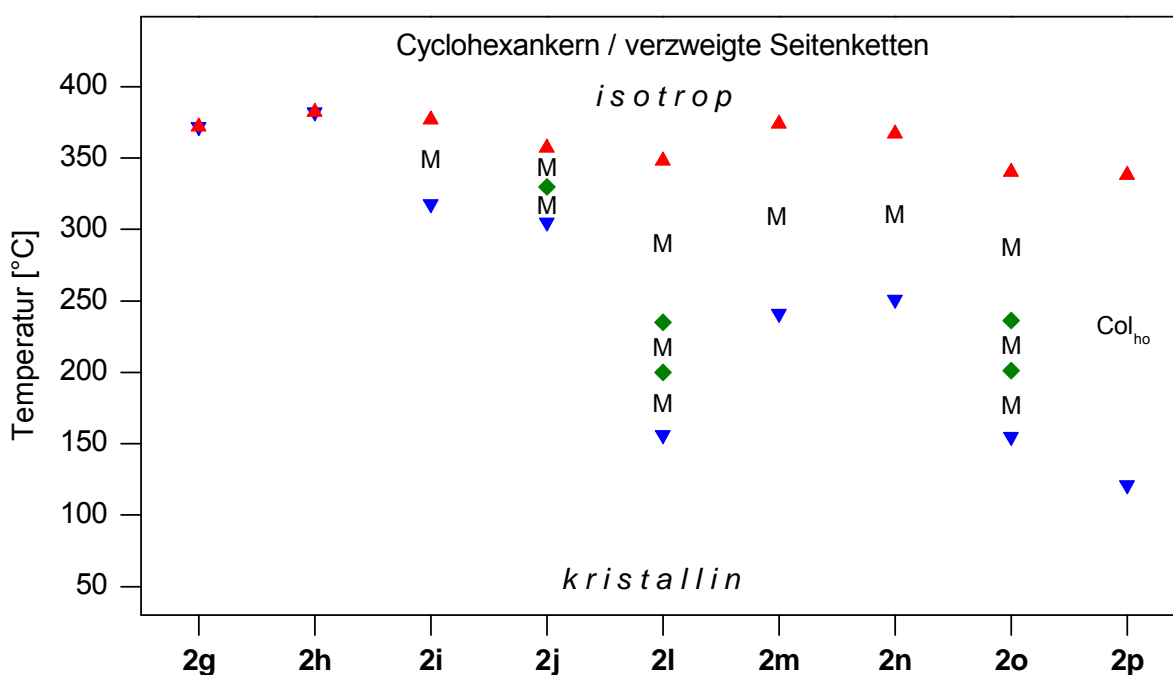
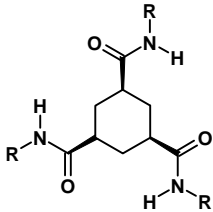
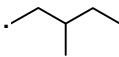
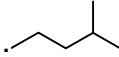
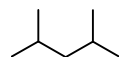
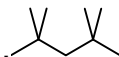
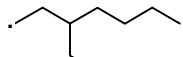
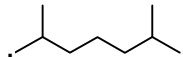
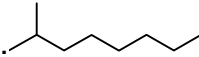
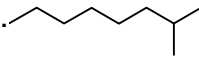
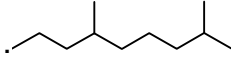


Abb. 73: Phasenübergangstemperaturen der Verbindungen mit Cyclohexankern und verzweigten Seitenketten in Abhängigkeit der verschiedenen Seitenketten (DSC, 1. Aufheizen). M: nicht identifizierte Mesophase, Col_{ho}: hexagonal geordnete kolumnare flüssigkristalline Mesophase.

Tabelle 19: Strukturformeln, verwendete Nummerierung und Phasenverhalten der untersuchten Verbindungen mit Cyclohexankern und verzweigten Alkylsubstituenten. K: kristallin, M: nicht identifizierte Mesophase, Col_{ho}: hexagonal geordnete kolumnare flüssigkristalline Mesophase, I: isotrop.

 R:	Übergangstemperaturen [°C] (ΔH [kJ/mol]), 1. Aufheizen	
	2g	K 372 (71) I
	2h	K ₁ 196 (5) K ₂ 220 (5) K ₃ 382 (75) I
	2i	K 318 (17) M 377 (37) I
	2j	K ₁ 249 (8) K ₂ 305 (1,4) M ₁ 330 (1,5) M ₂ 357 (53) I
	2l	K 156 (21) M ₁ 200 (1,8) M ₂ 235 (0,4) M ₃ 348 (>20) I
	2m	K 241 (15) M 374 (55) I
	2n	K ₁ 192 (13) K ₂ 251 (14) M 367 (60) I
	2o	K 155 (19) M ₁ 201 (1,7) M ₂ 236 (0,6) M ₃ 340 (>21) I
	2p	K ₁ 121 (17) Col _{ho} 338 I K ₂ 113 (6) Col _{ho} 338 I

Während bei **2g** und **2h** nur kristalline Phasen vorkommen, werden bei den anderen verzweigten Verbindungen bis zu drei verschiedene Mesophasen durchlaufen. Die Identifizierung dieser Mesophasen war oft nicht eindeutig möglich. Weitere Details finden sich in den Abschnitten der betreffenden Verbindungen. Die Übergangstemperaturen in die isotrope Phase liegen zwischen 338 und 382 °C, was ein Zeichen für stärkere Wechselwirkungen als bei den aromatischen Verbindungen ist. Verbindung **2p** ist die einzige, die eine eindeutig identifizierbare Col_{ho}-Phase

bildet, und zwar zwischen 121 und 338 °C. Mit einem Stabilitätsbereich von mehr als 200 K ist dies die breiteste flüssigkristalline Phase aller untersuchten Verbindungen überhaupt! Während bei den unverzweigten Substanzen argumentiert wurde, dass sie prismenförmige Säulen bilden (Abb. 65, S. 98), die eine rechtwinklige Anordnung bevorzugen, führen die Verzweigungen bei **2p** zu eher zylinderförmigen Säulen. Damit ist – wie bei den aromatischen Verbindungen – die hexagonale Anordnung stabil.

Als Beispiele für den Einfluss der linearen bzw. verzweigten Substituenten einerseits und des Benzol- bzw. Cyclohexankerns andererseits, wird das thermische Verhalten der Verbindungen **1f**, **1p**, **2f** und **2p** in Abb. 74 verglichen. Bei den verzweigten Verbindungen wurden höhere Übergangstemperaturen in die isotrope Phase beobachtet. Die Übergangstemperatur von **1p** ist 26 K höher als die von **1f**, und die von **2p** ist 21 K höher als die von **2f**. Bei den Cyclohexantricarboxamiden sind die Klärtemperaturen höher (**2f**: 317 °C, **2p**: 338 °C) als bei den analogen Benzolderivaten (**1f**: 281 °C, **1p**: 244 °C).

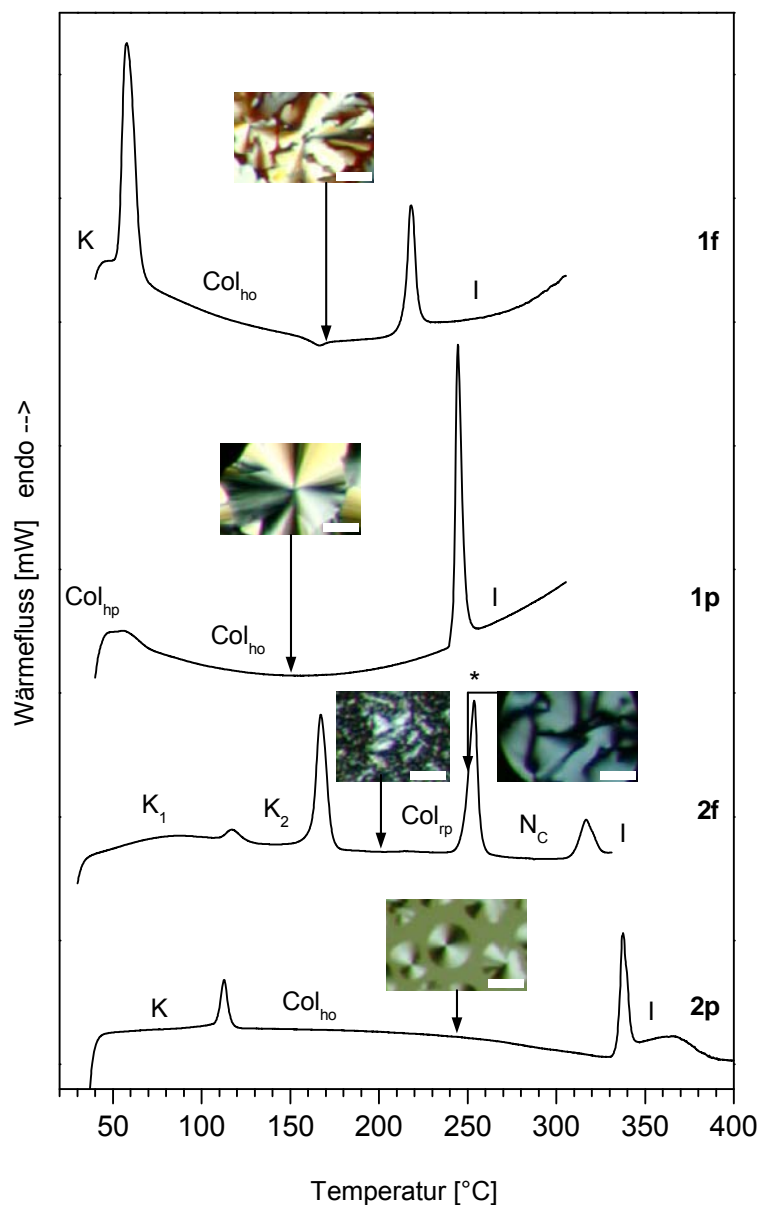


Abb. 74: DSC-Kurven (1. Aufheizen) der linearen (**1f**, **2f**) und verzweigten (**1p**, **2p**) Benzol- (**1f**, **1p**) und Cyclohexan- (**2f**, **2p**) Tricarboxamide. Die Beispiele zeigen höhere Klärtemperaturen für verzweigte Verbindungen und für Cyclohexanverbindungen. *: Die Mesophasentexturen wurden beim 1. Abkühlen bei der angezeigten Temperatur aufgenommen, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Die Röntgendiffraktogramme des Benzoltricarboxamids **1p** und des analogen Cyclohexantricarboxamid **2p** in der Col_{ho}-Phase werden in Abb. 75 gegenübergestellt. Der Kolumnenabstand der Col_{ho}-Phase von Verbindung **2p** liegt 13 % niedriger als bei der analogen Verbindung **1p**. Die Packung ist also enger, was mit der anderen Stapelung entlang der Säulenachse zu erklären ist. Da die Seitenketten benachbarter Moleküle innerhalb einer Säule auf Deckung liegen, bleibt ein größerer Zwischenraum zwischen den Ketten eines supramolekularen Aggregats, sodass sich die Aggregate stärker verschachteln können. Für die Diskotenabstände der verzweigten Verbindungen wurden, ähnlich wie bei den unverzweigten Verbindungen, Werte von 0,464 – 0,474 nm gemessen. Im Vergleich zu den aromatischen Verbindungen ist also der Kolumnenabstand größer und der Diskotenabstand kleiner.

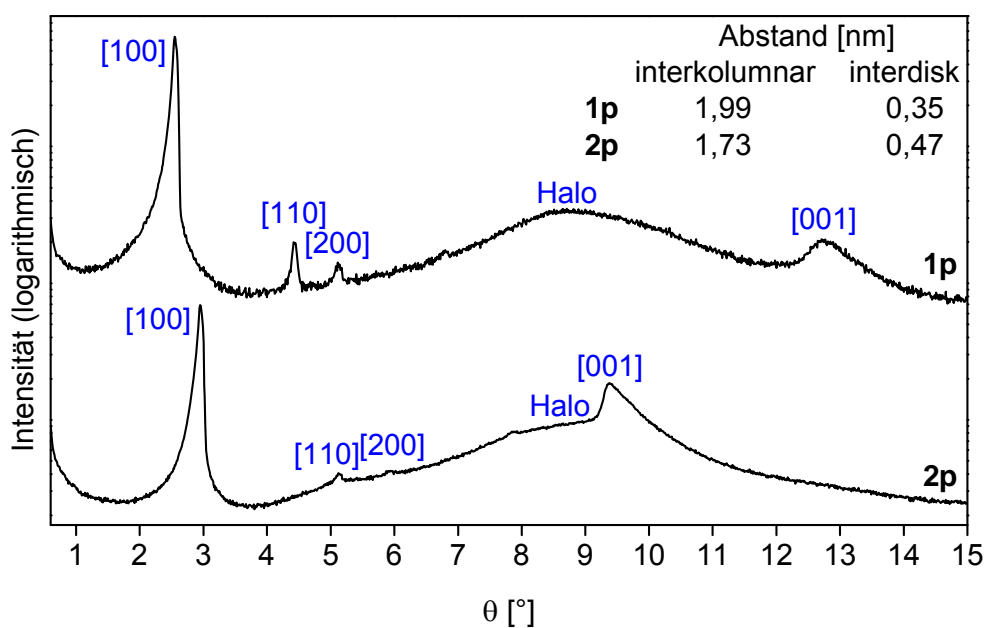


Abb. 75: Röntgendiffraktogramme des Benzoltricarboxamids **1p** im Vergleich zum analogen Cyclohexantricarboxamid **2p** in der Col_{ho}-Phase (150 °C). Das Cyclohexanderivat hat einen kleineren Abstand zwischen den Säulen (interkolumnar) aber einen größeren Abstand zwischen den gestapelten Molekülen (interdisk).

Auch für Verbindung **2p** wurden in Zusammenarbeit mit Rodrigo Q. Albuquerque die Geometrien der gestapelten Moleküle, wie in Abschnitt 1.1 (S. 200) beschrieben, simuliert. Abb. 76 zeigt acht gestapelte Moleküle von **2p**. Der berechnete Diskotenabstand liegt bei 0,473 nm, was sehr gut mit dem Messwert aus der

Röntgendiffraktometrie von 0,474 nm und dem Wert aus dem Molekülmodell von 0,480 nm korreliert.

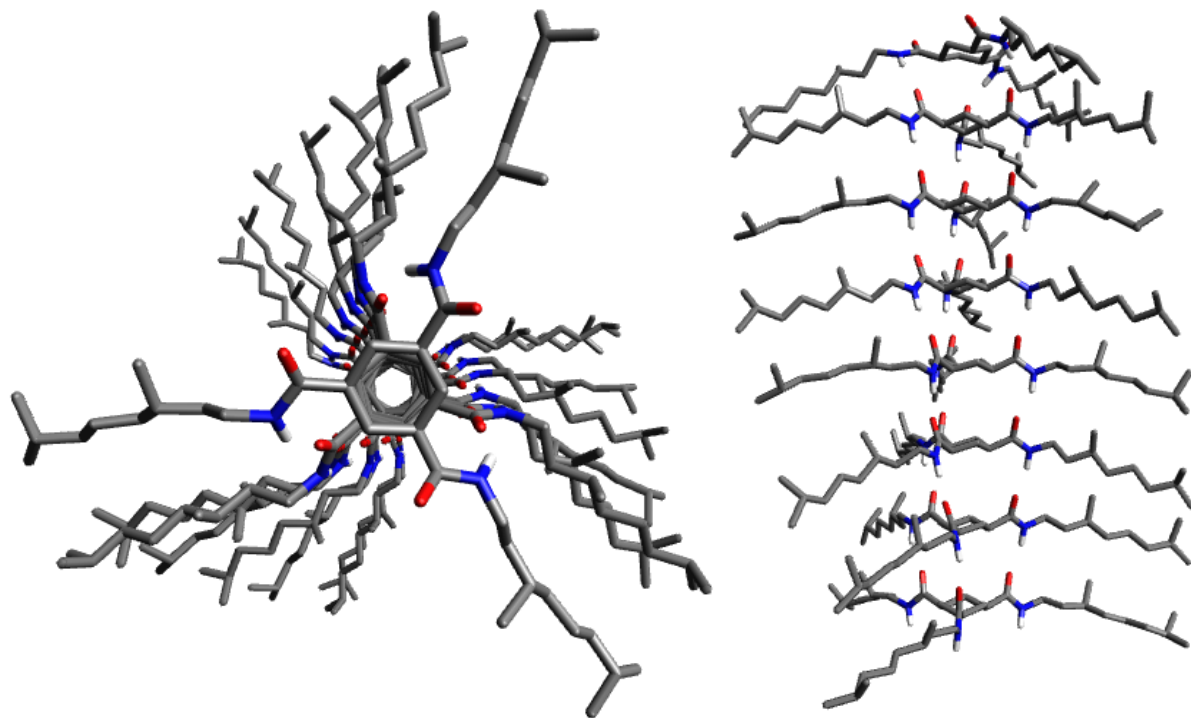
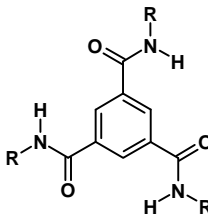
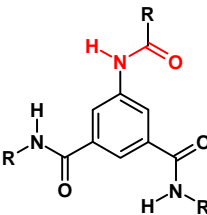
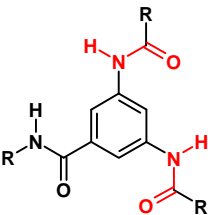
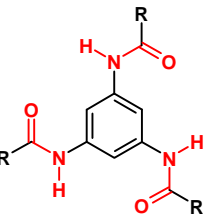
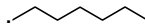
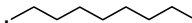
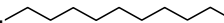
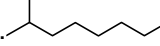


Abb. 76: Simulierte Geometrien von 8 gestapelten Molekülen von **2p**, Ansicht von oben (links) und von der Seite (rechts) (Rodrigo Q. Albuquerque).

3.7 Phasenverhalten der Verbindungen mit anderen Konstitutionen der Amidgruppen

Wie in den letzten Abschnitten gezeigt wurde, sind die Amidgruppen und ihre Anordnung im Raum von entscheidender Bedeutung für das Aggregationsverhalten und damit für die Ordnung in den verschiedenen Phasen. In diesem Abschnitt werden einige Verbindungen mit veränderter Konstitution der Amidgruppen vorgestellt. So wurden bei einigen Verbindungen eine oder mehrere Amidgruppen invertiert, d. h. statt des Carbonyl-Kohlenstoffs ist der Amid-Stickstoff direkt an den Benzolkern gebunden. Die Strukturformeln der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Tabelle 20: Strukturformeln und verwendete Nummerierung der untersuchten Verbindungen mit anderer Konstitution an den Amidgruppen. Die von der Verbindungsklasse 1 abweichenden Konstitutionen sind rot gezeichnet.

R:				
	1c	-	-	3a
	1e	3b	3c	3d
	1f	3e	3f	3g
	1n	-	-	3h

Mit Hilfe dieser Verbindungen soll untersucht werden, welchen Einfluss das Invertieren der Amidgruppen auf die Packung der Moleküle hat. Insbesondere die Änderung des Diskotenabstands in der kolumnaren Mesophase ist von Interesse. Wie in Abschnitt 3.3.5 auf S. 65 beschrieben, sind die Amidgruppen gegenüber der Ebene des aromatischen Rings gekippt. Diese gekippte Anordnung entsteht aus dem Konflikt zwischen Konjugation zum aromatischen Ring und Bildung von Wasserstoffbindungen. Der Diskotenabstand hängt u. a. von diesem Kippwinkel ab.

So ist der Diskotenabstand der alicyclischen Verbindungen, bei denen keine Konjugation vorliegt und die Amidgruppen senkrecht zur Ringebene stehen, deutlich größer (Abschnitt 3.5.2, S. 98). Durch die invertierte Amidgruppe wird neben der Molekülgeometrie auch die Konjugation zum Benzolring beeinflusst, woraus ein anderer Kippwinkel resultieren sollte. Außerdem spielt hier die Molekülsymmetrie eine Rolle. Wenn alle drei Amidgruppen invertiert werden, bleibt die C_3 -Symmetrie des Moleküls erhalten. Werden hingegen nur ein oder zwei Amidgruppen invertiert, geht diese Symmetrie verloren. Als exemplarische Beispiele werden in diesem Abschnitt die Verbindungen **3e**, **3g** und **3h** genauer besprochen. Die Messergebnisse zu den anderen Verbindungen befinden sich in Anhang I.

3.7.1 *N,N'*-Didecyl-5-(undecanoylamino)isophthalamid

Bei der Verbindung *N,N'*-Didecyl-5-(undecanoylamino)isophthalamid **3e** handelt es sich um ein Konstitutionsisomer zu **1f**, bei dem eine Amidgruppe invertiert wurde, d. h. statt des Carbonyl-Kohlenstoffs ist der Amid-Stickstoff direkt an den Benzolkern gebunden (Tabelle 20).

DSC: Beim 1. Aufheizen (Abb. 77) findet man zwei starke Übergänge bei 48 °C (24 kJ/mol) und bei 171 °C (40 kJ/mol). Während der Übergang bei höherer Temperatur reversibel ist, tritt der bei niedrigerer Temperatur nur beim 1. Aufheizen auf. Die weiteren Messzyklen zeigen einen schwächeren Übergang bei einer niedrigeren Temperatur von -4 °C (6 kJ/mol). Dies lässt zwei kristalline Modifikationen, die abhängig von der thermischen Vorgeschichte entstehen, und eine Mesophase erwarten.

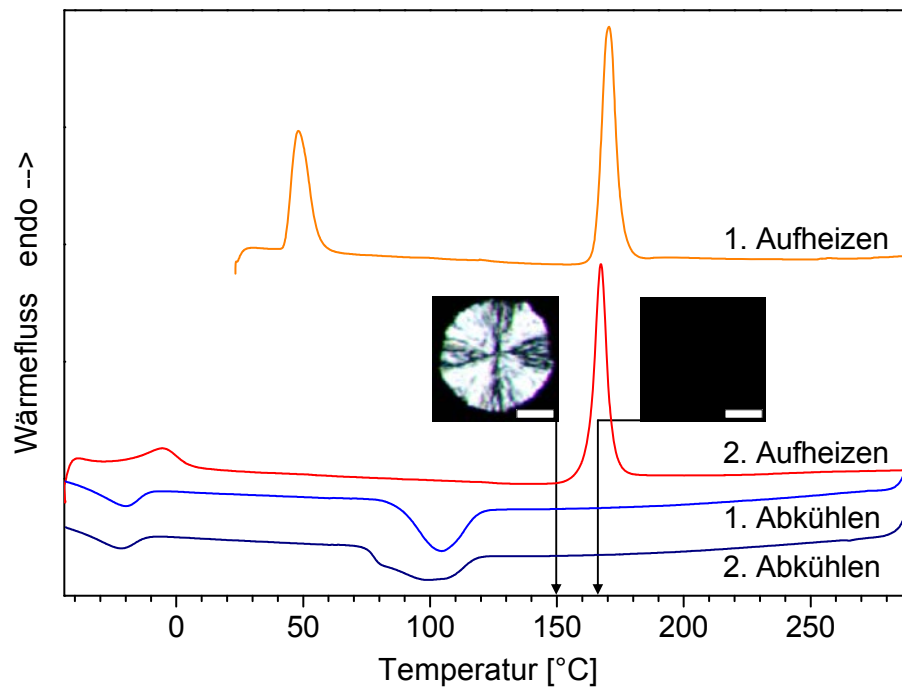


Abb. 77: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **3e**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie: Mit Hilfe der Mikroskopie findet man bei Raumtemperatur Kristallkrümel, die bei 60 °C am Rand etwas flüssig werden. Bei 162 °C beginnt die Probe in die isotrope Phase überzugehen, bei 166 °C ist sie vollständig isotrop. Beim Abkühlen bilden sich Sphärolithe (Abb. 78), die unter Scherung weich und matschig werden, für eine flüssigkristalline Phase aber ungewohnt krümelig aussehen. Dies deutet auf eine plastischkristalline Mesophase hin. Beim weiteren Abkühlen erstarrt die Probe glasartig. Eine Kristallisation kann nicht beobachtet werden, da sie erst unterhalb der Raumtemperatur einsetzt.

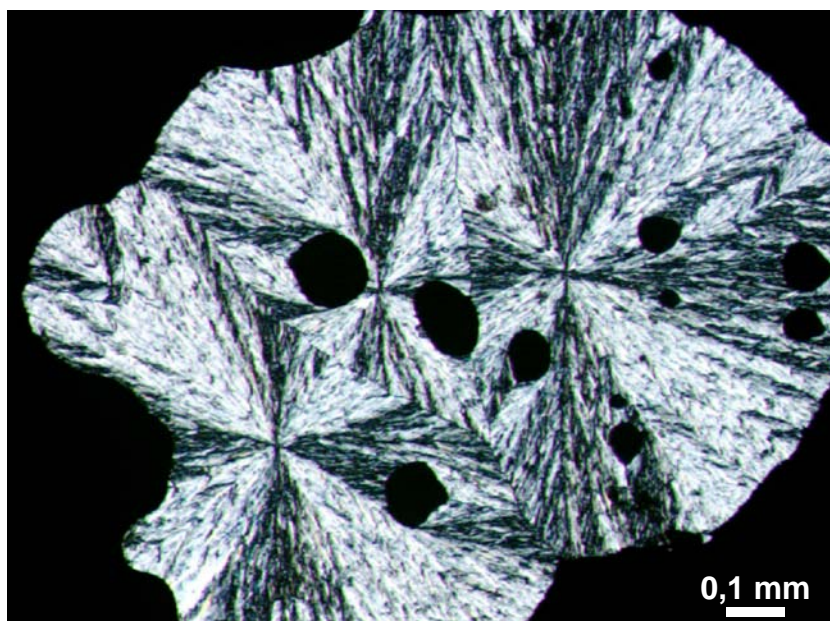


Abb. 78: Etwas krümelig aussehende Sphärolithe der plastischkristallinen Phase von **3e** bei 150 °C.

Röntgendiffraktometrie: Bei Raumtemperatur erhält man wie erwartet das Diffraktogramm einer kristallinen Phase mit einem größten Abstand von $d = 2,45$ nm (Abb. 79). In der Mesophase bei 60 °C wird immer noch eine Vielzahl von Signalen beobachtet, aus denen 3 starke besonders hervorstechen. Bei 150 °C – immer noch in der Mesophase – hat sich die Signallage nur etwas verschoben, was als thermische Ausdehnung zu deuten ist, ansonsten ist es sehr ähnlich. Die zugehörigen Abstände verhalten sich wie 1:2:3, was ein Hinweis auf eine lamellare Ordnung mit einem Abstand von $d = 2,53$ nm wäre, einem ähnlichen Abstand wie bei Raumtemperatur. Allerdings dürften dann keine weiteren Signale sichtbar sein. Die Struktur hat sich erwartungsgemäß nicht geändert. Für eine flüssigkristalline Phase ist die Ordnung zu hoch, sodass von einer plastischkristallinen Mesophase auszugehen ist. Darüber hinaus konnte keine hexagonale Ordnung gefunden werden, wie sie bei den anderen Verbindungen mit Benzolkern vorhanden ist. Im Weitwinkelbereich ist u. a. ein scharfes Signal, das einem Abstand von $d = 0,473$ nm entspricht, zu sehen, wie es bei den Verbindungen mit Cyclohexankern vorkommt (vgl. **2f**, Abb. 62, S. 92 sowie S. 98). Falls es sich hierbei um den Interdisk-Abstand handelt, liegt bei **3e** eine ganz andere Struktur vor als bei den Verbindungen mit Trimesinsäurekern, bei denen der Interdisk-Abstand bei 0,35 nm liegt. Die genaue Struktur dieser vergleichsweise hoch geordneten Mesophase konnte nicht aufgeklärt werden.

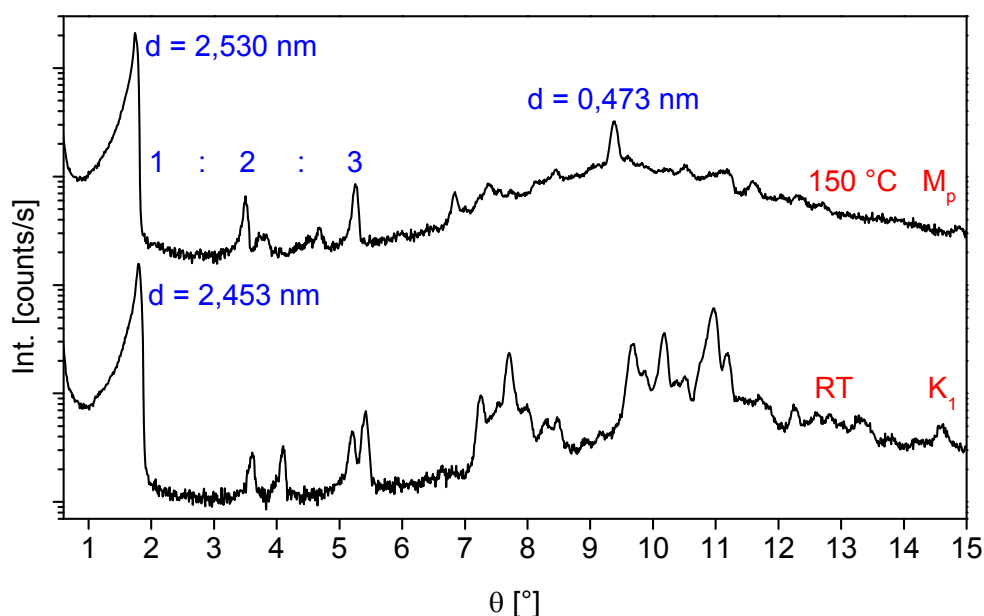


Abb. 79: Röntgendiffraktogramme von **3e** zeigen eine kristalline Phase (Raumtemperatur) und eine Mesophase (150 °C).

Bei 180 °C, 230 °C und 250 °C liegt erwartungsgemäß eine optisch isotrope Schmelze vor. Die Signalintensitäten sind von der Temperatur unabhängig, d. h. ein weiterer Ordnungsverlust beim stärkeren Aufheizen ist nicht zu beobachten.

Wie man aus den verschiedenen Messzyklen der DSC entnehmen kann, existieren zwei verschiedene kristalline Phasen und eine Mesophase. Nach den Ergebnissen der Mikroskopie und der Röntgendiffraktometrie ist die Mesophase plastischkristallin. Die genaue Struktur dieser M_p -Phase konnte nicht aufgeklärt werden. Damit ergibt sich für **3e** folgende Phasenabfolge, Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern: Enthalpien in kJ/mol):

K_1 48 (24) M_p 171 (40) I (1. Aufheizen) bzw. K_2 -4 (6) M_p 168 (35) I (2. Aufheizen).

3.7.2 1,3,5-Tris(undecanoylamino)benzol

Bei der Verbindung 1,3,5-Tris(undecanoylamino)benzol (**3g**) handelt es sich ebenfalls um ein Konstitutionsisomer zu **1f**. Im Unterschied zu **3e** und **3f** sind diesmal alle drei Amidgruppen invertiert, d. h. der Amid-Stickstoff ist statt des Carbonyl-Kohlenstoffs direkt an den Benzolkern gebunden (Tabelle 20, S. 116). Damit bleibt die C_3 -Symmetrie erhalten.

DSC: Beim 1. Aufheizen (Abb. 80) sieht man zwei starke Übergänge bei 84 °C (27 kJ/mol) und 161 °C (39 kJ/mol). Beim 2. Aufheizen sind beide Übergänge schwächer und zu niedrigeren Temperaturen verschoben: 70 °C (16 kJ/mol) und 158 °C (31 kJ/mol). Beim 3. Messzyklus sind die Werte nur gering verschoben. Eine Ursache für die starke Verschiebung des Signals bei niedrigerer Temperatur könnte ein kristalliner Polymorphismus sein. Ob vor und nach dem Aufheizen verschiedene kristalline Modifikationen vorliegen, ist mittels Röntgendiffraktometrie zu klären. Auf jeden Fall ist eine Mesophase vorhanden.

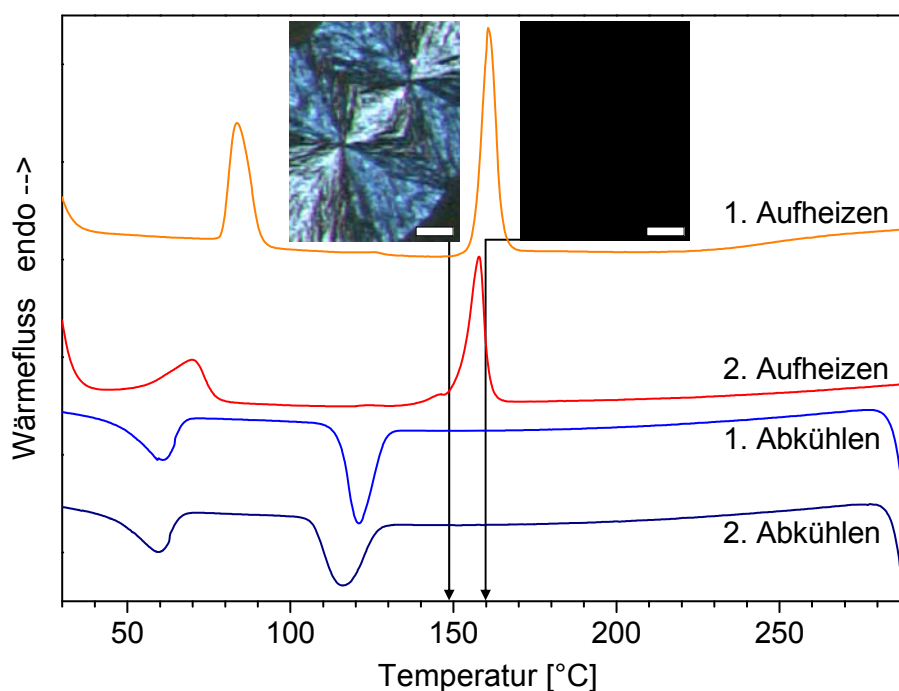


Abb. 80: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **3g**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm.

Polarisationsmikroskopie: Die Kristalle haben sich bei 100 °C etwas verschoben, mehr ist vom 1. Übergang nicht zu sehen. Bei 150 °C erscheinen einige helle Flecken, die einen bevorstehenden Übergang andeuten. Bei 156 °C ist die Probe schnell weich geworden und die helle Textur dominiert. Am Rand sieht man flüssige isotrope Bereiche. Bei 158 °C liegen Mesophase und isotrope Schmelze im Gleichgewicht vor (Koexistenzbereich). Bei 160 °C ist die Probe vollständig optisch isotrop.

Beim Abkühlen wachsen von einzelnen Punkten relativ schnell großflächige Sphärolithe mit schwacher Doppelbrechung, deren für eine flüssigkristalline Phase untypisch ist (Abb. 81). Sie wachsen solange mit unverminderter Geschwindigkeit weiter, bis sie aneinander stoßen. Durch Scherung ist zu beobachten, dass die Substanz wachsartig an den Glasplatten klebt, es handelt sich also eindeutig um eine plastischkristalline Phase. Bei Raumtemperatur erscheint die Textur etwas heller. Der schon beim Aufheizen kaum zu erkennende Phasenübergang ist beim Abkühlen nicht zu sehen.

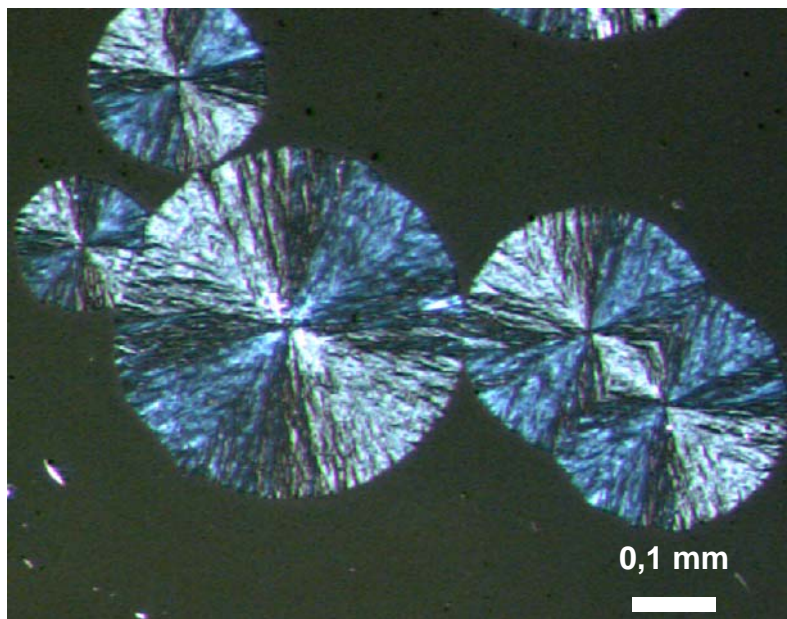


Abb. 81: Sphärolithe mit gemaseter Textur der plastischkristallinen Phase von **3g** bei 149 °C (Kontrast verstärkt).

Röntgendiffraktometrie: Die Mesophase wurde bei 100 °C und 150 °C untersucht. Man erhielt zwei nahezu gleiche Diffraktogramme mit etlichen Signalen. Wie schon aus der Mikroskopie erwartet, handelt es sich um eine plastischkristalline Phase. Die zu den ersten beiden Signalen gehörenden Abstände verhalten sich wie 1:2, d. h. es gibt keinen Anhaltspunkt für eine hexagonale Ordnung (Abb. 82). Ein scharfes Signal im Weitwinkelbereich entspricht einem Abstand von $d = 0,461$ nm (150 °C). Hierbei könnte es sich um den Diskotenabstand handeln, jedoch kann wie bei **3e** die Struktur dieser Phase nicht genauer aufgeklärt werden.

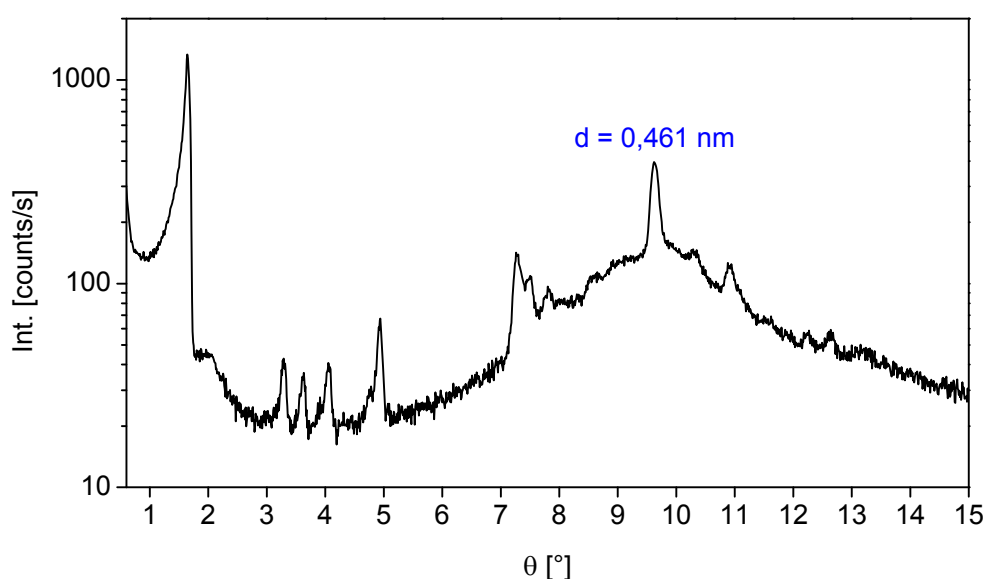


Abb. 82: Röntgendiffraktogramm von **3g** in der Mesophase bei 150 °C.

Darüber hinaus wurden zwei Diffraktogramme bei Raumtemperatur aufgenommen, und zwar sowohl vor als auch nach dem Aufheizen. Beide sind nahezu deckungsgleich, d. h. es wird nur eine kristalline Phase gebildet. Die beobachtete Verschiebung der DSC-Signale (Abb. 80) ist also diesmal nicht auf einen Polymorphismus, sondern auf die Vorgeschichte der Probe zurückzuführen.

Kombiniert aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie wird folgendes Phasenverhalten für **3g** abgeleitet, Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern: Enthalpien in kJ/mol):

K 84 (27) M_p 161 (39) I (1. Aufheizen) bzw. K 70 (16) M_p 158 (31) I (2. Aufheizen).

Nach den Ergebnissen der Mikroskopie und der Röntgendiffraktometrie ist eine plastischkristalline Mesophase zu erwarten. Die genaue Struktur dieser M_p-Phase konnte aber nicht aufgeklärt werden.

3.7.3 1,3,5-Tris(2-methyloctyl)benzol

Bei der Verbindung 1,3,5-Tris(2-methyloctyl)benzol (**3h**) handelt es sich um ein Konstitutionsisomer zu **1n**, bei dem alle drei Amidgruppen invertiert sind, d. h. statt des Trimesinsäurekerns liegt ein Triaminobenzolkern vor (Tabelle 20, S. 116).

DSC: In der 1. Aufheizkurve (Abb. 83) sieht man insgesamt 4 Übergänge, und zwar 3 schwache bei 75 °C (1,9 kJ/mol), 94 °C (4 kJ/mol) und 108 °C (1,2 kJ/mol), sowie einen stärkeren Übergang bei 257 °C (24 kJ/mol). Ab dem 2. Aufheizen treten nur noch die beiden Übergänge bei niedrigster bzw. höchster Temperatur auf. Diese liegen bei 76 °C (0,2 kJ/mol) bzw. 254 °C (22 kJ/mol). Die Enthalpie des Übergangs bei 76 °C ist auf etwa $1/10$ gesunken, offensichtlich friert die Probe beim Abkühlen größtenteils glasartig ein. Der dazugehörige Kristallisationsübergang ist so schwach, dass er in den Abkühlkurven nicht zu sehen ist. Der 3. Aufheiz- und Abkühlzyklus (nicht abgebildet) gleicht dem 2. Durchlauf.

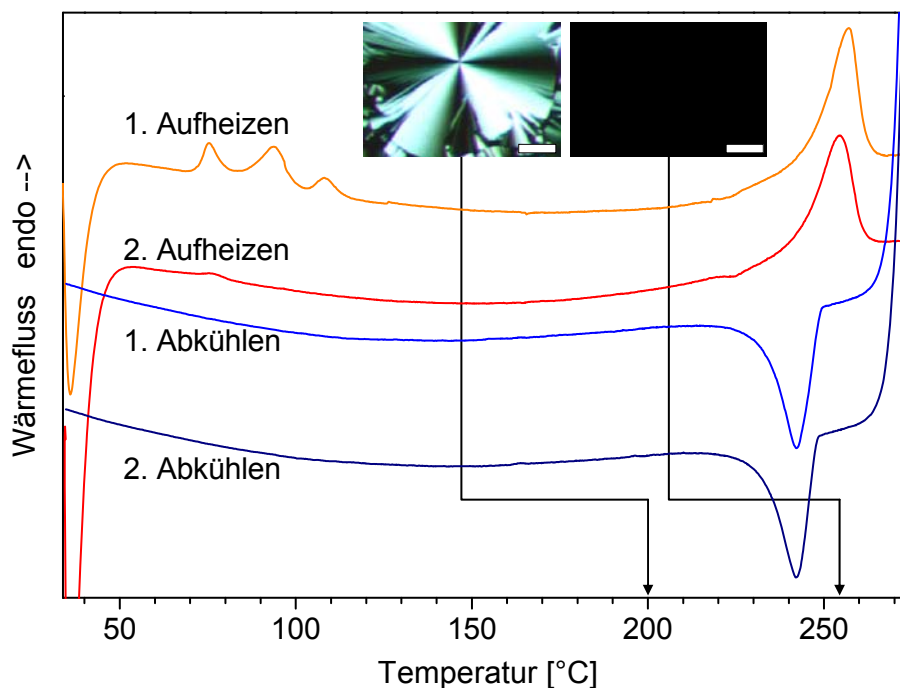


Abb. 83: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **3h**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie: Unter dem Polarisationsmikroskop findet man bei Raumtemperatur neben kristallinen Krümeln einzelne helle Punkte. Beim Erwärmen auf 150 °C wird die kristalline Phase kontinuierlich dunkler, und es entstehen mehr helle Flecken. Dies ist der Temperaturbereich, in dem auch in der DSC drei Übergänge stattfinden. Die hellen Flecken nehmen mit steigender Temperatur weiter zu und dominieren bei 200 °C deutlich das Bild. Erst bei 230 °C ist die Umwandlung vollständig. Jetzt ist die vorliegende Phase deutlich als flüssigkristallin zu erkennen. Im Rahmen der drei Übergänge aus der DSC findet also die Umwandlung in die Mesophase statt. Diese klärt passend zur DSC zwischen 247 und 254 °C.

Beim Abkühlen bilden sich ab 249 °C viskose Sphärolithe. Auch hier liegen flüssigkristalline und isotrope Phase zwischen 247 und 249 °C im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Beim weiteren Kühlen auf Raumtemperatur ist keine Änderung der Textur zu beobachten. Die Probe erstarrt als mesomorphes Glas.

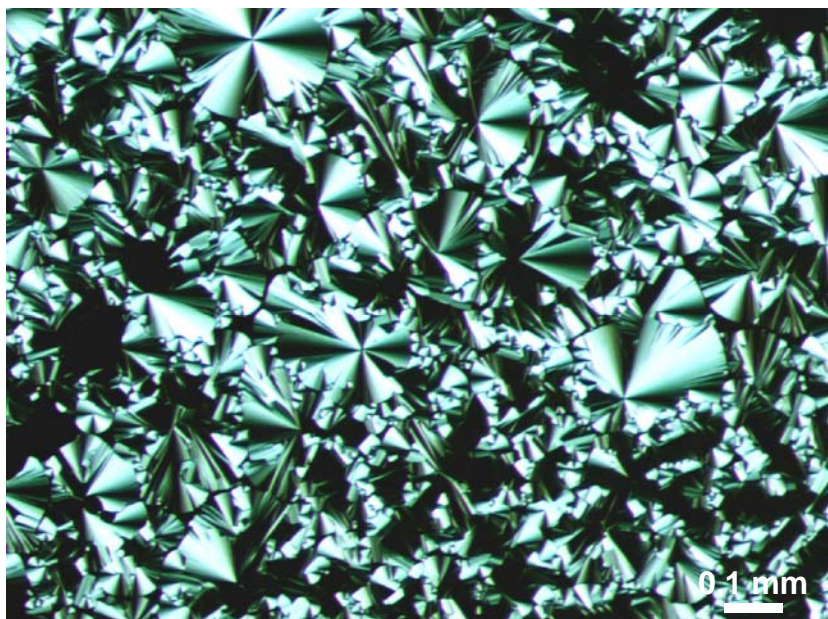


Abb. 84: Sphärolithe von **3h** bei 200 °C.

Röntgendiffraktometrie: Bei 150 °C findet man im Diffraktogramm den [100] und den [110] Reflex im Verhältnis $1:\sqrt{3}$. Außerdem ist der typische Halo und der Diskotenabstand deutlich zu sehen (Abb. 85). Es liegt also eine Col_{ho}-Phase vor. Außer bei 150 °C wurden noch ein Diffraktogramm bei 250 °C und zwei bei Raumtemperatur – jeweils vor und nach dem Erhitzen – aufgenommen. Das

Diffraktogramm bei 250 °C sieht dem von **1c** bei 230 °C sehr ähnlich (vgl. Abb. 20, S. 32), demnach liegt eine optisch isotrope Schmelze vor.

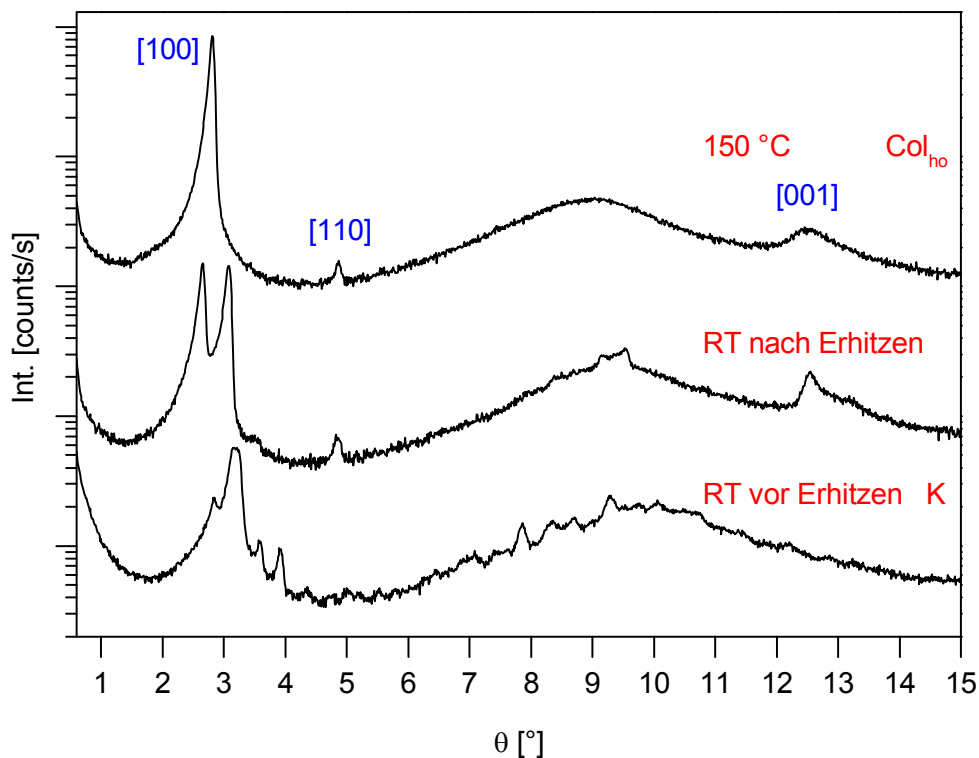


Abb. 85: Röntgendiffraktogramme von **3h** zeigen eine Col_{ho}-Phase bei 150 °C. Bei Raumtemperatur wurden unterschiedliche Morphologien vor und nach dem Erhitzen gefunden. Der Kolumnenabstand a der Col_{ho}-Phase errechnet sich aus den Abständen der Reflexe [100] und [110], man erhält $a = 1,818$ nm. Der Diskabstand $d_{[001]}$ errechnet sich direkt aus dem [001]-Reflex, man erhält $d_{[001]} = 0,357$ nm.

Die beiden bei Raumtemperatur aufgenommenen Diffraktogramme unterscheiden sich grundlegend voneinander. Vor dem Aufheizen zeigt das Diffraktogramm einer nicht geschmolzenen Probe eine große Zahl an Signalen, was auf eine kristalline Phase hinweist (Abb. 85). Das typische Signal des Diskotenabstands ist nicht vorhanden, d. h. diese kristalline Phase besitzt nicht die übliche kolumnare Ordnung. Nach dem Erhitzen auf 250 °C und anschließendem Abkühlen sind nur wenige Signale vorhanden und die Signallage ist eine andere. Außerdem ist der Diskotenabstand wie in der Col_{ho}-Phase noch zu sehen, d. h. es ist auch bei Raumtemperatur noch eine kolumnare Anordnung vorhanden. Diese unterscheidet sich aber von der der Col_{ho}-Phase. Es liegt also eine andere Morphologie vor, als vor dem Erhitzen. Das Diffraktogramm einer anderen Probe (nicht abgebildet), die bei

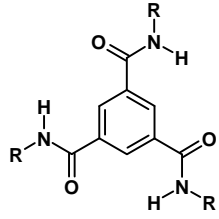
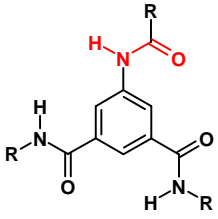
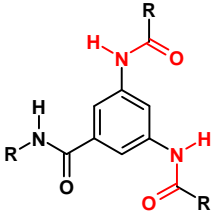
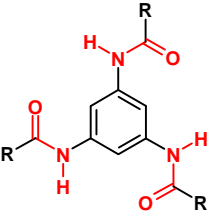
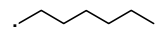
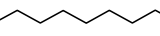
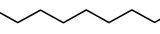
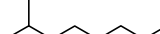
der Präparation aufgeschmolzen wurde, sieht dem nach dem Erhitzen erhaltenen Diffraktogramm ähnlich und zeigt auch den Diskotenabstand. Auch nach 2 Tagen bei Raumtemperatur hat sich das Diffraktogramm nicht geändert. Offenbar bleibt eine kolumnare Ordnung beim Abkühlen zumindest teilweise als mesomorphes Glas eingefroren erhalten. Das passt zu den Ergebnissen aus der DSC, wo ebenfalls keine Kristallisation beobachtet wurde.

Kombiniert aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie wird folgendes Phasenverhalten für **3h** beim 2. Aufheizen abgeleitet, Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern: Enthalpien in kJ/mol):

K 75 (0,2) Col_{ho} 254 (22) I.

3.7.4 Vergleiche innerhalb der Serie

Genau wie die vier eben beschriebenen Beispiele **3e**, **3g** und **3h** wurden auch die Verbindungen **3a**, **3b**, **3c**, **3d** und **3f** (Tabelle 20, S. 116) untersucht und ausführlich in Anhang I beschrieben.

R:				
	1c	-	-	3a
	1e	3b	3c	3d
	1f	3e	3f	3g
	1n	-	-	3h

Bei der Verbindung **3a** handelt es sich um ein Konstitutionsisomer zu **1c**, bei dem alle drei Amidgruppen invertiert sind, d. h. statt des Carbonyl-Kohlenstoffs ist der Amid-Stickstoff direkt an den Benzolkern gebunden. Beide Verbindungen haben jeweils *n*-Hexylsubstituenten. Während **1c** zwei Mesophasen durchläuft (K 72 Col_{hp} 172 Col_{ho} 218 I) bildet **3a** gar keine Mesophase (K 173 I).

Bei den Verbindungen **3b**, **3c** und **3d** handelt es sich um eine Serie von Konstitutionsisomeren zu **1e**, bei denen eine, zwei bzw. alle drei Amidgruppen invertiert sind. Substituenten sind hier jeweils *n*-Octylreste. Mittels Polarisationsmikroskopie wurde festgestellt, dass alle drei Verbindungen keine Mesophase bilden.

Bei den längerkettigen Verbindungen **3e**, **3f** und **3g** mit *n*-Decylsubstituenten ist das thermische Verhalten anders, sie bilden durchaus eine Mesophase. Bei dieser Serie handelt es sich um Konstitutionsisomere zu **1f**, bei denen eine, zwei bzw. alle drei Amidgruppen invertiert wurden. Die Mesophase von **3e** wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Dabei zeigte sich, dass nicht wie bei der

analogen Verbindung **1f** eine Col_{ho}-Phase sondern stattdessen eine plastischkristalline Mesophase ohne hexagonale Ordnung gebildet wird (Tabelle 21). Im Weitwinkelbereich ist u. a. ein scharfes Signal, das einem Abstand von $d = 0,473$ nm (150 °C) entspricht, zu sehen, wie es bei den Verbindungen mit Cyclohexankern vorkommt. Falls es sich hierbei um den Interdisk-Abstand handelt, liegt hier eine ganz andere Struktur vor als bei den bisher besprochenen Verbindungen mit Trimesinsäurekern. Die genaue Struktur dieser vergleichsweise hoch geordneten Mesophase konnte aber nicht aufgeklärt werden. Durch das Invertieren nur einer Amidgruppe ist die C₃-Symmetrie des Moleküls verloren gegangen. Dadurch sind ganz andere Strukturen denkbar. Um eine kolumnare Stapelung wie bei den C₃-symmetrischen Verbindungen zu erhalten, müssten die Moleküle genau so aufeinander zu liegen kommen, dass Wasserstoffbindungen zwischen den passenden Gruppen möglich sind. Da die drei Amidgruppen nicht mehr symmetrieentartet sind, ist es weniger wahrscheinlich, dass sich die richtigen Gruppen finden. Wenn außerdem der Kippwinkel der veränderten Amidgruppe von denen der anderen abweicht, können keine geraden Säulen mehr aufgebaut werden. Ein direkter Strukturvergleich mit der konstitutionsisomeren Verbindung **1f** ist somit nicht möglich.

Tabelle 21: Phasenverhalten der Verbindung **1f** und ihrer Konstitutionsisomere. Beim Vergleich des 1. Aufheizens mit den späteren Aufheizvorgängen wird der Polymorphismus deutlich. K: kristallin, M_p: nicht identifizierte plastischkristalline Mesophase, Col_{ho}: flüssigkristalline hexagonal kolumnare Mesophase, I: isotrop.

Verbindung	Übergangstemperaturen [°C] (ΔH [kJ/mol])
1f	K ₁ 58 (47) Col _{ho} 218 (19) I
	K ₂ 26 (15) Col _{ho} 216 (16) I (erneutes Aufheizen)
3e	K ₁ 48 (24) M _p 171 (40) I
	K ₂ -4 (6) M _p 168 (35) I (erneutes Aufheizen)
3f	K ₁ 75 (24) M _p 172 (36) I
	K ₂ -7 (9) M _p 168 (30) I (erneutes Aufheizen)
3g	K 84 (27) M _p 161 (39) I
	K 70 (16) M _p 158 (31) I (erneutes Aufheizen)

Der Übergang in die isotrope Schmelze liegt bei **3e** deutlich niedriger als bei **1f**, d. h. die Aggregate der Mesophase sind weniger stabil. Eine Gemeinsamkeit mit **1f** ist der kristalline Polymorphismus: Beim Abkühlen aus der Mesophase wird eine andere weniger stabile kristalline Modifikation gebildet als nach der Umkristallisation. Bei der Verbindung **3f** ist die Symmetrie die Gleiche wie bei **3e**, und auch das thermische Verhalten ist sehr ähnlich (Tabelle 21).

Verbindung **3g** zeigt wie **3e** ebenfalls eine plastische Phase ohne hexagonale Ordnung. Obwohl in diesem Fall wie bei **1f** eine C_3 -Symmetrie vorliegt, ist die Struktur eine völlig andere. Wie bei **3e** ist auch hier ein scharfes Signal im Weitwinkelbereich vorhanden, das diesmal einem Abstand von $d = 0,461$ nm (150 °C) entspricht. Da die genaue Struktur der Mesophase nicht bekannt ist, kann nicht sicher gesagt werden, ob es sich hierbei um den Interdisk-Abstand handelt.

Aus der Serie dieser vier Verbindungen bildet also **1f** als einzige eine flüssigkristalline Phase mit hexagonaler Ordnung. Diese bietet eine höhere thermische Stabilität als die höher geordneten plastischkristallinen Phasen. Die Übergangstemperatur in die isotrope Schmelze ist hier am höchsten (Tabelle 21). Die Verbindungen mit ein bis drei invertierten Amidgruppen sorgen also unabhängig davon, ob die Moleküle eine C_3 -Symmetrie besitzen oder nicht, für eine ganz andere Packung der Moleküle. Da im Gegensatz zu **1f** keine Col_h -Phase gebildet wird, kann hier nicht, wie erhofft, der Einfluss der invertierten Amidgruppen auf den Diskotenabstand in der kolumnaren Phase untersucht werden.

Mit **3h** wurde eine Verbindung untersucht, deren Seitenketten eine Methylverzweigung in direkter Nachbarschaft zur Amidgruppe tragen. Dabei handelt es sich um ein Konstitutionsisomer zu **1n**, bei dem wie bei **3g** alle drei Amidgruppen invertiert sind, d. h. statt des Trimesinsäurekerns liegt ein Triaminobenzolkern vor. Im Gegensatz zu **1n** und **3g** bildet **3h** keine plastische Phase. Die stattdessen vorhandene flüssigkristalline Col_{ho} -Phase ist über einen weiten Temperaturbereich von etwa 150 K, nämlich zwischen 108 und 257 °C, stabil. Zum Vergleich: Das konstitutionsisomere **1n** bildet in diesem Temperaturbereich eine plastische Col_{hp} -Phase, nämlich zwischen 120 und 250 °C, und erst darüber eine Col_{ho} -Phase bis 303 °C, wo **3h** bereits isotrop ist. Das einfache invertieren der

Amidgruppen hat also große Auswirkungen auf das Phasenverhalten und schwächt in diesem Fall die Aggregation.

Die Isomere **1n** und **3h** bilden beide plastischkristalline bzw. flüssigkristalline Phasen mit hexagonaler Ordnung (Col_h). Durch diese Ähnlichkeit ihrer Mesophasenstrukturen kann nun untersucht werden, was mit den vorher beschriebenen Verbindungen nicht möglich war, nämlich welchen Einfluss das Invertieren der Amidgruppen auf die Packung der Moleküle hat. Der Diskotenabstand innerhalb einer Säule kann nun direkt verglichen werden. Bei **3h** ist er mit 0,357 nm 2 % höher als bei **1n** mit 0,349 nm (jeweils bei 150 °C). Wie oben beschrieben, hängt dieser Abstand u. a. vom Kippwinkel der Amidgruppen zur Ringebene ab. Dieser hängt wiederum mit der Konjugation zum aromatischen Kern zusammen. Die geänderte Konstitution der Amidgruppen im Molekül beeinflusst die Konjugation des Systems und kann durch einen anderen Kippwinkel zu einem leicht erhöhten Diskotenabstand führen. Allerdings kann mittels Pulverdiffraktometrie letztendlich nur der Diskotenabstand gemessen werden. Um den tatsächlichen Kippwinkel zu bestimmen, und um festzustellen, ob er wirklich die Ursache für den größeren Diskotenabstand ist, wären weitere Experimente mittels Einkristalldiffraktometrie erforderlich. Neben dem Diskotenabstand ist auch der Kolumnenabstand von **3h** gegenüber **1n** geringfügig erhöht. Mit 1,818 nm liegt er aber nur 0,013 nm höher als bei **1n** mit 1,805 nm.

3.8 Untersuchung der nematischen Phase

Die 1,3,5-Cyclohexantricarboxamide **2d**, **2e** und **2f** bilden – wie bereits beschrieben – eine nematische Phase (Abb. 63, S. 94). Diese stellt einen Zwischenzustand zwischen der höher geordneten Col_{rp} -Phase und der isotropen Schmelze dar. Nematische Phasen können mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie durch ihre charakteristische Schlierentextur identifiziert werden. Für Verbindung **2f** wurde sie bereits in Abb. 60 (S. 90) gezeigt. Unter Scherung ist zu beobachten, dass diese Phase, wie für nematische Phasen üblich, wesentlich dünnflüssiger ist, als die höher geordneten kolumnaren Phasen.

Die Molekülstruktur dieser nematischen Phase ist von großem Interesse, da mit ihrer Hilfe genauer verstanden werden kann, was beim Übergang in die isotrope Schmelze passiert. Die Existenz dieser nematischen Phase wurde zwar bereits von Tomatsu et al.^[29] beschrieben, ihr Typ wurde aber nicht genauer klassifiziert. Grundsätzlich kommen zwei verschiedene Typen nematischer Phasen in Betracht, nämlich *diskotisch nematisch* (N_D) und *kolumnar nematisch* (N_C). Beide sind in der Einleitung beschrieben und in Abb. 6 (S. 7) dargestellt.

Um den Typ dieser Phase aufzuklären wurde die Röntgendiffraktometrie herangezogen. Generell zeigt ein Diffraktogramm einer N_C -Phase ein relativ scharfes Signal im Weitwinkelbereich, das von einer regelmäßigen Stapelung der Moleküle innerhalb einer Säule herrührt. Ein weiteres breites Signal im Kleinwinkelbereich ist auf die flüssigkeitsähnliche Nahordnung der Säulen zueinander zurückzuführen. Im Gegensatz dazu ähnelt das Diffraktogramm einer N_D -Phase dem einer isotropen Flüssigkeit (Abb. 20, S. 32). Da dort keine intrakolumnare Stapelung vorhanden ist, verschwindet das scharfe Signal im Weitwinkelbereich.^[11]

Das Röntgendiffraktogramm von **2f** (Abb. 86) zeigt bei 200 °C etliche Signale, hier liegt eine Col_{rp} -Phase vor. In der nematischen Phase bei 250 °C besteht das Diffraktogramm neben dem bei flüssigkristallinen Phasen üblichen Halo nur aus 2 Signalen. Im Kleinwinkelbereich sieht man nur ein breites Signal, das einem Abstand von 1,672 nm entspricht. Dies ließe eine isotrope Flüssigkeit vermuten, ähnlich wie bei den Verbindungen **1c** und **1f** bei 230 °C (Abb. 20, S. 32 bzw. Abb. 124, S. 206). Im Gegensatz dazu tritt aber im Weitwinkelbereich zusätzlich zum üblichen Halo ein

vergleichsweise scharfes Signal mit der gleichen Intensität wie das erste Signal auf, das einem Abstand von 0,470 nm entspricht. Hierbei handelt es sich um den Diskotenabstand [001]. Die Ordnung innerhalb einer Kolonne ist demnach noch vorhanden, genau wie bei den anderen kolumnaren Mesophasen, die dieses Signal auch zeigen (z. B. Col_{ho}). Das bedeutet, dass auch die Säulen als Ganzes noch vorhanden sein müssen. Zwischen den Säulen liegt aber nur noch eine für Flüssigkeiten typische Nahordnung vor. Damit muss es sich um eine N_c -Phase handeln.

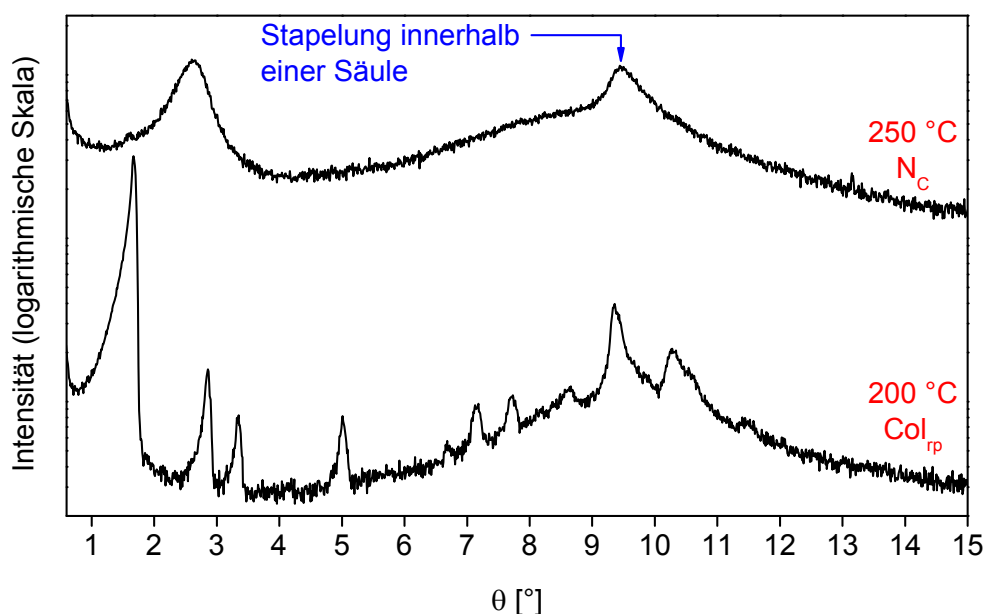


Abb. 86: Röntgendiffraktogramme von **2f** in der N_c -Phase (oben) und der Col_{rp} -Phase (unten). Das Signal bei $9,5^\circ$ belegt die Stapelung der Moleküle innerhalb einer Säule auch in der nematischen Phase, die demzufolge als N_c klassifiziert wird.

Bei den nematischen Phasen von **2d** und **2e** kann davon ausgegangen werden, dass es sich analog zu **2f** auch um eine N_c -Phase handelt. Dies konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, da sie wegen ihrer zu hohen Übergangstemperaturen (über 250°C) nicht im zur Verfügung stehenden Röntgendiffraktometer untersucht werden konnten.

Diese kolumnar nematische Phase ist eine Besonderheit: Sie wurde bei niedermolekularen thermotropen Flüssigkristallen bisher nur in sehr wenigen Fällen beschrieben! Sie tritt beispielsweise bei Mischungen scheibenförmiger Elektronendonator-/akzeptorpaare^[11, 76, 77, 78], ionischen Flüssigkristallen^[79],

Oligomesogenen^[80], gebogenen Mesogenen^[81] und Phthalocyanin-Komplexen^[82] auf. Im vorliegenden Fall wird sie von einem niedermolekularen diskotischen Reinstoff gebildet!

3.9 Übergang von der Mesophase in die optisch isotrope Phase

Während des Erhitzens geht die Ordnung der Moleküle schrittweise immer mehr verloren. Was genau am Übergang in die isotrope Schmelze passiert, und ob diese Phase tatsächlich vollständig isotrop ist, wird in diesem Abschnitt genauer betrachtet.

Röntgendiffraktogramme oberhalb der Klärtemperatur wurden von Laschat et al. beschrieben. Sie untersuchten Tetraphenylene als Beispiele für diskotische Flüssigkristalle und schrieben: „In der isotropen Schmelze geht die hexagonale Anordnung der Säulen verloren und damit wird auch bei kleinen Winkeln ein diffuser Ring beobachtet.“^[11] An der Stelle im Diffraktogramm, an der in einer Col_h -Phase der [100]-Reflex zu beobachten ist, findet man also in der isotropen Schmelze ein diffuses Signal. Warum sieht man bei einer isotropen Schmelze überhaupt noch ein solches Signal? Lügen die Moleküle vollkommen ungeordnet vor, dürfte man überhaupt nichts mehr sehen. Es wird zwar beschrieben, dass die hexagonale Anordnung der Säulen verloren geht, aber es wird nicht beschrieben, was mit den Säulen selbst passiert. Daher könnte man vermuten, dass die Säulen als solche noch vorhanden sind, und trotz einer gewissen Unordnung noch einen mittleren Abstand voneinander haben. Daher wird im Rahmen der Dissertation der Übergang aus der Mesophase in die isotrope Phase genauer untersucht, um besser zu verstehen, wie die Ordnung beim Erhitzen verloren geht.

Ausgehend von dreidimensionaler Ordnung im kristallinen Zustand werden bei steigender Temperatur in den meisten Fällen zunächst kolumnare Mesophasen durchlaufen. Diese besitzen zwei Arten von molekularer Ordnung, nämlich eine eindimensionale flüssige Nahordnung entlang der Säulenachse und eine zweidimensionale kristalline Positionsordnung der Säulen zueinander (s. Einleitung, S. 7). Bei den in dieser Arbeit untersuchten Strukturen beruht die Aggregation innerhalb einer Säule auf den Wasserstoffbindungen der drei Amidgruppen. Obwohl hier keine Positionsfernordnung vorhanden ist, sind die Interdiskwechselwirkungen um einige Größenordnungen stärker als die Wechselwirkungen zwischen den Säulen. Deshalb wird im Folgenden davon ausgegangen, dass an der oberen Übergangstemperatur dieser geordneten kolumnaren Phasen zunächst nur die schwächere Ordnung zwischen den Säulen verloren geht, während innerhalb der

Säulen noch ein gewisses Maß an Ordnung erhalten bleibt. Die schwächeren lateralen Wechselwirkungen werden in der Literatur auf van-der-Waals-Kräfte zurückgeführt.^[34] Hierbei wird aber übersehen, dass Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Säulen, die ihrerseits Makrodipole bilden, eine entscheidende Rolle spielen.

Je nach Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb einer Säule, gibt es verschiedene Möglichkeiten, bis zu welchem Grad auch diese Ordnung verloren gehen kann (Abb. 87). Wenn starke intrakolumnare Wechselwirkungen vorhanden sind, werden nur die seitlichen Wechselwirkungen überwunden, während die H-Bindungen bestehen bleiben. In diesem Fall kann eine kolumnar nematische (N_C) Phase gebildet werden, die optisch anisotrop erscheint. Dies ist beispielsweise bei den Verbindungen **2d**, **2e** und **2f** der Fall (Abb. 63, S. 94). Die alicyclischen Verbindungen bilden aufgrund ihrer Geometrie verglichen mit den analogen aromatischen Verbindungen stärkere H-Bindungen. Sind die H-Bindungen weniger stark, brechen die Säulen in kleinere Stücke, wenn die stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen den Säulen überwunden worden sind. Unterhalb einer gewissen Säulenlänge erscheint die Probe optisch isotrop. Diese optisch isotrope Phase, in der immer noch kurze kolumnare Aggregate vorhanden sind, muss von der molekular aufgebauten isotropen Phase unterschieden werden, in der keine kolumnare Ordnung mehr vorhanden ist, sondern nur noch ungeordnete Einzelmoleküle vorliegen. Die optisch isotrope Phase ist ein Zwischenzustand zwischen der anisotropen N_C -Phase und der molekular isotropen Phase.

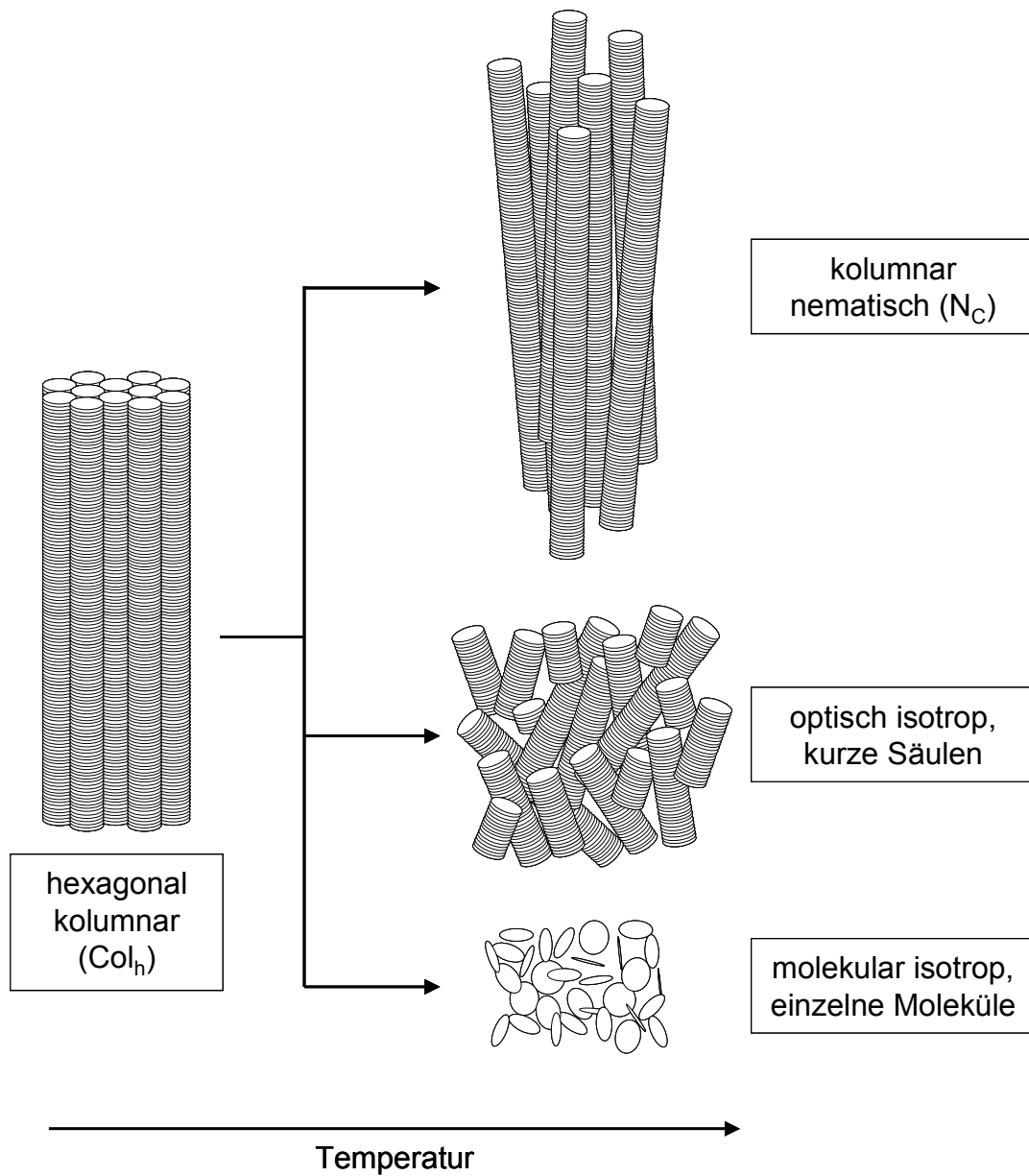


Abb. 87: Ordnungsverlust beim Aufheizen: Abhängig von der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb einer Säule wird eine N_C -Phase, eine optisch isotrope Phase bestehend aus kleineren Aggregaten oder eine molekular isotrope Phase aus feinstverteilten Molekülen gebildet.

Um die Existenz der Wasserstoffbindungen und damit das Vorhandensein kolumnarer Aggregate genauer zu untersuchen, wurde *temperaturabhängige IR-Spektroskopie* durchgeführt. Hierzu werden die Absorptionen der Amidgruppen betrachtet, aus deren Wellenzahlen man auf das Vorhandensein von Wasserstoffbindungen schließen kann. Dazu werden vor allem die $\nu(\text{N-H})$ -Valenzschwingung ($3550 - 3050 \text{ cm}^{-1}$) und die $\nu(\text{C=O})$ -Valenzschwingung ($1680 - 1620 \text{ cm}^{-1}$) betrachtet (vgl. Abschnitt 3.2.4, S. 33).

Die $\nu(\text{N-H})$ -Schwingung H-verbrückter sekundärer Amide absorbiert bei $3340 - 3270 \text{ cm}^{-1}$.^[62] Für die Verbindungen **1c**, **1f** und **1p** wurden bei Raumtemperatur noch niedrigere Werte um 3240 cm^{-1} gemessen, die auf starke H-Bindungen hindeuten. Diese Messwerte sind repräsentativ für definierte intermolekulare Wasserstoffbindungen zwischen benachbarten Molekülen in der gleichen Säule.^[32]

Am Beispiel der Verbindung **1f** wurden die $\nu(\text{N-H})$ - und $\nu(\text{C=O})$ -Schwingungen im Feststoff, in Lösung und in der optisch isotropen Schmelze untersucht. Die verschiedenen Schwingungen werden wie folgt bezeichnet:

- ν_1 : Spezies mit starken Wasserstoffbindungen,
- ν_2 : Spezies mit schwachen Wasserstoffbindungen,
- ν_3 : molekular gelöste Spezies.

Für Verbindung **1f** sind diese drei Typen von N-H-Spezies, die unter verschiedenen Bedingungen auftreten, in Abb. 88 gegenübergestellt. Senkrechte Linien markieren die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima der $\nu_3(\text{N-H})$ - und $\nu_1(\text{N-H})$ -Absorption.

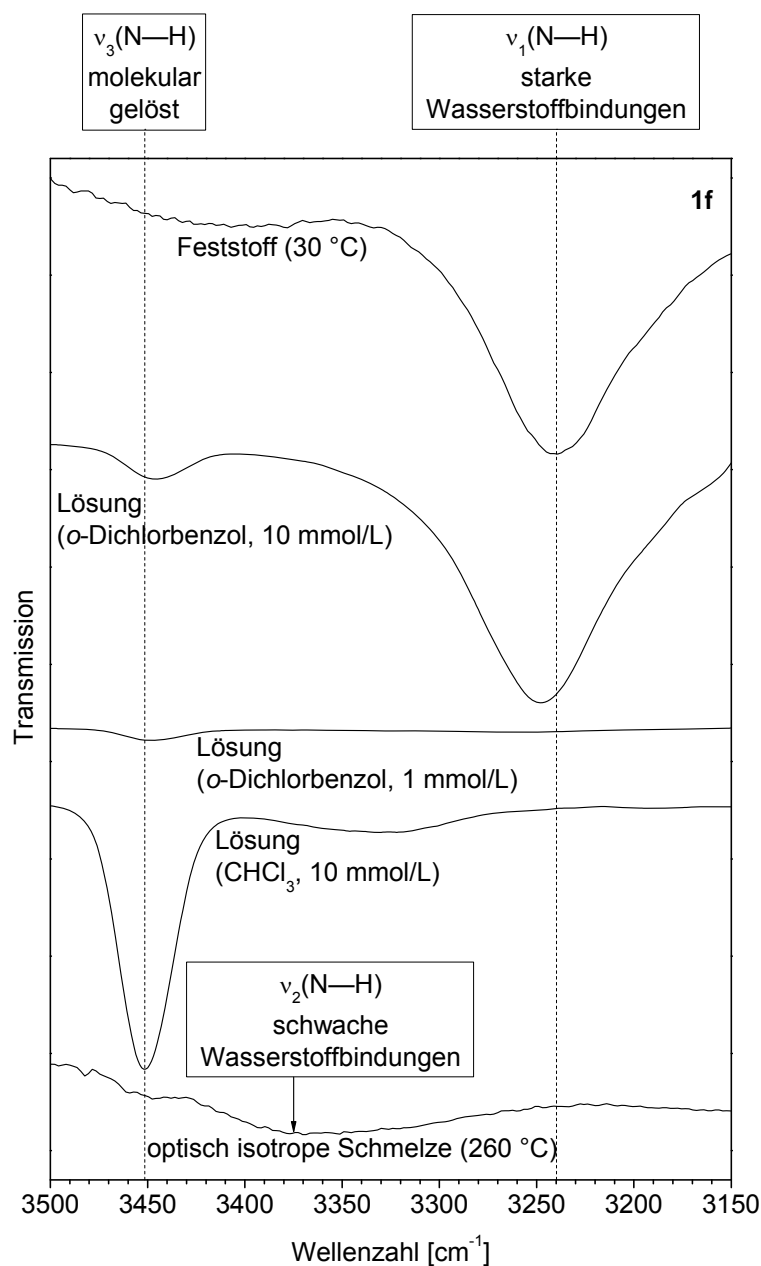


Abb. 88: IR-Spektren von **1f** zeigen starke Wasserstoffbindungen im Feststoff und teilweise in 10 mmol/L *o*-Dichlorbenzollösung, während in verdünnter *o*-Dichlorbenzollösung sowie in CHCl_3 Lösung **1f** molekular gelöst vorliegt. In der Schmelze sind Aggregate mit schwachen Wasserstoffbindungen vorhanden.

Die $\nu_1(\text{N-H})$ -Absorption bei 3240 cm^{-1} , die typisch ist für stark gebundene Aggregate, ist im Feststoff und teilweise in 10 mM *o*-Dichlorbenzollösung vorhanden. Die $\nu_3(\text{N-H})$ -Absorption um 3450 cm^{-1} , die ein Zeichen für freie Amidgruppen ist, wird in Lösung beobachtet, wie es für einen molekular gelösten Zustand zu erwarten ist. Für Ähnliche Verbindungen wird in der Literatur berichtet, dass sie in CHCl_3 molekular gelöst vorkommen.^[33, 51] In der optisch isotropen

Schmelze von **1f** kommt die $\nu_3(\text{N-H})$ -Absorption nur sehr schwach vor. Hauptsächlich taucht eine andere Absorptionsbande bei 3375 cm^{-1} auf. Diese wird als $\nu_2(\text{N-H})$ -Absorption bezeichnet und gehört zur schwach über Wasserstoffbindungen gebundenen Spezies. Dieses Absorptionsmaximum ist zwischen denen der molekular gelösten und der stark assoziierten Spezies zu finden. Obwohl diese Wasserstoffbindungen schwächer sind, als bei Raumtemperatur, kann darauf geschlossen werden, dass in der optisch isotropen Schmelze noch schwächer gebundene kolumnare Aggregate vorhanden sind.

Die IR-Spektren von **1f** als Funktion der Temperatur wurden im Bereich von $30\text{ }^\circ\text{C}$ bis $290\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen (Abb. 89). Mit steigender Temperatur geht die $\nu_1(\text{N-H})$ -Absorption bei 3240 cm^{-1} zurück, während die $\nu_2(\text{N-H})$ -Absorption bei 3375 cm^{-1} auftaucht, die zu einer schwächer gebundenen Spezies gehört. Das ist zwar höher als bei H-Bindungen üblich, aber noch zu niedrig für freie Amidgruppen. Oberhalb von $200\text{ }^\circ\text{C}$ wird noch eine weitere schwache Absorptionsbande der $\nu_3(\text{N-H})$ -Absorption um 3450 cm^{-1} gemessen, die freie Amidgruppen anzeigt. Daraus folgt, dass in der isotropen Phase eine Mischung aus schwach verbrückten und freien Amidgruppen vorliegen muss.

In ähnlicher Weise wird die bei Raumtemperatur auftretende Absorption der $\nu_1(\text{C=O})$ -Schwingung bei 1643 cm^{-1} in der Schmelze durch die $\nu_2(\text{C=O})$ -Absorption bei 1675 cm^{-1} ersetzt. Hier ist deutlich zu sehen, dass keine Seitwärtsverschiebung der Banden stattfindet. Vielmehr geht die ν_1 -Absorption mit steigender Temperatur immer weiter zurück, während die ν_2 -Absorption stärker wird (Keile in Abb. 89).

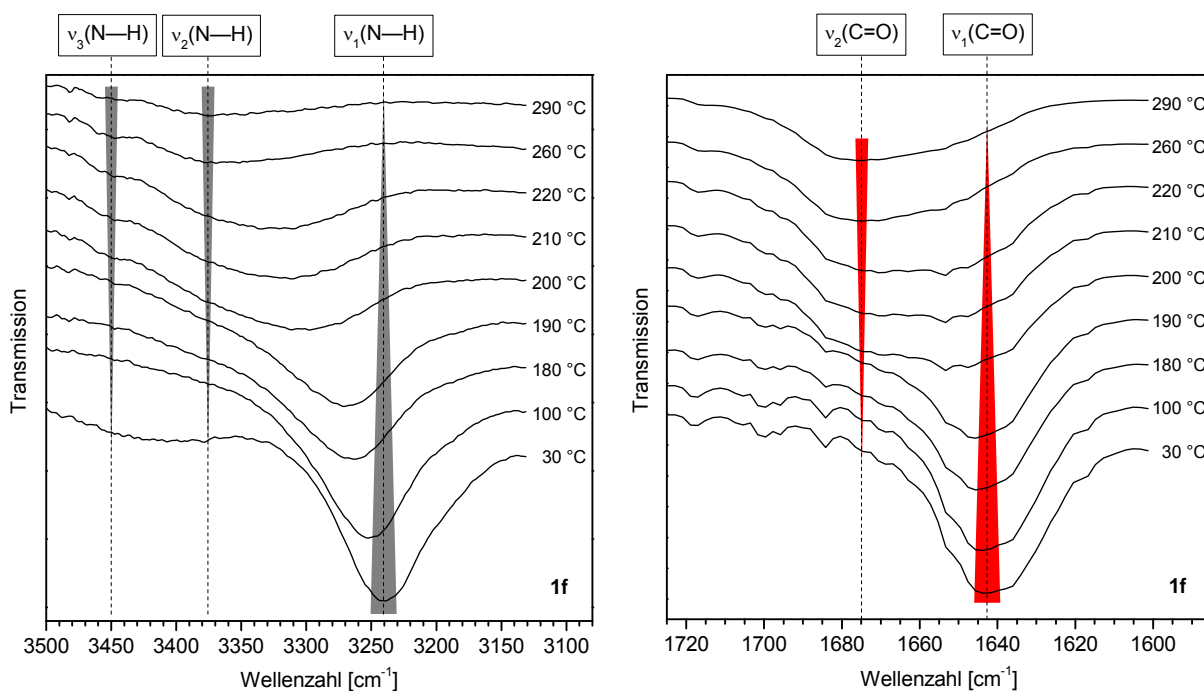


Abb. 89: IR-Spektren der aromatischen Verbindung **1f** als Funktion der Temperatur beim Aufheizen, $\nu(\text{N-H})$ Schwingungen (links) und $\nu(\text{C=O})$ Schwingungen (rechts), senkrechte Linien: Absorptionsmaxima in der kristallinen Phase (stark wasserstoffgebundene Spezies ν_1), in der Schmelze (schwach wasserstoffgebundene Spezies ν_2) und in Lösung (molekular gelöste Spezies ν_3). Die Keile zeigen die Zu- und Abnahme der unterschiedlich stark gebundenen Spezies.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie lassen sich auch quantitative Aussagen über den Anteil eines Stoffes machen. Zur quantitativen Auswertung wurden die Intensitäten der Absorptionsmaxima der $\nu(\text{N-H})$ - und der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingungen der ν_1 - und ν_2 -Spezies als Funktion der Temperatur betrachtet. Dazu wurden jeweils die Absorptionsmaxima bei Raumtemperatur bzw. in der isotropen Schmelze ausgewählt. Abb. 90 zeigt den Übergang von der stark assoziierten zur schwach assoziierten Spezies von **1f**. Nach dem Lambert-Beer-Gesetz wird die Extinktion E nach folgender Formel berechnet:^[61]

$$E = \lg(I_0 / I)$$

Dabei ist I_0 bzw. I die Intensität (Transmission) der Strahlung vor bzw. nach ihrem Durchgang durch die Probe. Da für die Bestimmung der Absorption die Bezugsgrundlinie fehlt, wird ein Basislinienverfahren angewendet. Dabei wird die Basislinie, d. h. die Kurve ohne Absorption, durch eine willkürliche Gerade ersetzt, die als Tangente über die Absorptionsbande gelegt wird.^[61] Um die

temperaturabhängigen Intensitätsschwankungen herauszurechnen, wurden die relativen Absorptionswerte angepasst an die Absorption der aliphatischen $\nu(\text{C-H})$ -Schwingung, die von der Aggregation nicht beeinflusst wird und konstant bleibt. Abb. 90 zeigt den Übergang von der stark assoziierten zur schwach assoziierten Spezies von **1f**.

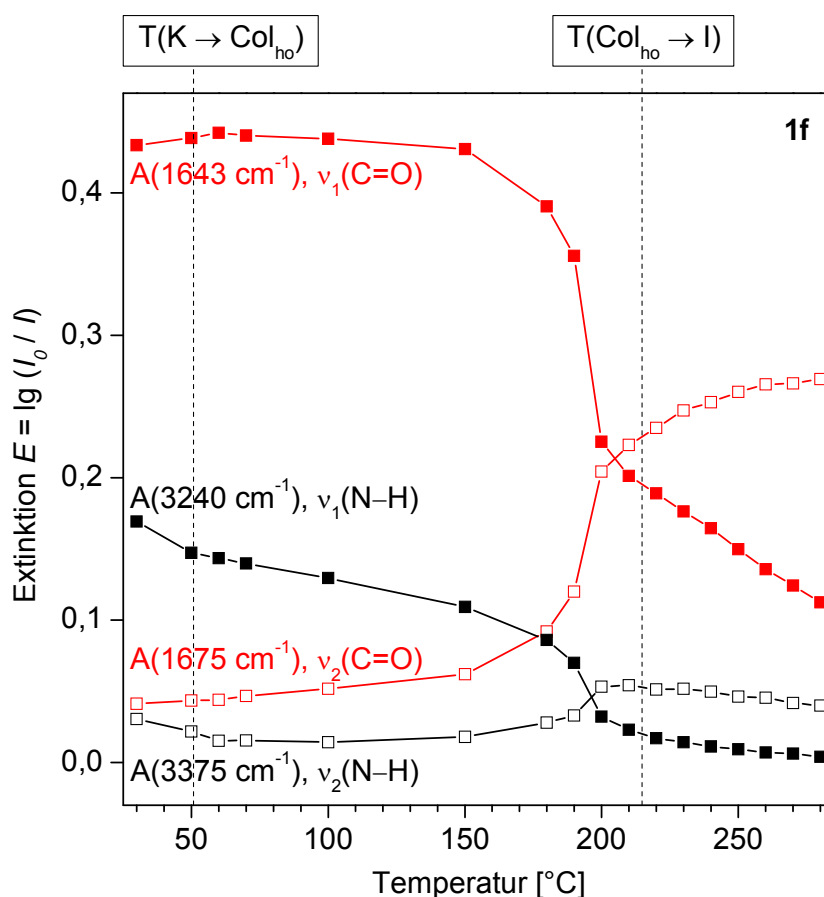


Abb. 90: IR-Extinktionen von **1f** als Funktion der Temperatur; schwarz: $\nu(\text{N-H})$, rot: $\nu(\text{C=O})$, ■: stark wasserstoffgebundene Spezies (ν_1), □: schwach wasserstoffgebundene Spezies (ν_2); senkrechte Linien: Übergangstemperaturen aus der DSC (1. Aufheizen, 1 K/min).

An der Phasenübergangstemperatur von der kristallinen Phase in die Mesophase sieht man in den IR-Spektren keinen signifikanten Übergang. Dies ist auch nicht verwunderlich. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde am Beispiel von **1c** und **1f** zwar gezeigt, dass in der kristallinen Phase eine andere Morphologie vorliegt als in den Mesophasen. Allerdings betrifft dies nur die Anordnung der Säulen zueinander. So wird am Schmelzpunkt von **1f** das monokline in ein hexagonales Gitter umgewandelt. Die Stapelung innerhalb einer Kolumne bleibt dabei aber

unverändert. Damit ist auch keine Änderung bezüglich der Stabilität der Wasserstoffbindungen zu erwarten. Die Schmelzenthalpie, die bei **1f** besonders hoch ist, ist also allein auf Wechselwirkungen zwischen den Säulen zurückzuführen. Etwa 15 K unter der Übergangstemperatur der Mesophase in die optisch isotrope Phase sieht man bei **1f** eine Abnahme der Extinktionen der $\nu_1(\text{N-H})$ - und $\nu_1(\text{C=O})$ -Schwingungen und gleichzeitig eine entsprechende Zunahme bei den $\nu_2(\text{N-H})$ - und $\nu_2(\text{C=O})$ -Schwingungen. In der optisch isotropen Phase setzen sich diese Änderungen fort, wenn auch mit geringerer Steigung. Dies belegt die Existenz von Aggregaten, die mit steigender Temperatur langsam nach und nach aufbrechen. Die intermolekularen Wasserstoffbindungen werden also am Klärpunkt schwächer, sind aber noch vorhanden. Neben den beiden genannten Schwingungen zeigen auch die Amid II- und Amid III-Banden eine Verlagerung.

Ein entsprechendes Diagramm für **1p** findet sich in Anhang I (Abb. 182, S. 260). Auch dort ist im Bereich der Klärtemperatur ein deutlicher Übergang zu beobachten.

Als Beispiel für eine Verbindung mit Cyclohexankern wurde auch die Zu- und Abnahme der Amidbanden von Verbindung **2f** als Funktion der Temperatur untersucht. Wie bei **1f** ist auch bei **2f** keine signifikante Änderung der Extinktionen am Übergang von der kristallinen in die Mesophase zu beobachten (Abb. 91). Bei höheren Temperaturen nimmt die Extinktion beider ν_1 -Schwingungen in einem breiten Bereich von 220 – 290 °C ab, während die Extinktion der beiden ν_2 -Schwingungen zunimmt. Diese Änderung korreliert mit dem Übergang $\text{Col}_{\text{TP}} \rightarrow \text{Nc}$ bei 249 °C (DSC, 1 K/min). An diesem Übergang geht die Ordnung zwischen den Säulen verloren. Die Säulen brechen in kleinere Stücke. Im Gegensatz zu **1f** sind diese immer noch lang genug, um eine Nc -Phase zu bilden. Beim weiteren Aufheizen werden die Säulen kürzer, wodurch oberhalb der Klärtemperatur von 316 °C (DSC, 1 K/min) ebenfalls eine optisch isotrope Phase gebildet wird. Auch in der isotropen Schmelze sind noch anhaltende Änderungen der Absorptionen festzustellen, die belegen, dass auch dort noch Aggregate vorhanden sind, die im gemessenen Bereich bis 360 °C weiter zerfallen. Die Absorption der freien Amidgruppen (ν_3), wie sie in der Schmelze von **1f** beobachtet wurde, wurde bei **2f** nicht gefunden.

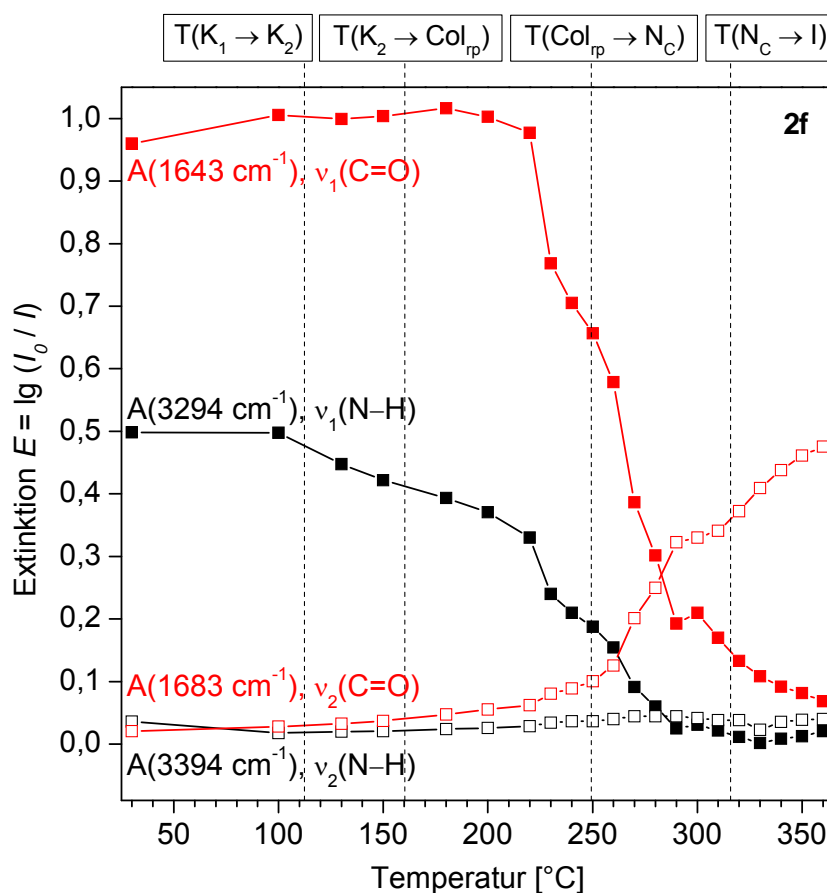


Abb. 91: IR-Extinktionen der alicyclischen Verbindung **2f** als Funktion der Temperatur; schwarz: $\nu(\text{N-H})$, rot: $\nu(\text{C=O})$, ■: stark wasserstoffgebundene Spezies (ν_1), □: schwach wasserstoffgebundene Spezies (ν_2); senkrechte Linien: Übergangstemperaturen aus der DSC (1. Aufheizen, 1 K/min).

Die N–H-Bindung der alicyclischen Verbindungen ist bei Raumtemperatur schon deutlich stärker als bei den aromatischen Verbindungen weshalb bei den Absorptionen von **2f** andere Wellenzahlen betrachtet wurden, nämlich 3294 cm^{-1} gegenüber 3240 cm^{-1} bei **1f**. Die stärkere N–H-Bindung kann mehrere Ursachen haben. Beim Vergleich verschiedener Spektren der gleichen Verbindung kann die Stärke der N–H-Bindung als Maß für die Stärke der Wasserstoffbindung herangezogen werden. Eine stärkere N–H-Bindung würde dann eine schwächere Wasserstoffbindung bedeuten. Werden allerdings verschiedene Substanzen miteinander verglichen, ist kein direkter Rückschluss auf die Stärke der Wasserstoffbindung möglich, da die Stärke der N–H-Bindung auch durch andere Faktoren beeinflusst wird. In der Tat müsste sich eine schwächere Wasserstoffbindung auch in einer stärkeren C=O-Bindung äußern. Dies ist hier aber nicht der Fall, die Schwingungsfrequenz der C=O-Bindung bei Raumtemperatur ist

bei den untersuchten aromatischen und alicyclischen Verbindungen gleich. Die stärkere N–H-Bindung muss also andere Ursachen haben. Eine mögliche Ursache ist der Kern in direkter Nachbarschaft zu den Amidgruppen. Der Benzolkern steht in Konjugation zu den Amidgruppen und könnte durch seinen mesomeren Effekt Elektronendichte von dort abziehen. Dies würde zunächst zu einer Schwächung der C=O-Bindung führen, die aber durch eine Verschiebung des freien Elektronenpaares am Stickstoff kompensiert werden könnte. In einem solchen Fall erhielte man eine im Vergleich zu den alicyclischen Verbindungen geschwächte N–H-Bindung, während die Stärke der C=O-Bindung unverändert bliebe. Eine weitere mögliche Ursache ist die Geometrie der Wasserstoffbindung. Wie bereits besprochen, stehen die Amidgruppen bei den alicyclischen Verbindungen senkrecht zum Kern, was lineare Wasserstoffbindungen ermöglicht (Abb. 64, S. 97). Bei den aromatischen Verbindungen sind die Amidgruppen gegenüber dem Kern gekippt, was dazu führt, dass die übereinander gestapelten Moleküle um etwa 60° gegeneinander verdreht sind. Dadurch sind keine linearen Wasserstoffbindungen möglich, sondern die Bindungsachse ist geknickt. Dieser Unterschied in der Bindungsgeometrie beeinflusst sicherlich auch die Stärke der N–H-Bindung.

Bei den alicyclischen Verbindungen ist die Aggregation im Gegensatz zu den aromatischen Derivaten so stark, dass die Wasserstoffbindungen auch in den Lösemitteln CHCl₃, THF und *o*-Dichlorbenzol nicht aufgebrochen werden. Sogar bei Konzentrationen von 1 mmol/L und 0,1 mmol/L findet keine Änderung der Absorption gegenüber dem Reinstoff statt (Verbindung **2f**, Abschnitt 8.3.4, S. 260 bzw. **2p**, Abschnitt 8.3.5, S. 263). Die alicyclischen Verbindungen liegen also nicht molekular gelöst vor, sondern gehen in Form von Aggregaten, die vollständig über Wasserstoffbindungen verknüpft sind, in Lösung.

Die interkolumnaren und die intrakolumnaren Wechselwirkungen dürfen nicht isoliert betrachtet werden, da sie sich gegenseitig beeinflussen. Offensichtlich werden die langen kolumnaren Aggregate in den Mesophasen durch die Wechselwirkungen zwischen den Säulen stabilisiert. Innerhalb einer Säule sind die Moleküle gestapelt und alle Amidgruppen zeigen in die gleiche Richtung, wodurch ein Makrodipolmoment erzeugt wird, das die Wechselwirkungen zwischen den Säulen bestimmt. Dieses Phänomen wurde in der Literatur ausführlich beschrieben.^[27, 35, 39, 53, 54, 83] Durch eine teilweise antiparallele Anordnung benachbarter Säulen wird dieses Dipolmoment kompensiert, wodurch die Säulen stabilisiert werden.^[36] Fällt die laterale Ordnung am Klärübergang weg, werden auch die Säulen instabil und zerbrechen in kürzere Stücke. Nur in den Fällen mit außerordentlich starken Wasserstoffbindungen gibt es die Möglichkeit, dass eine N_c-Phase gebildet wird. Bei höheren Temperaturen bleiben auch in der optisch isotropen Phase immer noch kolumnare Aggregate bestehen. Die Moleküle sind nicht auf molekularer Ebene ungeordnet.

Brunsveld et al.^[33] schrieben, dass die ungewöhnlich hohe Klärenthalpie von **1p** auf das Schmelzen der drei intermolekularen Wasserstoffbindungen zurückzuführen wäre. Dies widerspricht aber der in dieser Arbeit aufgestellten These, dass am Klärpunkt vorwiegend die hexagonale Ordnung verloren geht, während noch kolumnare Aggregate erhalten bleiben. Diese These wird durch folgendes Beispiel noch untermauert: Die Verbindungen **1f** (*n*-Decylsubstituenten) und **1p** (3,7-Dimethyloctylsubstituenten) unterscheiden sich stark in ihren Klärenthalpien, bei **1p** ist diese mit 31 kJ/mol wesentlich höher als bei **1f** mit 19 kJ/mol (1. Aufheizen). Die Amidgruppen beider Verbindungen absorbieren aber bei gleichen Wellenzahlen im IR-Spektrum, sowohl in der flüssigkristallinen als auch in der isotropen Phase. Am Klärübergang wird also zur Schwächung der Wasserstoffbindungen die gleiche Energiedifferenz aufgebracht. Das bedeutet, dass die Differenz der Klärenthalpien nicht mit der Auflösung der Wasserstoffbindungen erklärt werden kann, sondern allein mit Unterschieden in den Wechselwirkungen zwischen den Säulen begründet werden muss. Daraus folgt, dass die Wasserstoffbindungen allenfalls teilweise aufgeschmolzen werden, sodass kürzere Säulen erhalten werden.

Das Vorhandensein kolumnarer Aggregate in der optisch isotropen Schmelze wurde auch mittels Röntgendiffraktometrie an den Verbindungen **1c** (Abb. 20, S. 32) und **1f** (Abb. 124, S. 206) bestätigt. Hier ist bei 230 °C – wie von Laschat et al. beschrieben – ein breites, diffuses Signal bei kleinen Winkeln zu beobachten.^[11] Dieses muss den mittleren Säulenabstand beschreiben. Dieser ist in der isotropen Schmelze erwartungsgemäß größer als in der höher geordneten flüssigkristallinen Phase (**1c**: 18 % größer, **1f**: 21 % größer als bei 150 °C). Das zweite Signal im Weitwinkelbereich, das von einer regelmäßigen Stapelung der Scheiben entlang der Säulenachse herrührt, tritt in der isotropen Schmelze allerdings nicht mehr auf. Die noch vorhandenen Säulen sind also weniger geordnet und/oder kürzer.

Zum Vergleich wurde die Verbindung **4** untersucht (Abb. 92). Sie trägt statt der Wasserstoffatome Methylgruppen an den Stickstoffatomen. Dadurch können keine Aggregate über Wasserstoffbindungen mehr gebildet werden. Tatsächlich ist im Diffraktogramm dieser Verbindung im Kleinwinkelbereich nur ein äußerst schwacher Halo vorhanden, was die Abwesenheit der kolumnaren Aggregate zeigt. Im Weitwinkelbereich ist der übliche diffuse Halo zu beobachten. Der Vergleich der Diffraktogramme zeigt also, dass das starke Signal im Kleinwinkelbereich nur Auftritt, wenn auch noch Säulen vorhanden sind. Während bei Verbindung **4** nahezu keine Aggregation stattfindet, sind bei **1c** und **1f** auch in der isotropen Schmelze noch kolumnare Aggregate vorhanden.

Als weitere Referenz wurde zusätzlich noch Toluol gemessen. Das Diffraktogramm ist dem von Verbindung **4** recht ähnlich (Abb. 92). Auch hier ist der übliche Halo im Weitwinkelbereich vorhanden. Die Literatur über diskotische Flüssigkristalle ist sich weitgehend einig, dass dieser Halo von den flüssigkeitsähnlichen Wechselwirkungen der flexiblen Seitenketten herrührt.^[10, 13, 14, 31, 32, 60, 84, 85] Der Umkehrschluss, dass bei einem vorhandenen Halo auch flexible Seitenketten vorhanden sein müssten, ist aber nicht zulässig, sonst dürfte bei Toluol kein Halo auftreten. Vielmehr beruht der Halo allgemein auf dem Vorhandensein einer Nahordnung. Diese kann auf flexible Seitenketten zurückgehen, muss aber nicht. Wie eigene Messungen gezeigt haben, ist auch bei Decan und sogar bei Wasser oder Sodaglas ein Halo vorhanden. In vollständig kristallisierten Proben tritt er hingegen nicht auf. Ursache für den Halo ist also die auch in nicht kristallinen Systemen vorhandene Nahordnung. Die Beugung der Röntgenstrahlung erfolgt dabei an unterschiedlichen Streupunkten.

Solche Streupunkte sind nicht vollkommen regellos verteilt. Gewisse Abstände können mit einer bestimmten Häufigkeit auftreten, wie z. B. der Durchmesser eines Moleküls bzw. der mittlere Abstand zu seinem nächsten Nachbarn. Ebenso können intermolekulare Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülteilen, die zu einer Nahordnung führen, eine Rolle spielen.^[86]

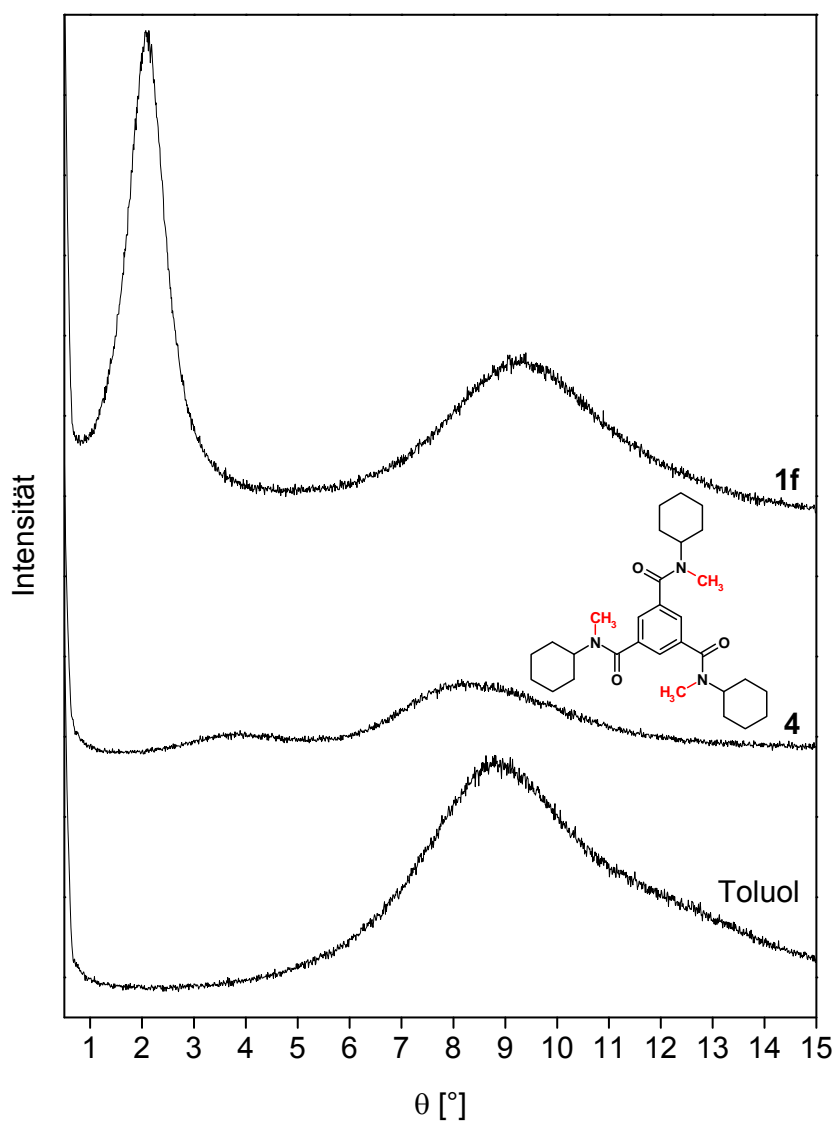


Abb. 92: Diffraktogramme aus den isotropen Schmelzen von **1f** bei 230 °C, **4** bei 150 °C und Toluol bei Raumtemperatur. Das Signal bei **1f** im Kleinwinkelbereich zeigt, dass noch kolumnare Aggregate vorhanden sind.

Wenn am Klärübergang, wie vermutet, die hexagonale Ordnung verloren geht, die Säulen aber erhalten bleiben, wäre eine kolumnar nematische (N_c) Phase zu erwarten. Dabei wirken die Säulen als „supramolekulare Stäbchen“, die statt der calamitischen Moleküle eine nematische Phase aufbauen. Diese wäre optisch anisotrop, und es wären in der Polarisationsmikroskopie die gleichen Texturen wie bei nematischen Phasen calamitischer Moleküle zu erwarten.^[11] Die hier untersuchten Verbindungen sind aber oberhalb des Klärpunktes, wie der Name schon sagt, optisch isotrop. Eine Voraussetzung für das Auftreten flüssigkristalliner Phasen ist eine gewisse Anisometrie. Ein bestimmtes Achsenverhältnis (Länge/Durchmesser) ist notwendig, damit sich calamitische Moleküle entlang einer Vorzugsrichtung ausrichten. Flory beschreibt in der nach ihm benannten Theorie stäbchenförmige Flüssigkristalle anhand ihres Ausschlussvolumens. Nematische Ordnung ist demnach nur dann stabil, wenn das Achsenverhältnis größer ist als 6,42.^[87] Wenn man nun die kolumnaren Aggregate als einzelne Calamiten betrachtet, heißt das, dass diese Aggregate erst ab einer bestimmten Länge eine N_c -Phase bilden können. Sind diese Aggregate kürzer, erscheinen sie isotrop. Wie schon vermutet, müssen die Aggregate also oberhalb der Klärtemperatur kürzer sein, als in den anisotropen Phasen. Dies erklärt auch, warum in den Röntgendiffraktogrammen kein Signal mehr für den Diskotenabstand zu sehen ist, da dieses neben einer gewissen Regelmäßigkeit in der Ordnung erst ab einer bestimmten Anzahl an Wiederholungseinheiten auftritt.

Wird als Säulendurchmesser deren Abstand in der Col_{ho} -Phase angenommen, beträgt er im Fall von **1f** bei 150 °C 2 nm. Bei einem für die stabile nematische Ordnung notwendigen Achsenverhältnis ergibt sich eine Länge der Aggregate von mehr als 12,8 nm, was bei einem Diskotenabstand von 0,35 nm einem Stapel von mindestens 37 Molekülen entspricht. Betrachtet man eine Säule isoliert, erhält man einen größeren Durchmesser, weil bei dem Netzebenenabstand aus der Röntgendiffraktometrie berücksichtigt wird, dass die Säulen ineinander greifen. Denkt man sich einen Kreis um ein einzelnes Molekül mit gestreckten Seitenketten herum, erhält man unter Berücksichtigung der Bindungsabstände einen Durchmesser von 3,5 nm (Abb. 93). Damit müsste ein Stapel mindestens eine Länge von 22,5 nm, also etwa 65 Molekülen, aufweisen, um eine stabile nematische Phase zu bilden. Kürzere Aggregate erscheinen demnach optisch isotrop. Diese optisch isotrope Phase, in der immer noch kurze säulenförmige Aggregate vorhanden sind,

muss von der molekular isotropen Phase unterschieden werden, in der die kolumnare Ordnung vollständig verloren gegangen ist. Während **1f** diese optisch isotrope Phase bildet, liegt **4** in der molekular isotropen Phase vor, die auf molekularer Ebene ungeordnet ist. Eine Sonderstellung nehmen die Verbindungen **2d**, **2e** und **2f** ein: Hier sind bei entsprechender Temperatur die Aggregate noch so lang, dass eine stabile N_c-Phase gebildet wird.

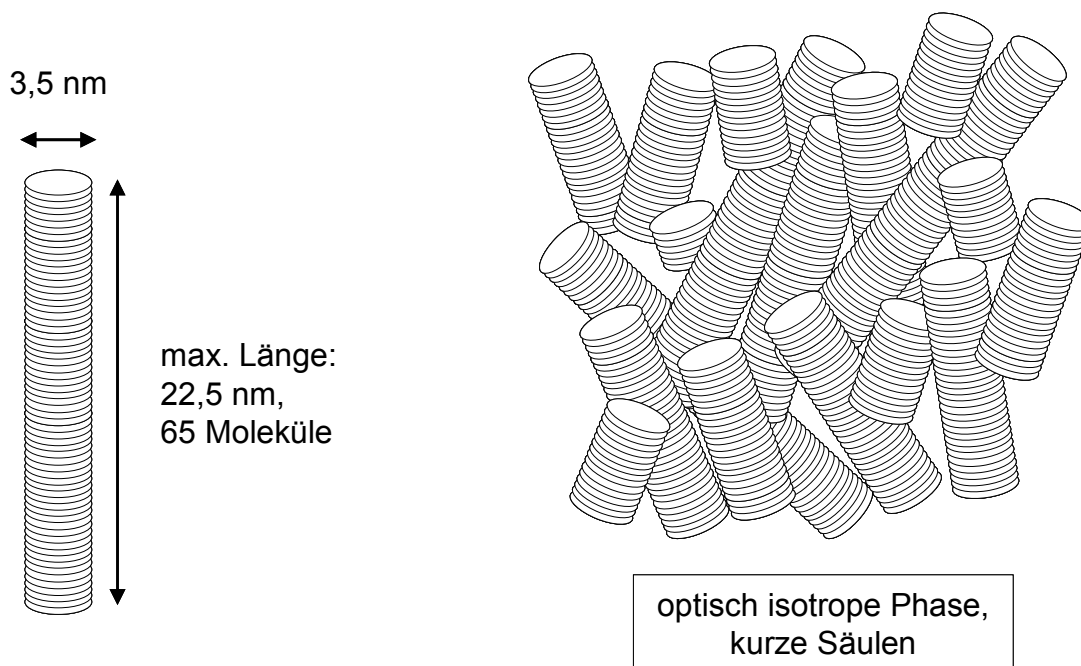


Abb. 93: Abschätzung der Moleküldimensionen und der minimalen Länge eines Aggregates, um nach der Flory-Theorie eine stabile nematische Phase zu bilden.

4 Tricarboxamide als Gelatoren für isotrope Flüssigkeiten

In diesem Kapitel sollen ausgewählte Verbindungen in Lösung untersucht werden. Dabei liegt besonderes Augenmerk auf ihren Eigenschaften als Gelator oder Verdicker.

4.1 Überblick über die Literatur und Auswahl der Verbindungen

Hanabusa et al.^[51] untersuchten Trialkylbenzoltricarboxamide zur Erzeugung viskoelastischer Flüssigkeiten. Die dazu beschriebenen Verbindungen trugen lineare und verzweigte Alkylsubstituenten mit 3 – 18 C-Atomen. Es wurden u. a. auch die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen **1e** und **1p** beschrieben. Dort wurde festgestellt, dass die Zugabe dieser Verbindungen zu organischen Lösemitteln deren Viskosität in vielen Fällen stark erhöht. Wichtig ist dabei eine geeignete Länge der Seitenketten im Tricarboxamid. So hat die propylsubstituierte Verbindung keinen auffälligen Effekt auf die untersuchten Lösemittel. Während die dodecylsubstituierte Verbindung ähnliche Eigenschaften zeigt wie die octylsubstituierte Verbindung **1e**, ist die octadecylsubstituierte Verbindung wieder weniger gut geeignet. Insbesondere die dimethyloctylsubstituierte Verbindung **1p** führt zu einem erheblichen Anstieg der Viskosität. Diese Ergebnisse zeigen, dass hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Alkylsegmenten einen signifikanten Beitrag zur Erhöhung der Viskosität leisten. Ein richtiges Organogel wird allerdings nur von **1p** in Hexan gebildet, wobei eine beachtlich hohe Konzentration von 55 g/L nötig ist.

Yasuda et al.^[52] beschreiben u. a. Verbindung **1e** als Gelator für organische Lösemittel. So wird 1,2-Dichlorethan, Nitrobenzol und Benzonitril geliert, was im Widerspruch zur eben genannten Literatur^[51] steht, wonach **1e** in Nitrobenzol kristallisiert. Übereinstimmend wird hingegen beschrieben, dass die propylsubstituierte Verbindung keine Gele bildet. Auch hier wird geschlussfolgert, dass gelbildende Materialien lange Alkylketten für intermolekulare Wechselwirkungen haben sollten, um dreidimensionale Netzwerke zu bilden.

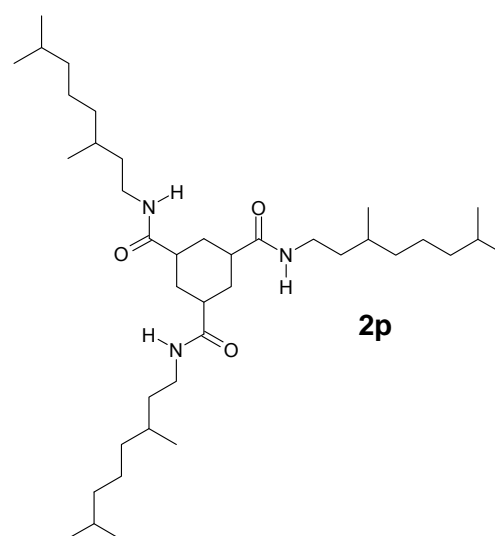
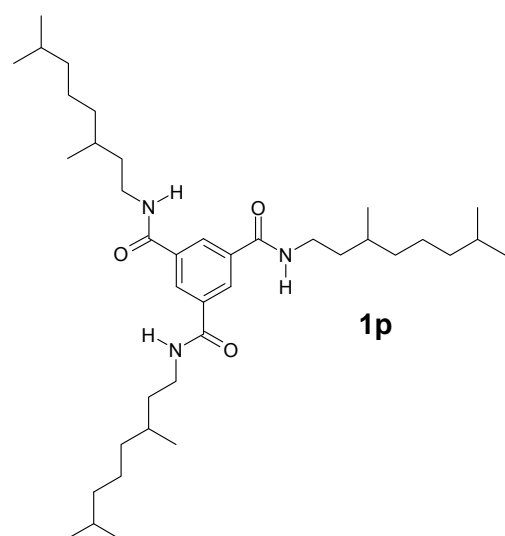
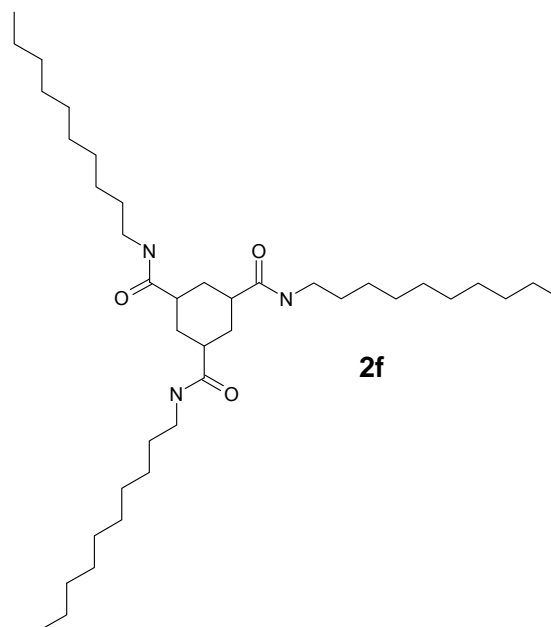
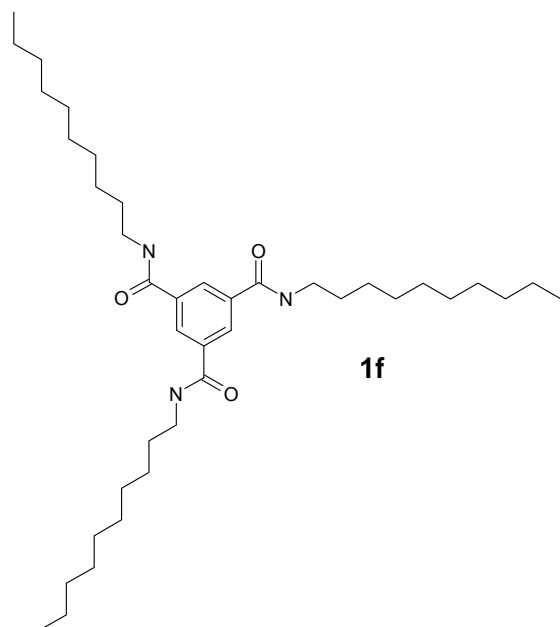
Hanabusa et al.^[28] untersuchten auch Trialkylcyclohexantricarboxamide – u. a. auch die Verbindungen **2c** und **2p** – als Gelatoren für organische Flüssigkeiten. Dabei hat **2c** nahezu keine Gelierfähigkeit außer in Pyridin. Allerdings sind höhere Analoga

wie die dodecylsubstituierte Verbindung und die octadecylsubstituierte Verbindung exzellente gelbildende Moleküle für unpolare organische Flüssigkeiten. Dies zeigt wieder die Bedeutung der Balance der intermolekularen hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten. Verbindung **2p** erweist sich als mäßiger Gelator. Er bildet hochviskoelastische Flüssigkeiten und in einigen Fällen auch Gele. Die Gelierung benötigt hohe Konzentrationen von **2p**, z. B. 17 g/L in Kerosin und sogar 60 g/L in Hexan, Toluol und Chlorbenzol.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine Kettenlänge von mindestens 8 C-Atomen erforderlich ist, um brauchbare Geleigenschaften zu erreichen. Die kürzerkettigen Verbindungen haben sich als ungeeignet erwiesen. Von den in Abschnitt 3.1 (S. 23) vorgestellten Verbindungen kommen damit **1e**, **1f** und **1p** sowie ihre alicyclischen Analoga **2e**, **2f** und **2p** in Frage. Von den unverzweigten Verbindungen wird in dieser Arbeit **1f** gegenüber **1e** aus mehreren Gründen bevorzugt: Von **1f** wird eine bessere Gelierfähigkeit erwartet, da **1e** bezüglich der Länge der Alkylketten an der unteren Grenze liegt. **1f** hat außerdem die gleiche Anzahl an C-Atomen wie **1p**. Die Verbindungen **1f** und **1p** sind Konstitutionsisomere, was eine bessere Vergleichbarkeit ermöglicht.

Im Folgenden werden also die Verbindungen **1f**, **1p**, **2f** und **2p** untersucht, um möglichst vergleichbare Vertreter aus den Gruppen mit unverzweigten und verzweigten Seitenketten sowie mit aromatischem und alicyclischem Kern gegenüberzustellen. Die Strukturen sind noch einmal in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Strukturen der Tricarboxamide, die im Hinblick auf die Gelierung organischer Lösemittel eingesetzt wurden.



4.2 Auswahl der Lösemittel

Zur Herstellung der Gele muss der Gelator zunächst im heißen Lösemittel gelöst werden. Um die Mischungen aus Lösemittel und Gelator möglichst hoch erhitzen zu können, sollen hochsiedende Lösemittel verwendet werden. Außerdem wird dadurch die Verdampfungsgefahr und damit eine ungewollte Änderung der Konzentration verringert.

Die Lösemittel sollen unpolar sein, da in polaren Lösemitteln die Wasserstoffbindungen gebrochen werden können und dann der Gelator molekular gelöst vorliegt. Dies würde eine Gelbildung verhindern. Es wurden exemplarische Vertreter aus drei Klassen von Kohlenwasserstoffen untersucht. Bei den *aliphatischen Kohlenwasserstoffen* wurden als unverzweigte Verbindungen Paraffinöl und Dodecan und als verzweigte Verbindung Heptamethylnonan gewählt. Bei den *alicyclischen Kohlenwasserstoffen* wurden Cyclohexan und Decalin als Isomerengemisch untersucht. Als *aromatische Kohlenwasserstoffe* wurden Toluol, Xylol als Isomerengemisch und 1-Methylnaphthalin verwendet. Die Methylgruppe am Methylnaphthalin senkt die Schmelztemperatur gegenüber Naphthalin.

4.3 Untersuchungen zur Gelierfähigkeit

4.3.1 Gelbildung

Die Gelierfähigkeit jedes Gelators wurde in jedem Lösemittel bei fünf Konzentrationen von 1 bis 20 g/L untersucht. Dazu wurde die entsprechende Menge Tricarboxamid in 2 mL Lösemittel unter Rühren im Ölbad auf maximal 10 K unter der Siedetemperatur erhitzt. Wenn sich alles gelöst hatte, wurden Rührer und Heizplatte ausgeschaltet, und die Proben langsam abgekühlt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Mischungen noch über Nacht stehen gelassen. Die Proben wurden als Gel bezeichnet, wenn sie beim Umdrehen des Gläschens nicht fließen. Die Gelierfähigkeit der Gelatoren **1f**, **1p**, **2f** und **2p** in verschiedenen Lösemitteln und bei verschiedenen Konzentrationen ist in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Gelierfähigkeit der Gelatoren **1f**, **1p**, **2f** und **2p** in verschiedenen Lösemitteln bei unterschiedlichen Konzentrationen. --: ausgefallener Gelator, -: Lösung, o: viskose Lösung, oo: hochviskos / viskoelastisch, (+): sehr weiches Gel, +: Gel, *: Trübung.

	Lösemittel (Siedetemperatur)	Tricarboxamid				
		1f	1p	2f	2p	
aliphatisch	Paraffinöl A50B (234 °C)	1 g/L	-	-	oo	-
		2 g/L	-	-	oo*	-
		4 g/L	--	o	--	oo*
		10 g/L	--	oo	--	+*
		20 g/L	--	(+)	--	+*
	Dodecan (215 °C)	1 g/L	-	-	oo*	-
		2 g/L	-	-	+*	-
		5 g/L	-	-	+*	o
		10 g/L	o	o	+*	oo
		20 g/L	o	oo	+*	oo
	Heptamethylnonan (240 °C)	1 g/L	-	-	oo*	-
		2 g/L	-	-	(+)*	-
		5 g/L	--	-	+*	-
		10 g/L	--	o	+*	--
		20 g/L	--	oo	+*	--
alicyclisch	Cyclohexan (81 °C)	1 g/L	-	-	--	-
		2 g/L	-	-	--	oo
		5 g/L	-	-	--	oo
		10 g/L	o	oo	--	oo
		20 g/L	o	oo	--	oo
	Decalin (190 °C)	1 g/L	-	-	(+)	-
		2 g/L	-	-	+	-
		5 g/L	-	-	+	-
		10 g/L	-	oo	+*	oo
		20 g/L	--	oo*	+*	(+)
aromatisch	Toluol (111 °C)	1 g/L	-	-	+	oo
		2 g/L	-	-	+	oo
		5 g/L	-	oo	+	oo
		10 g/L	-	(+)	+	oo
		20 g/L	-	(+)	+	oo
	Xylol (140 °C)	1 g/L	-	-	+	o
		2 g/L	-	-	+	oo
		5 g/L	-	oo	+	oo
		10 g/L	-	(+)	+	oo
		20 g/L	-	(+)	+	(+)
	1-Methylnaphthalin (245 °C)	1 g/L	-	-	--	--
		2 g/L	-	--	--	--
		5 g/L	--	--	--	--
		10 g/L	--	--	--	--
		20 g/L	--	--	--	--

Die Verbindung **1f** mit Benzolkern und linearen Decylsubstituenten bildete gar keine Gele. Entweder blieb die Lösung homogen, oder die Verbindung kristallisierte und fiel aus, was besonders bei höherer Konzentration der Fall war. In Toluol und Xylol ist die Löslichkeit so gut, dass auch bei der höchsten Konzentration von 20 g/L noch eine homogene, dünnflüssige Lösung vorlag. In Dodecan und Cyclohexan wurde ab einer Konzentration von 10 g/L eine deutliche Zunahme der Viskosität beobachtet.

Bei der Verbindung **1p** mit Benzolkern und verzweigten Dimethyloctylsubstituenten wurden außer in Methylnaphthalin bei hinreichender Konzentration viskose oder viskoelastische Gemische erhalten. Ab 10 g/L wurden sogar weiche klare Gele aus Toluol und Xylol gebildet, bei 20 g/L auch aus Paraffinöl.

Die Verbindung **2f** mit Cyclohexankern und Decylsubstituenten zeigt ein wesentlich besseres Gelierverhalten. Während aus Dodecan und Heptamethylnonan trübe Gele erhalten wurden, bildeten sich aus Decalin, Toluol und Xylol klare, feste Gele, die auch nach leichtem Schütteln noch ihre Form behalten und nicht fließen. In Toluol und Xylol sind die Gele sogar über einen weiten Konzentrationsbereich von 1 bis 20 g/L stabil! Selbst bei 0,5 g/L erhielt man noch ein Gel mit überstehender Lösung, was als erster Anfang der Gelbildung anzusehen ist. Diese Konzentrationen bedeuten, dass bezogen auf ein Molekül **2f** mehr als 1100 Moleküle Heptamethylnonan, 1400 Moleküle Dodecan, 2000 Moleküle Decalin, 5100 Moleküle Xylol oder sogar mehr als 5900 Moleküle Toluol geliert werden können.

Im Fall der Verbindung **2p** mit Cyclohexankern und Dimethyloctylsubstituenten lagen außer bei Heptamethylnonan und bei Methylnaphthalin viskoelastische Gemische auch bei niedrigen Konzentrationen vor. Man erhielt trübe Gele aus Paraffinöl und bei 20 g/L weiche klare Gele aus Decalin und Xylol.

Von den untersuchten Tricarboxamiden ist also Verbindung **2f** eindeutig der beste Gelator. Daher werden im Folgenden Gele mit **2f** genauer untersucht.

4.3.2 Gel-Sol-Übergang

Zur Bestimmung der Gel-Sol-Übergangstemperatur $T_{Gel-Sol}$ wurde die Kugelfallmethode und in einigen Fällen auch die Mikro-DSC angewendet. Die *Kugelfallmethode* ist für Reihenuntersuchungen eine einfache Methode, bei der die Erweichung der Gele beim Aufheizen bestimmt wird.^[43, 88, 89, 90] Dafür wurden die Mischungen, wie bei der Herstellung beschrieben, erhitzt und abkühlen gelassen. Nach dem Abkühlen wurden sie zur Alterung über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde eine Stahlkugel ($m = 33$ mg) auf das Gel gelegt. Die Gläschen mit den Gelen wurden dann im Ölbad langsam erwärmt. In diesem Fall lag die Aufheizgeschwindigkeit im relevanten Bereich bei etwa 1,8 K/min. Bei einer bestimmten Temperatur wird das Gelnetzwerk so stark geschwächt, dass das Gel die Kugel nicht mehr tragen kann, und die Kugel einsinkt. Die Temperatur, bei der die Kugel den Boden berührt, wird als $T_{Gel-Sol}$ bezeichnet. Die vollständige Auflösung des Netzwerks findet allerdings erst bei höherer Temperatur statt. Deswegen ergibt diese Methode für sehr weiche Gele einen etwas zu niedrigen Wert und ist daher nicht geeignet. Um zu sehen, ob die Alterung der Gele einen Einfluss auf deren Übergangstemperatur hat, wurden die Gele in einigen Fällen wieder erhitzt und abkühlen gelassen. Nach einer Alterungszeit von 5 Tagen wurde die Kugelfallmethode wiederholt.

Das Verschwinden bzw. die Bildung des Gelnetzwerks kann auch kalorimetrisch mittels DSC untersucht werden. Bei den hier untersuchten physikalischen Gelen sind die Enthalpien allerdings so gering, dass man ein sehr empfindliches Gerät benötigt. Bei der *Mikro-DSC* (Setaram Micro DSC III) handelt es sich um eine DSC (vgl. Abschnitt 3.2.1, S. 27), die wesentlich empfindlicher ist, als herkömmliche Geräte. Dadurch ist es möglich, Gelübergänge auch bei äußerst geringen Gelatorkonzentrationen noch zu bestimmen. Die Empfindlichkeit des Geräts erlaubt außerdem Messungen mit niedrigen Heizraten. Für die Untersuchungen in der Mikro-DSC wurden etwa 0,7 g desselben Gels, mit dem auch die Kugelfallmethode durchgeführt wurde, in das Messgefäß der DSC gefüllt. Das Referenzgefäß wurde mit dem entsprechenden Lösemittel gefüllt. Die Messung wurde mit 1 K/min durchgeführt. Als $T_{Gel-Sol}$ wurde das Maximum des Übergangs beim 2. Aufheizen genommen.

Gele mit Toluol und *N,N',N''*-Tris(decyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2f**): Die Übergangstemperaturen aus der Kugelfallmethode nach verschiedenen Alterungszeiten und aus der Mikro-DSC sind in Abb. 94 gegenübergestellt. Die Kugelfallmethode lieferte bei der über Nacht gealterten Probe folgende Werte: Im Konzentrationsbereich von 2 bis 20 g/L ändert sich $T_{\text{Gel-Sol}}$ nur minimal von 66 auf 66,75 °C. Lediglich bei einer Konzentration von 1 g/L ist das Gel so weich, dass es die Kugel schon bei niedrigerer Temperatur nicht mehr tragen kann. Wenn das Gel zu weich ist, wird es von der schweren Kugel zerdrückt, obwohl das Gelnetzwerk auf mikroskopischer Ebene noch intakt ist. In so einem Fall wird mit der Kugelfallmethode ein zu niedriger Wert gemessen.

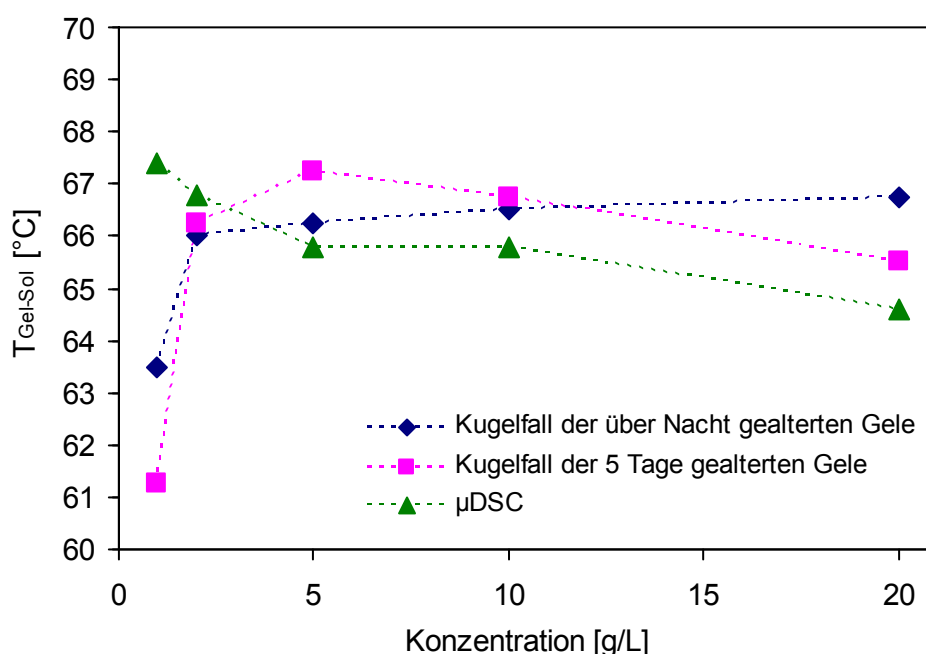


Abb. 94: Gelübergangstemperaturen $T_{\text{Gel-Sol}}$ von Gelen aus Toluol und **2f** bestimmt mit der Kugelfallmethode nach verschiedenen Alterungszeiten (gemittelt über 2 Messungen) sowie mit der Mikro-DSC (2. Aufheizen, 1 K/min).

Nach einer Alterungszeit von 5 Tagen schwanken die Übergangstemperaturen im Konzentrationsbereich von 2 bis 20 g/L nur geringfügig zwischen 65,5 und 67,3 °C. Die Abweichungen im Vergleich zu den über Nacht gealterten Gele liegen im Bereich der Genauigkeit der Methode, sodass man keinen Einfluss der verlängerten Alterungszeit auf die Geltemperatur feststellen kann. Bei einer Konzentration von 1 g/L wird bedingt durch die Messmethode wieder ein viel zu niedriger Wert gemessen.

Die mittels Mikro-DSC gemessenen Übergangstemperaturen liegen zwischen 64,6 und 67,4 °C und passen damit gut zu den Werten aus der Kugelfallmethode. Auch bei einer Konzentration von 1 g/L liegt die Übergangstemperatur im Gegensatz zur Kugelfallmethode im Bereich der anderen Werte, da die Probe bei dieser Methode nicht mechanisch beansprucht wird. Dieses Ergebnis bestätigt, dass bei dieser niedrigen Konzentration das Netzwerk noch intakt ist.

Im Rahmen der Messgenauigkeit kann man feststellen, dass die Gelübergangstemperatur von der Konzentration unabhängig ist. Der an anderen Systemen häufig zu beobachtende Anstieg mit der Konzentration (vgl. Kapitel 5) wurde hier nicht gefunden.

Gele aus Xylol und 2f: Beim über Nacht gealterten Gel liegt $T_{Gel-Sol}$ bei 72 °C bei einer Konzentration von 1 g/L und steigt mit zunehmender Konzentration auf 81,5 °C bei 20 g/L (Abb. 95). Beim 5 Tage gealterten Gel weichen die Temperaturen nur um 0,5 K ab, was im Rahmen der Messgenauigkeit als gleich zu betrachten ist. Die Alterung ist also nach einem Tag abgeschlossen. Lediglich bei der geringsten Konzentration von 1 g/L ist eine starke Abweichung vorhanden. Bei dieser Konzentration ist das Gel, wie schon bei Toluol beobachtet, zu weich, um durch die Kugelfallmethode zuverlässige Werte zu erhalten. Insgesamt liegen die Geltemperaturen etwa 10 K höher als bei Toluol (Abb. 96), die Gele sind also thermisch stabiler.

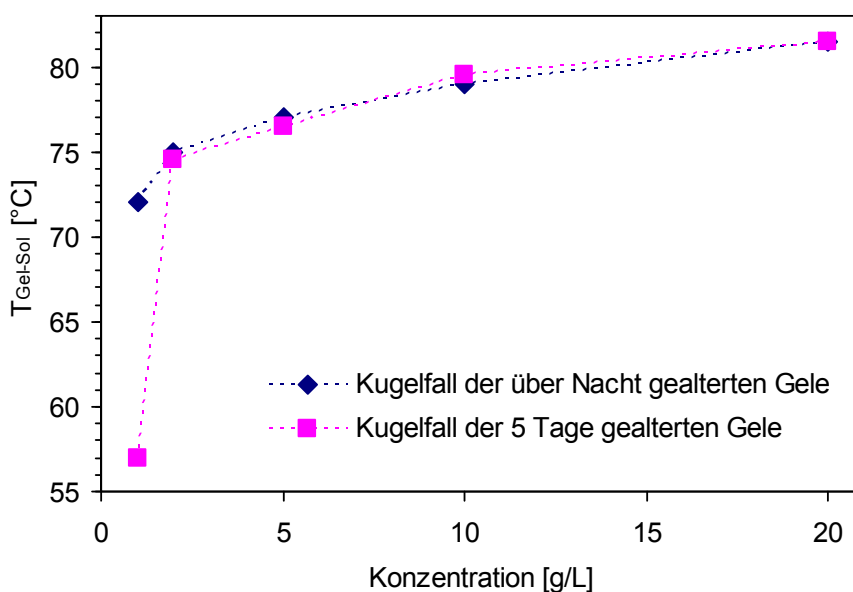


Abb. 95: Gelübergangstemperaturen $T_{Gel-Sol}$ von Gelen aus Xylol mit 2f nach verschiedenen Alterungsbedingungen, bestimmt mit der Kugelfallmethode.

Gele aus Decalin und 2f: Im Fall von Decalin liegen die Gelübergangstemperaturen leicht über denen von Xylol (Abb. 96). Sie steigen minimal von 77,5 °C bei 2 g/L auf 79,5 °C bei 10 g/L. Bei 1 g/L ist das Gel zu weich, um die Kugelfallmethode anzuwenden. Da bei 10 g/L das Gel schon trüb wird, wurde keine höhere Gelatorkonzentration untersucht.

Gele aus Dodecan und 2f: Mit Dodecan wurden durchweg trübe Gele erhalten. Während der Gelübergang bei 2 g/L noch bei niedrigen 54 °C liegt (hier ist das Gel wieder zu weich), steigt er bei 5 bzw. 10 g/L auf 138 bzw. 138,5 °C. Damit sind diese Gele thermisch wesentlich stabiler als die aus den bisher genannten Lösemitteln.

Gele aus Heptamethylnonan und 2f: Ein ähnliches Verhalten wurde in Heptamethylnonan beobachtet. Bei 2 g/L ist das Gel noch so weich, dass die Kugel schon bei Raumtemperatur fällt. Bei 5 bzw. 10 g/L erweichen die ebenfalls trüben Gele erst bei 145,5 bzw. 146 °C. Hier liegt $T_{Gel-Sol}$ am Höchsten.

Die Übergangstemperaturen aller untersuchten Gele mit **2f** sind in Abb. 96 zusammengestellt.

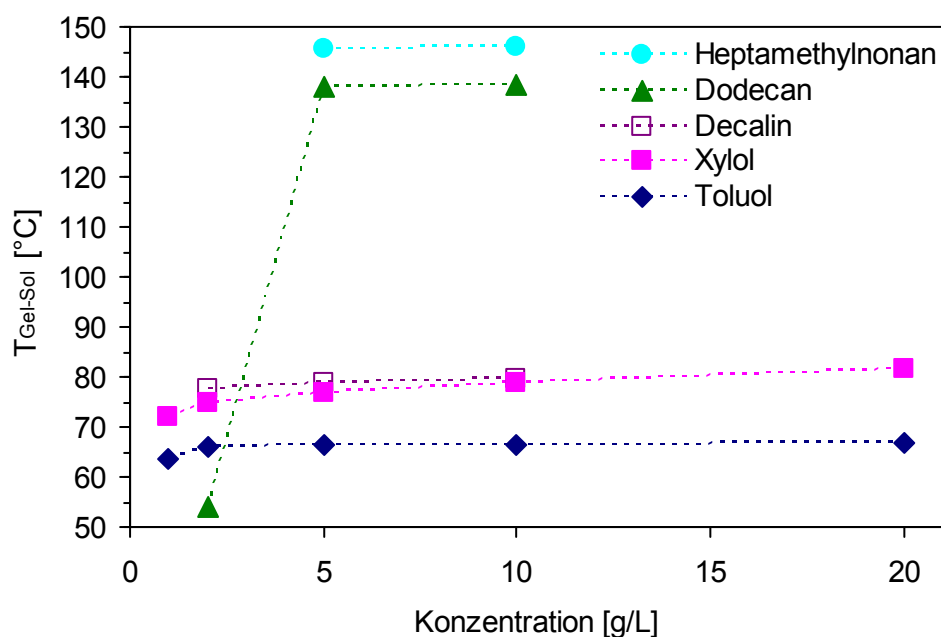


Abb. 96: Übersicht über die Gelübergangstemperaturen $T_{Gel-Sol}$ von **2f** aller untersuchten Gele (über Nacht gealtert) mit der Kugelfallmethode bestimmt.

Bei den Gelübergangstemperaturen der Gele mit **2f** aus Abb. 96 lassen sich folgende Zusammenhänge ableiten. Die Geltemperatur hängt von der Polarität des Lösemittels ab. Je polarer das Lösemittel, desto stärker werden die Wasserstoffbindungen geschwächt. Folglich zeigen die Gele des unpolarsten Lösemittels Heptamethylnonan die höchste Geltemperatur. Das nicht ganz so unpolare, weil unverzweigte Dodecan folgt kurz darunter. Die cyclischen Lösemittel sind polarer und haben daher eine niedrigere Übergangstemperatur, wobei Toluol polarer ist als Xylol. Die Gele der unpolaren aliphatischen Lösemittel Dodecan und Heptamethylnonan sind durchweg trüb. Im alicyclischen Decalin werden bis zu einer Konzentration von 5 g/L klare Gele gebildet. Die polareren aromatischen Lösemittel Xylol und Toluol bilden klare Gele bei allen untersuchten Konzentrationen. Außerdem ist die minimal notwendige Gelatorkonzentration hier besonders gering. Sogar bei 0,5 g/L (nicht in Tabelle 23 enthalten) werden noch Gele mit überstehender Lösung gebildet. Mögliche Ursachen für die Trübung der Gele sind größere Aggregate, die Lichtstreuung hervorrufen, die Differenz der Brechungsindizes von Gelator und Lösemittel oder die Morphologie des gebildeten Gelnetzwerks.

Die Geltemperatur kann auch mit der Siedetemperatur des Lösemittels zusammenhängen, da in der Nähe des Siedepunkts die Löslichkeit des Gelators besser wird. In der Tat werden hier die Geltemperaturen mit fallenden Siedetemperaturen kleiner. Die Siedetemperaturen liegen bei 240 °C (Heptamethylnonan), 215 °C (Dodecan), 190 °C (Decalin), 140 °C (Xylol) und 111 °C (Toluol).

5 Gelatoren für nematische Flüssigkeiten

Aus den Ergebnissen dieses Kapitels ist eine Veröffentlichung hervorgegangen^[89], die in Anhang II zu finden ist.

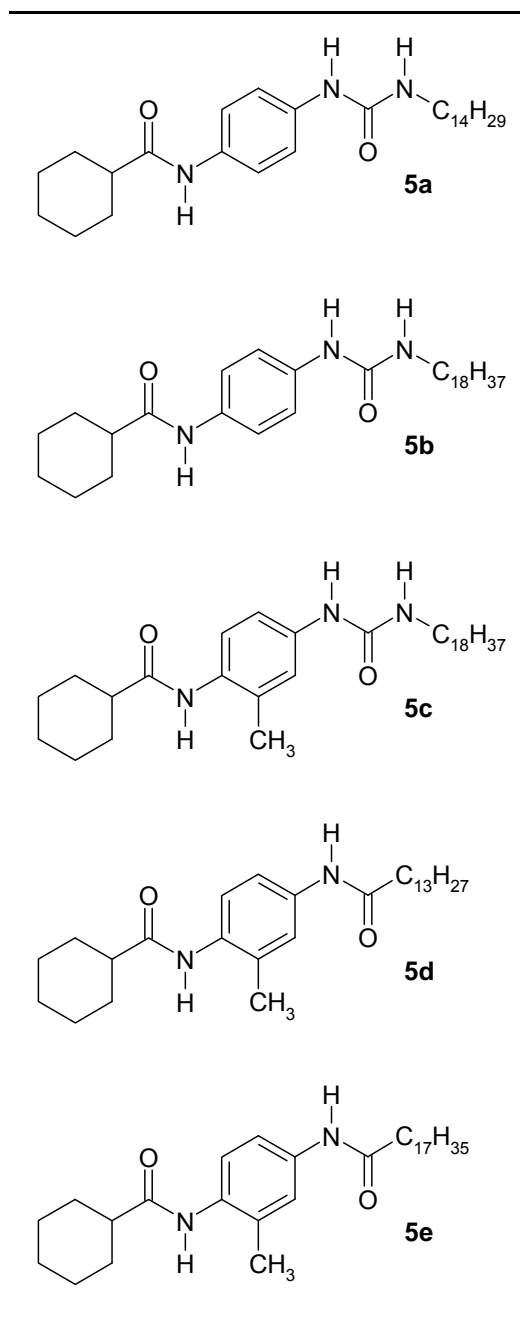
5.1 Übersicht der Strukturen

Nachdem in Kapitel 4 Tricarboxamide als Gelatoren für isotrope Flüssigkeiten beschrieben wurden, sollen in diesem Kapitel nematischen Flüssigkeiten geliert werden.

Die bisher beschriebenen Tricarboxamide haben sich als Gelatoren für nematischen Flüssigkeiten als ungeeignet erwiesen, da ihre Löslichkeit im Flüssigkristall 5-CB zu gering ist. Es wird davon ausgegangen, dass die unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen von Gelator und 5-CB der Mischbarkeit entgegenstehen. Daher muss auf andere Gelatoren umgestiegen werden.

Intensive Arbeiten am Lehrstuhl wurden bereits von Nils Mohmeyer durchgeführt, der eine neue Klasse von Organogelatoren synthetisiert und erforscht hat.^[43, 91] Einige dieser Verbindungen, die sich als effektive Gelatoren für organische Lösemittel, wie *p*-Xylol, Valeronitril oder γ -Butyrolacton erwiesen hatten, wurden für diese Arbeit herausgegriffen, um die Gelierbarkeit von nematischen Flüssigkeiten zu testen. Tabelle 24 zeigt die Strukturformeln der untersuchten Verbindungen. Diese Verbindungen sind unsymmetrische Moleküle, die aus einer unpolaren Kopfgruppe, einer steifen Wasserstoffbindungen bildenden Einheit und einer langen hydrophoben Alkylkette bestehen. Dabei sind die Amid/Harnstoffderivate **5a** – **5c** und die Bisamidderivate **5d** und **5e** zu unterscheiden.

Tabelle 24: Strukturformeln und verwendete Nummerierung der untersuchten Verbindungen zur Gelierung von nematischen Flüssigkristallen.



Zunächst wurden die thermischen Eigenschaften der genannten Verbindungen gemessen. Wie in Kapitel 3 beschrieben, wurde das Phasenverhalten mit Hilfe von DSC und Polarisationsmikroskopie ermittelt. Anschließend wurde die Gelierfähigkeit und der Gel-Sol-Übergang mit verschiedenen Methoden untersucht. Schließlich erfolgte die elektronenmikroskopische Untersuchung der gebildeten Netzwerkstrukturen.

5.2 Thermische Untersuchungen der eingesetzten Verbindungen

5.2.1 *N*-[4-(3-Tetradecylureido)phenyl]cyclohexancarboxamid

DSC: Beim 1. Aufheizen (Abb. 97) des Amid/Harnstoffderivats **5a** finden zwei Kristallübergänge bei 116 °C (0,6 kJ/mol) bzw. 139 °C (10 kJ/mol) statt. Bei 252 °C (52 kJ/mol) findet nur beim 1. Aufheizen der irreversible Schmelzübergang statt. Beim 2. Aufheizen sind die Signale verschoben: 113 °C (22 kJ/mol) bzw. 196 °C (1,6 kJ/mol). Der beim 1. Aufheizen gefundene deutliche Schmelzübergang ist nicht mehr vorhanden. Der 3. Aufheiz- und Abkühlzyklus ist mit dem zweiten nahezu identisch und daher nicht abgebildet.

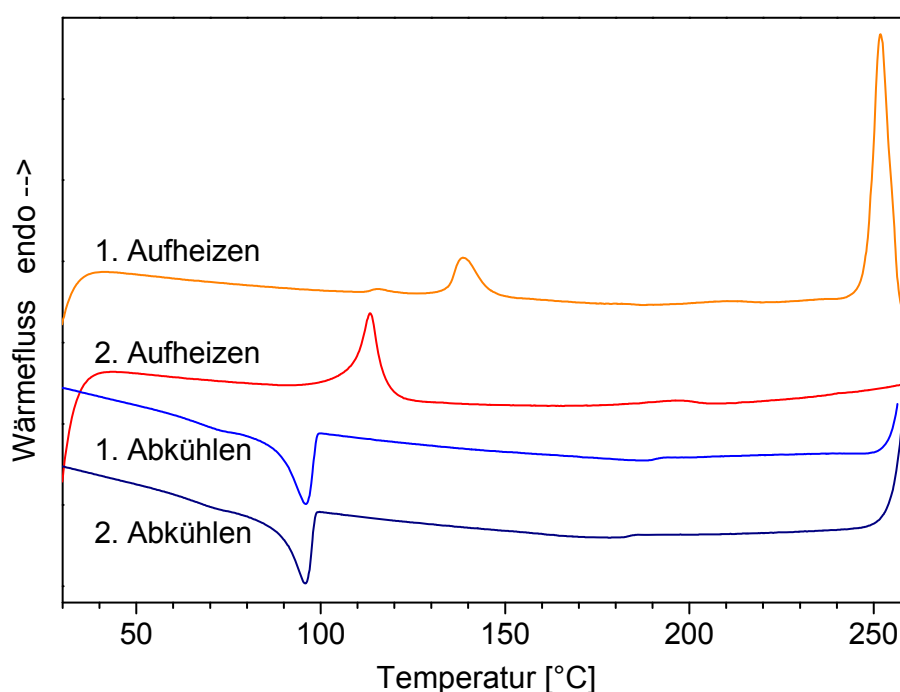


Abb. 97: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **5a**.

Polarisationsmikroskopie: Die Kristallübergänge unter 150 °C sind in der Mikroskopie nicht zu beobachten. Bei 235 °C wird die Probe schlagartig flüssig. Wenig später ist aber nur noch ein fester Rückstand übrig. Ohne Polarisatoren ist zu beobachten, dass dieser gelb und beim weiteren Heizen braun wird und nicht schmilzt, offenbar eine Folge von thermischer Zersetzung. Laut TGA tritt ab 230 °C Gewichtsverlust ein. Beim 1. Abkühlen wurden keine aussagekräftigen Bilder erhalten, da keine flüssige Phase mehr vorhanden war. Daher sind in Abb. 97 keine Texturen dargestellt. Es finden lediglich Kristall-Kristall-Umwandlungen statt. Es wird also keine flüssigkristalline Phase gebildet.

5.2.2 N-[4-(3-Octadecylureido)phenyl]cyclohexancarboxamid

DSC: Beim 1. Aufheizen (Abb. 98) des Amid/Harnstoffderivats **5b** findet man einen breiten Kristallübergang bei 138 °C (27 kJ/mol) und einen Schmelzübergang bei 256 °C (65 kJ/mol), an den sich unmittelbar die Zersetzung anschließt. Der Kristallübergang verschiebt sich beim 2. Aufheizen zu 117 °C (32 kJ/mol). Bei höherer Temperatur findet man dann nur noch ein sehr schwaches Signal bei 196 °C (0,6 kJ/mol), der beim 1. Aufheizen deutlich beobachtete Schmelzübergang ist nicht mehr vorhanden. Beim 3. Aufheiz- und Abkühlzyklus (nicht abgebildet) wurden keine Änderungen gegenüber dem 2. Zyklus beobachtet.

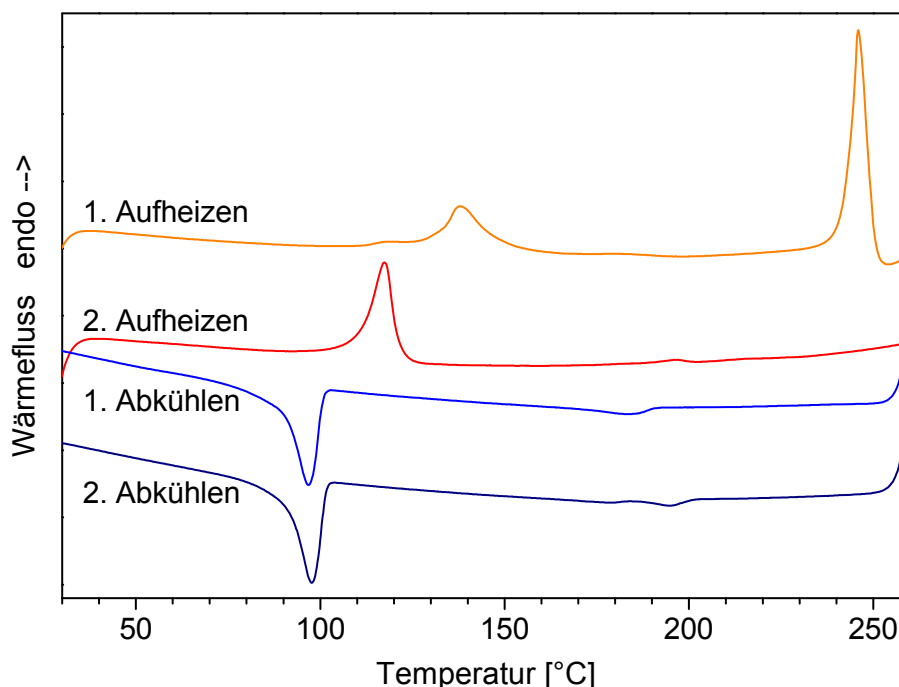


Abb. 98: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **5b**.

Polarisationsmikroskopie: Zwischen 100 und 150 °C gab es leichte Veränderungen der Textur, was auf den zu erwartenden Kristallübergang zurückzuführen ist. Ab 220 °C tauchen etliche weiße Flecken auf, hier beginnt die Probe zu schmelzen. Bei 236 °C ist nur noch ein ockergelber Rückstand übrig, der unter Scherung fest ist, offenkundig ein Zersetzungsprodukt. Mittels TGA wurde ein beginnender Gewichtsverlust bereits bei 215 °C festgestellt. Wegen der Zersetzung sind auch in Abb. 98 keine Texturen dargestellt, da beim 1. Abkühlen keine aussagekräftigen Bilder erhalten wurden. Es wird also keine flüssigkristalline Phase gebildet.

5.2.3 *N*-[2-Methyl-4-(3-octadecylureido)phenyl]cyclohexancarboxamid

DSC: Die DSC Aufheiz- und Abkühlkurven (Abb. 99) des Amid/Harnstoffderivats **5c** besteht aus zwei Signalen, einem Kristallübergang und einem Schmelzübergang. Beim 1. Aufheizen zieht sich der Kristallübergang über einen breiten Bereich von 120 – 160 °C hin, das Maximum liegt bei 150 °C (29 kJ/mol). Der Schmelzübergang folgt bei 228 °C (48 kJ/mol). Da nach den TGA-Ergebnissen bereits ab 205 °C der Gewichtsverlust beginnt, wird die Probe beim 1. Aufheizen irreversibel geschädigt. Daher wird der Übergang bei hoher Temperatur beim 2. und 3. Messzyklus zu immer niedrigeren Temperaturen verschoben.

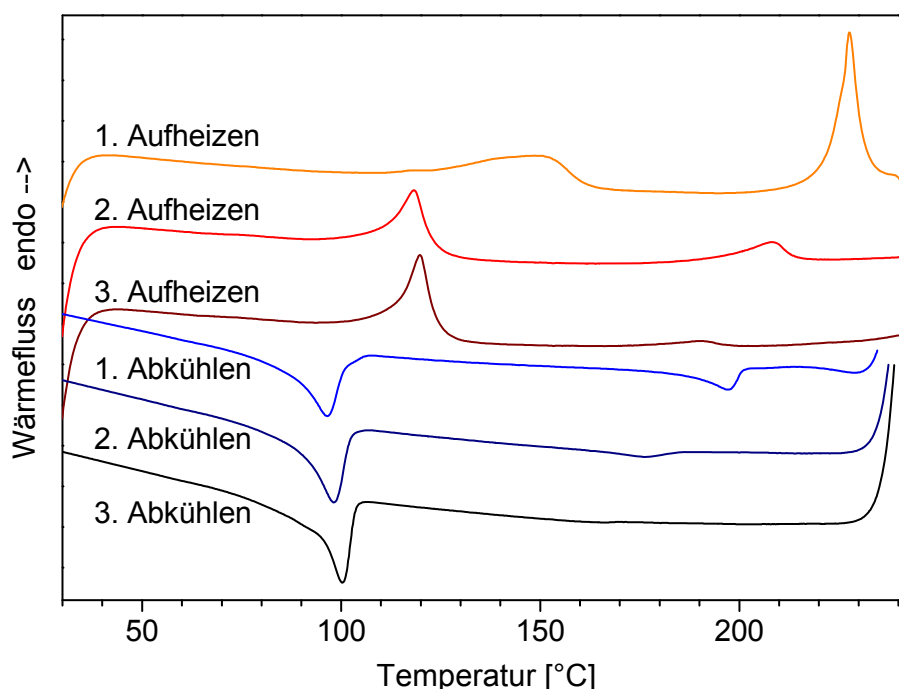


Abb. 99: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **5c**.

Polarisationsmikroskopie: Der breite Kristallübergang aus der DSC zeigt sich durch allmähliche Farbänderungen zwischen 100 und 200 °C. Erste Tröpfchen bei 210 °C kündigen den bevorstehenden Schmelzvorgang an. Bei 214 °C liegt überwiegend die isotrope Phase vor. Zusätzlich sind dunkel erscheinende feste Bestandteile vorhanden. Im weiteren Verlauf verschwindet die flüssige Phase und es bleibt ein fester Rückstand übrig. Wie schon aus den DSC-Ergebnissen ersichtlich, wird die Probe beim Schmelzen thermisch geschädigt. In Abb. 99 sind deshalb auch keine Texturen abgebildet, da beim Abkühlen keine aussagekräftigen Bilder erhalten werden konnten. Auch hier wird keine flüssigkristalline Phase gebildet.

5.2.4 *N*-(2-Methyl-4-tetradecoylaminophenyl)cyclohexancarboxamid

DSC: Am stärksten ist beim Phenylenbisamid **5d** der Schmelzübergang bei 190 °C (34 kJ/mol) beim 1. Aufheizen (Abb. 100), bzw. 187 °C (29 kJ/mol) beim 2. Aufheizen. Zusätzlich beobachtet man noch einen breiten Kristallübergang bei 139 °C (10 kJ/mol) beim 1. Aufheizen bzw. 127 °C (3 kJ/mol) beim 2. Aufheizen. Ab dem 2. Aufheizen erscheint noch ein zusätzlicher schwacher Übergang bei 174 °C (3 kJ/mol).

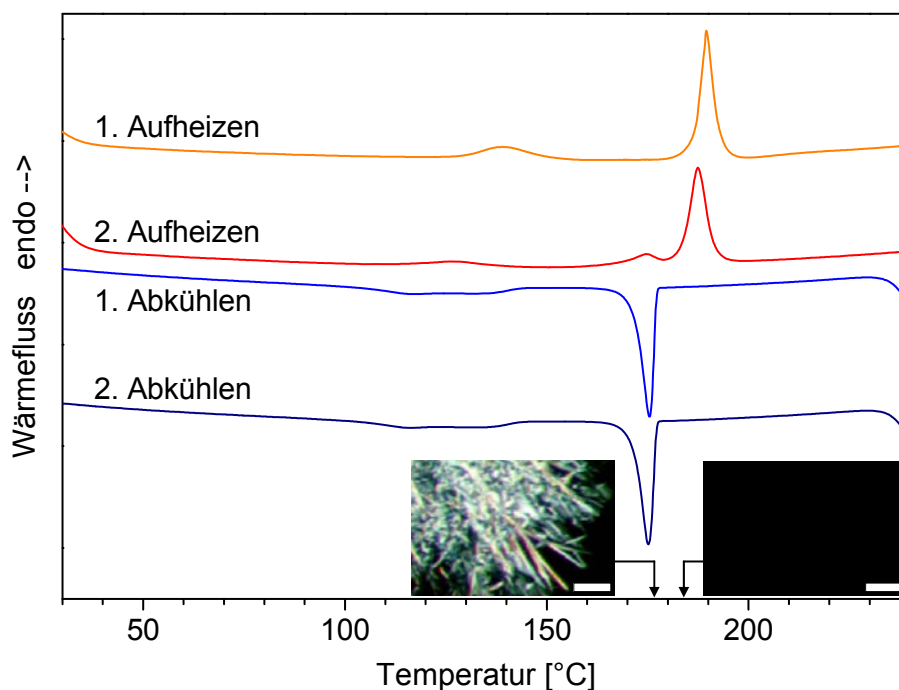


Abb. 100: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **5d**. Die Mesophasentexturen wurden unter dem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren beim 1. Abkühlen bei der markierten Temperatur (\downarrow) aufgenommen, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie: Zwischen 100 und 150 °C haben sich die festen Krümel etwas bewegt, was auf den zu erwartenden Kristallübergang zurückzuführen ist. Ab 170 °C beginnt die kristalline Phase etwas heller zu werden. Ab 180 °C beginnt sie zu schmelzen, bis bei 184 °C alles isotrop vorliegt. Beim Abkühlen setzt die Kristallisation bei 178 °C sehr schnell ein und es wachsen Nadeln. Der in der DSC nur ab dem 2. Aufheizen beobachtete schwache Übergang bei 174 °C wurde nicht gesehen. Auch hier wird keine flüssigkristalline Phase gebildet. Die Probe ist aber unzersetzt schmelzbar und kristallisiert wieder.

5.2.5 *N*-(2-Methyl-4-octadecoylamino-phenyl)cyclohexancarboxamid

DSC: Nur beim 1. Aufheizen (Abb. 101) des Bisamids **5e** wird ein Kristallübergang bei 105 °C (9 kJ/mol) beobachtet. Es folgt ein reversibler Schmelzübergang, der in zwei Maxima aufgeteilt ist. Diese liegen bei beiden Aufheizzyklen bei 162 und 175 °C (47 kJ/mol beim 1. Aufheizen, 43 kJ/mol beim 2. Aufheizen). Die Abkühlkurven bestehen aus zwei scharfen gleichstarken Signalen bei 162 und 131 °C.

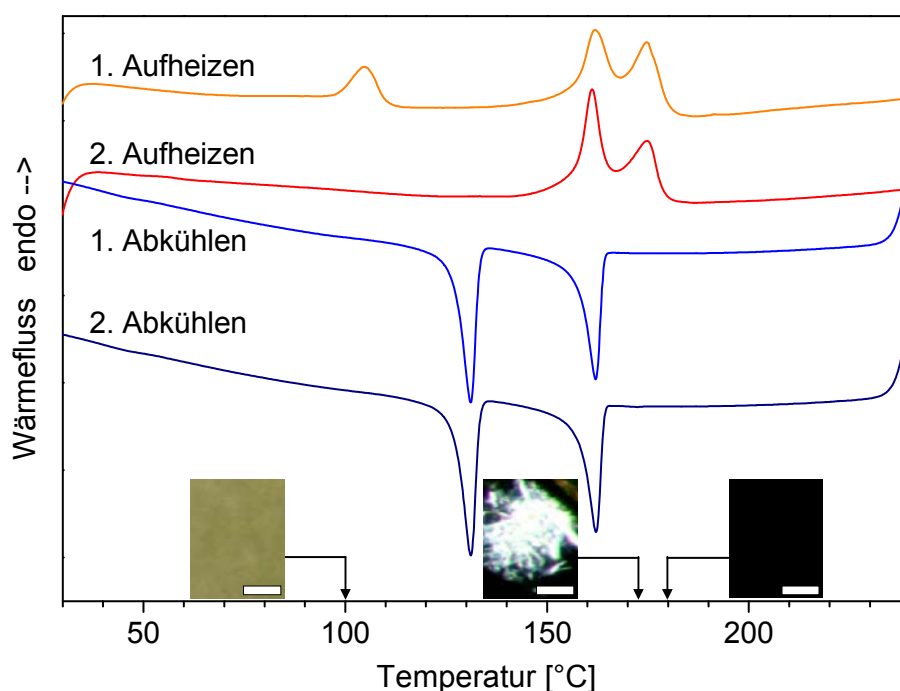


Abb. 101: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **5e**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie: Zwischen 100 und 150 °C treten beim Aufheizen leichte Verschiebungen bei den festen Krümel auf, die zu dem in der DSC gemessenen Kristallübergang passen. Bei 170 °C ist die Probe viel heller geworden. Sie schmilzt schnell bei 178 °C und wird isotrop. Diese beiden Übergänge entsprechen den beiden Maxima aus der DSC. Beim Abkühlen kristallisiert die Probe schlagartig bei 172 °C und ist bis 100 °C deutlich dunkler geworden, hier scheint ein breiter Kristallübergang vorzuliegen, was nicht zum scharfen, starken DSC-Signal passt. Beim 2. Aufheizen wird die Probe bis 150 °C wieder hell, hier scheint im Gegensatz zur DSC der Kristallübergang vom 1. Aufheizen reproduziert zu werden. Der Schmelzpunkt liegt wieder sehr scharf bei 179 °C und besteht im Unterschied zur DSC nicht aus zwei Teilen. Auch hier keine flüssigkristalline Phase gebildet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verbindungen **5a** bis **5e** allesamt keine Mesophasen bilden. Die Amid/Harnstoffderivate **5a** – **5c** werden bei ihrem Übergang in die isotrope Schmelze irreversibel geschädigt. Ihre Übergangstemperaturen in die Schmelze (DSC, 1. Aufheizen) liegen bei 252 °C (**5a**) bzw. 256 °C (**5b**). Bei **5c** führt die Methylsubstitution am Benzolkern zu einem niedrigeren Schmelzpunkt von 228 °C. Die Phenylenbisamide **5d** und **5e** sind im Gegensatz zu den Amid/Harnstoffderivaten unzersetzt schmelzbar und kristallisieren beim Abkühlen wieder aus. Die Übergänge (DSC, 1. Aufheizen) erfolgen bei 190 °C (**5d**) bzw. 175 °C (**5e**) und liegen damit deutlich niedriger als bei den Amid/Harnstoffderivaten.

5.3 Gelierfähigkeit und Gel-Sol-Übergang

Die im letzten Abschnitt vorgestellten Substanzen wurden als Gelatoren für die nematischen flüssigkristallinen Verbindungen 5-CB (Abb. 2, S. 4) und E49^[92] verwendet. Beide Flüssigkristalle liegen bei Raumtemperatur in der nematischen Phase vor. Die Klärtemperatur von 5-CB liegt bei 36 °C gemessen, die von E49 im Bereich zwischen 102 und 112 °C. Bei E49 handelt es sich um eine eutektische Mischung aus Cyanobiphenyl- und Cyanoterphenylderivaten mit unterschiedlichen aliphatischen Ketten in para-Position.^[93] Daher ist der Klärübergang breiter.

Zur Bestimmung der Gel-Sol-Übergangstemperatur $T_{Gel-Sol}$ wurden die Kugelfallmethode, die Mikro-DSC, die Polarisationsmikroskopie und die Rheologie eingesetzt.

5.3.1 Kugelfallmethode

Die Kugelfallmethode wurde bereits in Abschnitt 4.3.2 (S. 157) näher beschrieben. Dabei wurde ein Gel mit einem Volumen von 0,2 mL in einem Reagenzglas mit 8 mm Durchmesser vorbereitet. Es wurden Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Masse von 110 mg verwendet. Zum Aufheizen wurde die Heizplatte auf eine Heizrate von 1 K/min eingestellt. Die Gel-Sol-Übergangstemperaturen $T_{Gel-Sol}$ – im Folgenden auch als Geltemperaturen bezeichnet – der untersuchten Gele aus 5-CB und E49 sind in Abb. 102 als Funktion des Gelatorgehalts zusammengestellt.

In allen Fällen steigt die Geltemperatur mit steigendem Gelatorgehalt. Damit unterscheiden sich diese Systeme von den in Kapitel 4 beschriebenen, wo die Geltemperatur im Wesentlichen konzentrationsunabhängig ist. Gezeigt ist jeweils der Gehaltsbereich, in dem Gele erhalten wurden. Niedrigere Gehalte führen nicht zur Gelbildung, während der Gelator bei höheren Gehalten nicht vollständig im heißen Lösemittel gelöst werden kann.

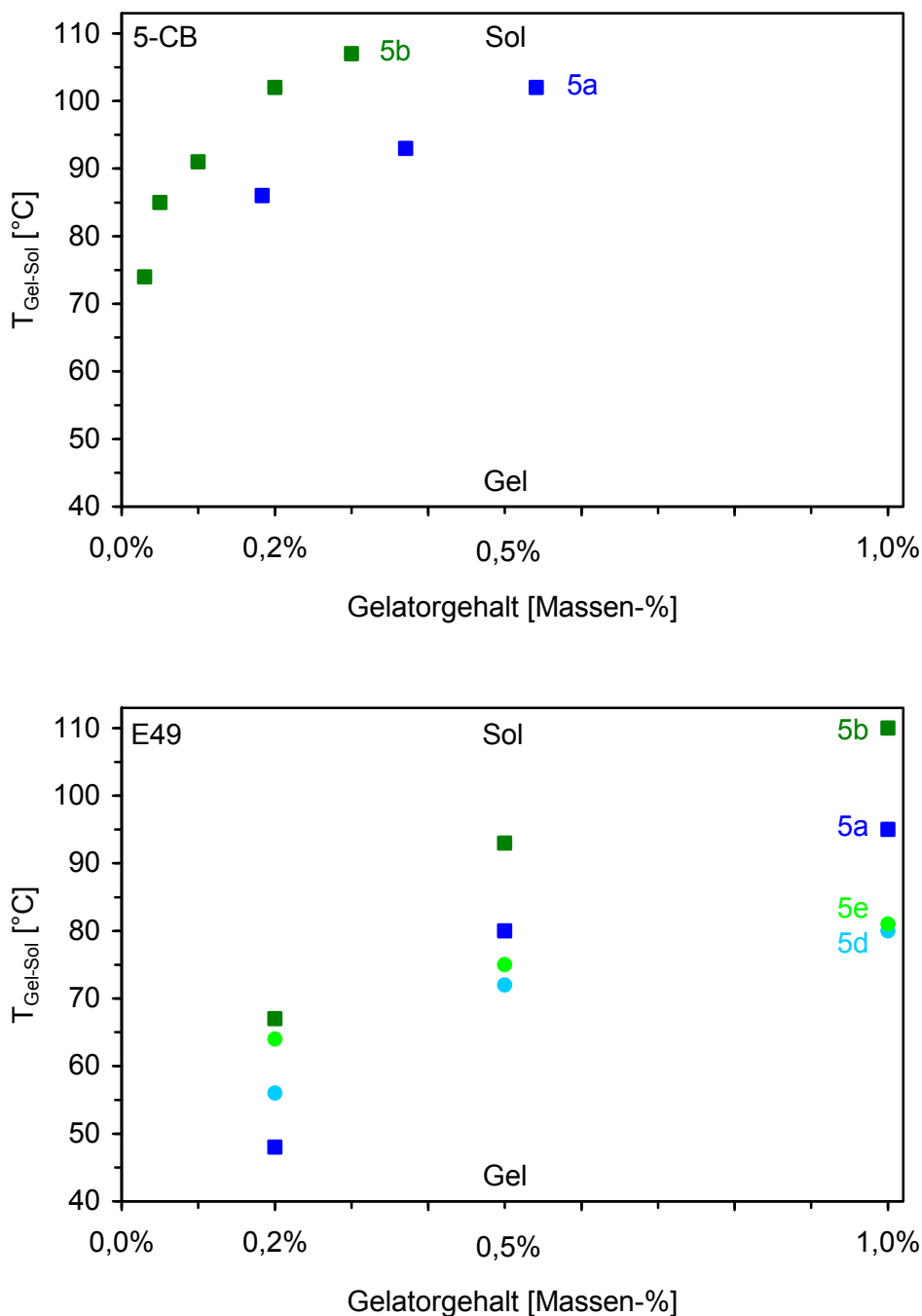


Abb. 102: Geltemperaturen $T_{\text{Gel-Sol}}$ verschiedener Gele aus 5-CB (oben) und E49 (unten) bei verschiedenen Gelatorgehalten bestimmt mit der Kugelfallmethode.

Bei den 5-CB-Gele wird beim Abkühlen wegen der niedrigen Klärtemperatur zunächst ein isotropes Gel gebildet, bevor das 5-CB unabhängig vom Gelatorgehalt bei $T_{I-N} = 36$ °C in die nematische Phase übergeht. Diese Gele, bei denen $T_{\text{Sol-Gel}} > T_{I-N}$ ist, werden als Typ I-Gele bezeichnet (vgl. Abb. 13, S. 17). Das Amid/Harnstoffderivat mit der Octadecylkette **5b** erweist sich als besserer Gelator

im Vergleich zum Tetradecylderivat **5a**. Der minimal notwendige Gelatorgehalt ist bei **5b** mit 0,06 Massen-% deutlich niedriger als bei **5a** mit 0,2 %. Außerdem sind die Gele mit **5b** thermisch stabiler, ihre Geltemperaturen liegen etwa 15 K höher als bei **5a**.

Bei den Gelen aus E49 liegt die Geltemperatur in den meisten Fällen unter der Klärtemperatur $T_{I-N} = 102 - 112$ °C. Wenn $T_{Sol-Gel} < T_{I-N}$ ist, wird zuerst die nematische Phase von E49 gebildet, bevor das Gelnetzwerk aufgebaut wird. Diese Gele werden als Typ II bezeichnet. Die Geltemperatur der E49-Gele liegt deutlich niedriger als bei den entsprechenden Gelen mit 5-CB. Darüber hinaus wurden folgende Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bei den E49-Gelen deutlich:

Beim Vergleich der Amid/Harnstoffderivate **5a** und **5b**, die sich nur in der Länge der Seitenkette unterscheiden, fällt auf, dass die Geltemperatur bei **5b** bei allen untersuchten Gelatorgehalten mehr als 10 K höher liegt. Die längere Seitenkette führt also zur Bildung eines thermisch stabileren Netzwerks.

Bei der Verbindung **5c** (nicht abgebildet) wurde im Vergleich zu **5b** eine Methylsubstitution am Aromaten eingeführt. Bei einem Gelatorgehalt von 0,2 % hat die Mischung nicht geliert. Bei 0,5 % wurde ein flockiges Gel erhalten, das sehr flüssig wirkt und eher an eine viskose Suspension erinnert. Bei 1 % ist das Gemisch fester aber noch flockiger. Die Löslichkeit ist schlechter, die Mischung aus Gelator und E49 muss höher erhitzt werden, damit der Gelator überhaupt in Lösung geht. Wegen dieser limitierten Eigenschaften der Gele wird dieser Gelator nicht weiter untersucht.

Das Verbindungspaar **5d** und **5e** unterscheidet sich von **5a** und **5b** durch eine Methylsubstitution am Aromaten und dadurch, dass die Harnstoffgruppe durch eine Amidgruppe ersetzt wurde. Die Geltemperaturen dieser Phenylbisamide bei 0,5 % und 1 % liegen unter denen von **5a** und **5b** (Abb. 102). Dies ist verständlich, da die Wechselwirkungen der Amidgruppen schwächer sind als die der Harnstoffgruppen. Die länger-kettige Verbindung **5e** bildet ähnlich gute Gele, wie **5d**. Die Geltemperaturen liegen bei **5e** etwas höher als bei **5d**, der Effekt ist aber wesentlich geringer als zwischen **5a** und **5b**. Bei 0,2 % sind die gebildeten Gele von **5d** und **5a** so weich, dass die Messwerte der Kugelfallmethode wenig aussagekräftig sind. Wie die

niedrigeren Geltemperaturen von **5d** und **5e** schon erwarten lassen, ist ihre Löslichkeit besser als bei den anderen Gelatoren. Zum Lösen der Gelatoren sind nicht so hohe Temperaturen erforderlich.

Mit Hilfe der Kugelfallmethode wurden alle hergestellten Gele unter gleichen Bedingungen untersucht und verglichen. Darüber hinaus wurden einzelne Gele mit aufwändigeren Untersuchungsmethoden charakterisiert, was in den folgenden Abschnitten beschrieben wird.

5.3.2 Mikro-DSC

Das Verschwinden bzw. die Neubildung des Gelnetzwerks kann auch kalorimetrisch mittels Mikro-DSC untersucht werden, sofern die sehr schwachen Signale nicht vom Klärübergang des Flüssigkristalls überdeckt werden. Die Mikro-DSC wurde bereits in Abschnitt 4.3.2 (S. 157) beschrieben.

Bei der unsubstituierten Amid/Harnstoffverbindung mit Octadecylkette **5b** liegen die Geltemperaturen nah beim Klärübergang von E49 (102 – 112 °C), der aufgrund der Mischung sehr breit ist, und werden teilweise von diesem überlagert oder gar verdeckt. Deutliche Signale für alle drei Gelatorgehalte erhielt man daher nur beim Abkühlen (Abb. 103). Je niedriger der Gelatorgehalt, desto niedriger ist auch die Gelbildungstemperatur $T_{Sol-Gel}$. Da die Gelbildung ein kinetisch kontrollierter Prozess ist, sind die beim Abkühlen gemessenen Temperaturen aber wenig aussagekräftig. Messwerte für die thermodynamisch kontrollierte Gel-Sol-Umwandlung $T_{Gel-Sol}$ könnte man nur beim Aufheizen erhalten, was aus oben genannten Gründen aber nicht möglich ist.

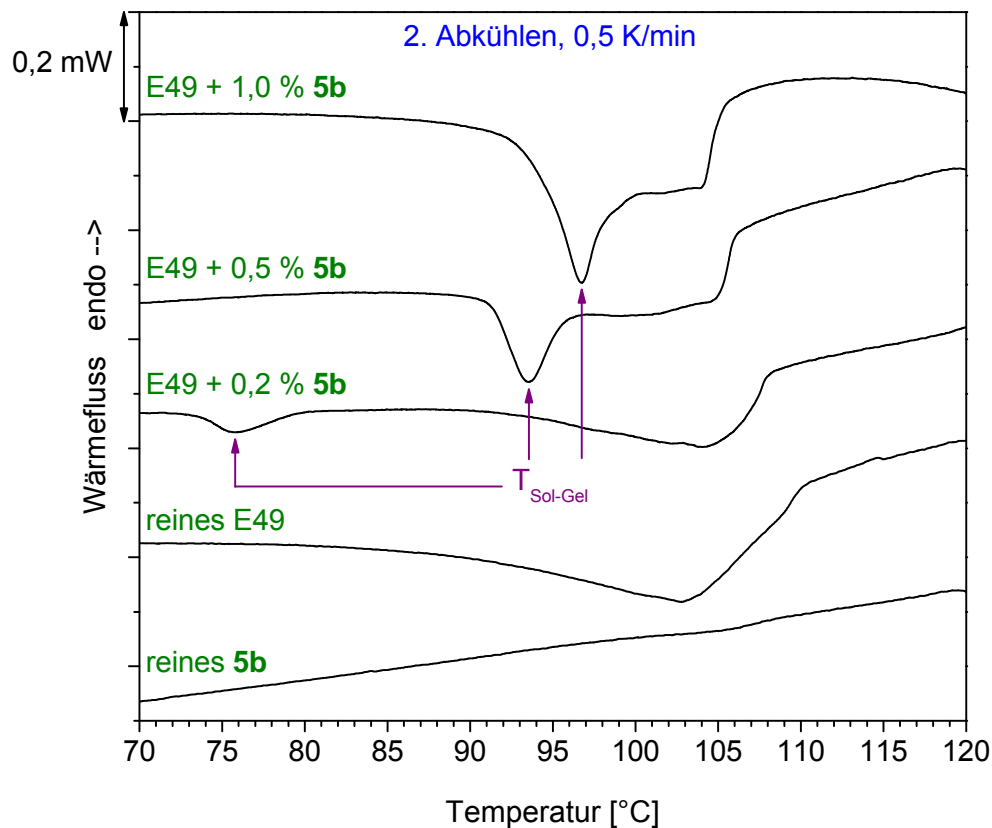


Abb. 103: Bildung des Gelnetzwerkes beim Abkühlen mit 0,5 K/min in der Mikro-DSC bei verschiedenen Gelatorgehalten. Je niedriger der Gelatorgehalt, desto niedriger ist auch die Gelbildungstemperatur $T_{\text{Sol-Gel}}$.

5.3.3 Polarisationsmikroskopie

In der Polarisationsmikroskopie werden Gelproben zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren betrachtet. Diese optische Methode bietet im Gegensatz zur Kugelfallmethode die Möglichkeit, auch bei weichen Gelen den Gel-Sol-Übergang zu untersuchen, da die Gele hierbei nicht mechanisch beansprucht werden. Zur Untersuchung wurde das Gel in kommerziell erhältliche Messzellen^[94] gefüllt. Diese bestehen aus zwei parallelen Glasplatten, die durch einen Abstandshalter (25 μm) getrennt und auf ihrer Innenseite mit einer geriebenen Polyimidschicht versehen sind. Durch diese Orientierungsschicht richtet sich der nematische Flüssigkristall makroskopisch mit planarer Orientierung aus. Wenn eine solche Probe unter dem

Mikroskop so angeordnet ist, dass der Direktor parallel zu einem der beiden Polarisatoren steht, kommt es zur Auslöschung des Lichts und die Probe erscheint schwarz. Abweichungen von der planaren Ausrichtung erscheinen hingegen heller. Die Mischung aus Gelator und Flüssigkristall wird heiß, also im Solzustand eingefüllt, um eine homogene Verteilung in der Zelle sicherzustellen. Dazu wird ein Tropfen der heißen Mischung auf den Rand einer erwärmten Messzelle gegeben. Die Substanz wird durch Kapillarkräfte in die Zelle hineingezogen. Schließlich wird die Zelle abgekühlt.

Im hier gezeigten Beispiel wurde eine Mischung aus E49 mit 0,2 % des Bisamidgelators mit Tridecylkette **5d** verwendet. Um möglichst feine Netzwerkstrukturen zu erhalten, wurde die Zelle nach dem Einfüllen schnell abgekühlt. Dazu wurde sie auf einen Aluminiumblock gelegt, der vorher auf eine Temperatur von etwa -20 °C gekühlt worden war. Bei Raumtemperatur erscheint die Zelle hell (Abb. 104, links). Was man hier sieht ist allerdings nicht das Gelnetzwerk selber. Dieses ist nicht sichtbar, wie Vergleichsversuche in Gelen aus isotropen Lösemitteln ergaben. Was man hier sieht, sind durch das Netzwerk induzierte Störungen des Direktors, wodurch solche hellen Defekttexturen erscheinen. Aufgrund der Anwesenheit des Flüssigkristalls, dessen makroskopische Orientierung durch das Netzwerk gestört wird, wird die Netzwerkstruktur erst sichtbar gemacht.

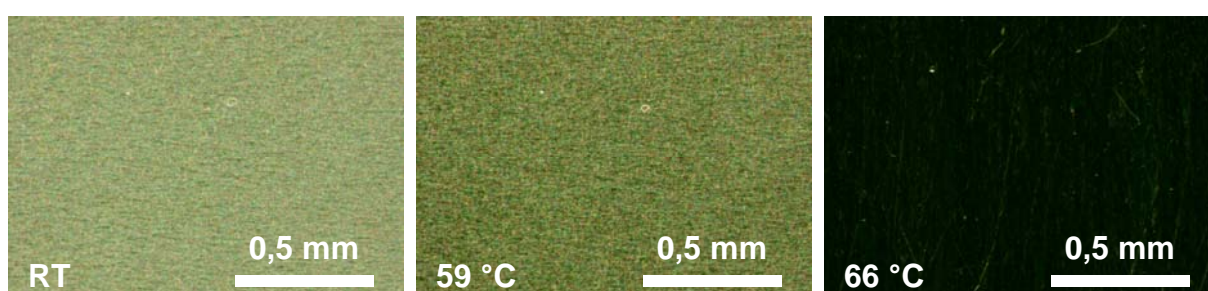


Abb. 104: Aufheizen einer mit Gel (E49 mit 0,2 % **5d**) gefüllten Messzelle zwischen gekreuzten Polarisatoren: Die helle Defekttextur verschwindet am Gelpunkt $T_{\text{Gel-Sol}}$.

Beim Aufheizen in die Nähe der Geltemperatur, geht die Defekttextur zurück, die Probe wird dunkler (Abb. 104, Mitte). Heizt man weiter bis zu einer Temperatur von 66 °C , verschwindet das Netzwerk vollständig und damit auch die Störungen des Direktors. Die Probe erscheint nahezu schwarz, es kommt zur Auslöschung des

Lichts. (Abb. 104, rechts). Somit wird eine Geltemperatur $T_{\text{Gel-Sol}} = 66 \text{ °C}$ ermittelt. Diese liegt höher als die mit der Kugelfallmethode gemessene Temperatur von 56 °C (Abb. 102, S. 171). Wie bereits diskutiert wurde, ergibt die Kugelfallmethode bei weichen Gelen mit geringem Gelatorgehalt zu niedrige Werte, weil das Gelnetzwerk die Kugel nicht mehr tragen kann. Mittels Polarisationsmikroskopie wird hingegen die Temperatur bestimmt, bei der das Netzwerk tatsächlich verschwindet.

5.3.4 Rheologische Untersuchungen

Da sich am Gel-Sol-Übergang die Fließeigenschaften ändern, kann dieser Übergang auch mit Hilfe von temperaturabhängigen Rheologiemessungen bestimmt werden. Die Grundzüge der Rheologie wurden bereits in der Einleitung (Abschnitt 1.3, S. 14) beschrieben. Zur Messung wurde eine temperierbare Kegel-Platte-Geometrie verwendet (Abb. 105). Der Kegel hat einen Durchmesser von 5 cm und einen Öffnungswinkel von $\alpha = 1^\circ$.

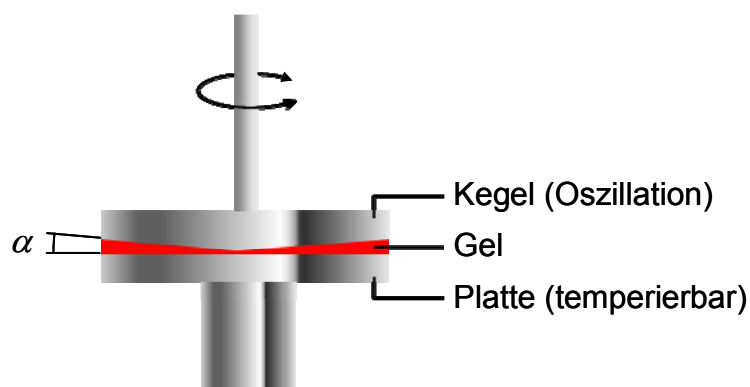


Abb. 105: Kegel-Platte-Geometrie als Messanordnung in der Rheologie (bearbeitet nach ^[95]).

Während der Messung oszilliert der Kegel, während die Grundplatte fest bleibt. Dabei wird die zu messende Probe durch eine sinusförmige Torsionsbewegung deformiert. Die Deformation γ ist wie in Abb. 106 dargestellt definiert. Die Kraft, die die Probe der oszillierenden Bewegung entgegensetzt, wird dabei in Abhängigkeit von der Auslenkposition der Kegelplatte gemessen. Bei hoher Viskosität der Probe

ist der Widerstand im Nulldurchgang der oszillierenden Bewegung am größten, weil dort auch die Geschwindigkeit am höchsten ist. Bei hoher Elastizität hingegen, wird die Gegenkraft an der Position der maximalen Auslenkung maximal. Durch Messung des Drehmoments in Abhängigkeit von der Auslenkung können die Eigenschaften der Probe durch die beiden Messgrößen G' und G'' beschrieben werden.

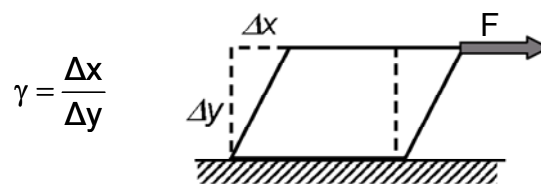


Abb. 106: Definition der Deformation γ .

Die Ergebnisse solcher Messungen werden am Beispiel eines Gels aus E49 mit dem Bisamidgelator **5d** gezeigt. Die Messparameter wurden in ausführlichen Vorversuchen auf das zu untersuchende Gelsystem optimiert. Um auch im Solzustand messen zu können, müssen die Messbedingungen sorgfältig gewählt werden, da man bei leicht fließenden Proben an die Messgrenze des Rheometers stößt. In diesem Fall wurde eine Deformation $\gamma = 0,1 \%$ bei einer Frequenz $f = 10 \text{ Hz}$ gewählt. Die gewählte Deformation ist hinreichend niedrig, um im linear-viskoelastischen Bereich der Probe zu bleiben. Für die Frequenz wurde dieser Wert gewählt, da bei niedrigeren Frequenzen das gemessene Drehmoment unter die minimale Empfindlichkeit des Rheometers sinkt, während bei höheren Frequenzen das Beschleunigungsmoment des Messsystems im Vergleich zum von der Probe verursachten Drehmoment zu groß wird. Vergleichsversuche bei verschiedenen Frequenzen haben allerdings gezeigt, dass der Gel-Sol-Übergang auch von der gewählten Messfrequenz beeinflusst wird. Dies ist verständlich, da das Gelnetzwerk durch die aufgrund der Messung einwirkenden Scherkräfte stark beansprucht wird. Eine höhere Frequenz bedeutet dabei eine stärkere Beanspruchung des Gelnetzwerks. Dadurch werden dessen Anziehungskräfte bei niedrigerer Temperatur überwunden.

Vor der Messung wurde die Probe auf die 90 °C heiße Platte des Rheometers gegeben, sodass die Messung im Solzustand begonnen wurde. Dabei ist G' nahe Null, d. h. es ist praktisch kein elastischer Anteil vorhanden, während der viskose

Anteil überwiegt (Abb. 107). Die Probe wird während der Messung mit 1 K/min abgekühlt. Am kinetisch kontrollierten Sol-Gel-Übergang nimmt zwar auch die Viskosität zu, vor allem aber ist ein steiler Anstieg von G' zu beobachten. Die zunehmende Elastizität ist auf die Bildung des Gelnetzwerkes zurückzuführen. Bei niedrigen Temperaturen liegt die G' -Kurve über der G'' -Kurve, d. h. die elastischen Eigenschaften dominieren über die viskosen, wie es im Gelzustand üblich ist. Beim anschließenden Aufheizen ist zunächst ein leichter Anstieg von G' zwischen 20 und 25 °C zu beobachten. Dies ist damit zu erklären, dass das Gel während des Abkühlens noch nicht genug Zeit hatte, sich vollständig auszubilden. Beim weiteren Aufheizen nehmen G' und G'' wieder ab. Am thermodynamisch kontrollierten Gel-Sol-Übergang schneiden sich die Kurven von G' und G'' bei $T = 65$ °C. Bei $T = 66$ °C ist G' auf einen Wert nahe Null gefallen, es ist also praktisch kein elastischer Anteil mehr vorhanden, d. h. das Gelnetzwerk ist, wie im Solzustand zu erwarten ist, vollständig abgebaut. Dieses Ergebnis passt hervorragend zum Ergebnis aus der Polarisationsmikroskopie, wo ebenfalls eine Geltemperatur von $T_{\text{Gel-Sol}} = 66$ °C gefunden wurde (S. 175).

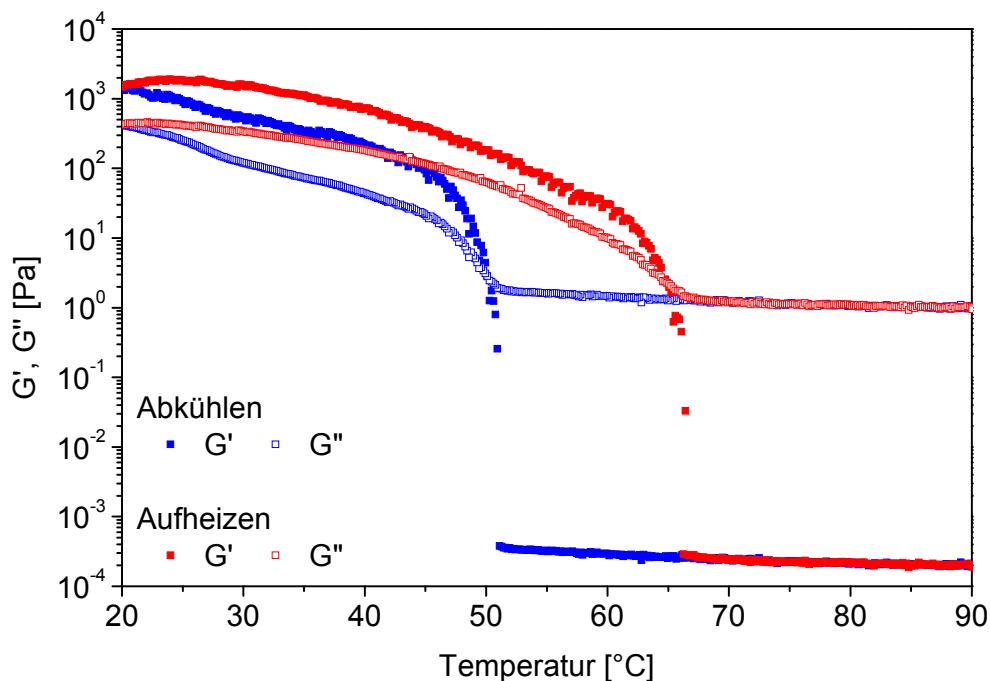


Abb. 107: Temperaturabhängige Rheologiemessungen an Gelen aus E49 mit 0,2 % 5d: Abkühlkurven (blau) und darauf folgende Aufheizkurven (rot) bei 1 K/min.

Bei diesen Gelen ist die thermische Vorgeschichte von entscheidender Bedeutung für deren mechanische Eigenschaften. In Abb. 108 sieht man zwei Aufheizkurven, bei denen dieselbe Probe unter absolut gleichen Bedingungen aufgeheizt wurde (1 K/min). Der einzige Unterschied ist die thermische Vorbehandlung, die ebenfalls im Rheometer stattgefunden hat. Während die eine Kurve, die mit der aus Abb. 107 identisch ist, nach langsamem Abkühlen mit 1 K/min entstanden ist, zeigt die andere Kurve den Aufheizvorgang nach schnellem Abkühlen. Beim schnellen Abkühlen wurde die Temperatur so schnell es das Rheometer ermöglichte von 90 auf 20 °C reduziert. Dabei wurde die Temperatur von 20 °C bereits nach 5 min erreicht, was einer Kühlrate von etwa 14 K/min entspricht. Trotzdem wurde für den Abkühlschritt eine Zeit von insgesamt 60 min vorgegeben, wobei die Restzeit bei 20 °C abgewartet wurde.

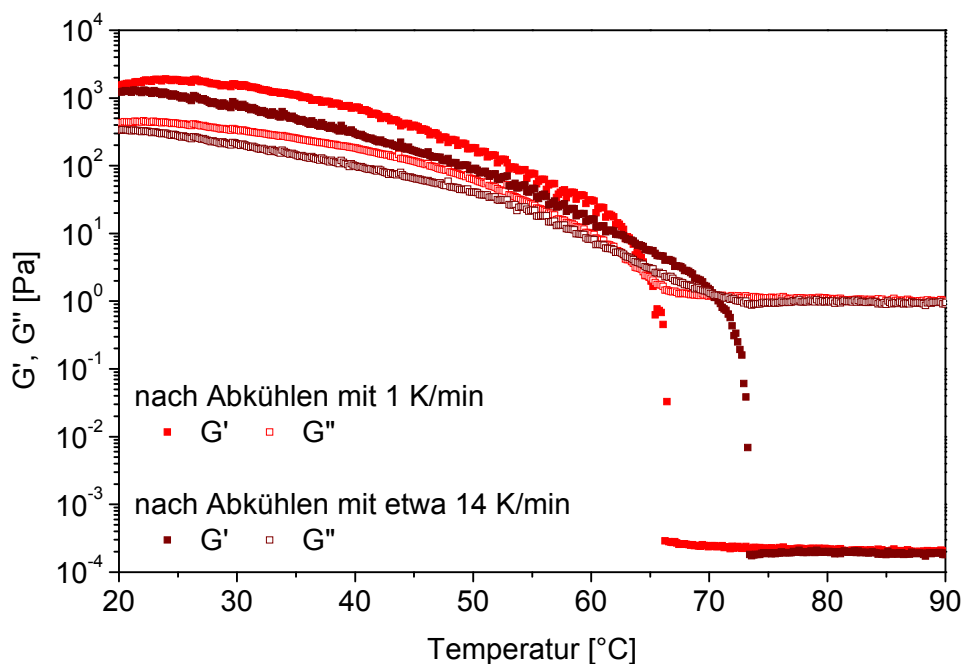


Abb. 108: Zwei Aufheizvorgänge unter identischen Bedingungen mit 1 K/min nach unterschiedlich schnellem Abkühlen: Die thermische Vorbehandlung der Probe hat starken Einfluss auf die Eigenschaften des Gelnetzwerks.

Am Anfang des Aufheizvorgangs bei 20 °C beginnen beide Messreihen bei nahezu gleichen Werten. Im Verlauf des Aufheizens zeigt die nach schnellem Abkühlen entstandene Messreihe zunächst niedrigere Werte für G' und G'' . Allerdings fällt auf, dass der Gel-Sol-Übergang in diesem Fall etwa 7 K höher liegt. Das so erzeugte Gelnetzwerk ist also bei niedrigeren Temperaturen schwächer, hat aber eine höhere thermische Stabilität. Kühlt man auf 10 °C statt auf 20 °C ab, wird dieser Effekt noch verstärkt, die Gel-Sol-Übergänge liegen dann noch weiter auseinander.

5.4 Elektro-optische Messungen

Am Beispiel eines Gelsystems wurden in Kooperation mit Matthias Müller (Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Experimentalphysik V, Prof. Dr. I. Rehberg) die optischen Eigenschaften im elektrischen Feld untersucht. Besonderes Augenmerk wird dabei auf den Fréedericksz-Übergang des Flüssigkristalls gelegt, der die Grundlage für die Anwendung in Flüssigkristallanzeigen bildet. Dieser Übergang beschreibt die Auslenkung des Direktors in einem hinreichend starken elektrischen Feld (Abb. 109). Dabei streben nematische Flüssigkristalle mit positiver dielektrischer Anisotropie, wie 5-CB und E49, eine Ausrichtung parallel zum elektrischen Feld an. Zu Schaltversuchen wird der Flüssigkristall zwischen zwei transparente Elektroden gebracht, die mit Orientierungsschichten versehen sind, sodass sich der Flüssigkristall makroskopisch parallel zu den Elektroden orientiert. Wird nun senkrecht zu den Elektroden ein elektrisches Feld angelegt, wirken die elastischen Kräfte im Flüssigkristall und die Kraft des Feldes gegeneinander. Die Spannung, bei der beide Kräfte gleich groß sind, wird als Fréedericksz-Schwelspannung U_F bezeichnet. Oberhalb dieser Spannung beginnen die Flüssigkristallmoleküle sich aus ihrer Ruhelage herauszudrehen und sich mehr und mehr parallel zum elektrischen Feld auszurichten.

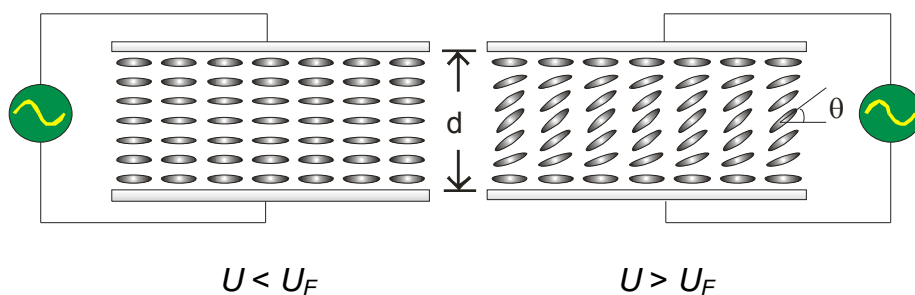


Abb. 109: Fréedericksz-Übergang eines planar orientierten nematischen Flüssigkristalls: Links: Ruhelage unterhalb der Fréedericksz-Schwelspannung U_F , rechts: Ausgelenkte Flüssigkristallmoleküle oberhalb der Schwelspannung.¹⁹⁶¹

Im Gelzustand werden größere elastische Kräfte erwartet als im Solzustand. Der Einfluss des Gelnetzwerks auf die Schwelspannung wird mit den folgenden elektro-optischen Messungen untersucht. Außerdem bieten Messungen bei verschiedenen Temperaturen eine weitere Möglichkeit, den Gel-Sol-Übergang zu bestimmen.

Im Folgenden wird mit einem Gelsystem bestehend aus dem Flüssigkristall E49 und 0,2 % des Bisamidgelators **5d** gearbeitet. Dieses wird in einer oben beschriebenen Messzelle zwischen gekreuzten Polarisatoren betrachtet, wobei die Polarisatoren im Winkel von 45° zum Direktor des orientierten Flüssigkristalls stehen. Um die Schwellspannung zu bestimmen, wird die Intensität des durchgelassenen Lichts als Funktion der angelegten Spannung gemessen. In Abb. 110 sind die Messergebnisse für den reinen Flüssigkristall bei 59°C , für das Gel bei ebenfalls 59°C und für den Solzustand bei 87°C dargestellt. Der reine Flüssigkristall weist einen typischen scharfen Fréedericksz-Übergang auf, an der Schwellspannung beginnt die Lichtintensität zu oszillieren. Durch die sich ändernde Ausrichtung der Moleküle kommt es bei diesem optischen Aufbau abwechselnd zu konstruktiver und destruktiver Interferenz des ordentlichen und des außerordentlichen Teilstrahls, wodurch die Oszillationen der Lichtintensität verursacht werden. Bei sehr hoher Spannung würde der Grenzfall einer Ausrichtung parallel zum elektrischen Feld erreicht und die Intensität würde gegen null konvergieren. Allerdings wurden hier keine höheren Spannungen angelegt, da sie die Gelprobe verändern würden.

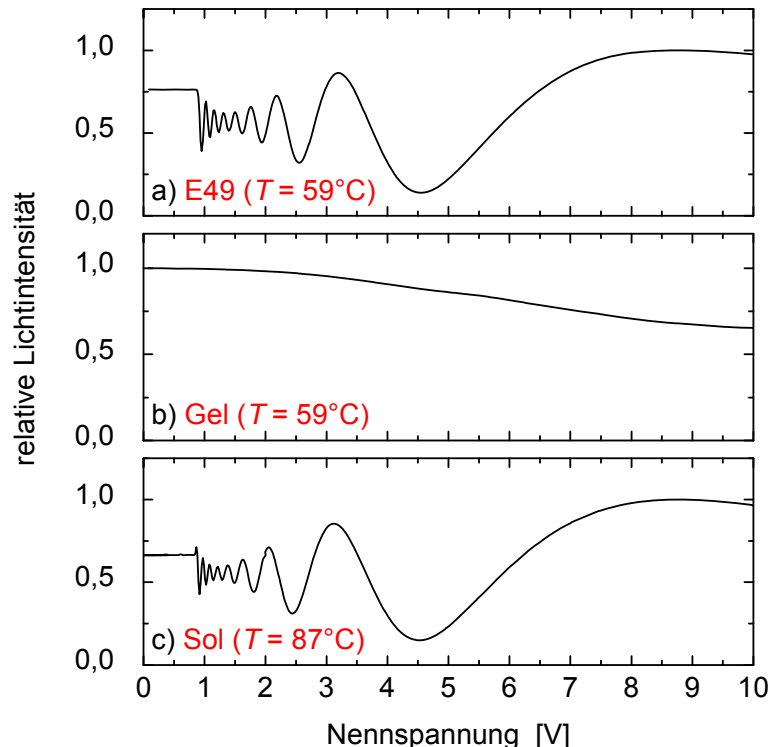


Abb. 110: Optische Bestimmung der Fréedericksz-Schwelspannung: Intensität des durchgelassenen Lichts zwischen gekreuzten Polarisatoren als Funktion der angelegten Spannung im reinen Flüssigkristall E49 (a), im flüssigkristallinen Gel (b) und im Solzustand (c).^[96]

Die Gelprobe verhält sich im Gegensatz zum reinen Flüssigkristall deutlich anders. Im gemessenen Bereich ist eine allmähliche Abnahme der Lichtintensität zu beobachten. Diese Abnahme beginnt bei einer höheren Spannung als im reinen Flüssigkristall, da die Flüssigkristallmoleküle durch das Gelnetzwerk in ihrer Position festgehalten werden. Wegen der Störung der Molekülanordnung durch das Gelnetzwerk ist kein scharfer Fréedericksz-Übergang mehr sichtbar. Bei höherer Temperatur im Solzustand ist kein Netzwerk mehr vorhanden. Die Probe zeigt wieder einen scharfen Fréedericksz-Übergang und verhält sich sehr ähnlich wie der reine Flüssigkristall, da der gelöste Gelator keinen messbaren Einfluss auf die Orientierung des Flüssigkristalls hat.

Auch bei der Gelprobe ist die Abnahme der Lichtintensität von einer schwachen Oszillation überlagert. Dies erschwert die Bestimmung der Schwellspannung, wodurch diese optische Methode für die Gelprobe weniger gut geeignet ist. Daher wurden neben den optischen auch elektrische Eigenschaften der Probe, wie z. B. die effektive Permittivität ϵ (Durchlässigkeit für elektrische Felder), betrachtet. Wie in Abb. 111 zu sehen ist, zeigt ϵ als Funktion der angelegten Spannung im reinen Flüssigkristall und im Solzustand einen deutlichen Schwellwert. Im Gel ist wieder kein starker Schwellwert zu erkennen. Die Abhängigkeit von der Spannung ist aber monoton und ohne überlagerte Oszillationen. Daher ist diese elektrische Methode besser zur Messung der Fréedericksz-Schwellspannung geeignet als die optische.

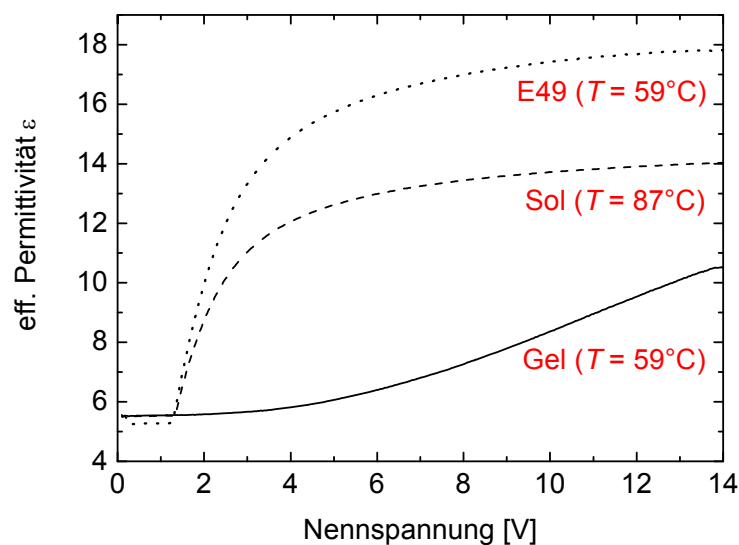


Abb. 111: Elektrische Bestimmung der Fréedericksz-Schwellspannung: Effektive Permittivität als Funktion der angelegten Spannung im reinen Flüssigkristall E49, sowie im Sol- und im Gelzustand.^[96]

Als nächstes wurde die Fréedericksz-Schwellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Dies ist eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Gel-Sol-Übergangs. Dazu wurde nach der eben beschriebenen Methode für jede gemessene Temperatur diejenige Spannung ermittelt, bei der der Wert für ε um 0,8 gegenüber dem Wert des Grundzustands angestiegen war. Zusätzlich wurde nach dem Hochfahren der Spannung auch ein Schwellwert bei sinkender Spannung gemessen (Abb. 112). Man sieht eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Schwellspannung, wodurch der Gel-Sol-Übergang sichtbar wird. Unterhalb der Gel-Sol-Übergangstemperatur, also im Gelzustand, ist die Schwellspannung wesentlich höher als im reinen Flüssigkristall. In der Nähe des Gel-Sol-Übergangs nimmt sie stark ab. Im Solzustand erreicht sie bei $T = 73\text{ °C}$ schließlich den Wert des reinen Flüssigkristalls.

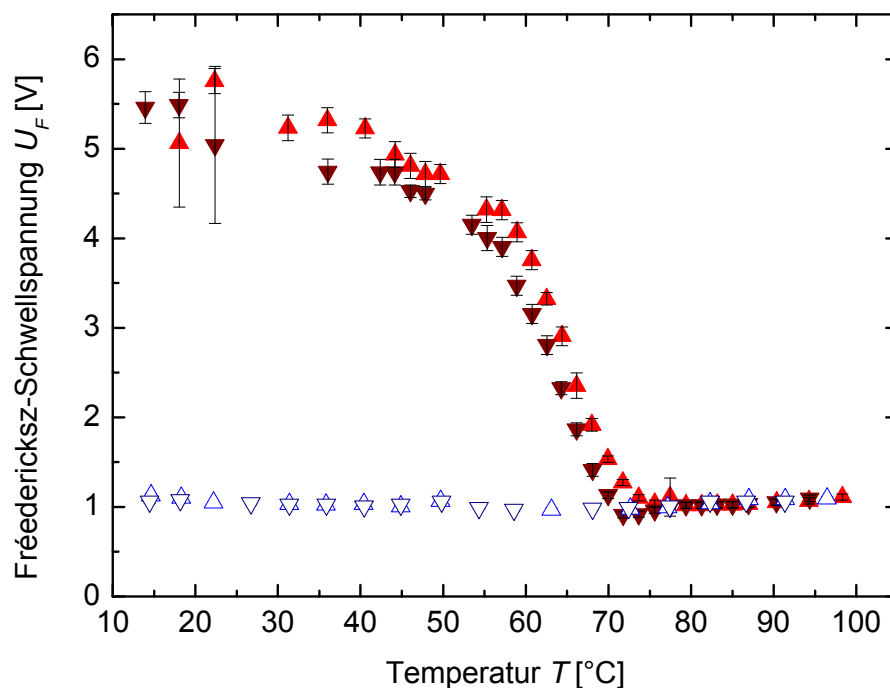


Abb. 112: Fréedericksz-Schwellspannung als Funktion der Proben­temperatur: Flüssigkristall mit Gelator bei steigender (\blacktriangle) und fallender (\blacktriangledown) Spannung, sowie reiner Flüssigkristall bei steigender (\triangle) und fallender (\triangledown) Spannung.^[96]

Bei Temperaturen unter 73 °C fällt eine deutliche Abweichung zwischen den Werten auf, die bei steigender bzw. abnehmender Spannung erhalten wurden. Es ist davon auszugehen, dass hier keine echte Hysterese vorliegt, sondern dass das Gel eine längere Relaxationszeit benötigt. In der Tat wurde beobachtet, dass ε nach einigen Stunden weiter gesunken ist.

Die mit dieser Methode gemessene Geltemperatur $T_{Gel-Sol} = 73\text{ °C}$ ist höher als die mittels Polarisationsmikroskopie und Rheologie gefundene Temperatur von $T_{Gel-Sol} = 66\text{ °C}$. Die Ursache für diese Abweichung könnte darin liegen, dass das Gelnetzwerk während der rheologischen Messung stark mechanisch beansprucht wird. In der Polarisationsmikroskopie sind kleinste Netzwerkreste nicht mehr sichtbar, die aber die elektrischen Eigenschaften der Probe noch beeinflussen können.

5.5 Elektronenmikroskopische Untersuchung der Netzwerkstruktur

Die Morphologie der Gelnetzwerke wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Allerdings kann man hier nicht die echten Gele untersuchen, da bei dieser Methode keine flüchtigen Bestandteile in der Probe vorhanden sein dürfen, die im Vakuum verdampfen würden. Der gelierte Flüssigkristall muss also vorher entfernt werden. Das übrig bleibende getrocknete Gel wird als Xerogel bezeichnet. Eine Möglichkeit, Xerogele herzustellen, ist das Verdampfen der gelierten Flüssigkeit im Vakuum. Allerdings entsteht beim Verdampfen an der Grenzfläche zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ein Meniskus. Aufgrund der Oberflächenspannung an der Grenzfläche wirken Kräfte auf die Porenwände des Gelnetzwerks, was zum Kollabieren der Netzwerkstruktur führt. Die gefundene Morphologie entspricht dann u. U. nicht mehr der des echten Gels.

Eine schonendere Methode ist die Extraktion der gelierten Flüssigkeit mit überkritischem CO_2 , wie sie bereits von Ó. Lafuente an ähnlichen Systemen durchgeführt wurde.^[88] Der kritische Punkt von CO_2 liegt bei $31,06^\circ\text{C}$ und $73,83\text{ bar}$.^[97] Das Phasendiagramm ist in Abb. 113 dargestellt.^[98]

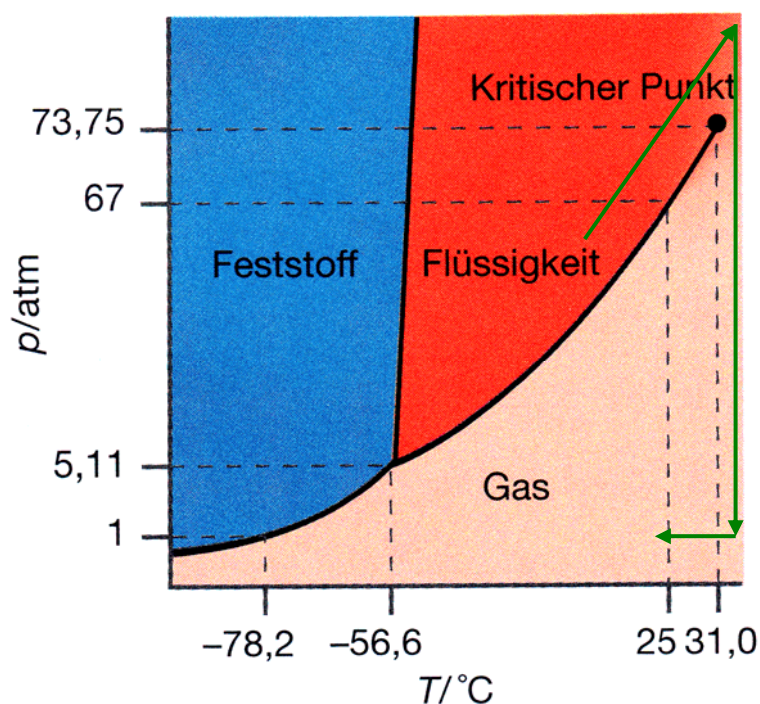


Abb. 113: p - T -Phasendiagramm von CO_2 , entnommen aus ^[98].

Die Herstellung der Xerogele verläuft in zwei Schritten. Zunächst wird flüssiges CO₂ als Lösemittel eingesetzt, um den gelierten Flüssigkristall zu extrahieren. Im zweiten Schritt muss das CO₂ wieder entfernt werden. Lässt man flüssiges CO₂ abdampfen, würde die Gelstruktur genauso geschädigt, wie wenn die gelierte Flüssigkeit direkt verdampft wird. Um die Bildung einer Flüssigkeit/Dampf-Grenzfläche zu verhindern, muss der Koexistenzbereich von Flüssigkeit und Dampf umgangen werden. Dazu wird das flüssige CO₂ über den überkritischen Zustand in die Gasphase überführt (Pfeile in Abb. 113), wobei die Siedepunktskurve so umgangen wird, dass kein Zweiphasensystem durchlaufen wird. Damit erhält man ein Xerogel mit kaum veränderter Netzwerkstruktur, das mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden kann.

Alternativ können Gele auch mit der Gefrierbruchtechnik präpariert und anschließend im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht werden. Dazu wird das komplette Gel zuerst zwischen zwei Kupferbleche gebracht und gefrierfixiert. Dies geschieht durch schnellen Kontakt mit einem Kryogen, in diesem Fall mit flüssigem Propan, das vorher mit flüssigem Stickstoff unter seine Siedetemperatur gekühlt worden ist. Das flüssige Propan wird beim Kryojetverfahren von zwei Seiten auf die Probe gesprüht, wobei die Probe im Idealfall glasig erstarrt (vitrifiziert). Eine Kristallisation, die die mikroskopische Struktur zerstören würde, kann dabei verhindert werden. Die so gefrierfixierte Probe wird in einer Hochvakuumanlage mittels eines gekühlten Mikrotoms aufgebrochen. Die entstandenen Bruchflächen verlaufen entlang von Bereichen niedrigerer Oberflächenenergie und weisen daher Strukturen des Gelnetzwerks auf. Die Bruchflächen werden mit einer dünnen Schicht Platin bedampft (ca. 2 nm). Um diesen Schwermetallabdruck zu stabilisieren, wird eine Schicht amorphe Kohle aufgedampft (ca. 30 nm). Der so entstandene Abdruck (Replika), der die Oberflächenstruktur abbildet, wird danach unter Normalbedingungen von der Probe abgelöst und im TEM untersucht. Die eigentliche Probe wird bei der Gefrierbruchtechnik vollständig zerstört, nur der Abdruck bleibt erhalten und wird untersucht. Dieses aufwändigere Verfahren wurde nur bei einem Beispiel angewendet, um die Struktur eines echten Gels mit der des Xerogels zu vergleichen.

Im Folgenden werden drei Gele elektronenmikroskopisch betrachtet, die wie folgt zusammengesetzt sind:

- 5-CB mit 0,2 % des Amid/Harnstoffgelators **5b** (Gel A),
- E49 mit 0,2 % des Amid/Harnstoffgelators **5b** (Gel B),
- E49 mit 0,2 % des Phenylenbisamidgelators **5d** (Gel C).

Gel A wurde sowohl als Xerogel als auch als Gefrierbruch-Replika untersucht (Abb. 114). In beiden Fällen sieht man Bündel von Fibrillen. Die einzelnen Fibrillen haben einen mittleren Durchmesser von etwa 35 nm (Abstand zwischen den Pfeilen). Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Morphologie des Xerogels die des echten Gels korrekt wiedergibt.

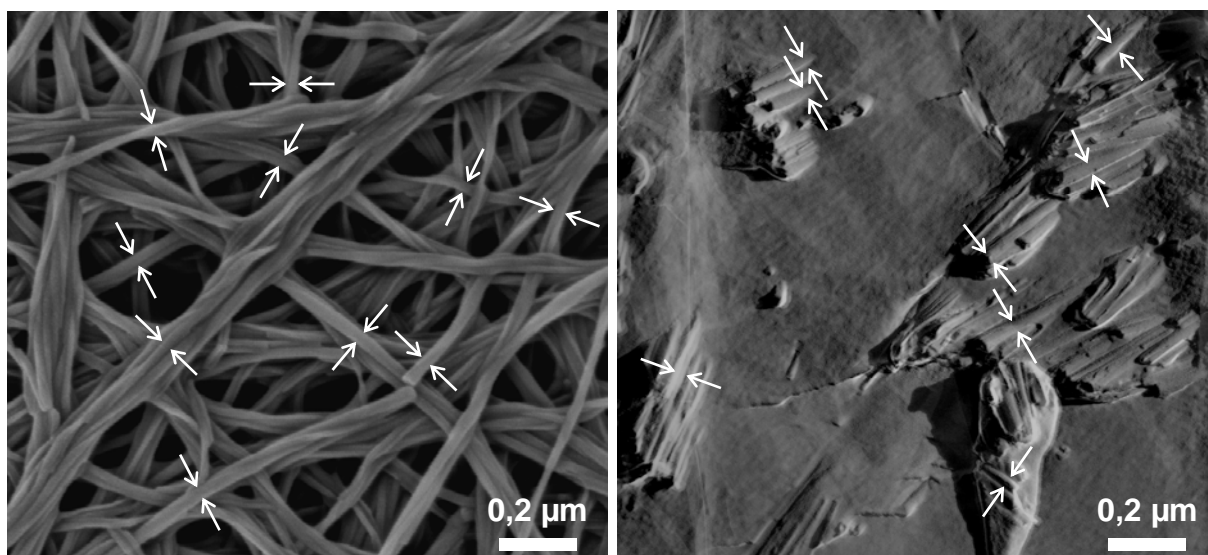


Abb. 114: REM-Aufnahme eines Xerogels (links) und TEM-Aufnahme einer Gefrierbruch-Replika (rechts) eines Gels aus 5-CB mit 0,2 % **5b** (Gel A), → ←: Abstand zwischen den Pfeilspitzen: 35 nm.

Ein ganz anderes Bild ergibt sich beim Wechsel des zu gelierenden Flüssigkristalls: Bei einem Xerogel aus E49 und 0,2 % **5b** (Gel B) sieht man große „balkenartige“ Strukturen (Abb. 115). Beim weiteren Vergrößern findet man in geringer Menge Fibrillen mit einem mittleren Durchmesser von etwa 45 nm.

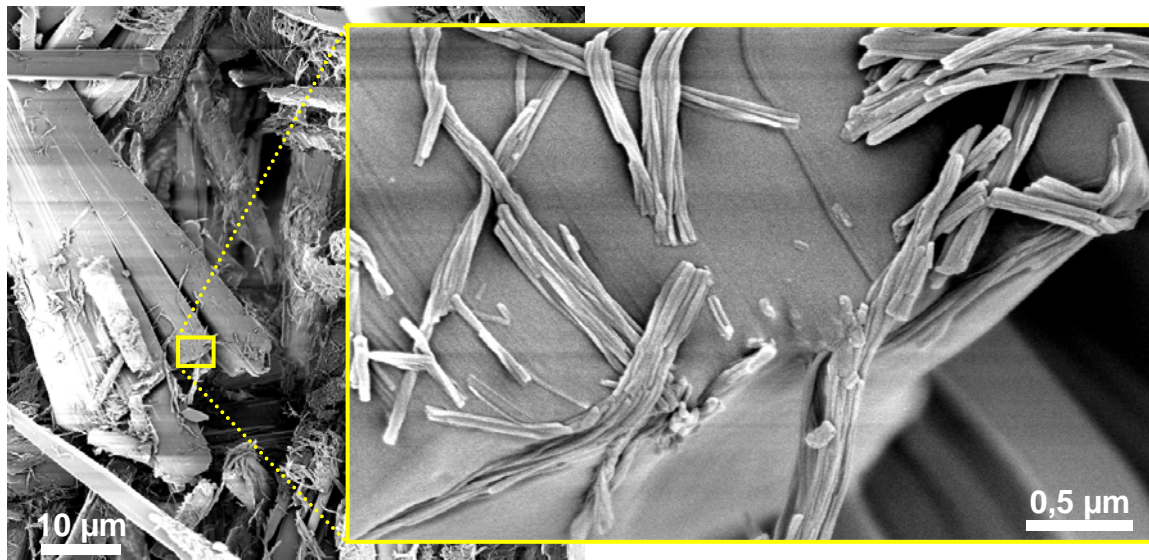


Abb. 115: REM-Aufnahme eines Xerogels aus E49 mit 0,2 % **5b** (Gel B): große „balkenartige“ Strukturen (links) mit einigen Fibrillen (rechts).

Bei einem Xerogel aus E49 mit 0,2 % des Phenylbisamidgelators **5d** (Gel C) sieht man je nach Position in der Probe unterschiedliche Morphologien. Zum Einen findet man eine dünne faserartige Struktur mit uneinheitlicher Faserdicke, einige Fasern haben einen mittleren Durchmesser um 70 nm (Abb. 116). Zum Anderen sind aber auch gemaserte „balkenartige“ Strukturen erkennbar.

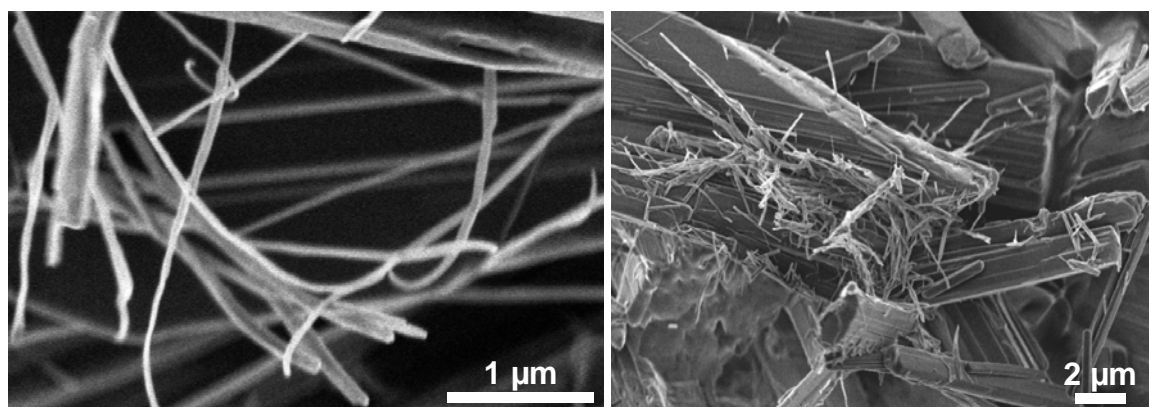


Abb. 116: REM-Aufnahmen eines Xerogels aus E49 mit 0,2 % **5d** (Gel C): faserartige (links) und „balkenartige“ Struktur (rechts) an unterschiedlichen Stellen der Probe.

Zum Vergleich mit den Xerogelen wurden noch die reinen Gelatoren **5b** und **5d**, wie sie nach der Synthese erhalten wurden, untersucht. Bei **5b** waren nach Umkristallisation aus THF verschiedene Morphologien innerhalb derselben Probe zu beobachten (Abb. 117): So findet man Plättchen (a), aufgerollte Zylinder, sog. Cochleate (b) und Bündel von Fibrillen (c). Die Fibrillen besitzen eine homogene Größenverteilung mit einem mittleren Durchmesser von etwa 50 nm, die Cochleate sind mit etwa 140 nm im Mittel deutlich dicker.

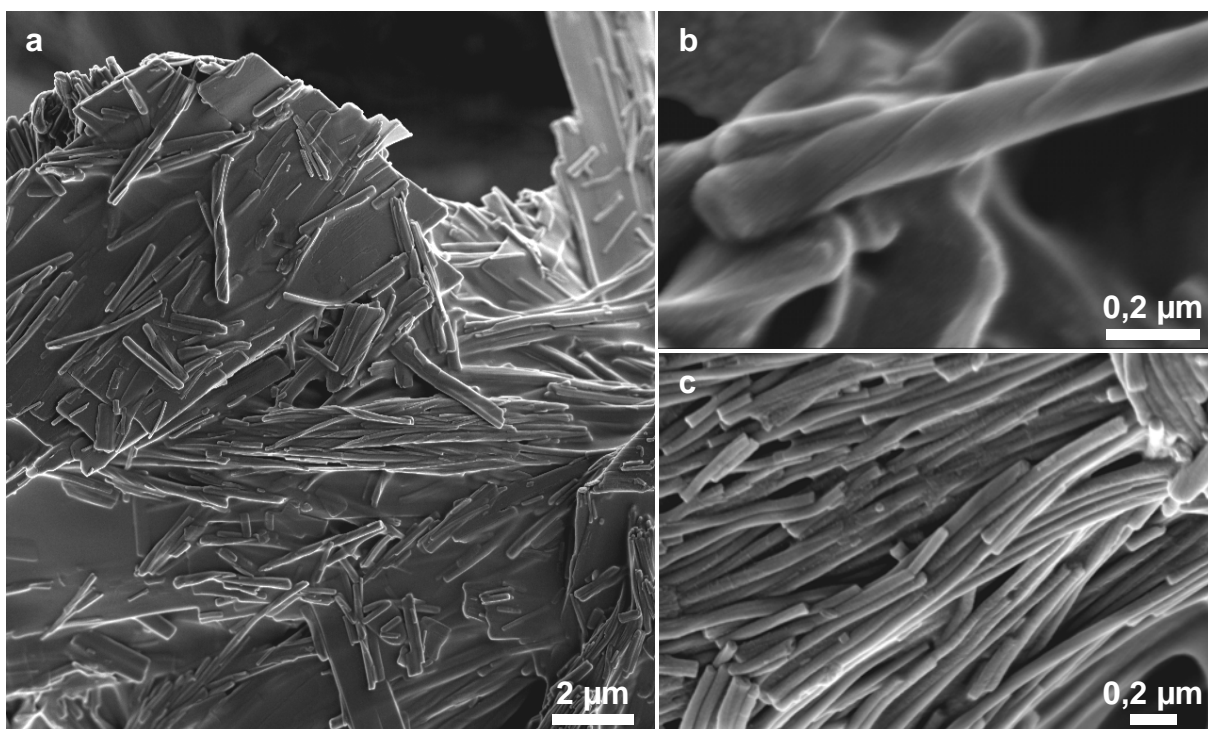


Abb. 117: REM-Aufnahmen des reinen Gelators **5b**: Plättchen (a), Cochleate (b) und Fibrillen (c) – verschiedene Morphologien in derselben Probe.

Bei **5d**, das nach der Synthese aus Aceton umkristallisiert wurde, sind Faserbündel zu beobachten (Abb. 118). Die einzelnen Fasern haben einen mittleren Durchmesser von etwa 20 nm und sind damit weniger als halb so dick, wie die Fibrillen des Gelators **5b**.

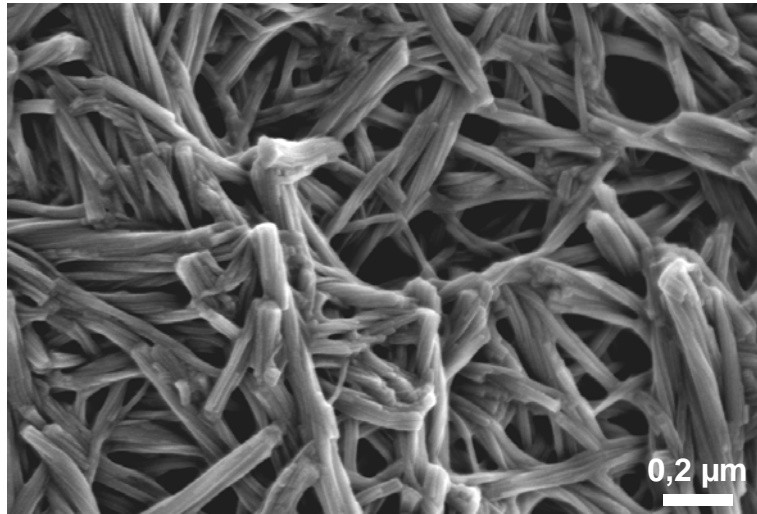


Abb. 118: Die REM-Aufnahme des reinen Gelators 5d zeigt Faserbündel.

Insgesamt sieht man deutliche Unterschiede zwischen der Struktur der Xerogele und der der reinen Gelatoren, im Gelzustand liegt also eine andere Morphologie vor als im Reinstoff.

5.6 Ergebnisse und Vergleiche

Bei den in diesem Kapitel beschriebenen Gelsystemen können abhängig vom eingesetzten Flüssigkristall, vom Gelator und vom Gelatorgehalt Gele erhalten werden, bei denen die Gel-Sol-Übergangstemperatur höher (Typ I) oder niedriger (Typ II) als die Klärtemperatur liegt. Die Geltemperatur steigt bei diesen Gelen mit steigendem Gelatorgehalt, bei einer längeren Seitenkette und beim Austausch einer Amidgruppe durch eine Harnstoffgruppe an. Zusätzlich zur Kugelfallmethode, mit der die Gel-Sol-Übergangstemperaturen aller untersuchten Gele bestimmt wurden, wurde an ausgewählten Beispielen die Gelbildung auch mit anderen Methoden charakterisiert. So wurde das Verschwinden bzw. die Neubildung des Gelnetzwerks kalorimetrisch mit Hilfe der Mikro-DSC verfolgt. Ferner wurden die Änderungen der elastischen und viskosen Eigenschaften am Gel-Sol-Übergang rheologisch bestimmt, wobei schon vor dem eigentlichen Übergang eine Änderung der mechanischen Eigenschaften festgestellt wurde. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Stabilität des Gelnetzwerks entscheidend von der thermischen Vorbehandlung der Probe abhängt.

In Kooperation mit Matthias Müller (Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Experimentalphysik V, Prof. Dr. I. Rehberg) wurde mit Elektro-optischen Methoden der Fréedericksz-Übergang des Flüssigkristalls im Gel untersucht. Schließlich wurde die Netzwerkstruktur elektronenmikroskopisch abgebildet. Dabei wurden in den Gelen an fibrilläre Bündelstrukturen sowie größere balkenartige Strukturen gefunden. Der Vergleich mit den reinen Gelatoren zeigt, dass im Gelzustand eine andere Morphologie vorliegt als im Reinstoff.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit liefert einen *umfassenden und systematischen Vergleich der thermischen Eigenschaften, des Phasenverhaltens und der Mesophasenstrukturen einer breiten Auswahl von 1,3,5-Benzol- und 1,3,5-Cyclohexantricarboxamiden* mit linearen und verzweigten Alkylsubstituenten. Dadurch konnte ein tiefer Einblick in die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen erhalten werden. Die wichtigsten Ergebnisse sind auch in einer Veröffentlichung erschienen.^[55]

- Die *Benzoltricarboxamide mit linearen Alkylsubstituenten* zeigen hexagonale Mesophasen mit plastischkristalliner Ordnung (Col_{hp} , 5 bis 6 C-Atome) bzw. mit flüssigkristalliner Ordnung (Col_{ho} , 6 bis 10 C-Atome). Der thermische Stabilitätsbereich der flüssigkristallinen Phase wird mit steigender Kettenlänge breiter. Der Kolumnenabstand wächst linear mit steigender Länge der Seitenketten.
- Bei den *Benzoltricarboxamiden mit verzweigten Seitenketten* werden in etlichen Fällen nacheinander eine Col_{hp} - und eine Col_{ho} -Phase durchlaufen. Außerdem wurden höhere Übergangstemperaturen in die flüssigkristalline Phase (sofern vorhanden) und in die isotrope Schmelze gefunden, als bei den linear substituierten Verbindungen. Für die Übergangstemperaturen gilt außerdem: Eine Verzweigung in der Nähe der Amidgruppe führt zu einer höheren Übergangstemperatur. Der Kolumnenabstand ist durch die Verzweigungen größer bezogen auf die Anzahl der C-Atome in der längsten Seitenkette, aber kleiner bezogen auf die Gesamtzahl der C-Atome.
- Die Übergangstemperaturen der *Cyclohexantricarboxamide* liegen allgemein höher als die entsprechenden Temperaturen der Benzoltricarboxamide. Die andere Packung der Moleküle führt zu einem größeren Interdiskabstand aber zu einem kleineren Kolumnenabstand im Vergleich zu den Benzoltricarboxamiden.
- Die *Cyclohexantricarboxamide mit linearen Alkylsubstituenten* bilden wegen ihrer Geometrie keine hexagonalen, sondern rektangulare Mesophasen (Col_{rp}). In einigen Fällen wurden außerdem noch kolumnar nematische (N_c) Phasen gefunden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal eine N_c -Phase bei einem niedermolekularen Einkomponentensystemen gefunden.
- Generell wurde gezeigt, dass die *thermische Ausdehnung* der Tricarboxamide nur in den zwei Raumrichtungen senkrecht zur Säulenachse stattfindet.

- Die *Geometrien der gestapelten Moleküle* in den kolumnaren Phasen wurden für beide Kerntypen mit dem MOPAC2009 Programm *simuliert* (Kooperation mit Prof. Dr. Rodrigo Q. Albuquerque, Universität Bayreuth, Theoretische Physik IV, Prof. Dr. S. Kümmel; jetzt: Chemisches Institut der São Carlos Universität São Paulo). Die simulierten Interdiskabstände stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten aus der Röntgendiffraktometrie überein.
- Die *Änderung der Konstitution durch Inversion von Amidgruppen* führt in den meisten Fällen zu einer ganz anderen Anordnung der Moleküle. Die Übergangstemperatur in die isotrope Schmelze sinkt.
- Der *Übergang in die isotrope Schmelze* wurde mittels temperaturabhängiger IR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde erstmals experimentell gezeigt, dass in dieser optisch isotropen Phase immer noch kolumnare Aggregate statt Einzelmoleküle vorhanden sind. Dies konnte auch mittels Röntgendiffraktometrie bestätigt werden. Diese optisch isotrope Phase ist also ein Zwischenzustand zwischen der anisotropen N_c-Phase und der molekular aufgebauten isotropen Phase, in der ungeordnete Einzelmoleküle vorliegen. Nur bei sehr starken intrakolumnaren Wechselwirkungen überschreiten die gebildeten Aggregate die kritische Länge zur Bildung kolumnar nematischer Phasen. Sind die intrakolumnaren Wechselwirkungen weniger stark, brechen die Säulen in kleinere Stücke, sobald die stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen den Säulen überwunden worden sind.

Neben den Ordnungsmerkmalen im Reinstoff wurde auch das *Verhalten ausgewählter Tricarboxamide in organischen Lösemitteln* untersucht. Wenn die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen hinreichend stark sind, können auch im Lösemittel dreidimensionale Überstrukturen gebildet werden, die zur Bildung von Physikalischen Gelen führen können.

- Insbesondere das *Cyclohexantricarboxamid mit Decylsubstituenten* (*N,N',N''-Tris(decyl)-cis,cis-1,3,5-cyclohexantricarboxamid*) hat sich als *hervorragender Gelator* für organische Flüssigkeiten erwiesen, und wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Besonders feste und klare Gele wurden aus Toluol, Xylol und Decalin erhalten, wobei bezogen auf ein Molekül Gelator mehr als 5900 Moleküle Toluol geliert werden können.

- Die *Gel-Sol-Übergangstemperatur* ist bei diesen Gelen weitgehend *konzentrationsunabhängig*. Sie steigt mit abnehmender Polarität und steigender Siedetemperatur des Lösemittels an, d. h. die thermische Stabilität der Gele nimmt zu.
- In besonders *unpolaren Flüssigkeiten* werden *trübe Gele* gebildet. Außerdem ist dann eine höhere Gelatorkonzentration zur Gelbildung erforderlich.
- Für die Gelierung nematischer Flüssigkeiten erwiesen sich die Tricarboxamide wegen ihrer zu geringen Löslichkeit als ungeeignet.

Zur *Gelierung nematischer Flüssigkeiten* wurde eine andere Verbindungsklasse gefunden. Phenylenbisamide und deren Amid/Harnstoffderivate sind als Gelatoren für organische Lösemittel bekannt und konnten auch erfolgreich zur Gelierung nematischer Flüssigkeiten eingesetzt werden. Aus den Arbeiten über flüssigkristalline Gele ist eine Veröffentlichung hervorgegangen^[89], die in Anhang II zu finden ist.

- Es wurde gezeigt, dass diese Verbindungen zwar selbst keine Mesophasen bilden, aber in der Lage sind, *flüssigkristalline Gele aus nematischen Flüssigkeiten* zu erzeugen.
- Die *Gel-Sol-Übergangstemperatur* steigt bei diesen Gelen im Gegensatz zu den beschriebenen Gelen aus isotropen Lösemitteln mit *steigendem Gelatorgehalt* an.
- Je nach eingesetztem Flüssigkristall, Gelator und des Gelatorgehalts wurden Gele erhalten, bei denen die *Gel-Sol-Übergangstemperatur höher (Typ I) oder niedriger (Typ II) als die Klärtemperatur* des Flüssigkristalls liegt.
- Mit einer besonders empfindlichen *Mikro-DSC* konnte die Netzwerkbildung im Gel kalorimetrisch verfolgt werden.
- Die Änderungen der *elastischen und viskosen Eigenschaften* am Gel-Sol-Übergang wurden auch *rheologisch* bestimmt, wobei schon vor dem eigentlichen Übergang eine Änderung der mechanischen Eigenschaften festgestellt wurde. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Stabilität des Gelnetzwerks entscheidend von der thermischen Vorbehandlung der Probe abhängt.

-
- Schließlich wurde die Netzwerkstruktur auch elektronenmikroskopisch abgebildet. Dabei wurden in den Gelen *Faserbündel* sowie größere *balkenartige Strukturen* gefunden. Der Vergleich mit den reinen Gelatoren zeigt, dass im Gelzustand eine andere Morphologie vorliegt als im Reinstoff.
 - In Kooperation mit Matthias Müller (Universität Bayreuth, Experimentalphysik V) wurden *optische und elektrische Methoden* eingesetzt, um den im elektrischen Feld induzierten *Fréedericksz-Effekt* zu untersuchen, der die Grundlage für die Anwendung in Flüssigkristallanzeigen bildet. Es wurde gezeigt, dass der Gelator einen Anstieg der Fréedericksz-Schwelspannung verursacht, was mit den mechanischen Eigenschaften des Gels zu erklären ist. Diese Schwelspannung kann durch Wahl der Proben temperatur in einem weiten Bereich eingestellt werden. Ist die Temperatur so hoch, dass die Probe im Solzustand vorliegt, verhält sich die Probe wie der reine Flüssigkristall, d. h. der Gelator zeigt keinen Effekt mehr.
 - Auch mit diesen elektro-optischen Methoden konnte der *Gel-Sol-Übergang quantitativ* beschrieben werden.

7 Summary

This work provides a *comprehensive and systematic comparison of the thermal properties, phase behavior, and mesophase structures of a broad selection of 1,3,5-benzene- and 1,3,5-cyclohexanetricarboxamides* with linear and branched alkyl substituents. Thus, a deep insight into structure property relations was obtained. The most important results were already published.^[55]

- *Benzene tricarboxamides with linear alkyl substituents* show hexagonal mesophases with a plastic crystalline order (Col_{hp} , 5 to 6 C-atoms) or with liquid crystalline order (Col_{ho} , 6 to 10 C-atoms). The temperature range where stable liquid crystalline phases are formed becomes broader with increasing chain lengths. The column distance increases linear with increasing side-chain lengths.
- Several *benzene tricarboxamides with branched side-chains* feature a Col_{hp} followed by a Col_{ho} phase. Compared to the linear substituted compounds, higher transition temperatures into the liquid crystalline phase (if present) and into the isotropic liquid were found. Additionally, for the transition temperatures it was found, that branchings next to the amide group lead to higher transition temperatures. Owing to these branches, the column distance increases related to the number of C-atoms in the longest side-chain, but decreases related to the total number of C-atoms.
- In general, the transition temperatures of the *cyclohexane tricarboxamides* are higher than the corresponding temperatures of the benzene tricarboxamides. The different packing of the molecules leads to a larger interdisc spacing but to a smaller columnar distance compared to the benzene tricarboxamides.
- The *cyclohexane tricarboxamides with linear alkyl substituents* do not form hexagonal but rectangular mesophases (Col_{rp}) because of their geometry. Furthermore, columnar nematic (Nc) phases were found, for a few compounds. In this work, a Nc phase for a single-component system based on a low molecular weight compound was observed for the first time.
- Generally it was shown that *thermal expansion* of the tricarboxamides takes only place in the two dimensions, which are perpendicular to the column axis.

- The *geometries of the stacked molecules* in the columnar phases were *simulated* for both types of cores using the MOPAC2009 program (cooperation with Prof. Dr. Rodrigo Q. Albuquerque, University Bayreuth, Theoretical Physics IV, Prof. Dr. S. Kümmel; current address: Chemical Institute of São Carlos University São Paulo). The simulated interdisc distances are in very good agreement with the results obtained by X-ray diffraction.
- In most cases, the *constitutional changes realized by inversion of the amide groups* lead to a completely different arrangement of the molecules to each other. It was found, that the transition temperature into the isotropic liquid decreases.
- The *transition into the isotropic liquid* was also investigated by means of temperature-dependent IR spectroscopy. For the first time, it was experimentally proven that the columnar aggregates instead of single molecules are still present in this optical isotropic phase. This finding was confirmed by means of X-ray diffraction. This optical isotropic phase can be regarded as an intermediate state between the anisotropic N_c phase and the molecular isotropic phase, in which disordered single molecules are present. Only in the case of very strong intracolumnar interactions, the aggregates exceed the critical length to form columnar nematic phases. In the case of less strong intracolumnar interactions, the columns break into shorter pieces, as soon as the stabilizing interactions between the columns have been overcome.

Besides the structural characteristics in the bulk of the neat compounds, the *behavior of selected tricarboxamides in organic solvents* was investigated. In the case of sufficient strong interactions between the molecules, three dimensional superstructures can be formed in the solvent, too. Consequently, physical gels can be formed.

- Especially, the *cyclohexanetricarboxamide with decyl substituents* (*N,N',N''*-tris(decyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexanetricarboxamide) has turned out to be an excellent gelator for organic liquids that has not been described in the literature, yet. Very solid and clear gels were obtained from toluene, xylene, and decalin, in which related to one molecule gelator more than 5900 molecules toluene can be gelled.

- The *gel-sol transition temperature* of these gels is almost *independent* from the *concentration*. It increases with decreasing polarity and increasing boiling temperature of the solvent. As a result, the thermal stability of the gels increases.
- In very *nonpolar liquids*, *turbid gels* are formed. Besides, a higher concentration of the gelator is needed to form a gel.
- For the gelation of nematic liquid crystals, the tricarboxamides turned out to be unsuitable because of their too low solubility.

For the *gelation of nematic liquids* another class of compounds was found. Phenylenebisamides and their corresponding amide/urea derivatives are known as gelators for organic solvents and could be successfully used to gel nematic fluids. The work on liquid crystalline gels has already been published in the literature^[89], which is attached in appendix II.

- It was shown, that the compounds themselves do not show any mesophases, but they are able to form *liquid crystalline gels with nematic liquids*.
- The *gel-sol transition temperature* of these gels *increases with increasing gelator content*, which is in contrast to the gels from isotropic solvents as described above.
- Depending on the utilized liquid crystal, gelator and, gelator content, gels were formed, in which the *gel-sol transition temperature is higher (type I) or lower (type II) than the clearing temperature* of the liquid crystal.
- By means of an extraordinary sensitive *micro-DSC*, the network formation in the gel was investigated calorimetrically.
- The changes of the *elastic and viscous properties* at the gel-sol transition was determined rheologically, whereupon a change of the mechanical properties was detected before the real transition. Furthermore, it could be shown that the stability of the gel network strongly depends on the thermal pretreatment of the sample.
- Finally, the network structure was displayed using electron microscopy. In doing so, *fiber bundles* as well as bigger *bar like structures* were found. The comparison with the neat gelator shows that in the gel state there is a different morphology present compared with the pure compound.

-
- In cooperation with Matthias Müller (University Bayreuth, Experimental Physics V) *optical and electrical methods* were used to investigate the *Fréedericksz Effect* induced by an electric field, which is the basic principle for the application in liquid crystal displays. It was shown that the gelator causes an increase of the Fréedericksz threshold voltage due to the mechanical properties of the gel. This threshold voltage can be adjusted within a large range by selecting the temperature of the sample. At higher temperatures, where the sample is in the sol state, the sample behaves like the pure liquid crystal, that means, the gelator no longer has any effect.
 - With these electro-optical methods, the *gel-sol transition* was described *quantitatively*.

8 Anhang I: Experimenteller Teil – Messergebnisse

8.1 Verwendete Geräte und Methoden

DSC

Perkin Elmer Diamond DSC oder DSC 7, Heizrate: 10 K/min, Hochdruckpfännchen.

Polarisationsmikroskop

Nikon Diaphot 300 mit Heiztisch Mettler Toledo FP 82 HT und Steuereinheit Mettler Toledo FP 90. Probenpräparation zwischen zwei Objektträgern, sodass die Probe unter Scherung untersucht werden kann.

Röntgendiffraktometer

Huber Guinier-Diffraktometer 600 ausgestattet mit einem Huber Germanium-Monochromator 611, einer Cu-Anode (CuK α_1 -Strahlung, $\lambda = 0,154051$ nm, Röntgengenerator der Firma Seifert), Huber SMC 9000 Stepping Motor Controller und einem selbstgebauten Blendensystem und Primärstrahlfänger. Ein ebenfalls selbstgebauter Probenofen ermöglicht das Heizen der Probe bis 250 °C. Die Konstruktion des Geräts ist in Lit.^[59] beschrieben. Probenpräparation in Mark-Röhrchen der Firma Hilgenberg aus Sodaglas mit Durchmessern von 1,5 oder 2 mm.

IR-Spektroskopie

Bio-Rad Digilab FTS-40, ausgestattet mit einer Heizeinrichtung für KBr-Presslinge. Für Messungen in Lösung wurde die Probe zwischen zwei NaCl-Platten mit einem Abstandhalter aus Teflon gebracht, Dicke: typischerweise 0,5 mm.

Geometrieberechnungen

Die Geometrien der gestapelten Moleküle wurden von Prof. Dr. Rodrigo Q. Albuquerque (Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Theoretische Physik IV, Prof. Dr. S. Kümmel; jetzt: Chemisches Institut der São Carlos Universität São Paulo) mit Hilfe der semiempirischen PM6 Methode aus dem Computerprogramm MOPAC2009 berechnet.^[99] Dieses ermöglicht nicht nur die Beschreibung der Wasserstoffbindungen, sondern berücksichtigt auch π - π -Wechselwirkungen.^[100]

Mikro-DSC

Setaram Micro DSC III.

Rasterelektronenmikroskopie

LEO 1530 FE mit einer Feldemissionskathode und einem Inlens-Detektor.

Transmissionselektronenmikroskopie mit Kryojet und Hochvakuumanlage

TEM: Zeiss EM922Omega, Carl Zeiss SMT, Oberkochen.

Kryojet: Cryojet, Baltec, Balzers-Liechtenstein.

Hochvakuumanlage: BAF400T, Baltec, Balzers-Liechtenstein.

8.2 Analytische Daten zu weiteren Verbindungen

8.2.1 *N,N',N''*-Tributyl-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1a**)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen: 120 °C (6 kJ/mol), 243 °C (29 kJ/mol).
- 2. Aufheizen: 105 °C (8 kJ/mol), 242 °C (26 kJ/mol).

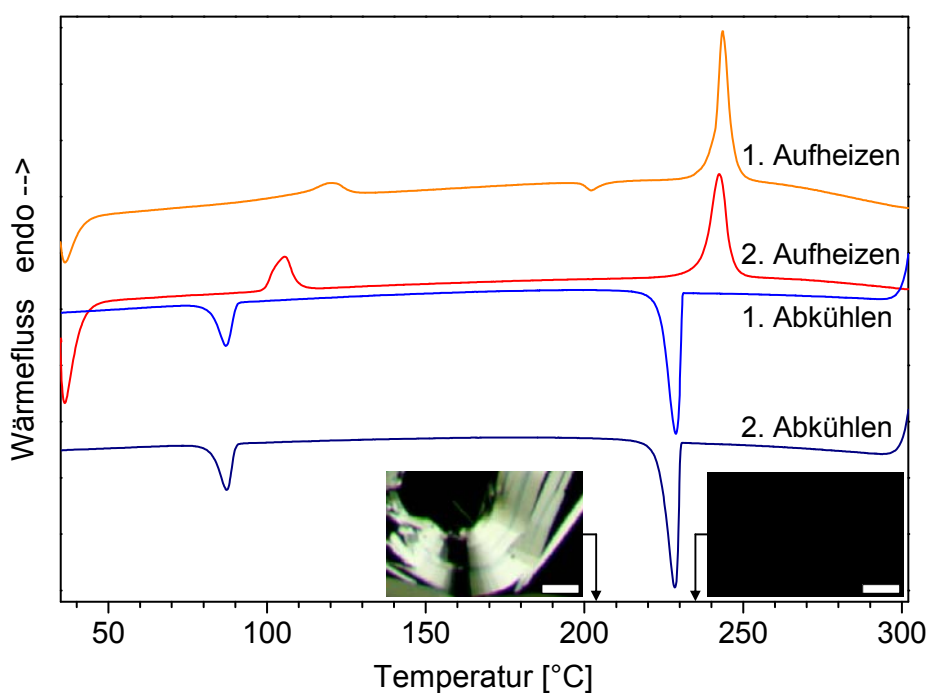


Abb. 119: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1a**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang (1. Aufheizen, kristallin \rightarrow Mesophase): 130 – 200 °C.
- 2. Phasenübergang (Mesophase \rightarrow isotrope Schmelze): 200 – 235 °C.
- Beim Abkühlen biegsame Nadeln (Abb. 120), ähnlich wie bei **1b** (vgl. S. 38), also Übergang in plastischkristalline Mesophase.
- Kristallisation nach weiterem Abkühlen.

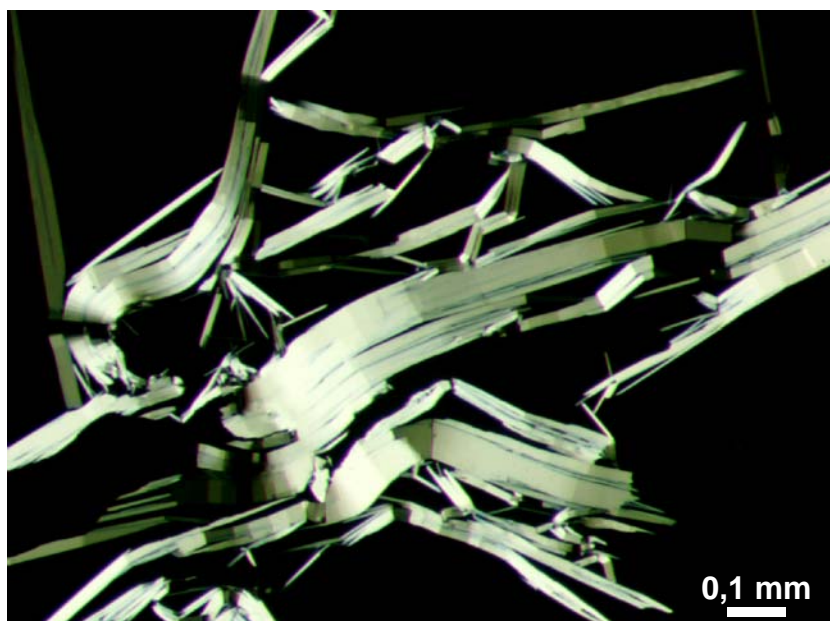


Abb. 120: Plastischkristalline Mesophase von **1a** bei 226 °C: Nadelförmige Strukturen, die unter Scherung biegsam und plastisch sind.

Röntgendiffraktometrie:

- Raumtemperatur: Kristalline Phase, keine hexagonale Ordnung (Abb. 121).
- 150 °C: Andere Morphologie, geringere Ordnung, auch nicht hexagonal.

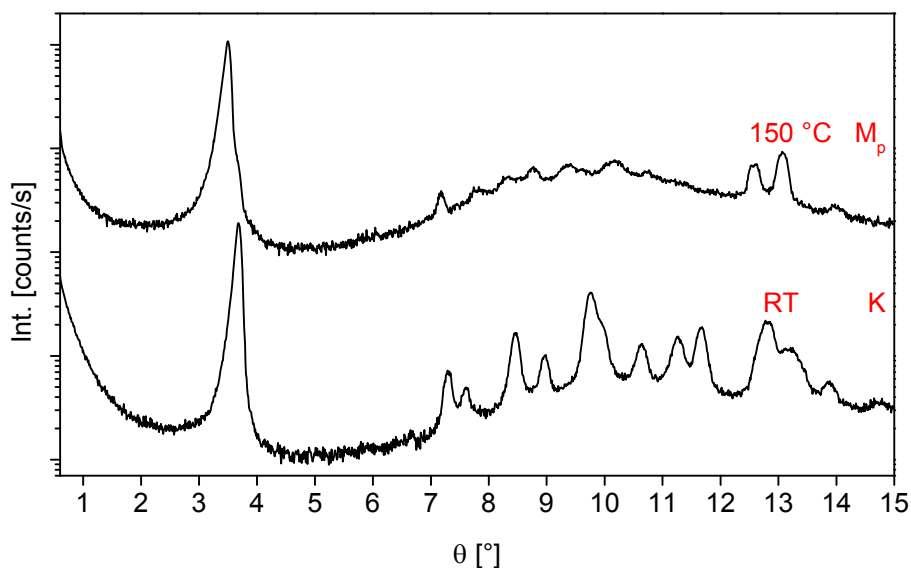


Abb. 121: Röntgendiffraktogramme von **1a** in der kristallinen Phase (RT) und in der plastischkristallinen Mesophase (150 °C).

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie (M_p : plastischkristalline Mesophase):

K 120 (6) M_p 243 (29) I (1. Aufheizen), K 105 (8) M_p 242 (26) I (2. Aufheizen).

8.2.2 *N,N',N''*-Tris(decyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1f**)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen (Messbereich: RT – 300 °C): 58 °C (47 kJ/mol), 218 °C (19 kJ/mol).
- Keine Kristallisation beim Abkühlen auf Raumtemperatur.
- 4. Aufheizen (Messbereich: -15 °C – 300 °C): 26 °C (15 kJ/mol), 216 °C (16 kJ/mol).
- Zwei kristalline Phasen K_1 und K_2 , K_1 stabiler als K_2 (höhere Schmelzenthalpie), Bildung von K_1 kinetisch gehemmt.

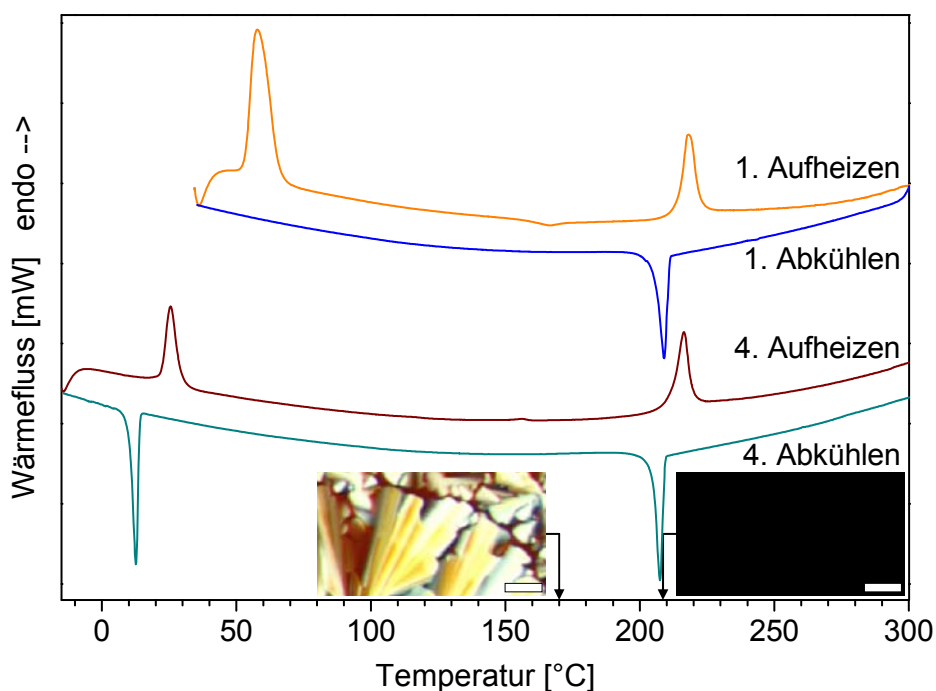


Abb. 122: 1. und 4. Zyklus des DSC Aufheiz- und Abkühlkurvens von **1f**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- Scharfer Schmelzpunkt bei 52 °C, scharfer Klärpunkt bei 199 °C.
- Dendritische Textur beim Abkühlen (Abb. 123), wie bei **1c** (vgl. Abb. 27, S. 43), typisch für Col_h -Phasen.

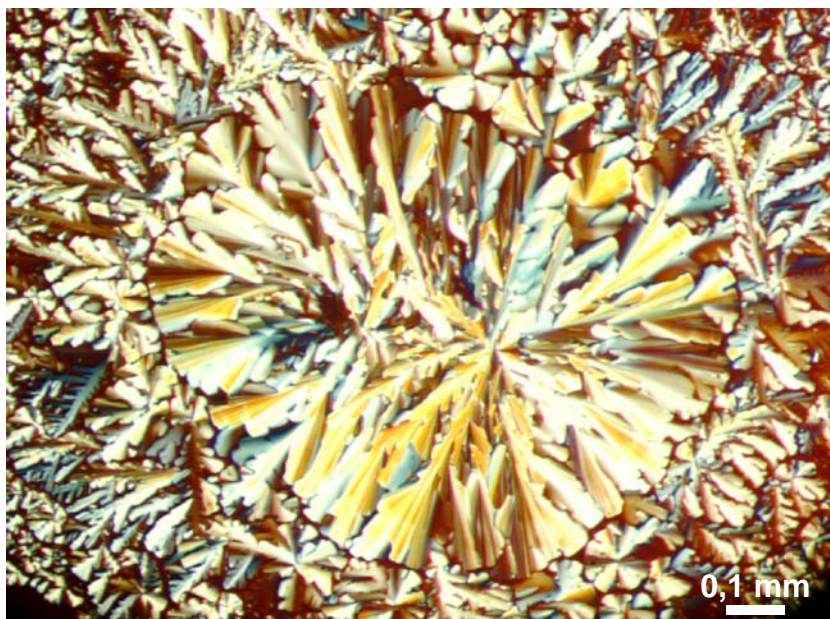


Abb. 123: Dendritische Textur von **1f** bei 170 °C.

Röntgendiffraktometrie:

- Col_{ho}-Phase bei 180, 150 und 120 °C (Abb. 124), gleiche Reflexe, größere Abstände mit steigender Temperatur in Folge thermischer Ausdehnung (Tabelle 25), ähnlich wie bei **1c** (vgl. Tabelle 4, S. 46).
- Isotrope Schmelze bei 230 °C, nur noch zwei diffuse Signale, Signal im Kleinwinkelbereich entspricht einem Abstand von etwa 2,11 nm, das ist 21 % größer als bei 150 °C.
- Bei Raumtemperatur vor dem Aufheizen: Viele Signale, kristalline Phase K₁, andere Signallage als in der flüssigkristallinen Phase, hexagonale Ordnung geht bei der Kristallisation verloren.
- Die Form der Elementarzelle wurde bereits in Tabelle 7 (S. 68) gezeigt.
- K₂ ist metastabil und wird innerhalb von Stunden in die stabilere Phase K₁ umgewandelt, daher konnte kein Diffraktogramm von K₂ erhalten werden.

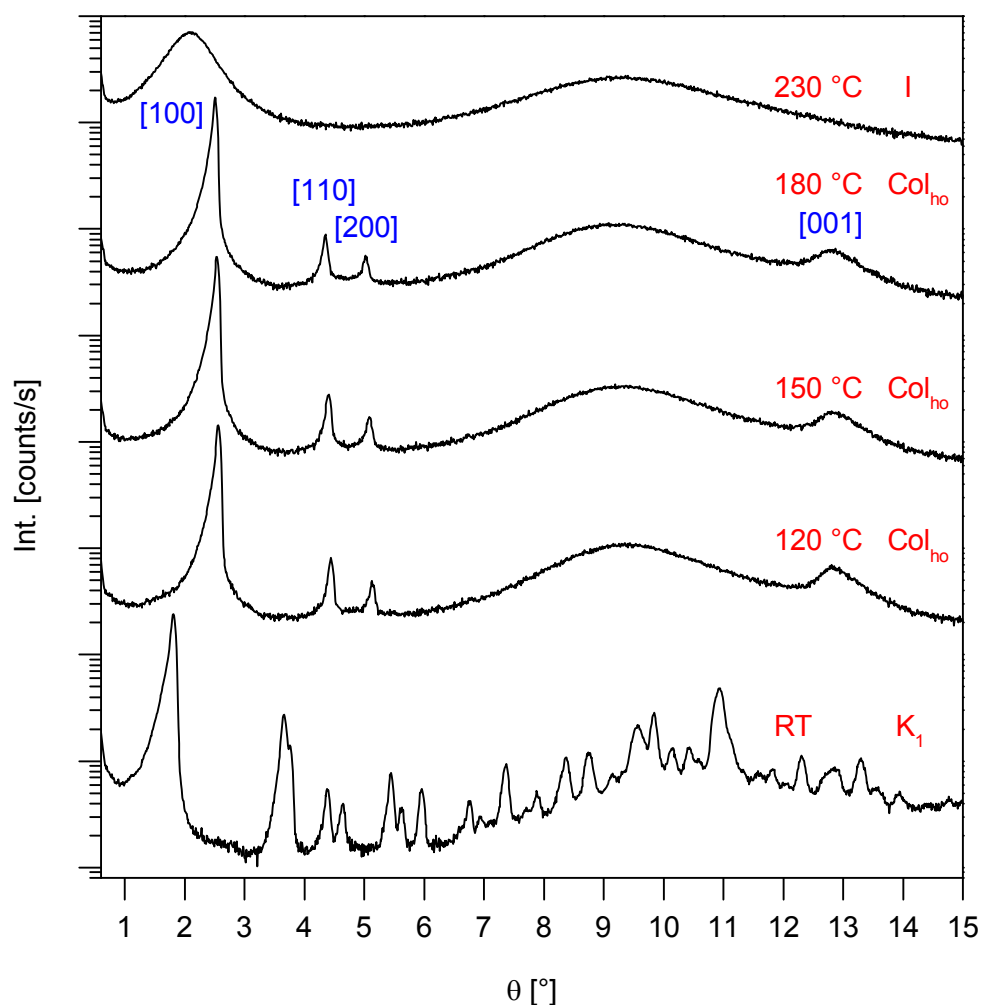


Abb. 124: Diffraktogramme der Verbindung **1f** bei verschiedenen Temperaturen zeigen die Morphologie in der kristallinen, flüssigkristallinen und isotropen Phase.

Tabelle 25: Netzebenenabstände der Verbindung **1f** bei 150 °C.

	<i>d</i> [nm]		
	180 °C	150 °C	120 °C
[100]	1,766	1,745	1,725
[110]	1,016	1,002	0,995
[200]	0,881	0,870	0,862
[001] (Diskotenabstand)	0,347	0,347	0,347
Kolumnenabstand	2,035	2,010	1,991

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der verschiedenen Messzyklen der DSC, der Polarisationsmikroskopie und der Röntgendiffraktometrie: Zwei kristalline Phasen:

K₁ 58 (47) Col_{ho} 218 (19) I (1. Aufheizen), K₂ 26 (15) Col_{ho} 216 (16) I (4. Aufheizen). K₂ wird bei Raumtemperatur nach einigen Stunden in K₁ umgewandelt.

8.2.3 *N,N',N''*-Tris(2-methylbutyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1g**)

DSC-Phasenübergänge:

- Auf den ersten Blick nur ein reversibler Übergang: 319 °C (49 kJ/mol, 1. Aufheizen).
- Ausschnittsvergrößerung: Nur beim 1. Aufheizen extrem schwacher Übergang bei 119 °C (0,5 kJ/mol).

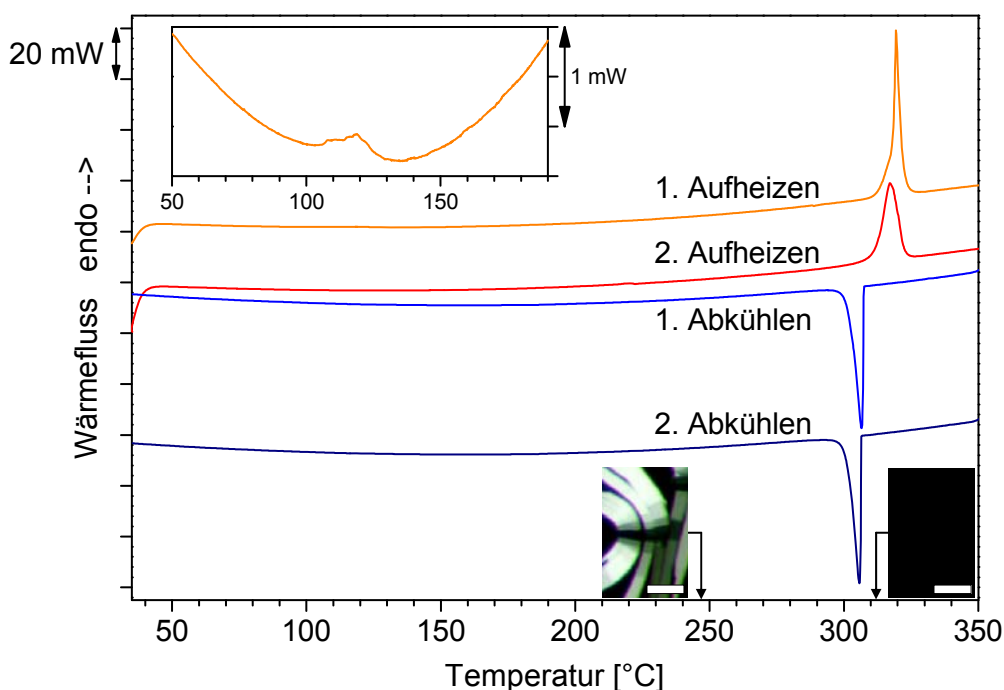


Abb. 125: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1g** mit Ausschnittsvergrößerung der 1. Aufheizkurve, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- Schwach erkennbarer Phasenübergang um 150 °C, Probe nicht mehr ganz fest.
- Phasenübergangsbereich (Mesophase \rightarrow isotrope Schmelze): 245 – 311 °C.
- Beim Abkühlen entstehen bei 248 °C biegsame Nadeln (unter Scherung) und später breitere Bänder, die üblicherweise bei einer plastischen Phase auftreten (Abb. 126).
- Diese Umwandlung verläuft langsam, ein Großteil der Probe erstarrt glasartig.
- Die plastische Phase wird beim weiteren Abkühlen fest, keine Kristallisation.

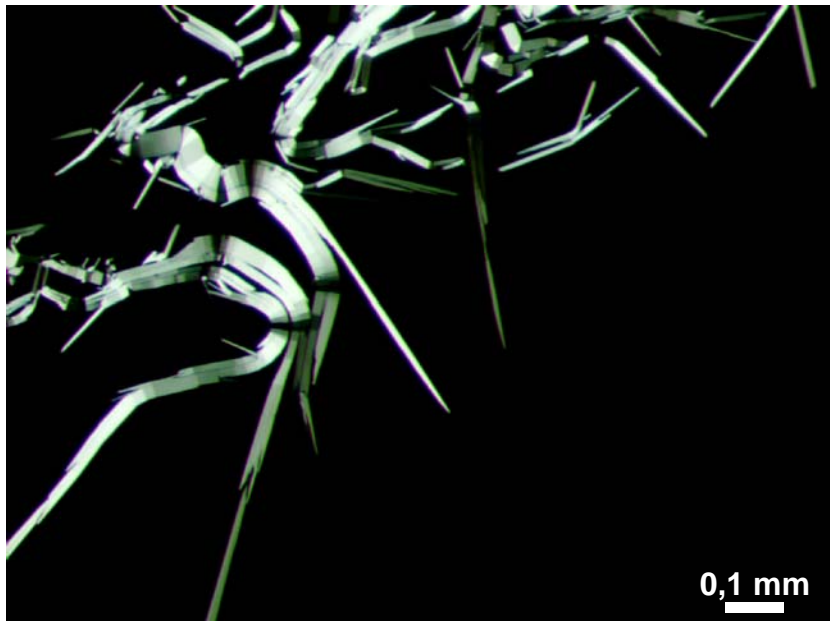


Abb. 126: Unter Scherung biegsame Nadeln der plastischen Phase von **1g** bei 248 °C.

Röntgendiffraktometrie:

- Kristalline Phase bei Raumtemperatur, keine hexagonale Ordnung.
- Grundlegend anderes Diffraktogramm bei 150 °C: Col_{hp}-Phase.
- Weitere Diffraktogramme (nicht abgebildet) zeigen breiten Übergangsbereich von der kristallinen in die Mesophase: 50 – 120 °C, um 90 °C sind beide Phasen mit gleicher Intensität zu beobachten.
- Keine Strukturänderung von 150 – 250 °C.

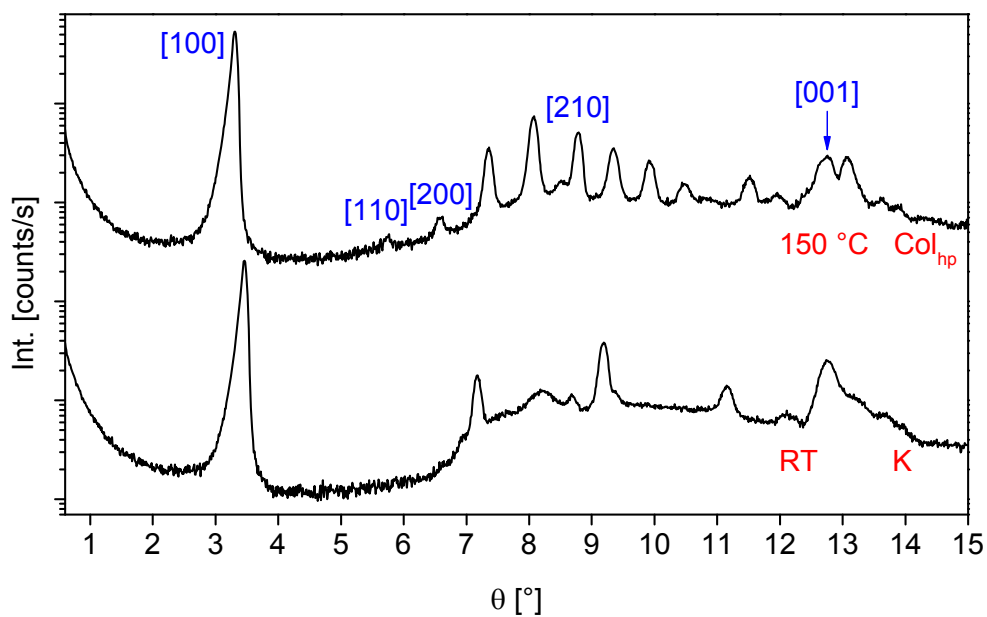


Abb. 127: Röntgendiffraktogramme von **1g** zeigen eine kristalline Phase bei Raumtemperatur und eine Col_{hp} -Phase bei 150 °C. Der Kolumnenabstand a der Col_{hp} -Phase errechnet sich aus den Abständen der Reflexe [100], [110], [200] und [210], man erhält $a = 1,540 \text{ nm}$. Der Diskabstand $d_{[001]}$ errechnet sich direkt aus dem [001]-Reflex, man erhält $d_{[001]} = 0,349 \text{ nm}$.

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie:

K 119 (0,5) Col_{hp} 319 (49) I (1. Aufheizen).

8.2.4 *N,N',N''*-Tris(3-methylbutyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1h**)

DSC-Phasenübergänge:

- 2 reversible Übergänge: 211 °C (3 kJ/mol), 272 °C (34 kJ/mol) (1. Aufheizen).

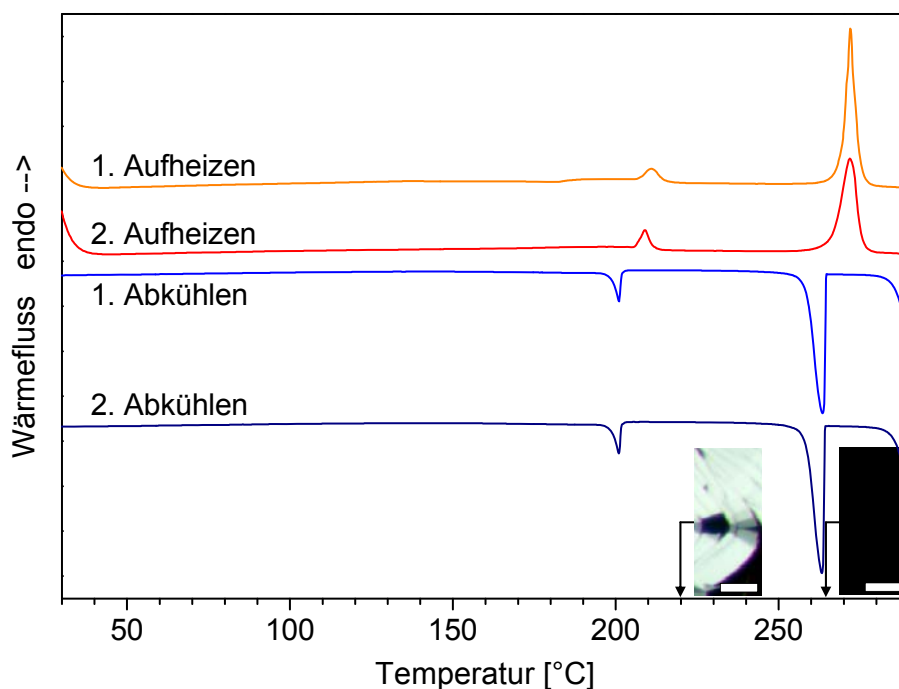


Abb. 128: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1h**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 µm.

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang (Kristall → Mesophase): 213 °C.
- 2. Phasenübergangsbereich (Mesophase → isotrope Schmelze) beginnt auch schon bei 213 °C und reicht bis 265 °C.
- Beim Abkühlen bilden sich lange nadelförmige Strukturen, die zu breiteren brettartigen Gebilden wachsen und unter Scherung leicht verformbar sind (Abb. 129), d. h. es liegt wie bei **1g** eine plastische Phase vor.

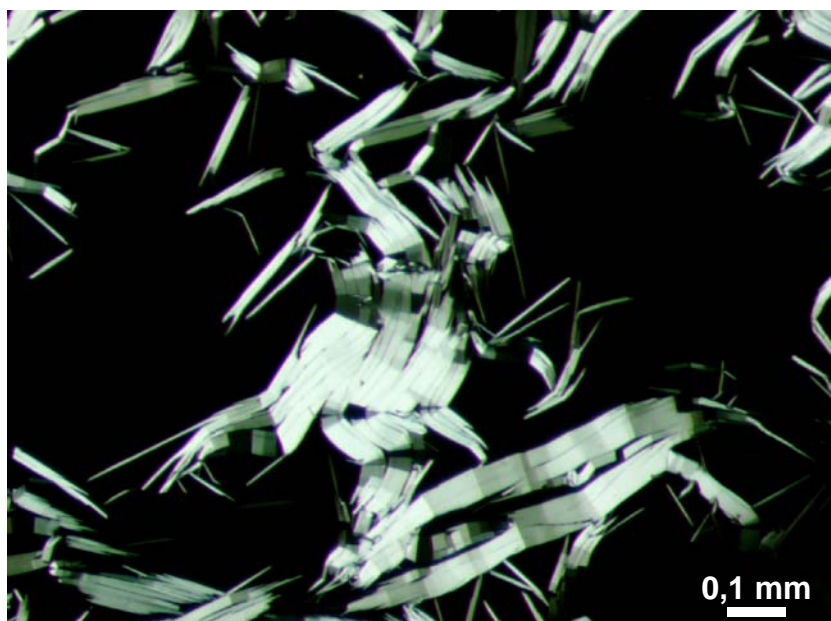


Abb. 129: Unter Scherung biegsame Bänder der plastische Phase von **1h** (220 °C).

Röntgendiffraktometrie:

- Bei Raumtemperatur viele Signale, d. h. kristalline Phase.
- Bei 220 °C andere schwächere 3-dim. Ordnung als bei Raumtemperatur, keine klare Zuordnung möglich, schwächere Ordnung weist auf plastischkristalline Mesophase hin, keine Anhaltspunkte für hexagonale Ordnung.
- Nach Abkühlen auf 150 °C: Diffraktogramm ähnlich wie bei Raumtemperatur (nicht abgebildet).

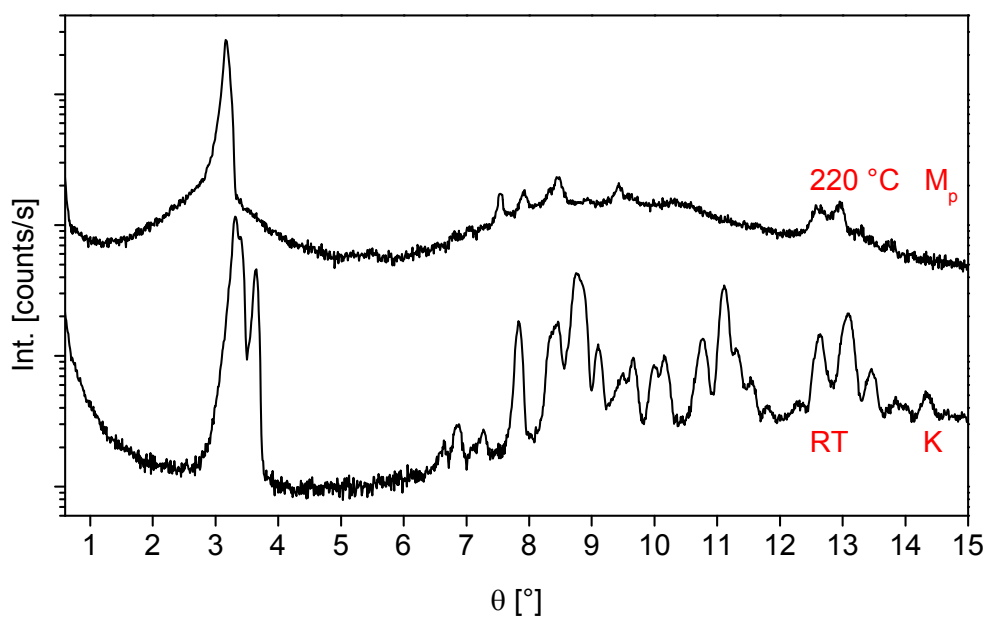


Abb. 130: Röntgendiffraktogramme von **1h** zeigen eine kristalline Phase bei Raumtemperatur und eine plastischkristalline Mesophase bei 220 °C.

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie (M_p : unbekannte plastischkristalline Mesophase):

K 211 (3) M_p 272 (34) I (1. Aufheizen).

8.2.5 *N,N',N''*-Tris(1,3-dimethylbutyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1i**)

DSC-Phasenübergänge:

- Auf den ersten Blick nur ein Übergang: 370 °C (65 kJ/mol, 1. Aufheizen) bzw. 364 °C (52 kJ/mol, 2. Aufheizen).
- Sehr schwacher Übergang nur beim 1. Aufheizen: 291 °C (1,4 kJ/mol).

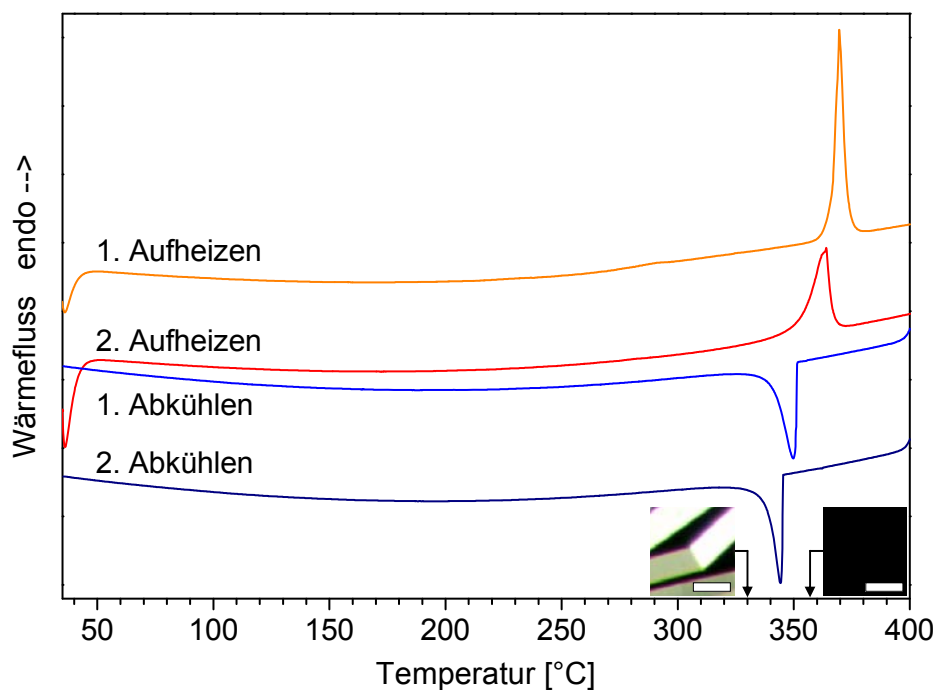


Abb. 131: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1i**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergangsbereich: 265 – 300 °C.
- 2. Phasenübergangsbereich (Mesophase → isotrope Schmelze) beginnt auch schon bei 300 °C und geht bis 357 °C.
- Beim Abkühlen bilden sich breite, verformbare Nadeln, d. h. es liegt eine plastischkristalline Mesophase vor (Abb. 132).

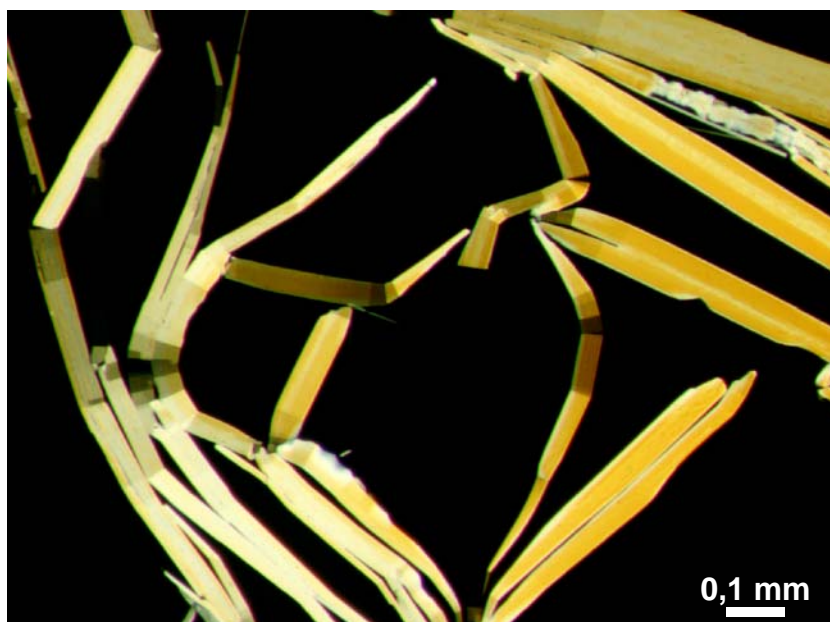


Abb. 132: Unter Scherung verformbare Nadeln der plastischen Phase von **1i** (300 °C).

Röntgendiffraktometrie:

- Bei Raumtemperatur und bei 150 °C sind im Diffraktogramm nur ein scharfes Signal im Kleinwinkelbereich und zwei sehr Diffuse im Weitwinkelbereich zu beobachten, daher kann keine Aussage über die Struktur gemacht werden, außer dass sie relativ ungeordnet ist. Bei einer kristallinen Phase wäre eine große Zahl von Reflexen zu erwarten.
- Kein Anhaltspunkt für eine hexagonale Ordnung.

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie (?: feste pulverförmige Phase, aber für einen Kristall zu ungeordnet, M_p : unbekannte plastischkristalline Mesophase):

? 291 (1,4) M_p 370 (65) I (1. Aufheizen).

8.2.6 *N,N',N''*-Tris(1-ethylpentyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1k**)

DSC-Phasenübergänge:

- Nur ein reversibler Übergang: 335 °C (62 kJ/mol, 1. Aufheizen).

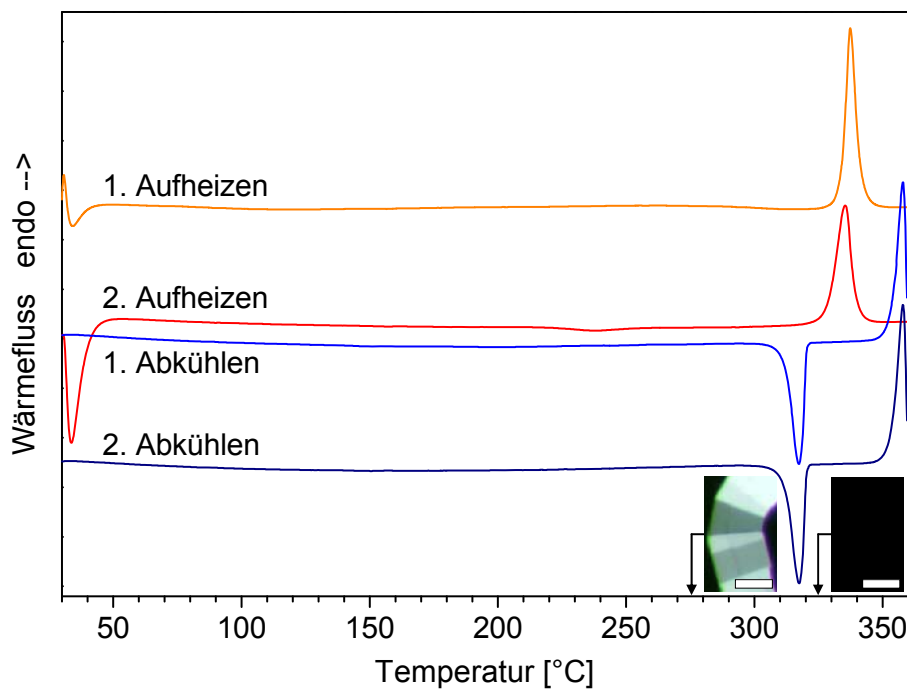


Abb. 133: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1k**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 µm.

Polarisationsmikroskopie:

- Nur ein Phasenübergang: 282 – 325 °C.
- Beim Abkühlen bilden sich ab 298 °C biegsame plastische Nadeln, die zu breiteren Bändern wachsen (Abb. 134), d. h. es liegt eine plastischkristalline Mesophase vor.

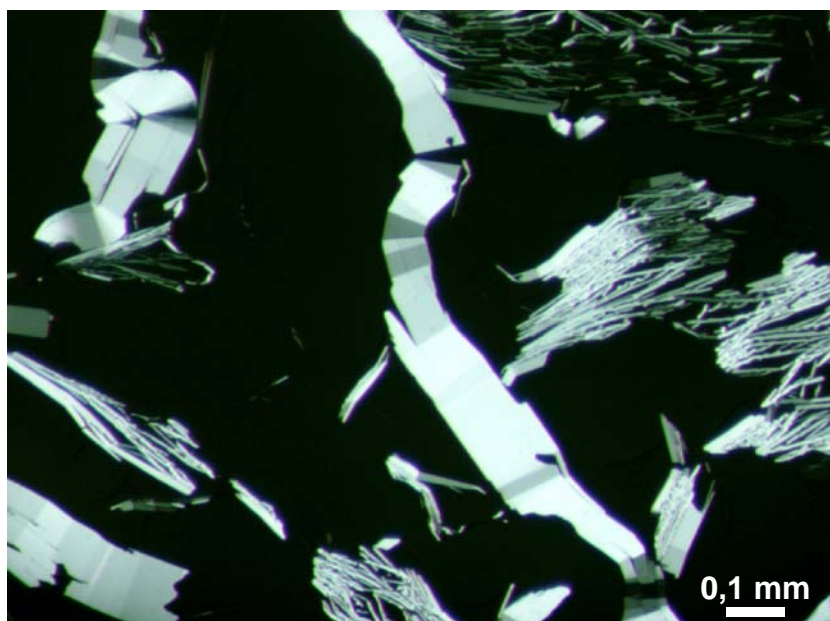


Abb. 134: Plastischkristalline Phase von **1k**, die breiten Bänder sind unter Scherung biegsam.

Röntgendiffraktometrie

- Identische Diffraktogramme bei Raumtemperatur und 250 °C, kein Phasenübergang in diesem Bereich.
- Keine Col_{hp}-Phase.

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie (M_p: unbekannte plastischkristalline Mesophase):

M_p 337 (67) I (1. Aufheizen).

8.2.7 *N,N',N''*-Tris(1,5-dimethylhexyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1m**)

DSC-Phasenübergänge:

- 3 Übergänge beim 1. Aufheizen: 157 °C (2 kJ/mol, nur beim 1. Aufheizen), 258 °C (0,3 kJ/mol, reversibel), 299 °C (44 kJ/mol, reversibel).

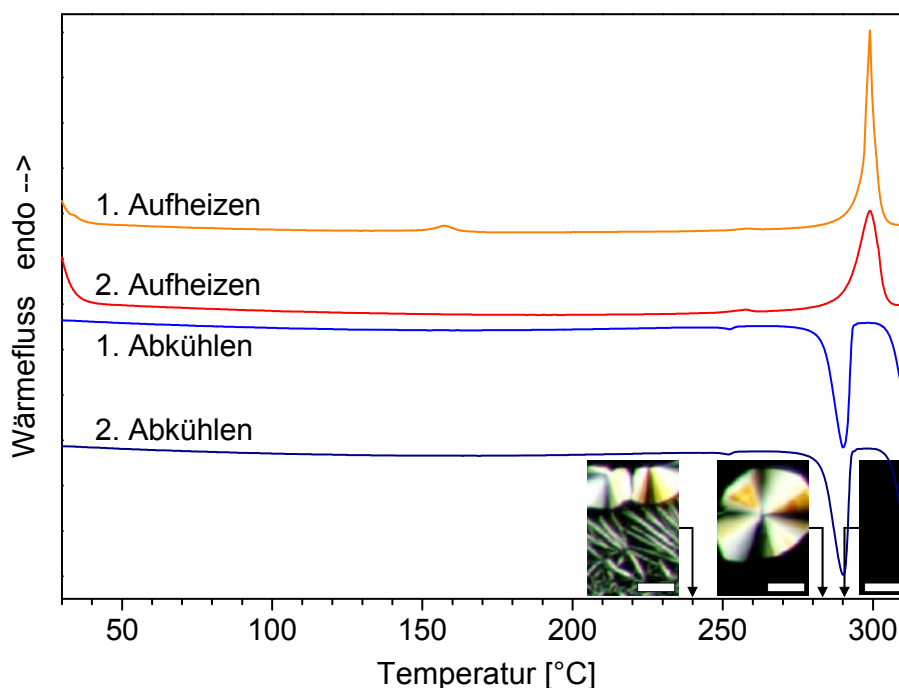


Abb. 135: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1m**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang beim 1. Aufheizen (Kristall \rightarrow plastische Phase): zwischen 100 und 200 °C.
- 2. + 3. Phasenübergang (plastischkristallin \rightarrow flüssigkristallin und schließlich in die isotrope Schmelze): Zwischen 216 °C und ca. 260 °C wird die Probe weicher (d. h. flüssigkristallin) und von 240 – 290 °C isotrop. Beide Übergänge überschneiden sich wie bei **1h**.
- Beim Abkühlen bilden sich wie bei **1l** (vgl. Abb. 49, S. 75) zunächst für eine Col_h -Phase charakteristische Sphärolithe (283 °C) und später plastische Nadeln (251 °C) (Abb. 136).
- Verschiedene Übergangstemperaturen beim 2. Aufheizen: Plastische Phase bei 260 °C, flüssigkristalline Phase bei 290 °C.

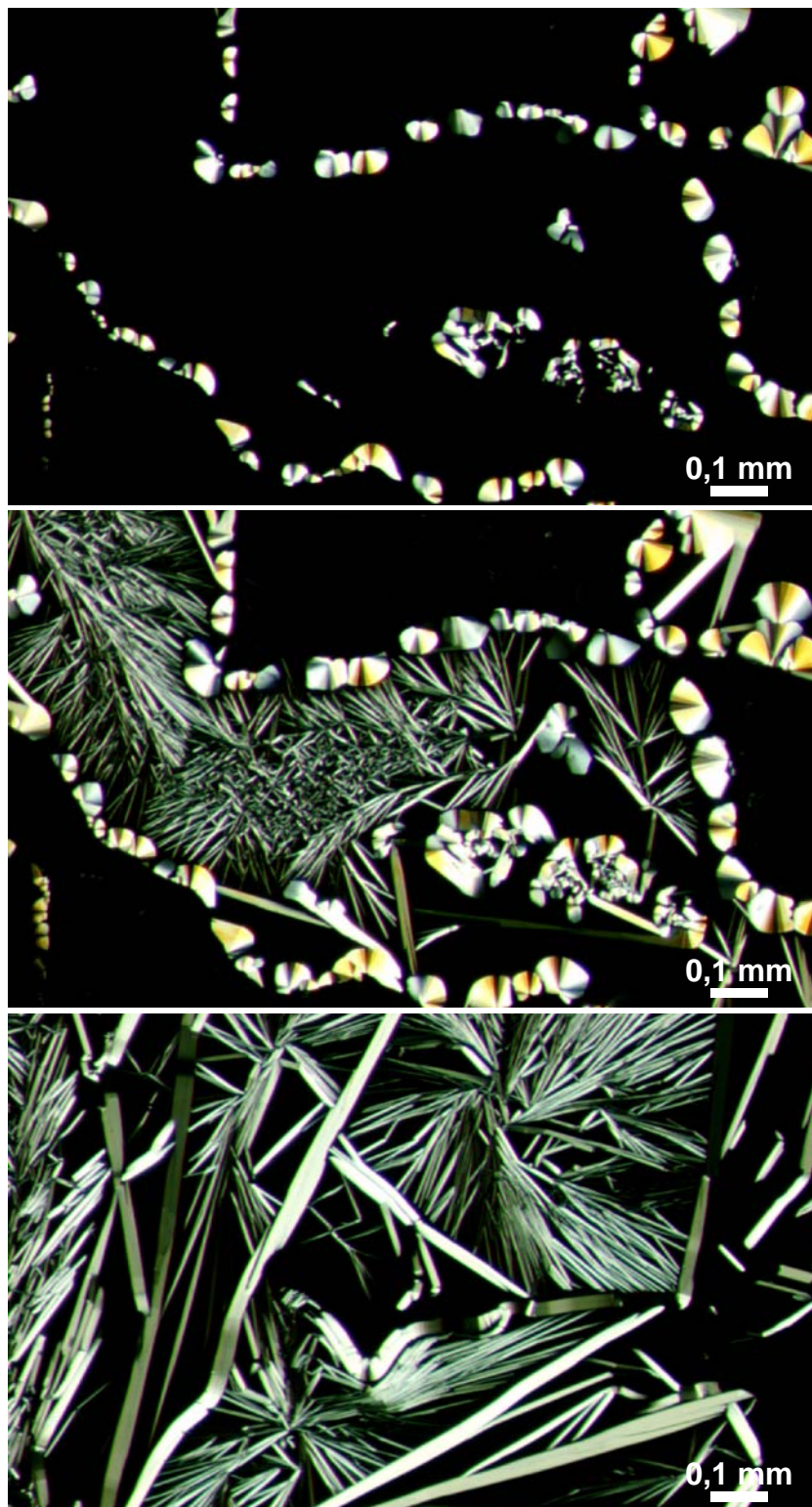


Abb. 136: Texturen von **1m**: Sphärolithe beim Übergang in die Col_{ho} -Phase (oben, 257 °C) und bei tieferer Temperatur zusätzlich gebildete Nadeln der Col_{hp} -Phase (Mitte, 240 °C). Diese Nadeln verhalten sich plastisch und sind unter Scherung verformbar (unten, 200 °C).

Röntgendiffraktometrie:

- Col_{hp}-Phase bei 150 °C (hexagonal wegen [110]-Reflex, kolumnar wegen [001]-Reflex, 3-dim. Ordnung wegen gemischter Reflexe). Probe vorher auf 250 °C geheizt, d. h. der nur beim 1. Aufheizen auftretende DSC-Übergang ist bereits überschritten.
- Keine Änderung bei 250 °C.
- Bei Raumtemperatur (Probe vorher nicht geschmolzen) und bei 120 °C (nicht abgebildet): Kristalline Phase ohne hexagonale Ordnung.

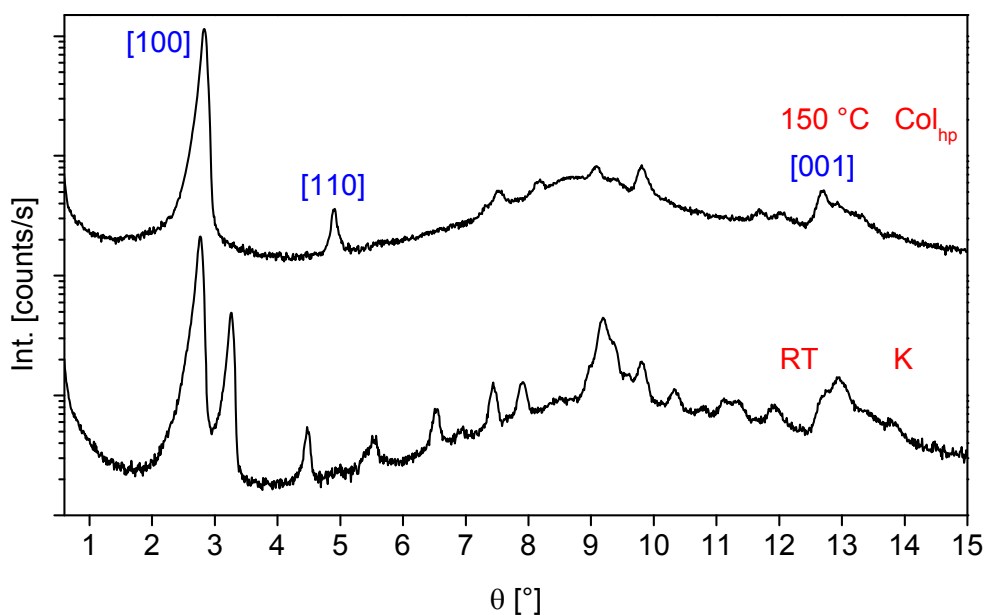


Abb. 137: Röntgendiffraktogramme von **1m** zeigen eine kristalline Phase bei Raumtemperatur und eine Col_{hp}-Phase bei 150 °C. Der Kolumnenabstand a der Col_{hp}-Phase errechnet sich aus den Abständen der Reflexe [100] und [110], man erhält $a = 1,801$ nm. Der Diskabstand $d_{[001]}$ errechnet sich direkt aus dem [001]-Reflex, man erhält $d_{[001]} = 0,350$ nm.

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie:

K 157 (2) Col_{hp} 258 (0,3) Col_{ho} 299 (44) I (1. Aufheizen).

Die Col_{ho}-Phase konnte nicht mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden, da Messungen nur bis 250 °C möglich sind. Aufgrund ihrer Textur und dem analogen Verhalten der Probe zu Verbindung **1l** kann aber von einer Col_{ho}-Phase ausgegangen werden. Die Kristallisation ist kinetisch gehemmt, daher ist die kristalline Phase nur beim 1. Aufheizen zu beobachten.

8.2.8 *N,N',N''*-Tris(1-methylheptyl)-1,3,5-benzotricarboxamid (**1n**)

DSC-Phasenübergänge:

- Nur ein reversibler Übergang: 303 °C (51 kJ/mol, 1. Aufheizen).

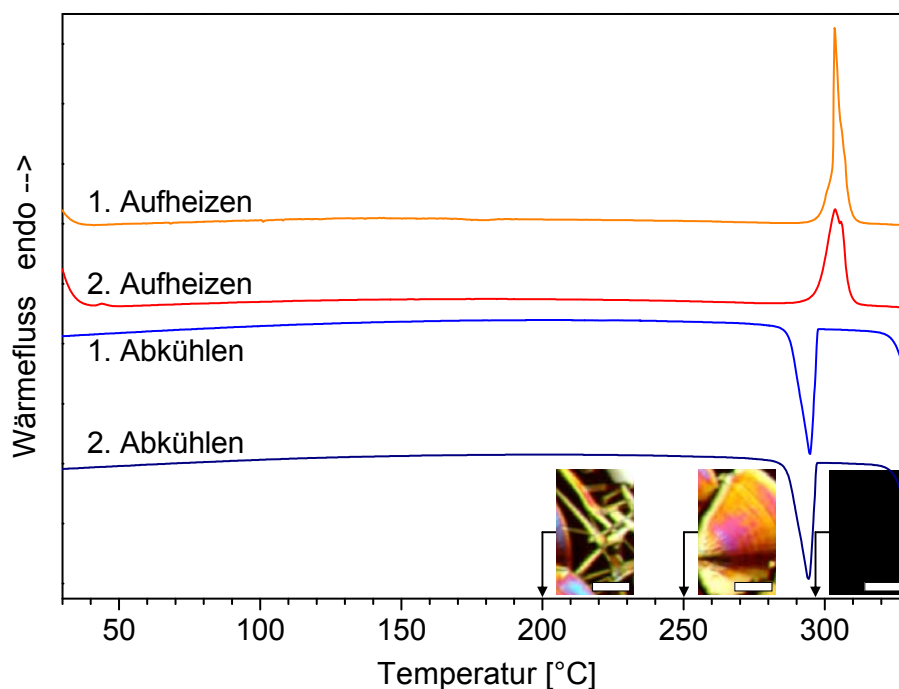


Abb. 138: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1n**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- Im Gegensatz zur DSC 3 Phasenübergänge (sehr breit, unscharf).
- 1. Phasenübergang: Schon bei Raumtemperatur entstehen unter starker Scherung Bereiche mit Mesophase. Probe wird im Bereich von 100 – 200 °C wachstartig klebrig, wie in einer plastischkristallinen Mesophase.
- 2. Phasenübergang: 215 – 268 °C weiche Mesophase, flüssigkristallin.
- 3. Phasenübergang: 235 – 297 °C Mesophase wird isotrop, Übergangsbereiche überschneiden sich.
- Beim Abkühlen: Wie bei **1m** zunächst Sphärolithe (277 °C, charakteristisch für Col_h), später feine Nadeln (244 °C, plastische Phase) (Abb. 139).
- Übergangstemperaturen beim 2. Aufheizen: Plastische Phase bei 220 – 250 °C, flüssigkristalline Phase bei 250 – 284 °C.

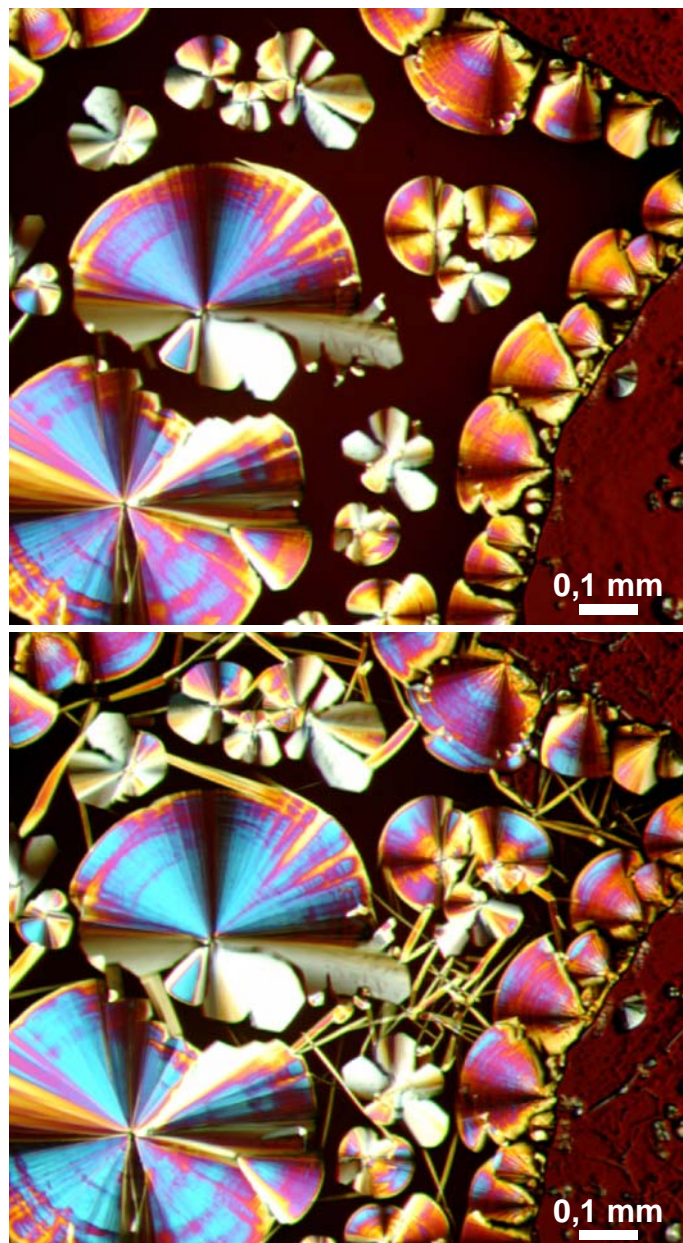


Abb. 139: Texturen von **1n**: Sphärolithe der Col_{ho}-Phase (oben, 250 °C) und beim Abkühlen zusätzlich erscheinende Nadeln der Col_{hp}-Phase (unten, 200 °C).

Röntgendiffraktometrie:

- 2 unscharfe Phasenübergänge zwischen Raumtemperatur und 250 °C.
- Raumtemperatur und 80 °C: Kristalline Phase ohne hexagonale Ordnung.
- 100 °C: Erste Vorboten einer hexagonalen Phase.
- 120 °C: Mischung aus K und Col_{hp}-Phase.
- 150 und 180 °C: Col_{hp}-Phase.
- 220 °C: Gemischte Reflexe werden schwächer.
- 250 °C: Gemischte Reflexe fast gar nicht mehr vorhanden, überwiegend Col_{ho}-Phase.

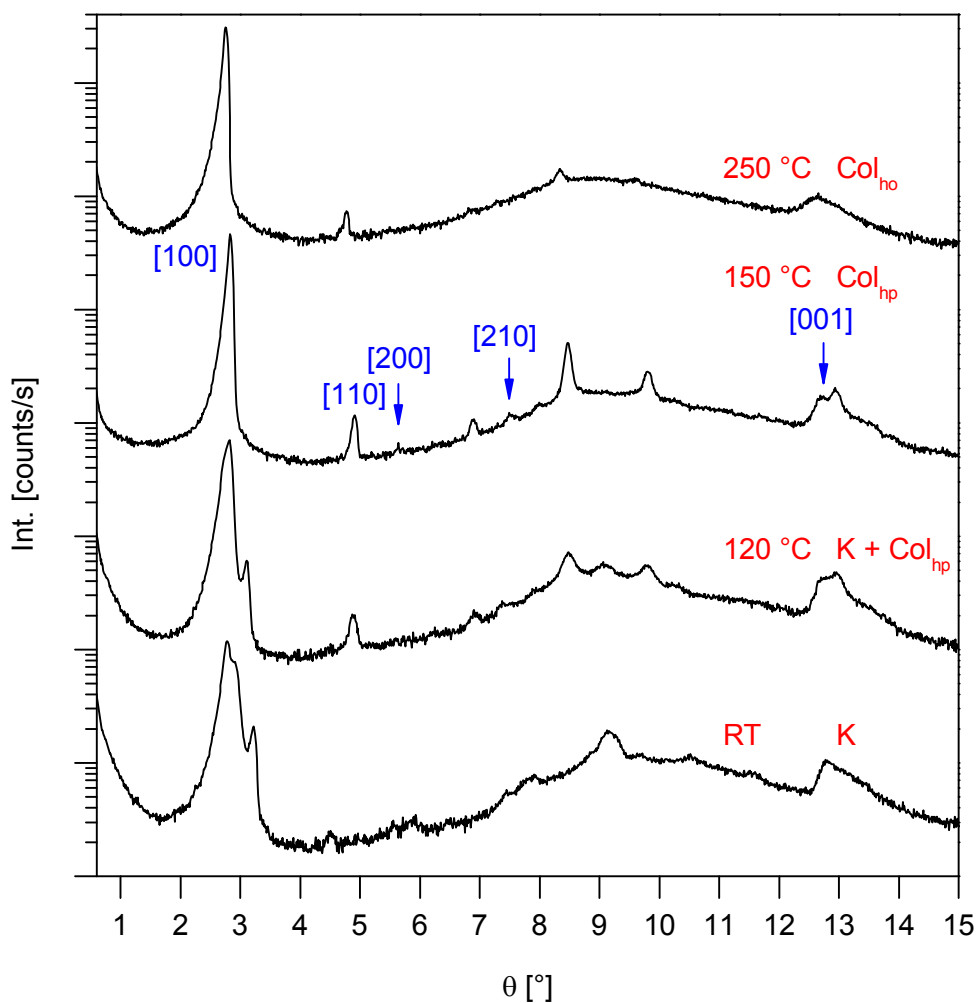


Abb. 140: Röntgendiffraktogramme von **1n** bei verschiedenen Temperaturen: Kristalline Phase bei Raumtemperatur, Col_{hp} -Phase bei 150 °C sowie Col_{ho} -Phase bei 250 °C. Bei 120 °C liegt ein Phasengemisch vor. Der Kolumnenabstand a der Col_{hp} -Phase errechnet sich aus den Abständen der Reflexe [100], [110], [200] und [210], man erhält $a = 1,805 \text{ nm}$. Der Diskabstand $d_{[001]}$ errechnet sich direkt aus dem [001]-Reflex, man erhält $d_{[001]} = 0,350 \text{ nm}$.

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie:

$\text{K} \approx 120 \text{ Col}_{\text{hp}} \approx 250 \text{ Col}_{\text{ho}} 303 (51) \text{ I}$ (1. Aufheizen).

Da in der DSC nur der Klärpunkt zu sehen ist, wurden für die anderen Übergänge die Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie verwendet. Da diese Übergänge sehr breit sind, sind die angegebenen Übergangstemperaturen nur ungefähre Werte. Die angegebene Phasenfolge wird aber durch die beobachteten Texturen und das analoge Verhalten der Probe zu Verbindung **1m** bestätigt.

8.2.9 *N,N',N''*-Tris(6-methylheptyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1o**)

DSC-Phasenübergänge:

- Ähnlich **1l** (vgl. Abschnitt 3.4.2, S. 74).
- 2 reversible Übergänge, 1. Aufheizen:
240 °C (0,12 kJ/mol, Ausschnittsvergrößerung), 291 °C (48 kJ/mol).

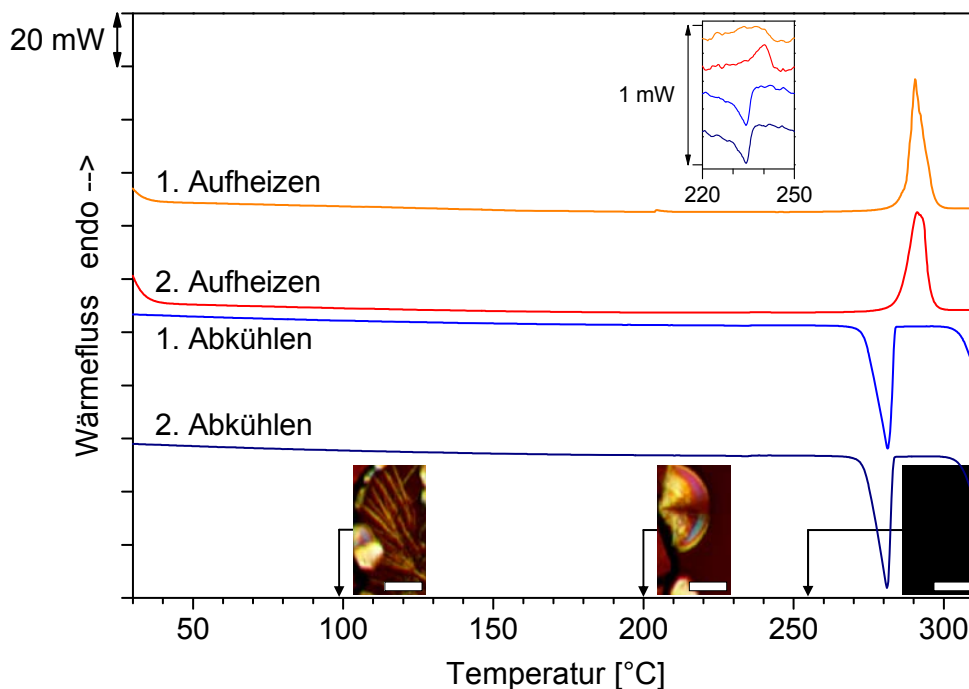


Abb. 141: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1o**, Ausschnittsvergrößerung im Bereich des schwachen Übergangs, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Aufheizen: Bei Raumtemperatur vorhandene Nadeln werden plastisch.
- 1. Phasenübergang (plastisch \rightarrow flüssigkristallin): 208 °C.
- 2. Phasenübergang (flüssigkristallin \rightarrow isotrop): 208 – 253 °C (überlagert mit 1. Übergang).
- Beim Abkühlen: Wie bei **1n** erst Sphärolithe und später Nadeln (Abb. 142).
- Übergangstemperaturen beim 2. Aufheizen: Plastische Phase bei 195 °C, flüssigkristalline Phase bei 210 °C.

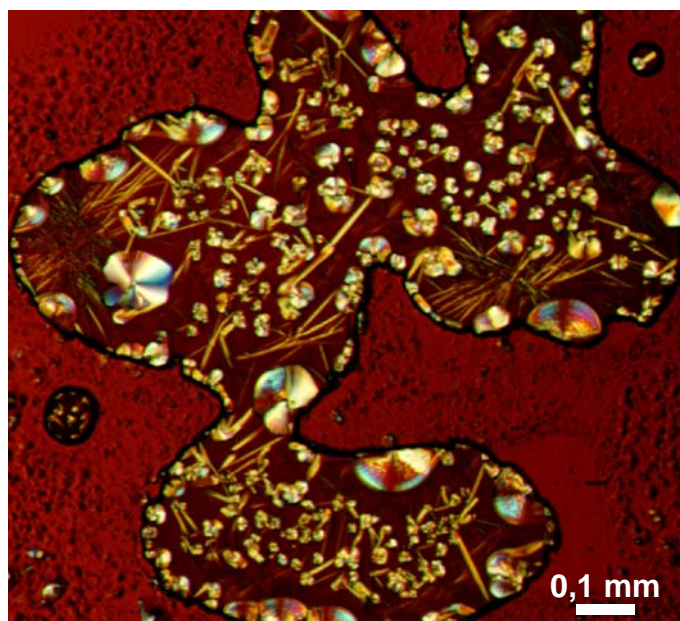


Abb. 142: Sphärolithe und Nadeln von **1o** bei 100 °C.

Röntgendiffraktometrie:

- 150 °C: Col_{hp}-Phase (vgl. **1l**, Abb. 50, S. 77).
- Raumtemperatur (nicht erwärmt): Gleiche Signale wie bei 150 °C, nur zu geringeren Abständen verschoben (Tabelle 26).
- 250 °C: Col_{ho}-Phase (wie bei **1l**).

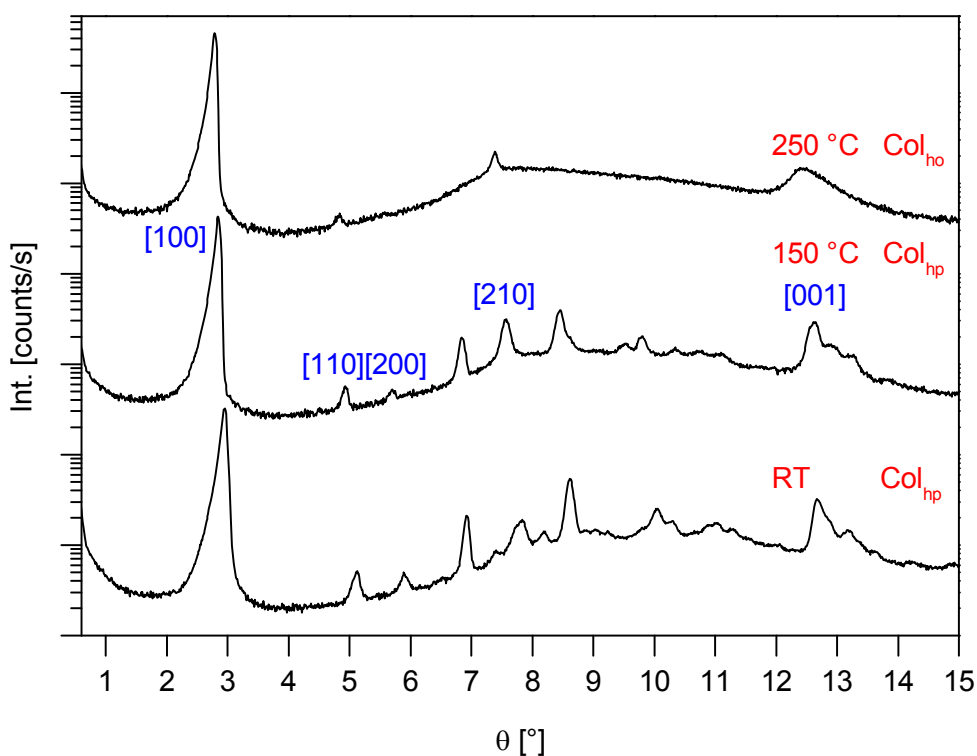


Abb. 143: Röntgendiffraktogramme von **1o** zeigen eine Col_{hp} -Phase bei Raumtemperatur und 150 °C. Bei 250 °C ist die dreidimensionale Ordnung verloren gegangen, eine Col_{ho} -Phase wurde gebildet.

Tabelle 26: Netzebenenabstände der Verbindung **1o** bei 150 °C.

	<i>d</i> [nm]		
	RT	150 °C	250 °C
[100]	1,497	1,555	1,589
[110]	0,862	0,897	0,913
[200]	0,751	0,777	0,792
[210]	0,566	0,586	0,600
[001] (Diskotenabstand)	0,351	0,353	0,357
Kolumnenabstand	1,728	1,793	1,831

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie:

Col_{hp} 240 (0,1) Col_{ho} 291 (48) I (1. Aufheizen).

8.2.10 *N,N',N''*-Tris(3,7-dimethyloctyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1p**)

DSC-Phasenübergänge:

- Ein reversibler Übergang: 244 °C (30 kJ/mol, 1. Aufheizen).
- Nur beim 1. Aufheizen: ein breiter, schwacher Übergang bei 57 °C (1,8 kJ/mol).

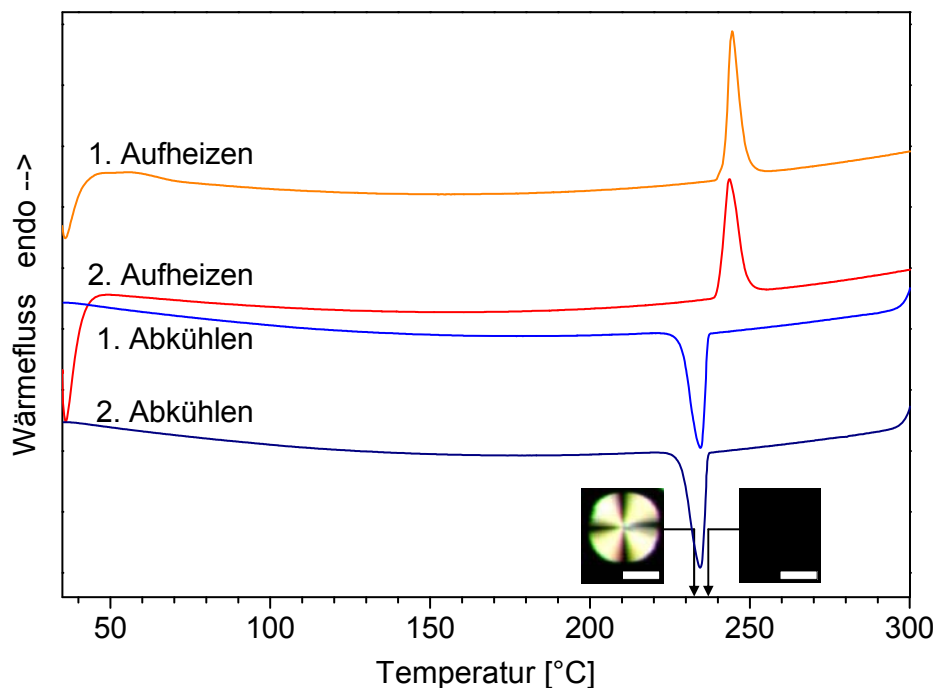


Abb. 144: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **1p**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 µm.

Polarisationsmikroskopie:

- Bei Raumtemperatur unter Scherung schmierig, wachsartig (plastischkristalline Mesophase).
- 1. Phasenübergang (plastisch → flüssigkristallin): Raumtemperatur bis 55 °C.
- 2. Phasenübergang (flüssigkristallin → isotrop): 192 – 237 °C.
- Abkühlen: Sphärolithtextur, charakteristisch für Col_h-Phasen (Abb. 145).

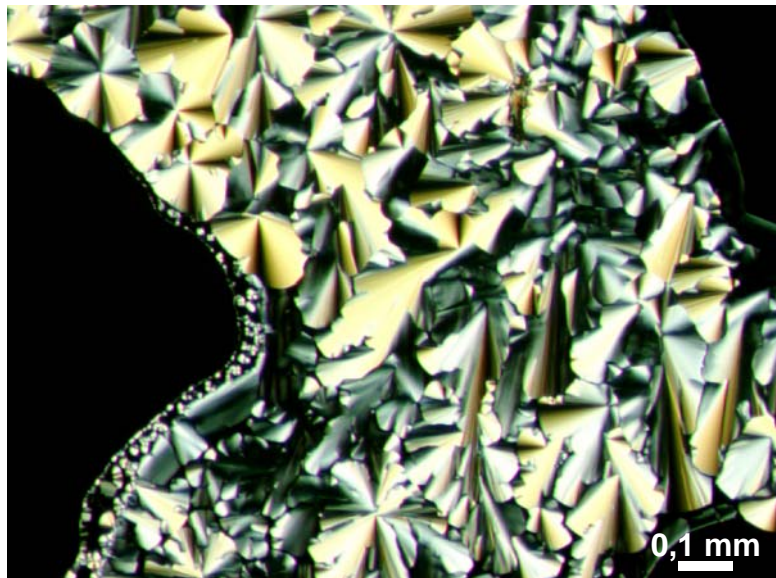


Abb. 145: Sphärolithstruktur von **1p** bei 150 °C.

Röntgendiffraktometrie:

- 150 °C: Col_{ho}-Phase (4 charakteristische Reflexe).
- Raumtemperatur: Etliche zusätzliche Signale, 3-dim. Ordnung, Col_{hp}-Phase.
- 80 °C: Col_{ho}-Phase wie bei 150 °C.

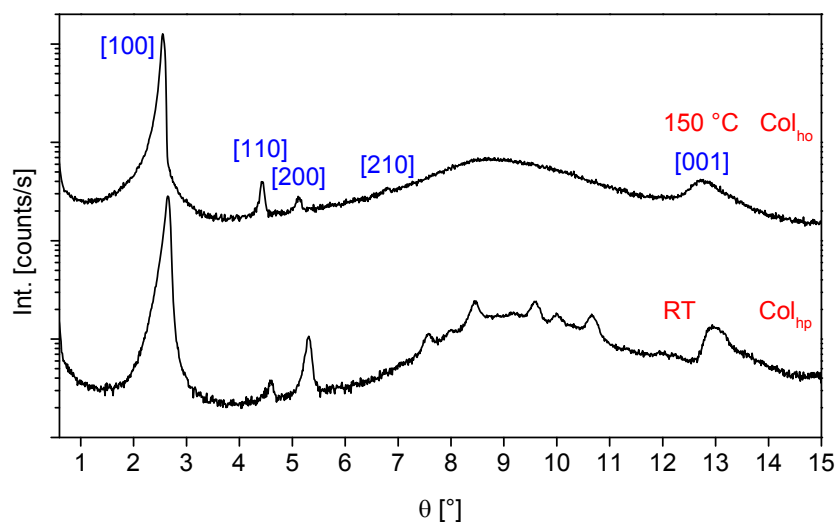


Abb. 146: Röntgendiffraktogramme von **1p** zeigen eine Col_{hp}-Phase bei Raumtemperatur und eine Col_{ho}-Phase bei 150 °C. Der Kolumnenabstand a der Col_{ho}-Phase errechnet sich aus den Abständen der Reflexe [100], [110], [200] und [210], man erhält $a = 1,994 \text{ nm}$. Der Diskabstand $d_{[001]}$ errechnet sich direkt aus dem [001]-Reflex, man erhält $d_{[001]} = 0,349 \text{ nm}$.

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie: Col_{hp} 57 (1,8) Col_{ho} 244 (31) I (1. Aufheizen).

8.2.11 *N,N',N''*-Tributyl-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2a**)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen: 2 Übergänge, 110 °C (4 kJ/mol), 387 °C (76 kJ/mol).
- 2. Aufheizen: 2. Übergang verschoben (teilweise thermischer Abbau wegen Messung bis 400 °C).

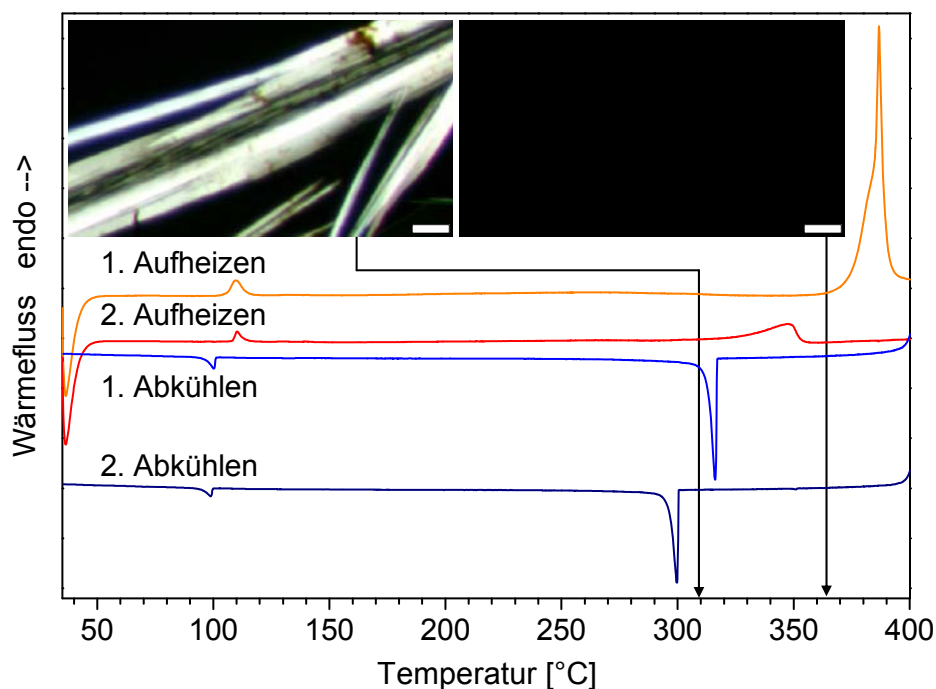


Abb. 147: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **2a**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang (kristallin \rightarrow kristallin): 100 – 120 °C.
- 2. Phasenübergang (kristallin \rightarrow isotrop): 363 °C.
- Keine Mesophase.

Röntgendiffraktometrie erübrigt sich. Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC und Polarisationsmikroskopie:

K_1 110 (4) K_2 387 (76) I (1. Aufheizen).

8.2.12 *N,N',N''*-Tri n -pentyl-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2b**)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen: 2 Übergänge, 140 °C (4 kJ/mol), 354 °C (65 kJ/mol).
- 2. Aufheizen: 2. Übergang verschoben (teilweise thermischer Abbau, beim 3. Zyklus noch stärker).

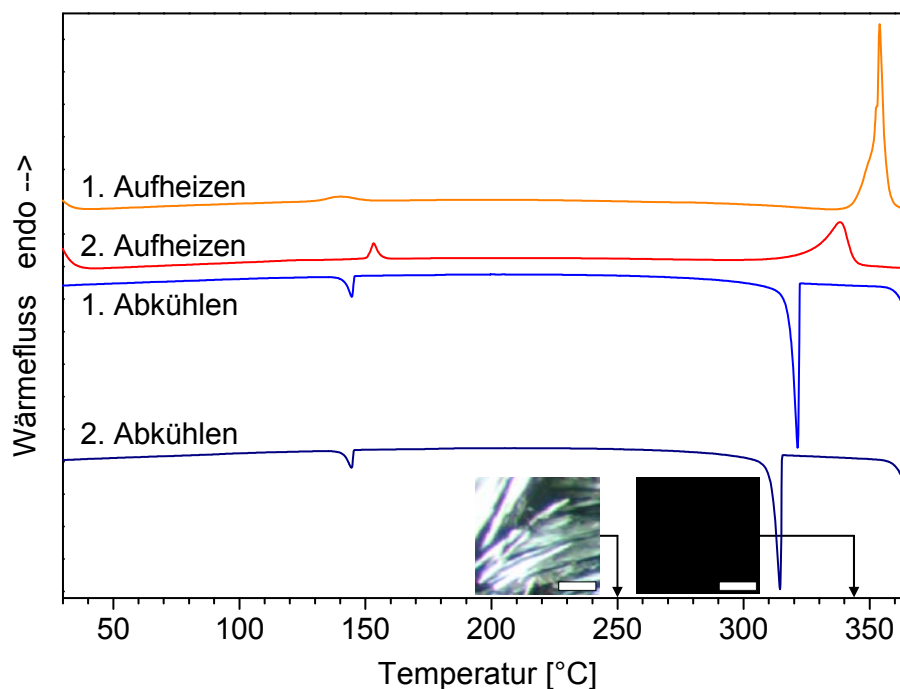


Abb. 148: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **2b**.

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang (kristallin → kristallin): nicht beobachtet.
- 2. Phasenübergang (kristallin → isotrop): 329 – 343 °C.
- Keine Mesophase.

Röntgendiffraktometrie erübrigt sich. Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC und Polarisationsmikroskopie:

K₁ 140 (4) K₂ 354 (65) I (1. Aufheizen).

8.2.13 *N,N',N''*-Trihexyl-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (2c)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen: 3 Übergänge, 224 °C (1,1 kJ/mol), 254 °C (5 kJ/mol), 314 °C (29 kJ/mol).
- 2. Aufheizen: Übergänge zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

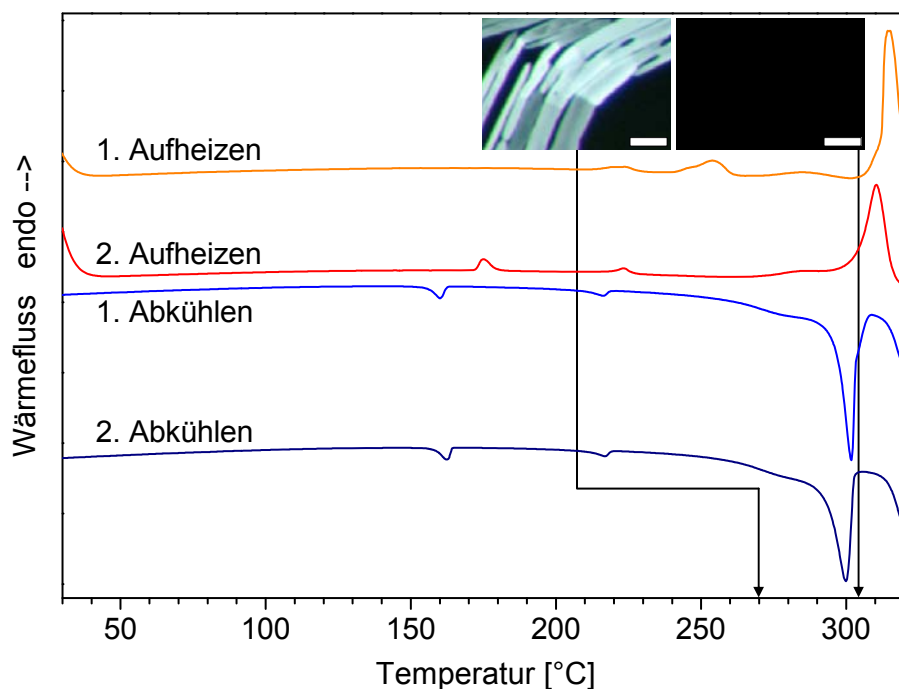


Abb. 149: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von 2c, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang (kristallin \rightarrow kristallin): 200 – 230 °C.
- 2. Phasenübergang (kristallin \rightarrow plastischkristallin): 250 – 261 °C.
- 3. Phasenübergang (plastischkristallin \rightarrow isotrop): 304 °C.
- Abkühlen: Unter Scherung biegsame Nadeln der plastischkristallinen Phase entstehen bei 289 °C (Abb. 150).

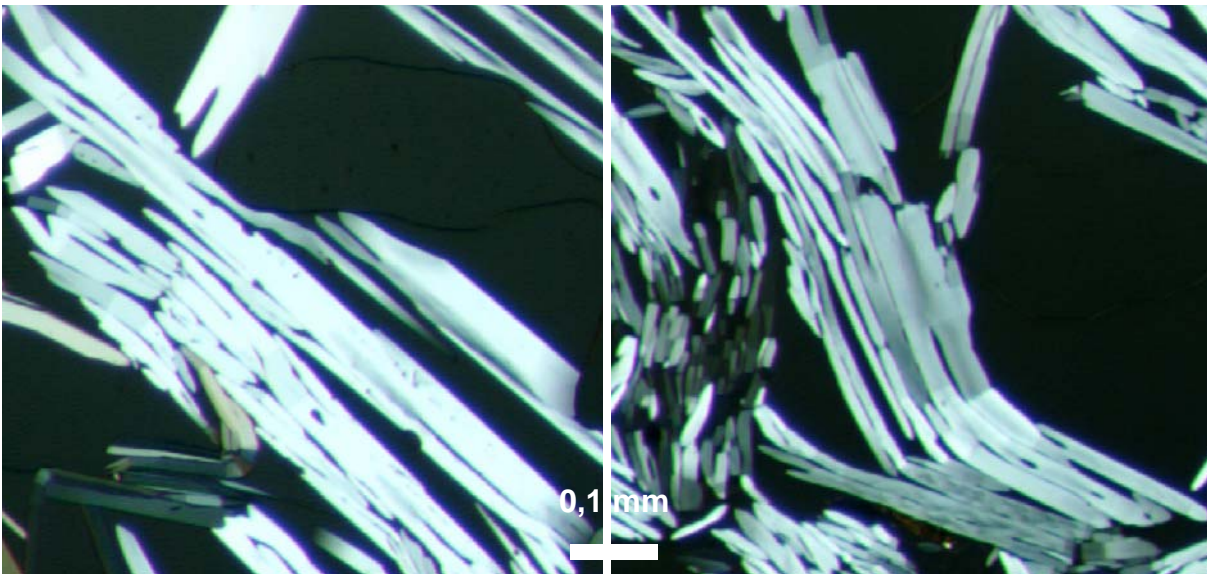


Abb. 150: Plastische Kristalle von $2c$ bei 270 °C , die unter Scherung biegsam sind (links: vor dem Scheren, rechts: danach).

Röntgendiffraktometrie:

- 250 °C : Rechtwinkliges Gitter und 3-dim. Ordnung, daher Col_{rp} -Phase (vgl. **2f**, S. 92ff).
- Im Gegensatz zu **2f** keine Verwechslungsgefahr mit hexagonalem Gitter.

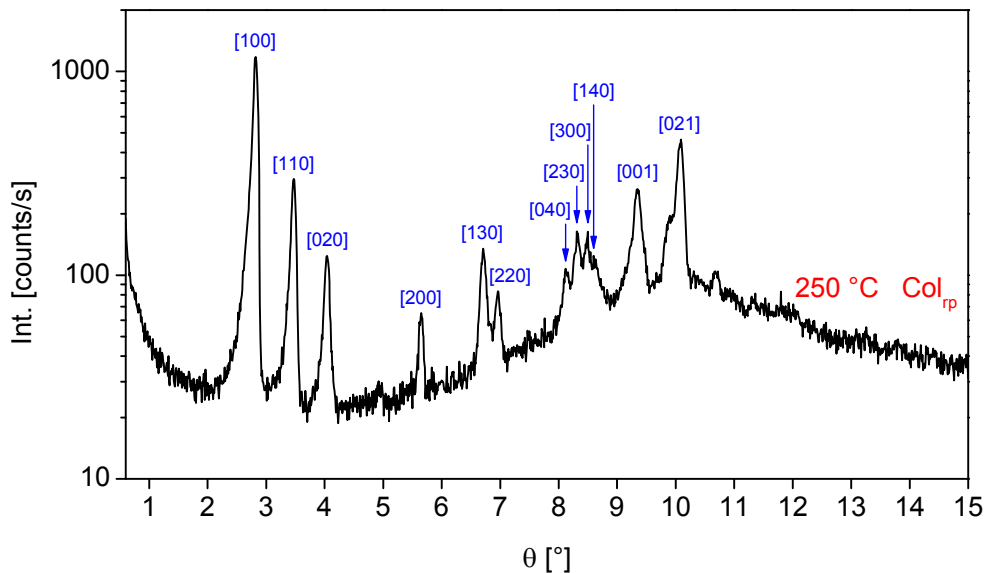


Abb. 151: Röntgendiffraktogramm von $2c$ in der Col_{rp} -Phase (250 °C).

Tabelle 27: Indizierung der Netzebenenabstände in der Col_{rp} -Phase von **2c** (250 °C).

250 °C	<i>d</i> [nm]
[100]	1,566
[110]	1,273
[020]	1,094
[200]	0,783
[130]	0,659
[220]	0,636
[040]	0,545
[230]	0,533
[300]	0,521
[140]	0,515
[001] (Diskotenabstand)	0,474
[021]	0,440
<i>a</i>	1,565
<i>b</i>	2,184

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie:

K_1 224 (1) K_2 254 (5) Col_{rp} 314 (29) I (1. Aufheizen).

8.2.14 *N,N',N''*-Triheptyl-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2d**)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen: 4 Übergänge, 200 °C, 218 °C (nicht basisliniengetrent), 290 °C (25 kJ/mol), 319 °C (13 kJ/mol).
- 2. Aufheizen: Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen, die ersten beiden Übergänge fallen zusammen.

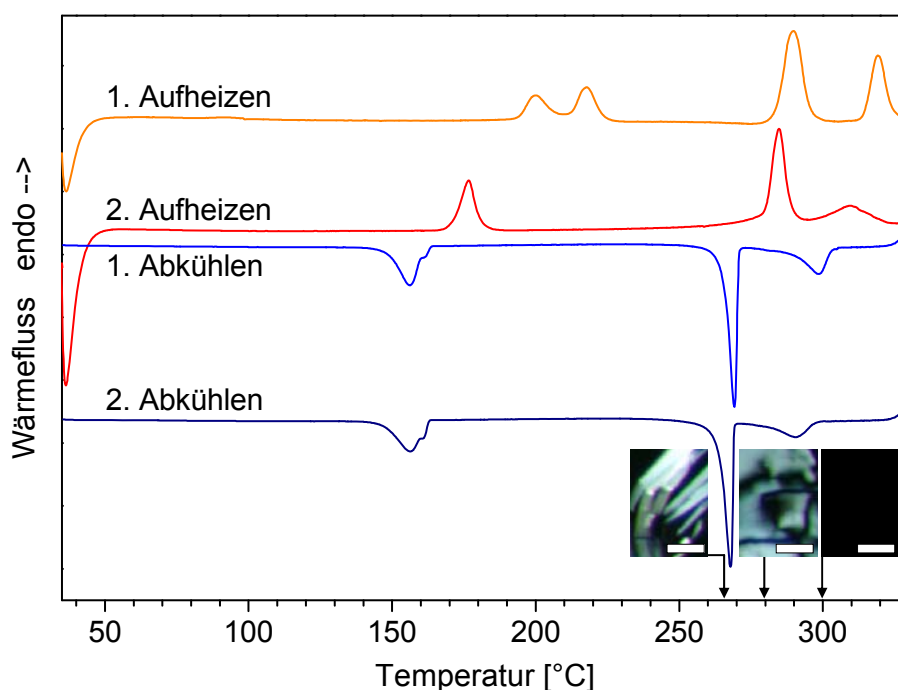


Abb. 152: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **2d**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang (kristallin \rightarrow kristallin): 200 – 220 °C.
- 2. Phasenübergang (kristallin \rightarrow plastischkristallin): 240 °C.
- 3. Phasenübergang (plastischkristallin \rightarrow nematisch): 286 °C.
- 4. Phasenübergang (nematisch \rightarrow isotrop): 286 °C.
- Abkühlen: nematische Tröpfchen bei 290 °C, dann Schlierentextur (Abb. 153).
- Plastischkristalline Phase bei 275 °C (Abb. 154).
- Umwandlung in die kristalline Phase bei 153 °C.

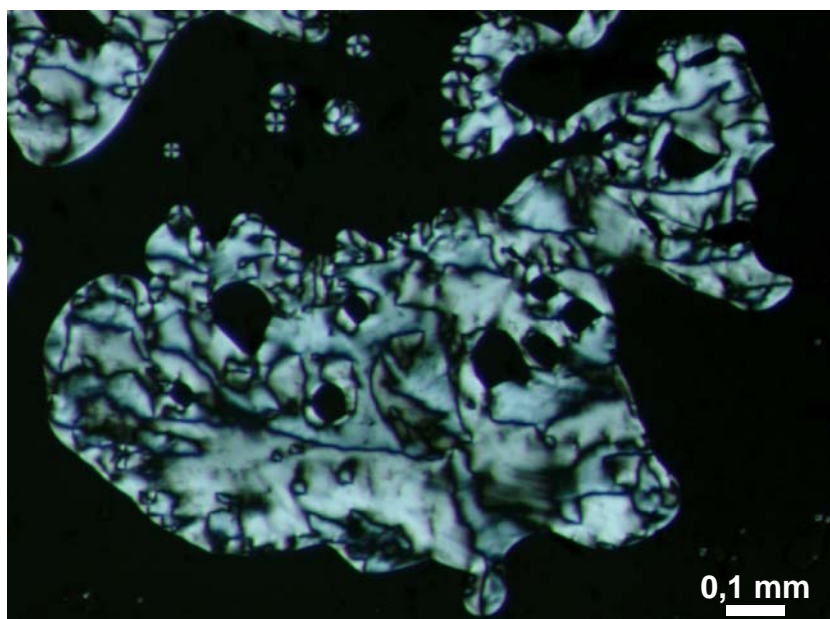


Abb. 153: Verbindung **2d** bei 280 °C: Nematische Phase, beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze entstehen zunächst nematische Tröpfchen, die unter Scherung zu einer Schlierentextur verschmelzen.

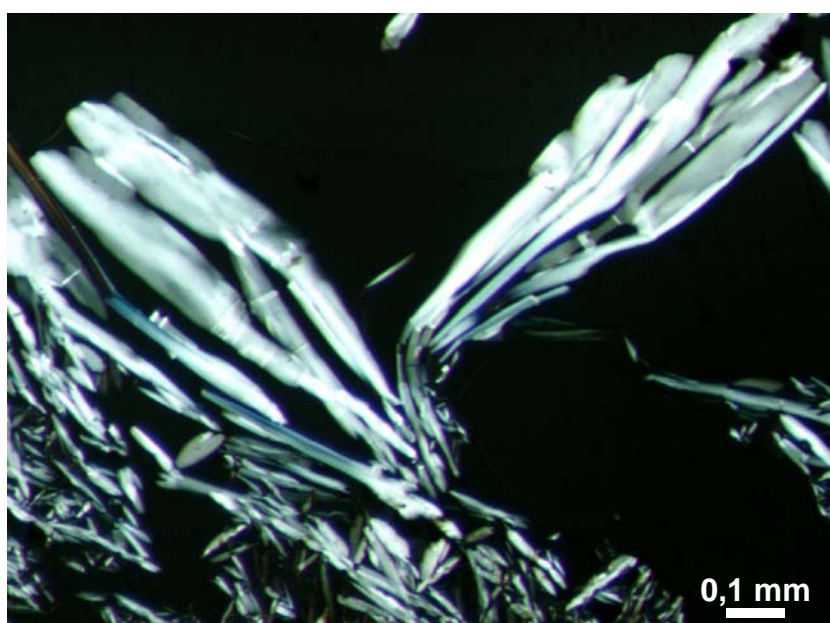


Abb. 154: Verbindung **2d** bei 267 °C: Plastische Kristalle, die unter Scherung biegsam sind (Bildmitte).

Röntgendiffraktometrie:

- 250 °C: Col_{lp}-Phase wie bei **2c**.
- Nematische Phase kann nicht untersucht werden, Messungen nur bis 250 °C möglich.

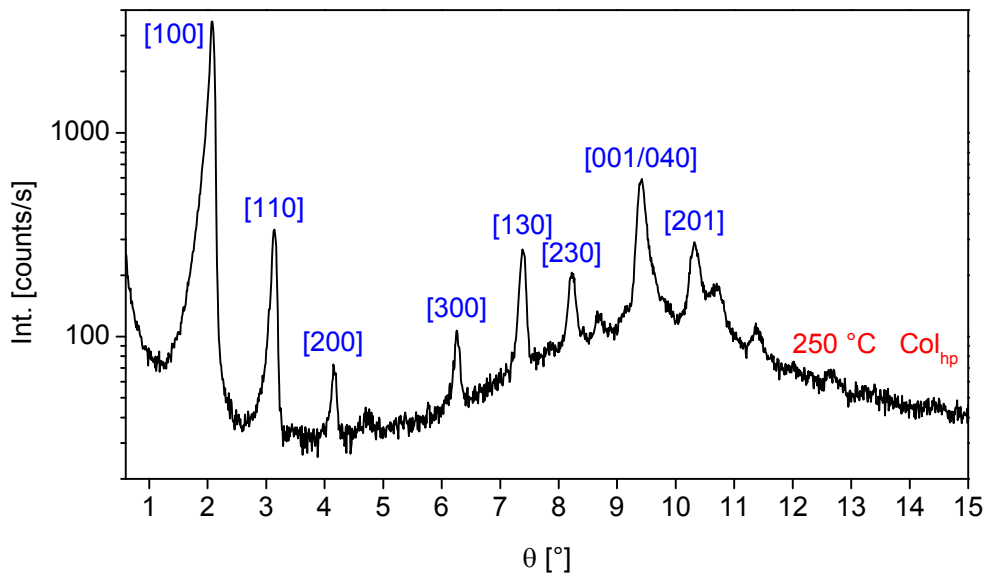


Abb. 155: Röntgendiffraktogramm von $2d$ in der Col_{rp} -Phase (250 °C).

Tabelle 28: Indizierung der Netzebenenabstände in der Col_{rp} -Phase von $2d$ (250 °C).

250 °C	d [nm]
[100]	2,123
[110]	1,407
[200]	1,065
[300]	0,707
[130]	0,600
[230]	0,539
[001] (Diskotenabstand) / [040]	0,471
[201]	0,430
a	2,124
b	1,878

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie:

K₁ 200 K₂ 218 Col_{rp} 290 (25) N 319 (13) I (1. Aufheizen).

8.2.15 *N,N',N''*-Trioctyl-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2e**)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen: 4 Übergänge, 43 °C (3 kJ/mol), 189 °C (22 kJ/mol), 276 °C (26 kJ/mol), 320 °C (11 kJ/mol)
- 2. Aufheizen: Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen, nur der niedrigste Übergang ist zu höherer Temperatur verschoben.
- Abkühlen: die beiden Übergänge mit den niedrigsten Temperaturen fallen zusammen.

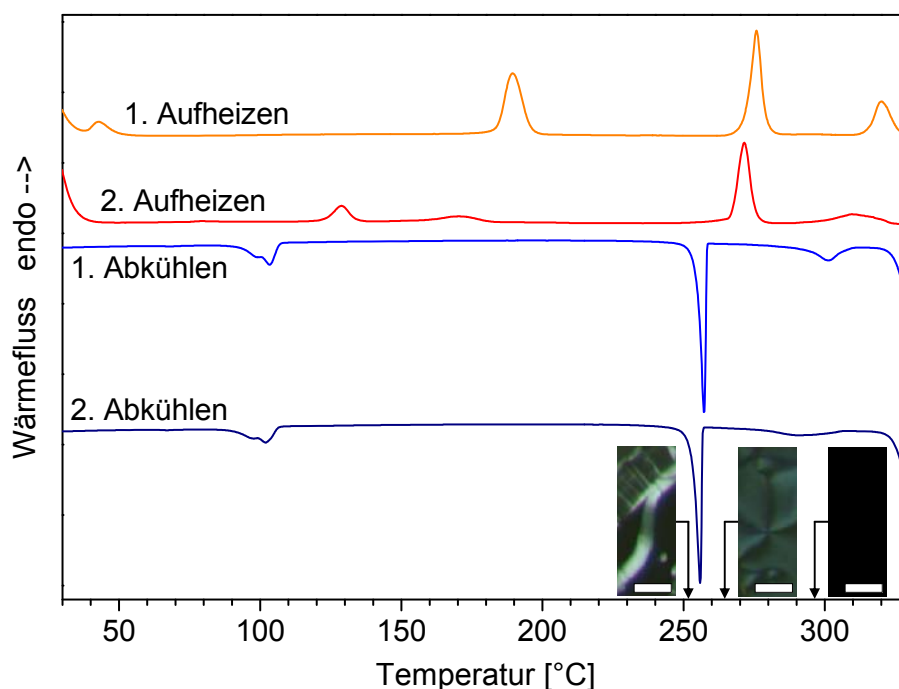


Abb. 156: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **2e**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang (kristallin \rightarrow kristallin): nicht beobachtet.
- 2. Phasenübergang (kristallin \rightarrow plastischkristallin): 200 – 250 °C (Abb. 157).
- 3. Phasenübergang (plastischkristallin \rightarrow nematisch): 270 – 277 °C (Abb. 158).
- 4. Phasenübergang (nematisch \rightarrow isotrop): 297 °C.
- Abkühlen: Nematische Tröpfchen bei 283 °C, später nematische Schlierentextur (Abb. 159).
- Unter Scherung werden biegsame, plastische Kristalle bei 265 °C gebildet, die zu balkenartigen Strukturen zusammenwachsen (Abb. 160).
- Unter 125 °C: Probe hart, nicht mehr scherbbar.

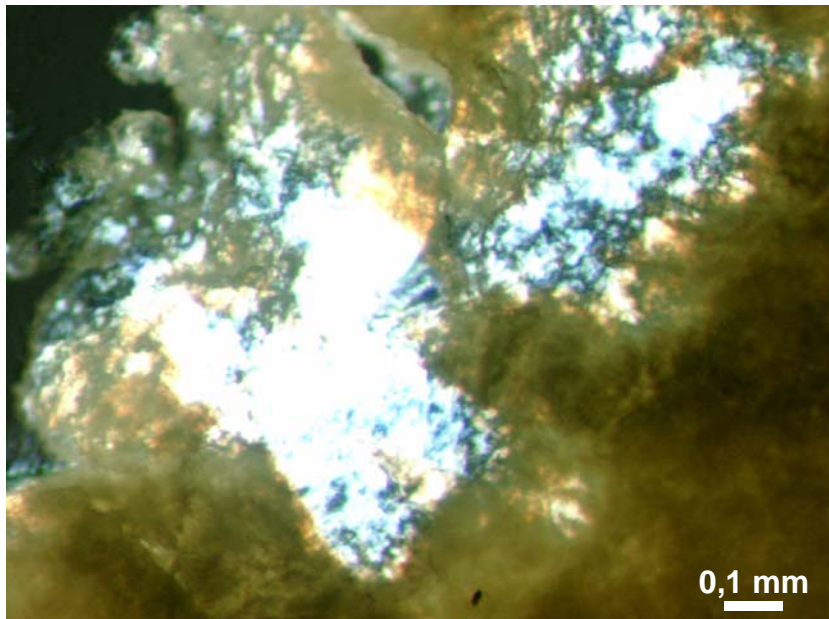


Abb. 157: Verbindung 2e beim 1. Aufheizen auf 200 °C: Kristalline Phase (dunkel) und helle Mesophasentextur.

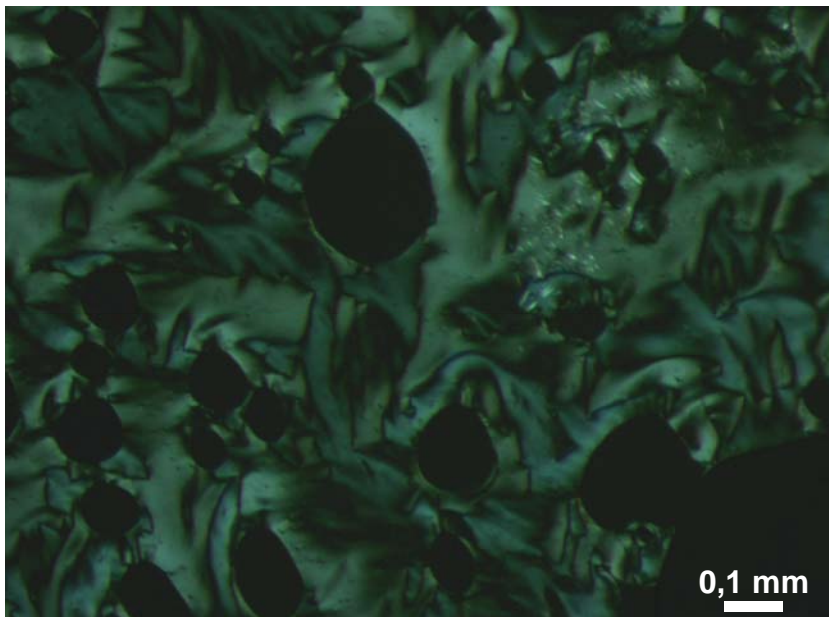


Abb. 158: Verbindung 2e beim 1. Aufheizen auf 277 °C: Schlierentextur der nematischen Phase mit Resten der höher geordneten Mesophasentextur (helle Flecken oben rechts).

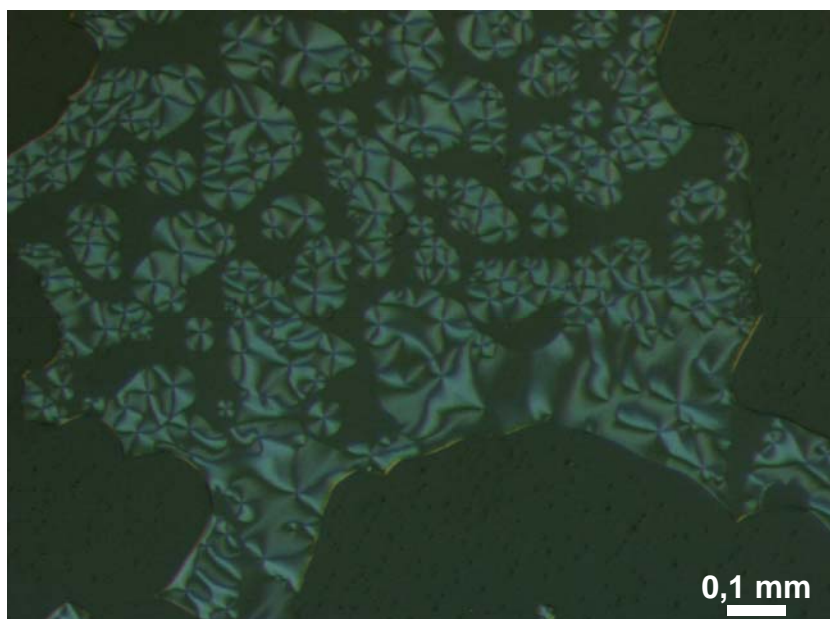


Abb. 159: Verbindung **2e** bei 265 °C: Nematische Phase, beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze entstehen zunächst nematische Tröpfchen, die dann zu einer Schlierentextur verschmelzen.

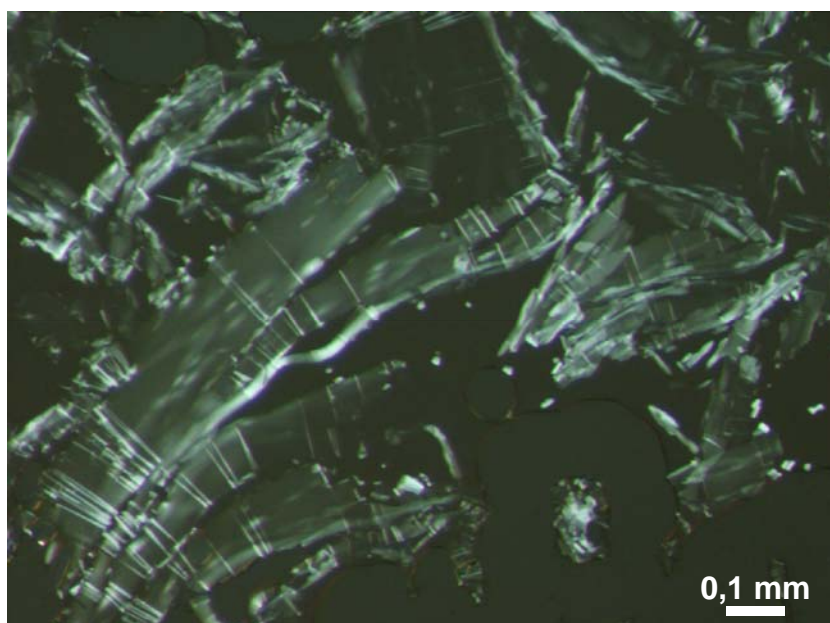


Abb. 160: Verbindung **2e** bei 252 °C: Plastische Kristalle, die unter Scherung biegsam sind (helle Linie, Bildmitte).

Röntgendiffraktometrie:

- 200 °C: Col_{lp}-Phase wie bei **2c** und **2d**.
- 100 °C: Kristalline Phase K₂.
- Raumtemperatur: Andere Modifikation, K₁.

- Nematische Phase kann nicht untersucht werden, Messungen nur bis 250 °C möglich.

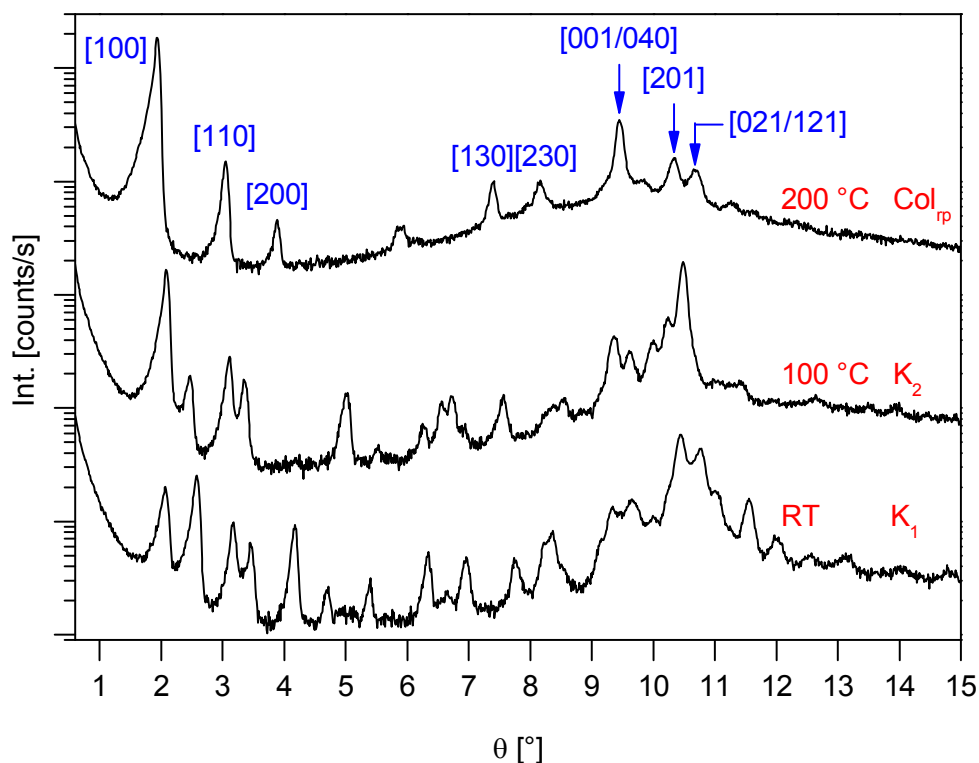


Abb. 161: Röntgendiffraktogramme von **2e** zeigen eine Col_{rp} -Phase bei 200 °C und zwei kristalline Phasen bei 100 °C bzw. Raumtemperatur.

Tabelle 29: Indizierung der Netzebenenabstände in der Col_{rp} -Phase von **2e** (200 °C).

200 °C	d [nm]
[100]	2,288
[110]	1,448
[200]	1,139
[130]	0,597
[230]	0,543
[001] (Diskotenabstand) / [040]	0,469
[201]	0,429
[021]	0,416
a	2,283
b	1,865

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie:

K_1 43 (3) K_2 189 (22) Col_{rp} 276 (26) N 320 (11) I (1. Aufheizen).

8.2.16 *N,N',N''*-Tris(2-methylbutyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (2g)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen: ein starker Übergang, 372 °C (71 kJ/mol).
- 2. Aufheizen: mehrere schwache Übergänge durch teilweisen thermischen Abbau (Messung bis 400 °C).

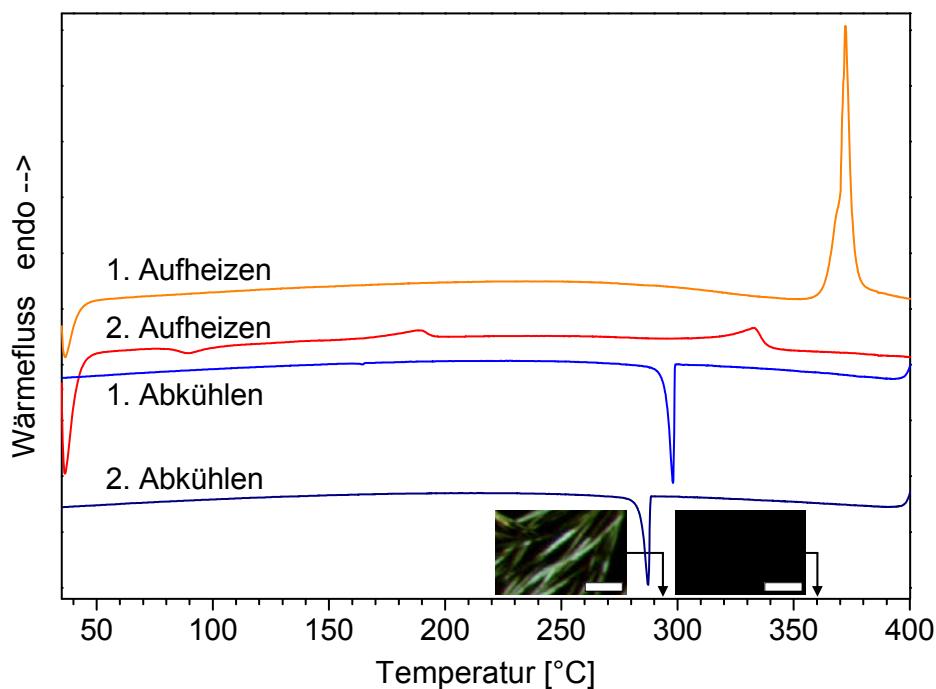


Abb. 162: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von 2g, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- Schmelzpunkt: 360 °C.
- Kristallisation: 293 °C.
- Keine Mesophase.

Röntgendiffraktometrie erübrigt sich. Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC und Polarisationsmikroskopie:

K 372 (71) I (1. Aufheizen).

8.2.17 *N,N',N''*-Tris(3-methylbutyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2h**)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen: 3 Übergänge, 196 °C (5 kJ/mol), 220 °C (5 kJ/mol), 382 °C (75 kJ/mol).
- 2. Aufheizen: Signale viel schwächer und verschoben durch thermischen Abbau (Messung bis 400 °C).

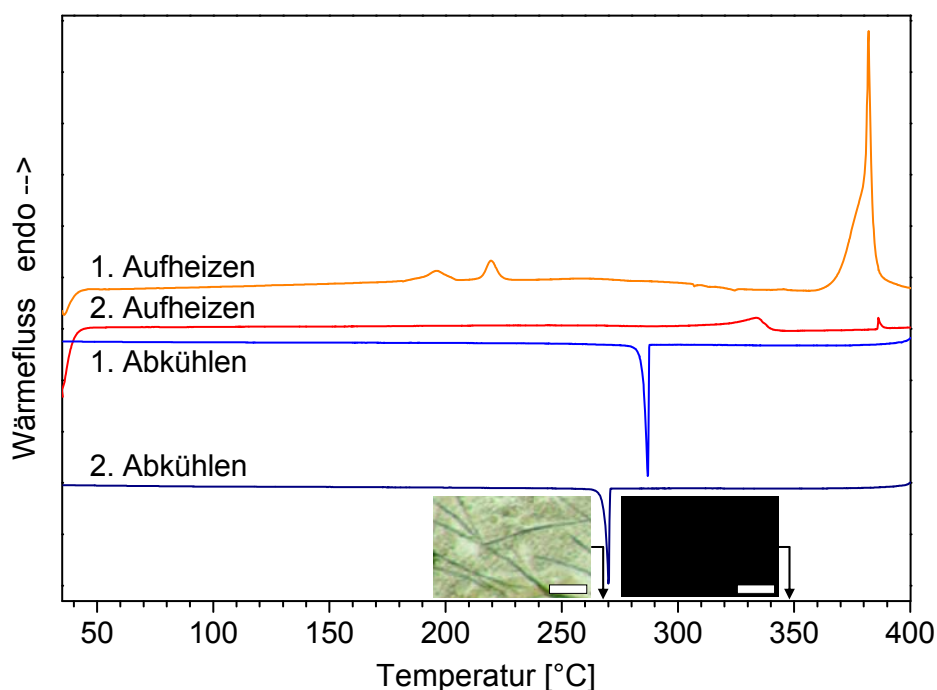


Abb. 163: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **2h**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie

- Phasenübergang (kristallin \rightarrow kristallin): 180 – 200 °C.
- Phasenübergang (kristallin \rightarrow isotrop): 280 – 348 °C.
- Es folgt Zersetzung.
- Abkühlen: Kristallisation, keine Mesophase.

Röntgendiffraktometrie erübrigt sich. Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC und Polarisationsmikroskopie:

K₁ 196 (5) K₂ 220 (5) K₃ 382 (75) I (1. Aufheizen).

K₁ und K₂ werden beim Abkühlen nicht wieder gebildet.

8.2.18 *N,N',N''*-Tris(1,3-dimethylbutyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2i**)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen: 2 Übergänge, 318 °C (17 kJ/mol), 377 °C (37 kJ/mol).
- 2. Aufheizen: 1. Übergang reversibel, 2. Übergang irreversibel (thermischer Abbau).

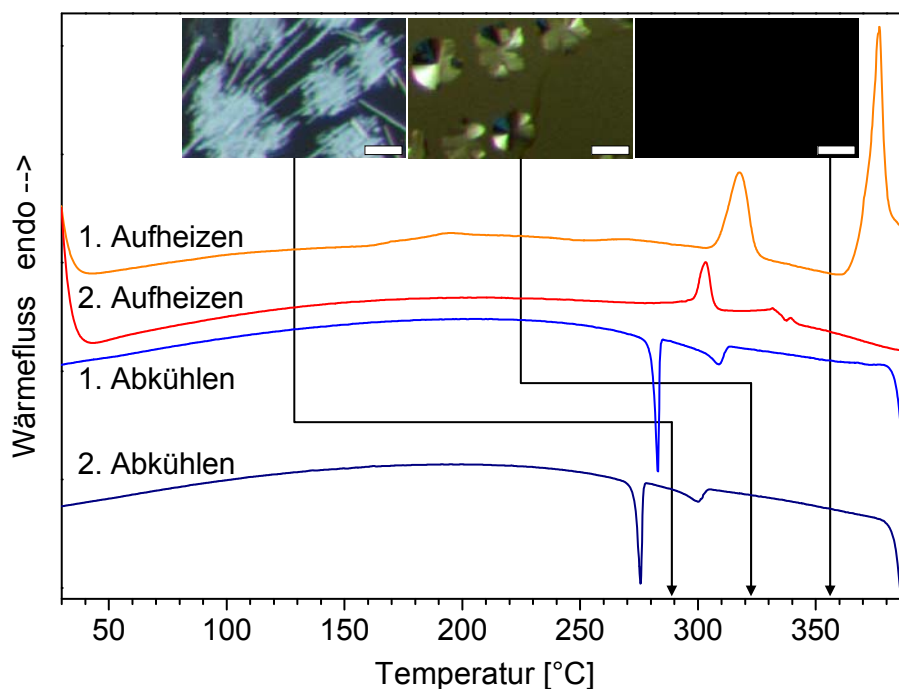


Abb. 164: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **2i**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang (Kristall \rightarrow Mesophase): 271 – 298 °C.
- 2. Phasenübergang (Mesophase \rightarrow isotrope Schmelze): 337 – 357 °C.
- Abkühlen: Sphärolithe und kleine Dendriten ab 322 °C (Abb. 165), plastische Konsistenz.
- Kristallisation: 289 °C.

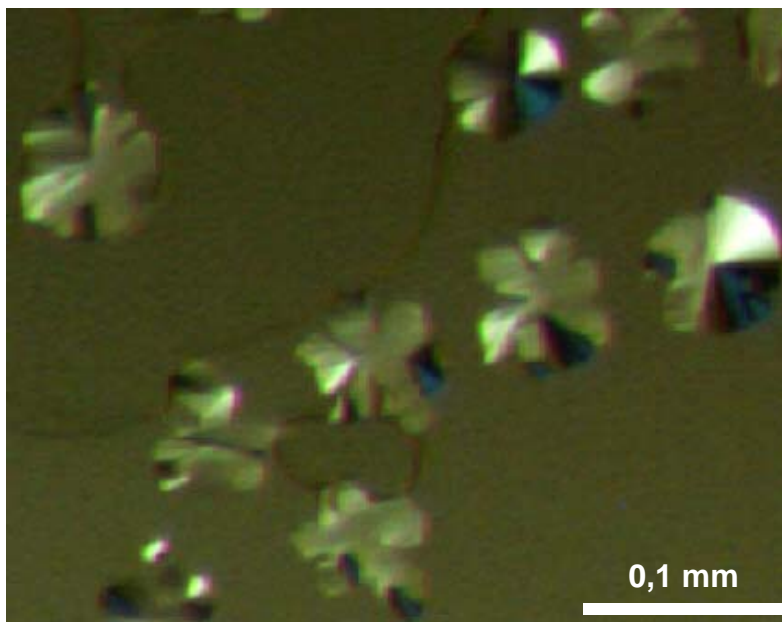


Abb. 165: Plastische Mesophase von **2i** bei 322 °C.

Röntgendiffraktometrie erübrigt sich, da der erste Übergang schon über 250 °C liegt.

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC und Polarisationsmikroskopie:

K 318 (17) M 377 (37) I (1. Aufheizen).

Bei der Mesophase (M) handelt es sich von der Konsistenz her um eine plastische Phase. Eine genauere Bestimmung ist aber ohne Röntgendiffraktometrie nicht möglich.

8.2.19 *N,N',N''*-Tris(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (2j)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen: 4 Übergänge, 249 °C (8 kJ/mol), 305 °C (1,4 kJ/mol), 330 °C (1,5 kJ/mol), 357 °C (53 kJ/mol), anschließend thermischer Abbau.
- 2. Aufheizen: Übergänge nicht reversibel, wegen thermischer Schädigung.

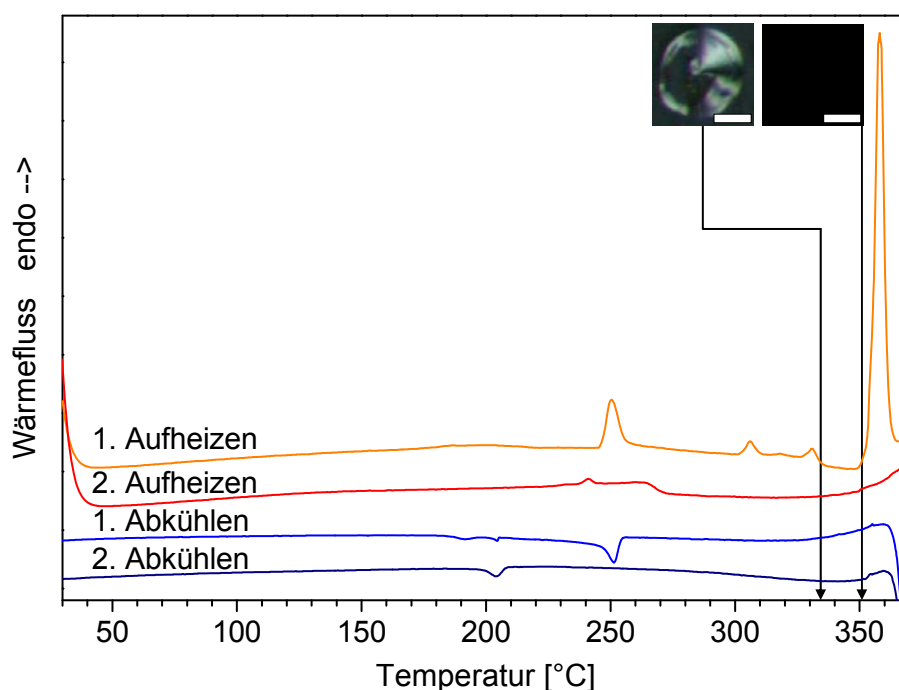


Abb. 166: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **2j**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang (Kristall \rightarrow Kristall): 250 – 290 °C.
- 2. Phasenübergang (Kristall \rightarrow Mesophase): 300 – 325 °C.
- 3. Phasenübergang: nicht zu beobachten.
- 4. Phasenübergang (Mesophase \rightarrow isotrope Schmelze): 340 – 351 °C.
- Abkühlen: Bei 335 °C Sphärolithe mit schwacher Doppelbrechung (Abb. 167), unter Scherung wachsartig verformbar, plastisch.

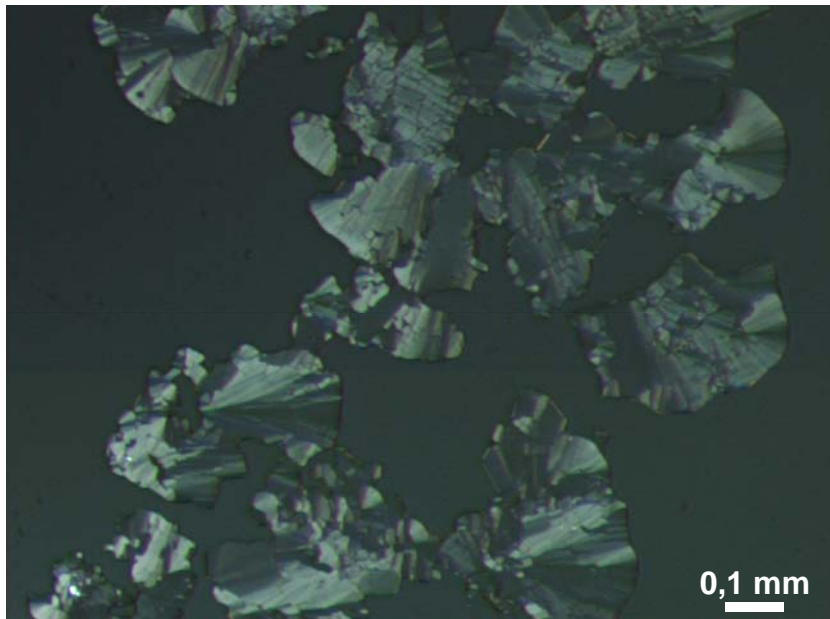


Abb. 167: Plastische Mesophase von **2j** bei 316 °C.

Röntgendiffraktometrie erübrigt sich, da Messungen nur bis 250 °C möglich sind.

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC und Polarisationsmikroskopie:

K_1 249 (8) K_2 305 (1,4) M_1 330 (1,5) M_2 357 (53) I (1. Aufheizen).

In der Mikroskopie ist nur eine einzige plastische Mesophase zu sehen. Eine genaue Bestimmung ist aber ohne Röntgendiffraktometrie nicht möglich.

8.2.20 *N,N',N''*-Tris(1,5-dimethylhexyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (2m)

DSC-Phasenübergänge:

- Messbereich bis 300 °C (Abb. 168), 1. Aufheizen: reversibler Übergang bei 239 °C (13 kJ/mol).
- Starke Unterkühlung beim Abkühlen.
- Messbereich bis 400 °C (Abb. 169), neue Probe, 1. Aufheizen: zusätzlich ein irreversibler Übergang bei 374 °C (55 kJ/mol).
- 2. Aufheizen: Signale verschoben, thermischer Abbau.

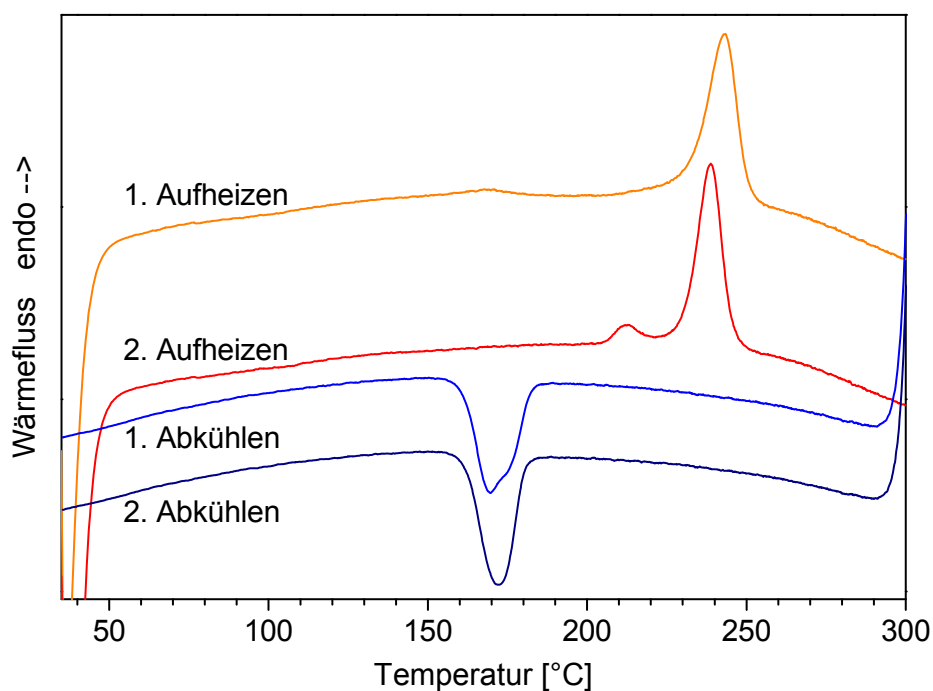


Abb. 168: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **2m** Messbereich bis 300 °C.

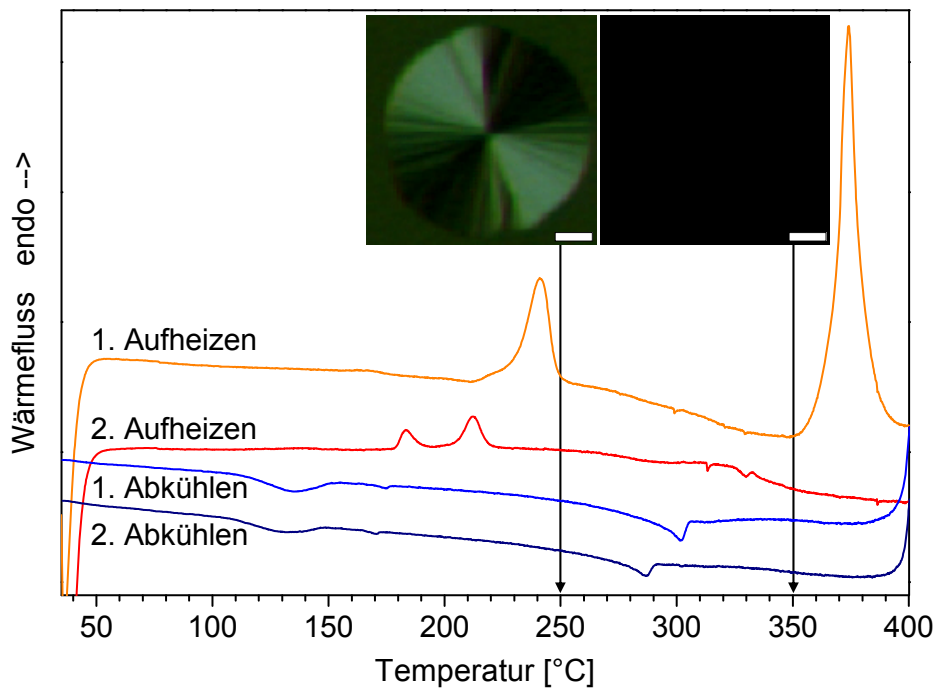


Abb. 169: DSC-Messung einer neuen Probe von **2m**, Messbereich bis 400 °C, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang (Kristall \rightarrow Mesophase): 223 – 240 °C.
- 2. Phasenübergang (Mesophase \rightarrow isotrope Schmelze): 250 – 350 °C.
- Abkühlen: Bei 318 °C Sphärolithe mit extrem schwacher Doppelbrechung (Abb. 170).
- Breiter Koexistenzbereich (Mesophase / isotrope Schmelze): 250 – 318 °C (vgl. **1d**, Abschnitt 3.3.3, S. 48).
- Kristallisation um 100 °C.

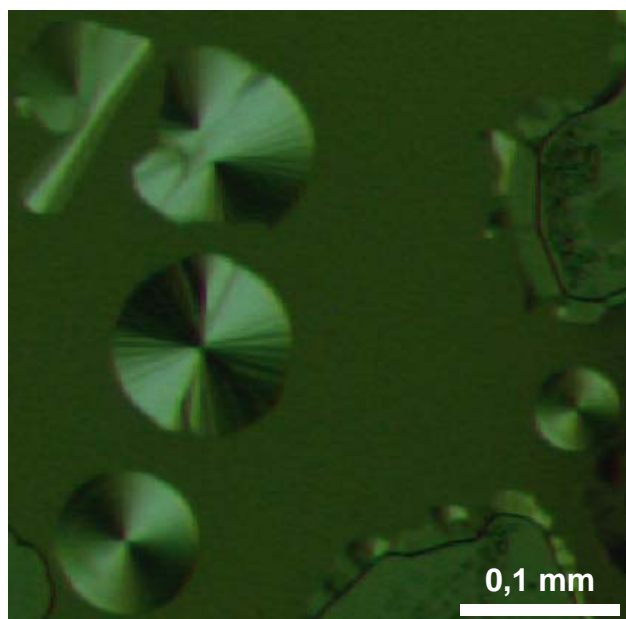


Abb. 170: Sphärolithe aus **2m** bei 250 °C.

Röntgendiffraktometrie:

- 250 °C: Nur 2 scharfe Signale + Halo wie **2l** (vgl. Abb. 69, S. 104).
- Keine Anzeichen für hexagonale Ordnung, keine nematische Phase, unbekannte Mesophase mit geringer Ordnung.
- Geordnete Säulen mit Diskotenabstand von 0,470 nm.

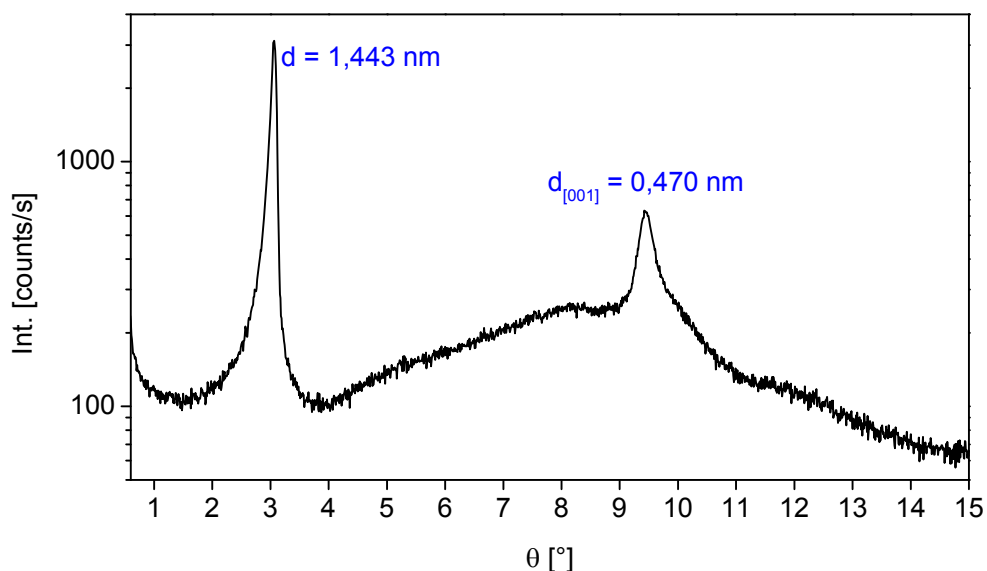


Abb. 171: Röntgendiffraktogramm der Mesophase von **2m** bei 250 °C.

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie: K 241 (15) M 374 (55) I (1. Aufheizen).

Die Mesophase M ist nur gering geordnet, ihre Identität konnte nicht geklärt werden.

8.2.21 *N,N',N''*-Tris(1-methylheptyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2n**)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen: 3 Übergänge, 192 °C (13 kJ/mol), 251 °C (14 kJ/mol), 367 °C (60 kJ/mol).
- 2. Aufheizen: Signale verschoben, thermischer Abbau, Zersetzung laut TGA schon bei 270 °C.

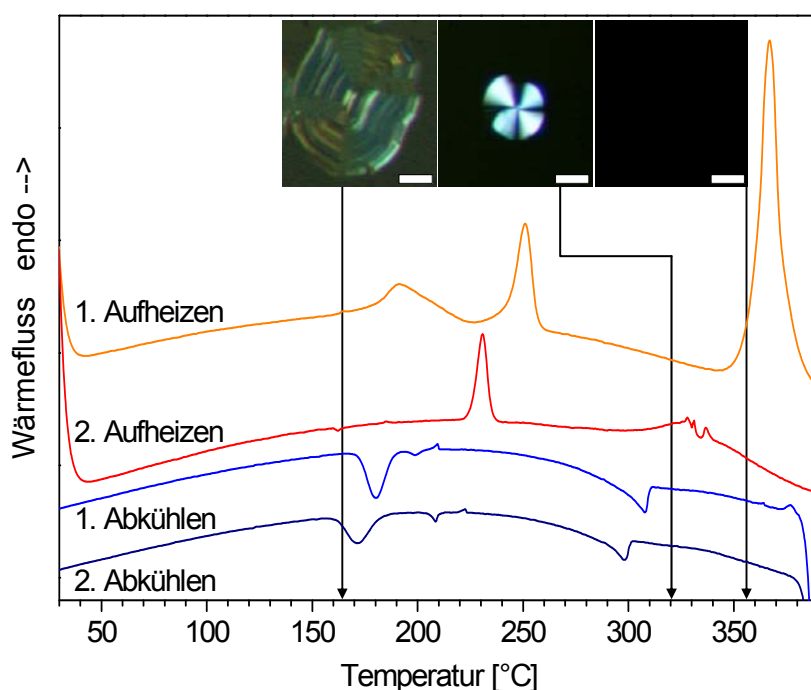


Abb. 172: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **2n**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 μm .

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang (kristallin \rightarrow kristallin): 200 °C.
- 2. Phasenübergang (kristallin \rightarrow Mesophase): 220 – 275 °C.
- 3. Phasenübergang (Mesophase \rightarrow isotrop): 300 – 366 °C.
- Abkühlen: Unterhalb 321 °C Sphärolithe (Abb. 173), wachsartig verformbar, plastisch.
- Kristallisation bei 173 °C (Abb. 174), ungewöhnliche Textur, ähnlich einer von Destradé^[65] veröffentlichten Textur, die er einer Col_{rd}-Phase zugeordnet hatte, kommt hier aber nicht in Frage, müsste flüssiger sein, kann nicht bei tieferer Temperatur als die plastische Phase auftreten.

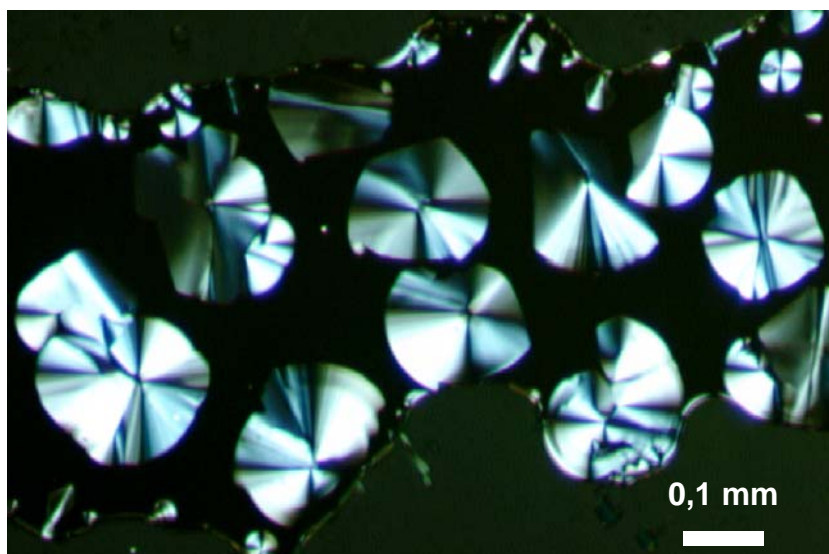


Abb. 173: Die Mesophase von **2n** zeigt relativ formstabile Sphärolithe bei 240 °C.

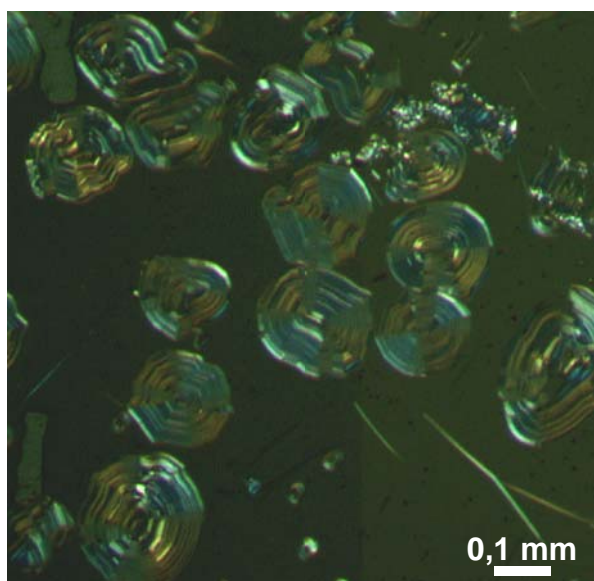


Abb. 174: Ungewöhnliche Textur nach der Kristallisation von **2n** bei 165 °C.

Röntgendiffraktometrie:

- 250 °C: Wie **2m** (vgl. Abb. 171), Diskotenabstand: 0,471 nm, 230 °C genauso.
- 220 °C: Weitere Reflexe.
- 150 °C: Umwandlung in kristalline Phase vollständig, bei Raumtemperatur genauso.

Phasenübergangsverhalten: K₁ 192 (13) K₂ 251 (14) M 367 (60) I (1. Aufheizen).

Identität der Mesophase (M) ungeklärt, während das Röntgendiffraktogramm nur eine geringe Ordnung erwarten lässt, sieht man unter dem Mikroskop eine wachsartige, höher geordnete Mesophase.

8.2.22 *N,N',N''*-Tris(6-methylheptyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2o**)

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen (Messbereich bis 300 °C): 3 Übergänge, 155 °C (19 kJ/mol), 201 °C (1,7 kJ/mol), 236 °C (0,6 kJ/mol).
- 2. Aufheizen: Verschiebung der Übergänge zu niedrigeren Temperaturen, Aufteilung in mehrere Signale.
- 3. Aufheizen (Messbereich bis 360 °C): Ein weiterer Übergang bei 340 °C (irreversibel).
- 4. Aufheizen: Teilweiser thermischer Abbau.

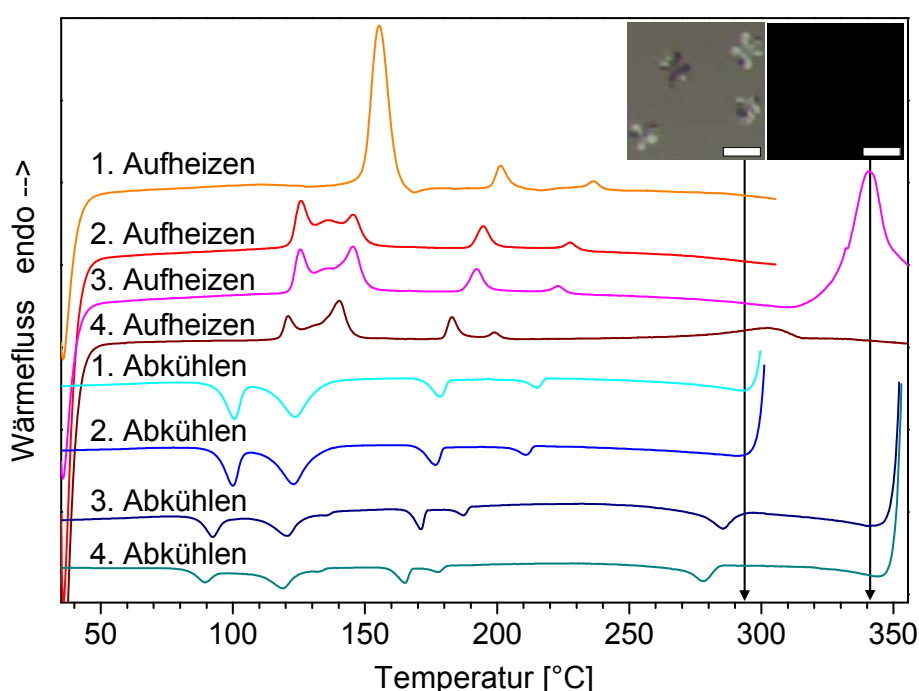


Abb. 175: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven an **2o**, Maßstab der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen: 50 µm.

Polarisationsmikroskopie:

- 1. Phasenübergang (Kristall → Mesophase): 150 – 200 °C, dünnflüssige Phase.
- Bei 228 °C noch dünnflüssiger, aber keine nematische Textur.
- Klärübergang: 280 – 341 °C.
- Abkühlen: 6-zackige dendritische Wachstumsstrukturen nahezu ohne Doppelbrechung (Abb. 176) ähnlich wie bei **21** (vgl. Abb. 68, S. 102), weiteres Abkühlen: Runde Sphärolithstücke, beides deutet auf Col_h-Phase hin.
- Textur relativ weich, Sphärolithe werden durch Scherung zerstört (Abb. 176, rechts).
- Keine Kristallisation.

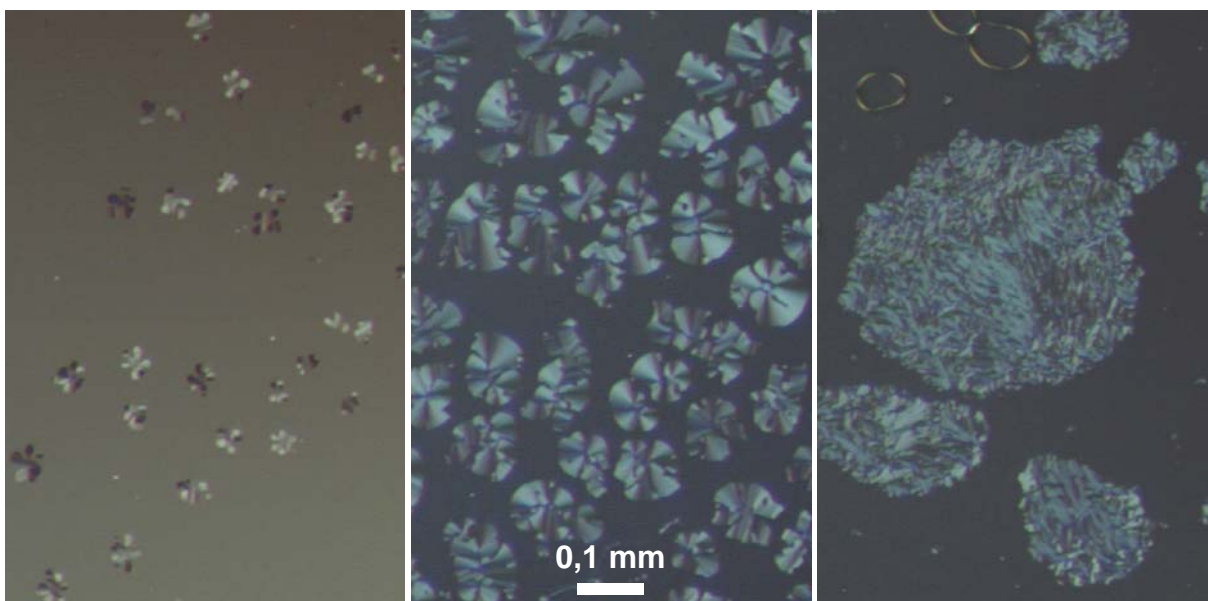


Abb. 176: Verbindung **2o** bildet beim Abkühlen zunächst 6-zackige dendritische Wachstumsstrukturen (293 °C, links), aus denen Sphärolithstücke wachsen (250 °C, Mitte). Die Sphärolithe sind weich und werden durch Scherung zerstört (250 °C, rechts). Dazwischen existieren immer noch isotrope Bereiche, die glasartig erstarren.

Röntgendiffraktometrie:

- 250 °C: wie **2l** (vgl. Abb. 69, S. 104) und **2m** (vgl. Abb. 171), Diskotenabstand: 0,464 nm, kein Anhaltspunkt für hexagonale Mesophase, obwohl aus der Mikroskopie zu erwarten, genaue Zuordnung nicht möglich.
- 210 °C: Col-Phase (Tabelle 30), keine Hinweise auf plastische Phase, ähnlich wie **2l** bei 200 °C, hexagonale Phase ausgeschlossen.
- 170 °C: Ganz anderes Diffraktogramm, wie **2l** bei 150 °C, keine Phasenzuordnung gefunden, evtl. plastischkristallin.

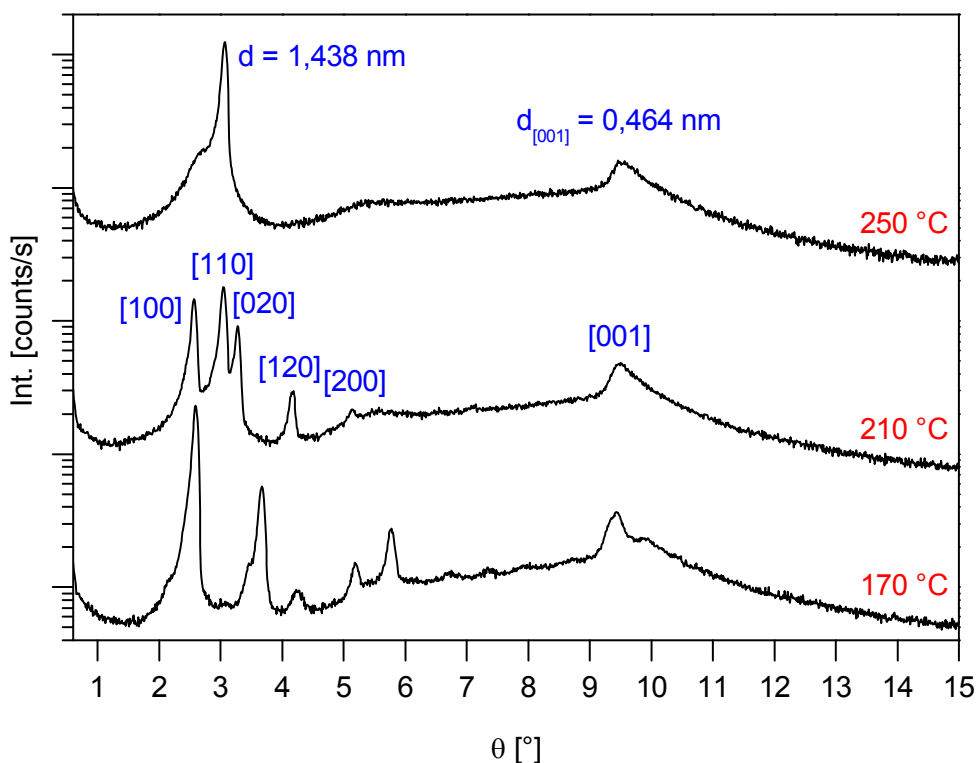


Abb. 177: Röntgendiffraktogramme von **2o** in den verschiedenen Mesophasen.

Tabelle 30: Netzebenenabstände der Verbindung **2o** bei 210 °C deuten auf eine Col-Phase hin.

210 °C	d [nm]
[100]	1,718
[110]	1,448
[020]	1,351
[120]	1,057
[200]	0,860
[001] (Diskotenabstand)	0,467
a	1,719
b	2,690

Phasenübergangsverhalten:

K 155 (19) M₁ 201 (1,7) M₂ 236 (0,6) M₃ 340 I (1. Aufheizen).

Zwischen 155 °C und 340 °C liegen stabile Mesophasen vor, deren Identitäten nicht geklärt werden konnten. Während nach den mikroskopischen Untersuchungen eine einzige hexagonale Phase zu erwarten ist, lassen die Diffraktogramme für M₁ eine plastische Phase, für M₂ eine flüssigkristalline rechteckige Phase und für M₃ eine Phase mit geringer Ordnung vermuten.

8.2.23 1,3,5-Tris(heptanoylamino)benzol (3a)

Bei der Verbindung 1,3,5-Tris(heptanoylamino)benzol (**3a**) handelt es sich um ein Konstitutionsisomer zu **1c**, bei dem alle drei Amidgruppe invertiert sind, d. h. statt des Carbonyl-Kohlenstoffs ist der Amid-Stickstoff direkt an den Benzolkern gebunden (Tabelle 2, S. 26).

Die DSC zeigt bei allen drei Messzyklen reproduzierbar nur einen Phasenübergang bei 173 °C (32 kJ/mol). Die Polarisationsmikroskopie bestätigt, dass keine Mesophase auftritt. Somit handelt es sich um den Übergang von der kristallinen in die isotrope Phase. Auch das Röntgendiffraktogramm bei Raumtemperatur zeigt, dass eine kristalline Phase vorliegt.

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie:

K 173 (32) I (1. Aufheizen).

8.2.24 *N,N'*-Dioctyl-5-(nonanoylamino)isophthalamid, *N*-Octyl-3,5-bis(nonanoylamino)benzamid und 1,3,5-Tris(nonanoylamino)benzol

Bei *N,N'*-Dioctyl-5-(nonanoylamino)isophthalamid (**3b**), *N*-Octyl-3,5-bis(nonanoylamino)benzamid (**3c**) und 1,3,5-Tris(nonanoylamino)benzol (**3d**) handelt es sich um eine Serie aus Konstitutionsisomeren zu **1e**, bei denen eine, zwei bzw. alle drei Amidgruppe invertiert sind (Tabelle 2, S. 26). Mittels Polarisationsmikroskopie wurde festgestellt, dass alle drei Verbindungen – genau wie **3a** – keine Mesophase bilden. Da es in dieser Arbeit in erster Linie um die Struktur der Mesophasen geht, wurden diese Verbindungen nicht weiter untersucht.

8.2.25 *N*-Decyl-3,5-bis(undecanoylamino)benzamid

Bei der Verbindung *N*-Decyl-3,5-bis(undecanoylamino)benzamid (**3f**) handelt es sich ebenfalls um ein Konstitutionsisomer zu **1f**. Im Unterschied zu **3e** sind diesmal zwei Amidgruppen invertiert (Tabelle 2, S. 26).

Aus der DSC ist ersichtlich, dass zwei kristalline Phasen und eine Mesophase existieren. Man erhält folgendes Phasenverhalten:

K₁ 75 (24) M 172 (36) I (1. Aufheizen), bzw. K₂ -7 (9) M 168 (30) I (2. Aufheizen).

Damit verhält sich diese Verbindung ähnlich wie **3e**. Da die Symmetrie von **3f** die gleiche ist wie die von **3e** und die Struktur nicht mit der der anderen Verbindungen vergleichbar ist, wurde diese Verbindung nicht weiter untersucht.

8.2.26 *N,N',N''*-Tricyclohexyl-*N,N',N''*-trimethyl-1,3,5-benzoltricarboxamid

Die Verbindung *N,N',N''*-Tricyclohexyl-*N,N',N''*-trimethyl-1,3,5-benzoltricarboxamid (**4**) ist zu Vergleichszwecken interessant, da sie Methylgruppen an den Stickstoffatomen trägt. Dadurch ist keine Amidgruppe mehr vorhanden, womit die Möglichkeit der Aggregation über Wasserstoffbindungen genommen wird.

DSC-Phasenübergänge:

- 1. Aufheizen: 2 Übergänge, 48 °C (0,3 kJ/mol), 80 °C (13 kJ/mol).
- Kein Übergang beim Abkühlen oder 2. Aufheizen, Verbindung bildet ein Glas.

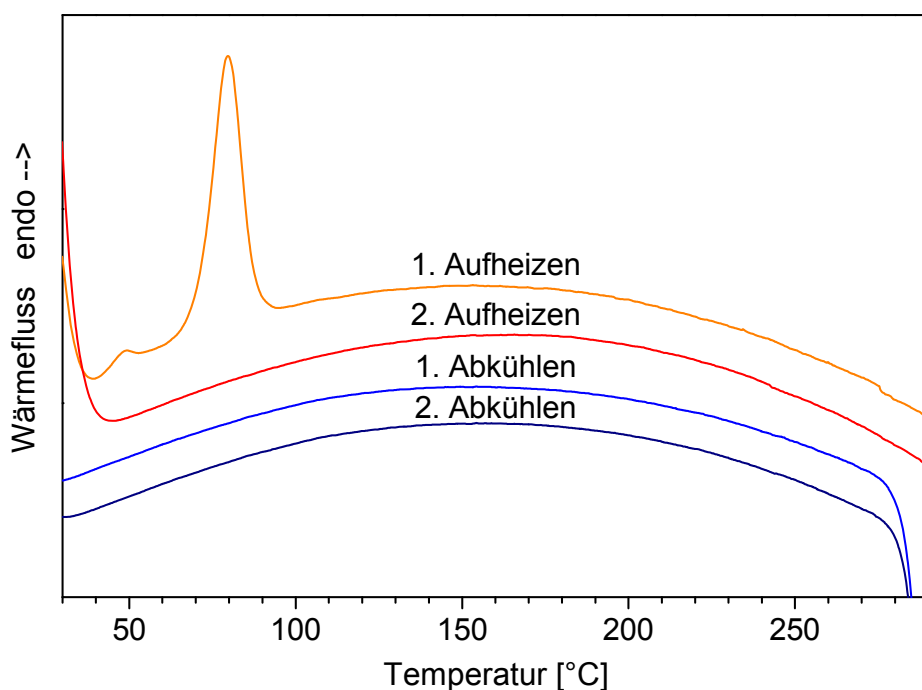


Abb. 178: DSC Aufheiz- und Abkühlkurven von **4**.

Polarisationsmikroskopie:

- Phasenübergang (kristallin → isotrop): 60 – 133 °C.
- Abkühlen: isotropes Glas, bei Raumtemperatur auch nach Tagen noch inert.

Röntgendiffraktometrie:

- Raumtemperatur und 55 °C: Kristalline Phase, keine hexagonale Ordnung.
- 100 und 150 °C: Isotrope Schmelze (vgl. Abb. 92, S. 148).

Phasenübergangsverhalten aus den Ergebnissen der DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie:

K 80 (13) I (1. Aufheizen).

8.3 IR-Spektroskopie

8.3.1 *N,N',N''*-Trihexyl-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1c**)

Die IR-Spektren von **1c** zeigen vier signifikante Banden der Amidgruppen. Bei Raumtemperatur sind dies folgende Schwingungen bei folgenden Wellenzahlen: $\nu(\text{N-H})$ bei 3244 cm^{-1} , Amid I bei 1641 cm^{-1} , Amid II bei 1564 cm^{-1} und Amid III bei 1299 cm^{-1} . Zur Zuordnung der Schwingungen s. Abschnitt 3.2.4 (S. 33). Diese Messwerte sind repräsentativ für definierte intermolekulare Wasserstoffbindungen zwischen benachbarten Molekülen in der gleichen Säule.^[32] Abb. 179 zeigt die Spektren, die beim Aufheizen bis auf 250 °C erhalten wurden. Die Lage der Signale bei Raumtemperatur ist jeweils mit einer senkrechten Linie gekennzeichnet. Abb. 180 zeigt entsprechende Spektren beim Abkühlen.

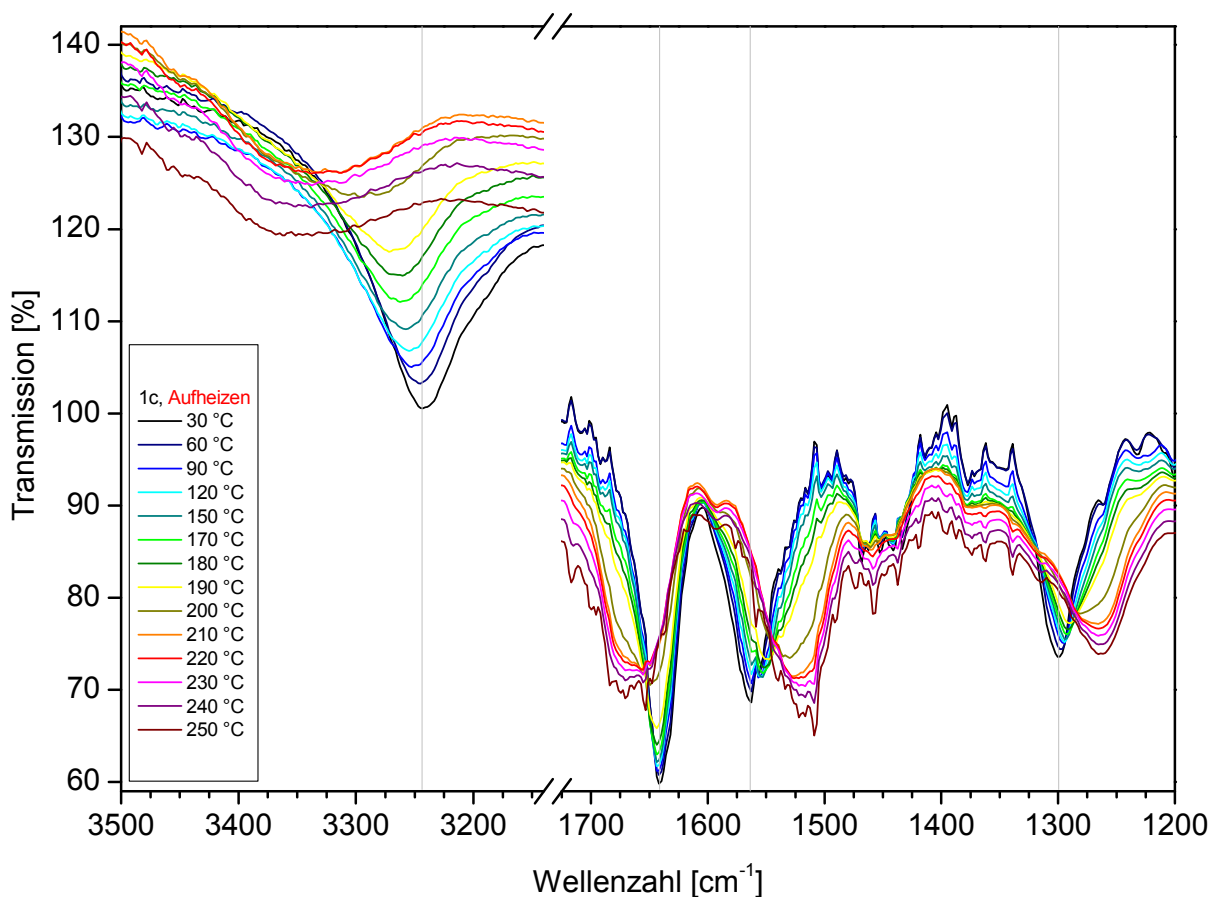


Abb. 179: IR-Spektren von **1c** bei verschiedenen Temperaturen, beim Aufheizen aufgenommen.

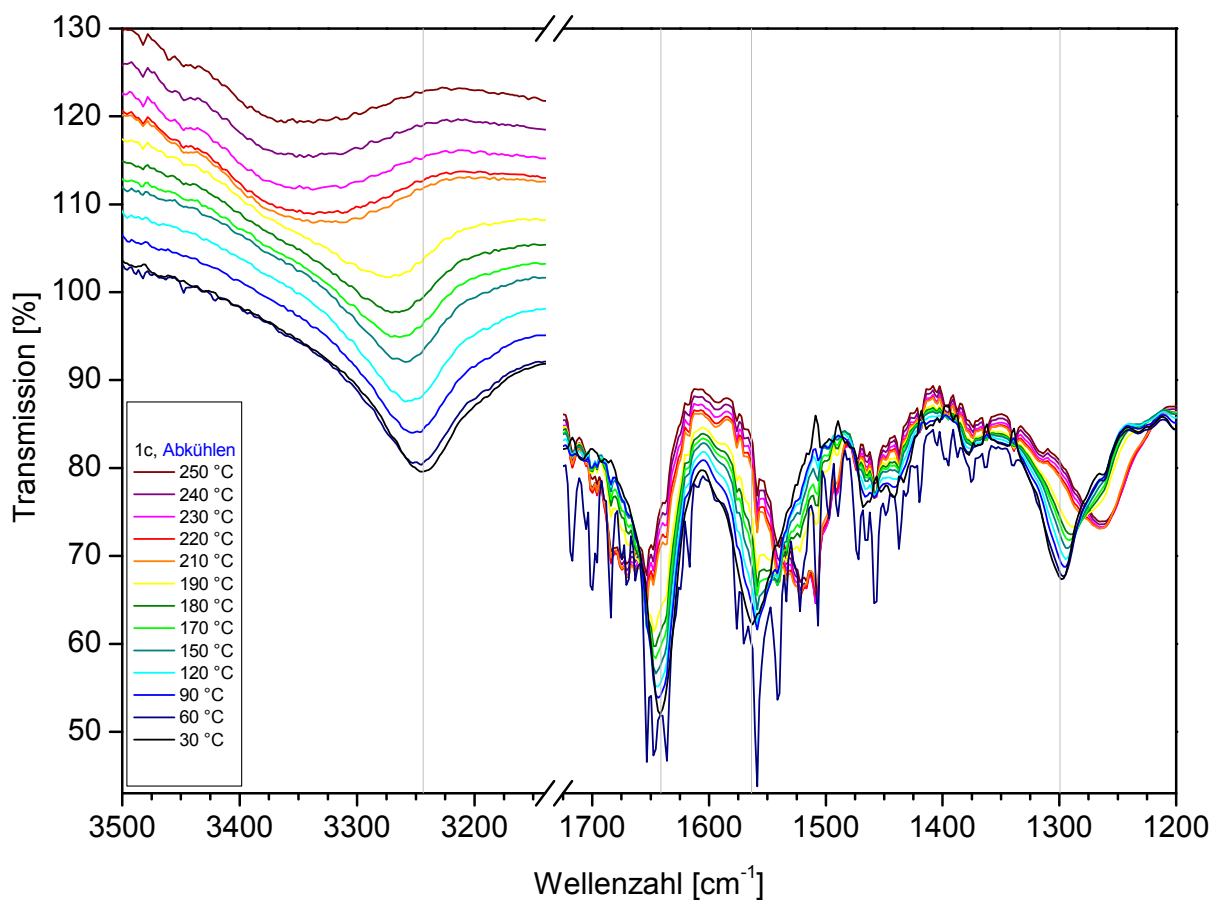


Abb. 180: IR-Spektren von **1c** bei verschiedenen Temperaturen, diesmal beim Abkühlen aufgenommen.

Passend zu den Beobachtungen unter dem Mikroskop, hier wurde bei 200 °C der Klärübergang gefunden, zeigen die IR-Spektren einen stufenförmigen Übergang zwischen 190 und 210 °C, bei dem sich die Banden verschieben. Der Vergleich der Spektren beim Aufheizen und Abkühlen zeigt, dass diese Übergänge reversibel sind. Außerdem tritt oberhalb von 200 °C eine schwache Bande bei etwa 3450 cm⁻¹ auf, die auf die $\nu(\text{N-H})$ -Schwingung freier Amidgruppen zurückzuführen ist.

8.3.2 *N,N',N''*-Tris(decyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1f**)

Um die Stärke der Wasserstoffbindungen unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen, wurden Spektren von **1f** in unterschiedlichen Lösemitteln aufgenommen. Die verschiedenen N–H-Spezies wurden anhand ausgewählter Lösemittelspektren in Abb. 88 (S. 139) gegenübergestellt und dort diskutiert. Nach eigenen Erfahrungen hat sich für die Messungen eine Konzentration von 10 mmol/L bei einer Schichtdicke von 0,5 mm als sinnvoll erwiesen.

In CHCl₃ sieht man nach Subtraktion des Lösemittelspektrums für die $\nu(\text{N–H})$ -Schwingung ein sehr scharfes Signal bei 3452 cm⁻¹, das auf freie Amidgruppen zurückzuführen ist. Die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung absorbiert bei 1663 cm⁻¹.

In 10 mM *o*-Dichlorbenzol absorbiert die $\nu(\text{N–H})$ -Schwingung bei 3248 cm⁻¹, sowie sehr schwach bei 3446 cm⁻¹ (zum Vergleich: 3240 cm⁻¹ im Feststoff, 3452 cm⁻¹ in CHCl₃-Lösung). Offenbar liegen hier überwiegend gebundene Aggregate sowie etwas freie Spezies vor. Die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung absorbiert bei 1646 cm⁻¹ (1643 cm⁻¹ im Feststoff). Neben der 10 mM Lösung wurde zum Vergleich noch eine 1 mM Lösung gemessen. Dabei ergibt sich folgendes Bild: Die $\nu(\text{N–H})$ -Schwingung absorbiert jetzt überwiegend bei 3449 cm⁻¹ und nur noch schwach bei 3262 cm⁻¹. Auch bei der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung hat sich etwas getan: Sie absorbiert hauptsächlich bei 1668 cm⁻¹ und nur noch schwach bei 1647 cm⁻¹ (zum Vergleich: 1643 cm⁻¹ im Feststoff, 1663 cm⁻¹ in CHCl₃-Lösung). Das heißt, bei dieser Verdünnung liegt **1f** überwiegend – wie in CHCl₃-Lösung – molekular gelöst vor.

In *tert*-Butylmethylether, worin Benzoltricarboxamide molekular gelöst vorliegen sollen^[101], wurde für die $\nu(\text{N–H})$ -Schwingung ein Signal bei 3271 cm⁻¹ mit einer Schulter bei 3335 cm⁻¹ erhalten. Das liegt näher an dem Signal der gebundenen Spezies (3240 cm⁻¹ im Feststoff) als an dem der freien Spezies (3450 cm⁻¹). Hierbei muss es sich aber nicht um Wasserstoffbindungen zwischen den Tricarboxamid-Molekülen handeln, sondern es sind auch Wechselwirkungen der N–H-Gruppe mit der Ethergruppe des Lösemittels möglich. In Lösemitteln, die als Akzeptor für Wasserstoffbindungen wirken, ist die Frequenz der $\nu(\text{N–H})$ -Schwingung daher nur von geringem diagnostischen Wert. Für die Absorption der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung erhält man ein zweigeteiltes Signal bei 1648 cm⁻¹ und 1671 cm⁻¹ (zum Vergleich: 1643 cm⁻¹ im Feststoff, 1663 cm⁻¹ in CHCl₃-Lösung). Somit lässt sich in *tert*-Butylmethylether keine klare Aussage über das Vorliegen intermolekularer Aggregate treffen.

In Acetonitril ist **1f** mit einer Konzentration von 10 mmol/L nicht löslich. Hier müsste man sehr viel stärker verdünnen, um in Lösung messen zu können.

Isopropanol und Ethanol sind wegen ihrer extrem breiten OH-Bande zwischen 3600 und 3200 cm^{-1} , die die $\nu(\text{N}-\text{H})$ -Schwingung verdeckt, ungeeignet.

In *N,N*-Dimethylformamid (DMF) wird der interessante Bereich von einer Bande bei 3334 cm^{-1} überdeckt, deren Transmission bei der verwendeten Schichtdicke von 0,5 mm gegen null geht, d. h. in diesem Bereich kann keine Differenz zum Spektrum des reinen Lösemittels gebildet werden. Damit kann auch kein Absorptionsmaximum der $\nu(\text{N}-\text{H})$ -Schwingung bestimmt werden. Dieses wäre sowieso verfälscht, da DMF selber Amidgruppen besitzt, die Wasserstoffbindungen mit **1f** bilden können.

Die IR-Spektren die beim Aufheizen bis auf 290 °C erhalten wurden, wurden bereits in Abb. 89 (S. 141) dargestellt und die Ergebnisse ebenfalls dort besprochen.

8.3.3 *N,N,N'*-Tris(3,7-dimethyloctyl)-1,3,5-benzoltricarboxamid (**1p**)

Wie bei **1f** (vgl. S. 141f) zeigen die folgenden Abbildungen die Spektren (Abb. 181) und die Absorptionen der wichtigen Amidbanden (Abb. 182). Der Übergang, bei dem die Wasserstoffbindungen schwächer werden, liegt hier zwischen 230 und 240 °C und damit in Einklang zum Klärübergang aus den DSC-Messungen und der Mikroskopie. Ab 240 °C tritt passend zu den schwächer gewordenen Wasserstoffbindungen auch wieder die schwache Bande der freien Amidgruppen auf.

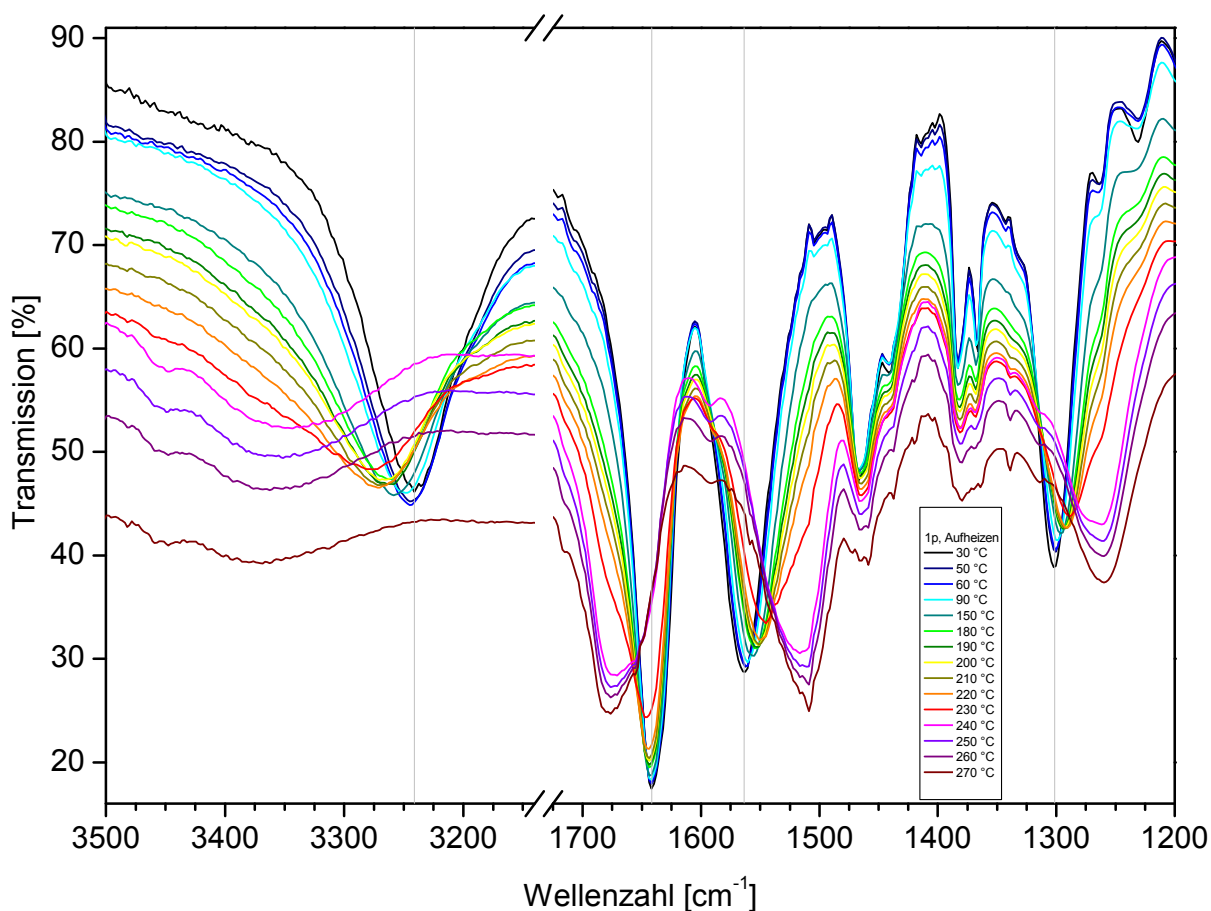


Abb. 181: IR-Spektren von **1p** bei verschiedenen Temperaturen, beim Aufheizen aufgenommen.

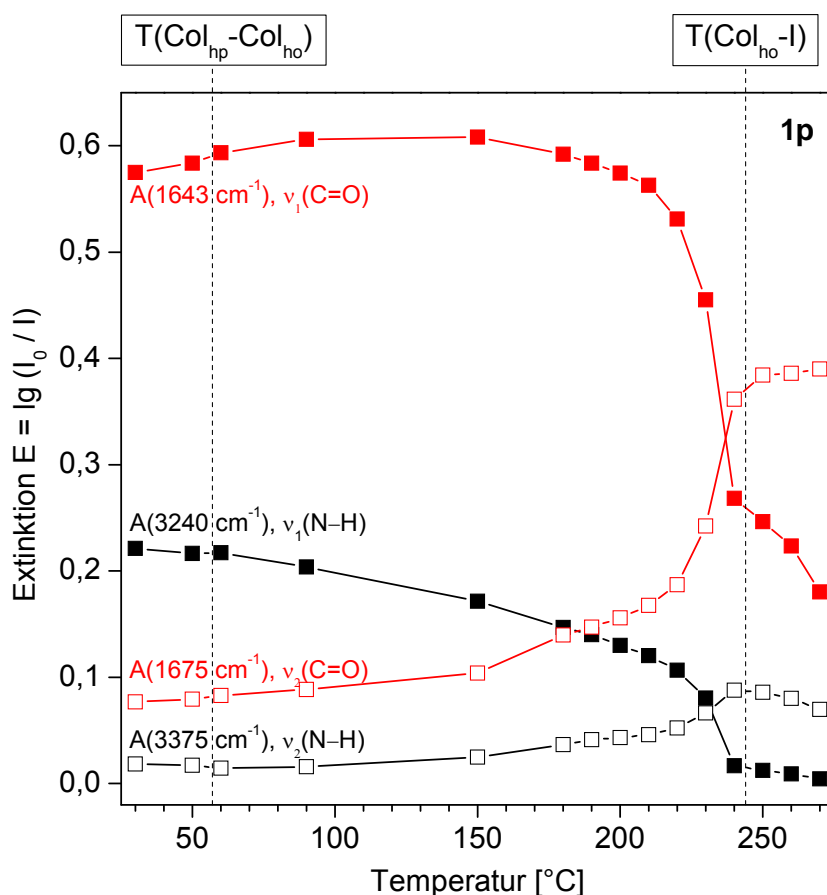


Abb. 182: IR-Extinktionen von **1p** als Funktion der Temperatur; schwarz: $\nu(\text{N-H})$, rot: $\nu(\text{C=O})$, ■: stark wasserstoffgebundene Spezies (ν_1), □: schwach wasserstoffgebundene Spezies (ν_2); senkrechte Linien: Übergangstemperaturen aus der DSC (1. Aufheizen, 10 K/min).

8.3.4 *N,N',N''*-Tris(decyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2f**)

Wie bei **1f** sind die beim Aufheizen aufgenommenen IR-Spektren in Abb. 183 dargestellt. Die Extinktionen der wichtigen Amidbanden wurden bereits an anderer Stelle diskutiert (Abb. 91, S. 144). Zum Vergleich sollte wie bei **1f** auch in diesem Fall ein Spektrum in Lösung aufgenommen werden. Allerdings ist hier im Gegensatz zu den aromatischen Verbindungen die Aggregation so stark, dass **2f** sich nicht in CHCl_3 löst. Daher wurde ein Spektrum der Suspension mit einer Konzentration von 1 mmol/L aufgenommen (auch in Abb. 183 dargestellt). Die Absorption der $\nu(\text{N-H})$ -Schwingung liegt mit 3292 cm^{-1} nahe bei dem Wert der Reinsubstanz bei 30 °C (3294 cm^{-1}), d. h. in der Suspension liegen genau wie im Feststoff Aggregate vor. Die

Wasserstoffbindungen werden in CHCl_3 nicht aufgebrochen. Auch bei einer weiteren Verdünnung auf 0,1 mmol/L gibt es keine Veränderung bei der Absorption. Als weitere Lösemittel wurden THF und *o*-Dichlorbenzol probiert. In THF löst sich **2f** nicht erkennbar, in *o*-Dichlorbenzol erhielt man bei einer Konzentration von 1 mmol/L eine nur leicht trübe Lösung. Durch Erwärmen verschwanden die Schlieren und die Lösung wurde klar. Auch nach dem Erwärmen zeigt das IR-Spektrum eine identische Signallage, wie in CHCl_3 , d. h. die Wasserstoffbindungen werden auch hier nicht aufgebrochen. **2f** ist also nicht molekular gelöst, sondern geht in Form von Aggregaten, die vollständig mit Wasserstoffbindungen verknüpft sind, in Lösung.

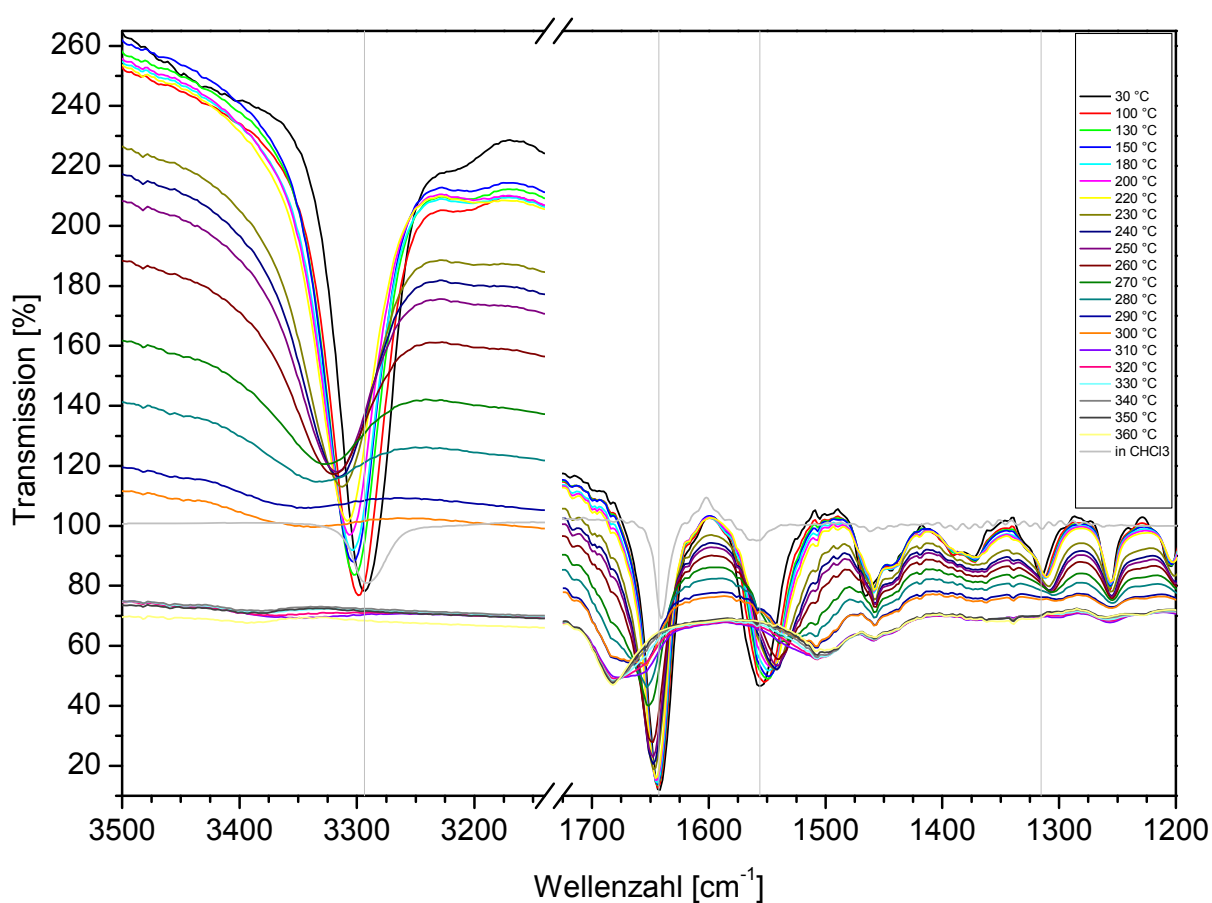


Abb. 183: IR-Spektren von **2f** bei verschiedenen Temperaturen, beim Aufheizen aufgenommen.

8.3.5 *N,N',N''*-Tris(3,7-dimethyloctyl)-*cis,cis*-1,3,5-cyclohexantricarboxamid (**2p**)

IR-Spektroskopie: Die folgenden Abbildungen zeigen wieder die Spektren (Abb. 184) und die Extinktionen der Amidbanden (Abb. 185). Hier ist überhaupt kein scharfer Übergang zu beobachten, die Absorptionen nehmen fast kontinuierlich ab. Dies ist nicht verwunderlich, da der Klärübergang laut DSC erst bei 338 °C eintritt und die IR-Spektren aufgrund thermischer Zersetzung der Probe nur bis 300 °C aufgenommen wurden. Oberhalb von 260 °C ist kaum noch Signalintensität vorhanden, sodass die Bestimmung der Absorptionswerte problematisch ist.

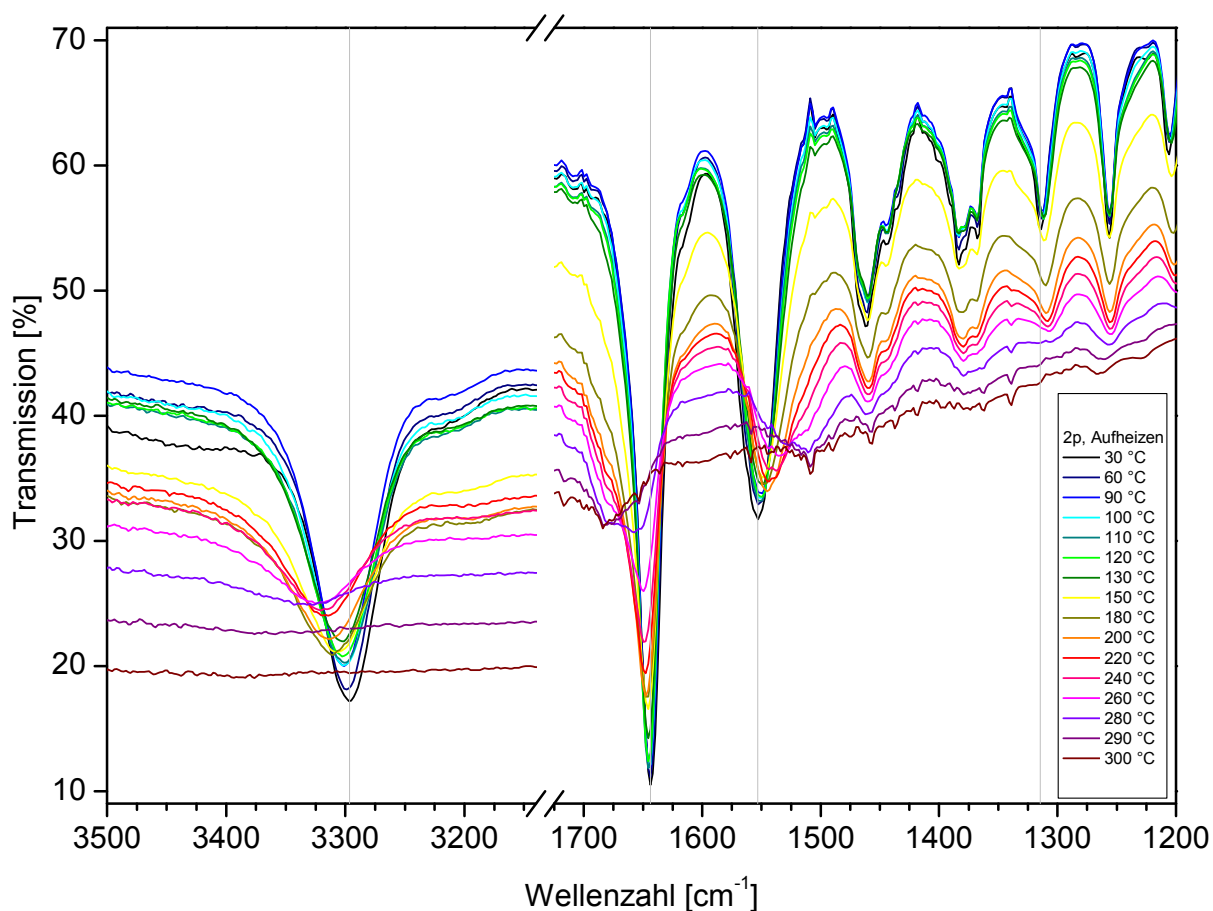


Abb. 184: IR-Spektren von **2p** bei verschiedenen Temperaturen, beim Aufheizen aufgenommen.

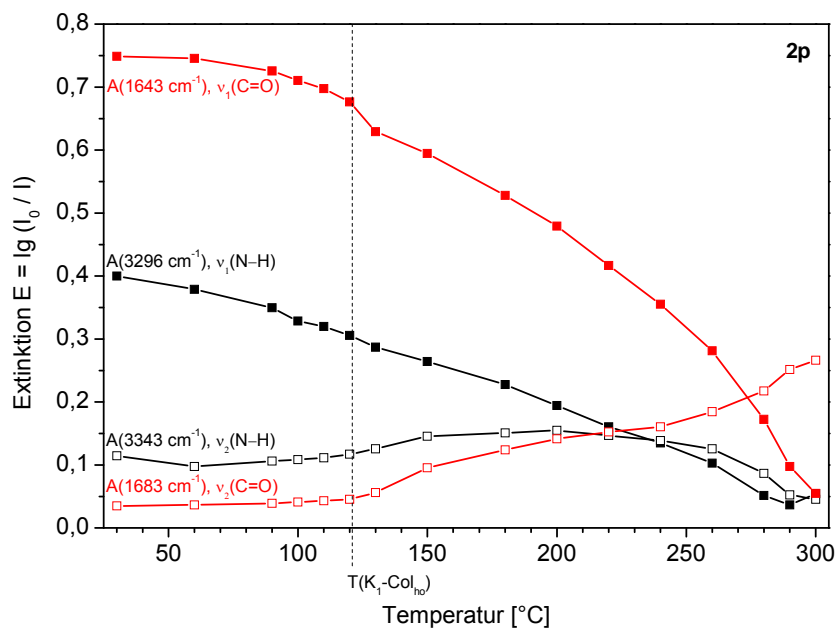


Abb. 185: IR-Extinktionen von **2p** als Funktion der Temperatur; schwarz: $\nu(\text{N-H})$, rot: $\nu(\text{C=O})$, ■: stark wasserstoffgebundene Spezies (ν_1), □: schwach wasserstoffgebundene Spezies (ν_2); senkrechte Linie: Klärtemperaturen aus der DSC (1. Aufheizen, 10 K/min).

Wie bei **2f** wurden auch hier Spektren in Lösung bzw. Suspension aufgenommen. In CHCl_3 , THF und *o*-Dichlorbenzol erhielt man bei einer Konzentration von 1 mmol/L Absorptionen zwischen 3292 und 3295 cm^{-1} . Somit liegen auch hier wieder Aggregate wie in der Reinsubstanz vor, dort lag die Absorption bei 3296 cm^{-1} .

9 Anhang II: Veröffentlichung zu flüssigkristallinen Gelen

Fréedericksz transition in a thermoreversible nematic gel

Matthias Müller, Wolfgang Schöpf, Ingo Rehberg,
Andreas Timme, Günter Lattermann

Physical Review E **2007**, 76, 061701

Fréedericksz transition in a thermoreversible nematic gel

Matthias Müller,^{*} Wolfgang Schöpf,[†] and Ingo Rehberg[‡]
Experimentalphysik V, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

Andreas Timme[§] and Günter Lattermann^{||}
Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany
 (Received 25 September 2007; published 12 December 2007)

A thermoreversible (physical) gel of a nematic liquid crystal in its planar configuration is investigated. The transition temperatures of the gel are thermally and rheologically determined. The temperature for the nematic-isotropic transition is higher than that for the gel-sol transition, allowing the network to grow in the oriented nematic phase. The electrical Fréedericksz transition of the gel is investigated by using both an optical and an electrical detection method. The transition can be adjusted within a large voltage range by selecting the temperature of the sample. This behavior is determined by the thermal properties of the thermoreversible gel network.

DOI: 10.1103/PhysRevE.76.061701

PACS number(s): 61.30.Gd, 82.70.Gg, 64.70.Md, 83.80.Kn

I. INTRODUCTION

Generally, a simple gel consists of a solid network, which is interspersed (swollen) by a liquid [1]. If a liquid crystal is used as the fluidic component, one obtains liquid crystalline gels with a network, which can either be chemically (irreversibly) or physically (reversibly) cross linked. Because of their combination of mesomorphic and elastic properties, both different kinds of liquid crystalline gels recently gained considerable interest with respect to theoretical [2–9] as well as to application aspects [10–18]. Besides their mechanical behavior, their electro-optical properties have been the focus of these research activities.

The electrically induced Fréedericksz transition [19,20] is the basic working principle of liquid crystal displays. A nematic liquid crystal with a positive dielectric anisotropy $\epsilon_a > 0$ tends to orient parallel to an electric field. When the liquid crystal is placed between two transparent electrodes which have been treated in such a way, that the director \hat{n} is fixed in the plane of the electrodes (planar alignment), and an electric field is applied across the electrodes, the elastic forces counteract this tendency. The voltage, where the electric and the elastic forces are of equal size, is given by the Fréedericksz threshold voltage

$$U_F = \pi \sqrt{\frac{k_{11}}{\epsilon_0 \epsilon_a}}. \quad (1)$$

U_F only depends on the splay elastic constant k_{11} and the dielectric anisotropy ϵ_a . Above threshold, the nematic molecules turn out of the planar alignment and orient, with increasing voltage, more and more parallel to the electric field. For voltages high above threshold, an almost homeotropic

configuration results, i.e., the preferred axis is now perpendicular to the electrodes throughout the cell.

Several theoretical analyses of the influence of networks on the electro-optical properties of liquid crystalline elastomers and gels have been presented [2–9]. These systems consider covalently cross-linked polymers swollen by a liquid crystal. Mostly, an increase in the threshold voltage and a decrease in the switching speed toward the planar configuration was predicted. However, the models and results have been quite different, because of different presumptions with respect to structure, deformation and orientation of the network as well as anchoring of the liquid crystal molecules to it.

Contrary to networks built up by covalently cross-linked junction points, physical networks are formed by weaker interaction forces, such as hydrogen bonding. Here, the network disintegrates when heated above a certain temperature T_{gs} , the gel-sol transition, and is reformed when cooled below this temperature. For such thermoreversible liquid crystalline gels, either low molecular weight organic compounds [12,13,17,18] or liquid crystalline block copolymers [16] have been used as appropriate gelators. With respect to these gels, experimental investigations on the switching behavior in twisted or super-twisted nematic display configurations have already been described in the literature [11,14,15].

The present paper deals with a nematic liquid crystalline mixture as the liquid component of a physical gel with a low molecular weight organogelator in a very low concentration (0.2% [21]). We investigate the viscoelastic properties of this gel and their dependencies on the temperature. The materials have been chosen such, that the temperature for the gel-sol transition, T_{gs} , is below that for the nematic-isotropic transition, T_{ni} . Thus, when cooling from the liquid state, the gelation occurs in the nematic phase, which is oriented in a conventional electro-optical cell provided with an orientation layer.

In Sec. II, we describe the preparation of the sample with the thermoreversible nematic gel. Thermal and rheological properties of the gel are discussed in Sec. III. In Sec. IV, we study the Fréedericksz transition by applying a birefringence

*matthias.mueller1@uni-bayreuth.de

†wolfgang.schoepf@uni-bayreuth.de

‡ingo.rehberg@uni-bayreuth.de

§andreas.timme@uni-bayreuth.de

||guenter.lattermann@uni-bayreuth.de

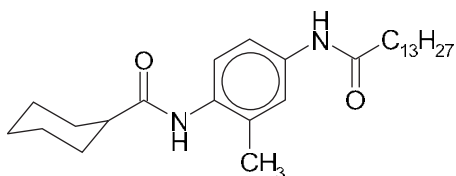


FIG. 1. Gelator: *N*-(2-methyl-4-tetradecoylamino-phenyl)-cyclohexanecarboxamide.

method and by measuring the complex conductivities of the samples. Finally, in Sec. V, we summarize our findings.

II. SAMPLE PREPARATION

We use the liquid crystalline mixture E49, obtained from Merck [22]. It consists of cyanobiphenyls and cyanoterphenyls, substituted in the paraposition with aliphatic chains of different length [23]. E49 is nematic at room temperature and shows the nematic-isotropic transition at a clearing range of $T_{ni}=102\text{ }^{\circ}\text{C}, \dots, 112\text{ }^{\circ}\text{C}$ in polarizing microscopy. From our measurements, we find a positive dielectric anisotropy of $\epsilon_a \approx 15$ and a threshold voltage $U_F^{E49}=0.88\text{ V}$ for the Fréedericksz transition. Unfortunately, no material parameters are supplied by Merck.

The gelator *N*-(2-methyl-4-tetradecoylamino-phenyl)-cyclohexanecarboxamide (see Fig. 1) has previously been synthesized [24]. This low molecular weight organogelator can gelify liquid crystals at very low concentrations. The gelator molecules self-assemble through intermolecular hydrogen bonding, building up rodlike or fiberlike crystalline structures that interweave to form a homogeneous, thermoreversible physical network. The gel becomes liquid above a temperature of around $T=58\text{ }^{\circ}\text{C}, \dots, 71\text{ }^{\circ}\text{C}$ (see Sec. III).

The gel network can be observed by means of scanning electron microscopy (SEM, see Fig. 2). As it is not possible with SEM to investigate gels containing a solvent, i.e., the gels *in-situ*, the liquid crystal E49 has been extracted from the gel, using the very gentle technique with supercritical CO_2 [25]. Unlike with an organic solvent, the extraction in the supercritical state prevents the gel network structure from collapsing so that the pure gel network with the main characteristics of the *in-situ* state remains. This is due to the nonexistent solid-liquid surface tension in a supercritical

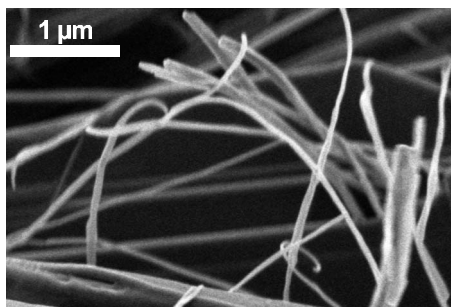


FIG. 2. SEM image of the fiberlike structure of the gel network taken from a xerogel with 0.2% gelator.

fluid. The dried xerogel can then easily be investigated by the classical SEM method (Fig. 2). These measurements are performed on a LEO 1530 FE-SEM with a field emission cathode and an Inlens detector.

The nematic liquid crystalline physical gel itself is prepared by mixing E49 and the gelator in a closed vial, using a concentration of 0.2% of the gelator. The vial is heated to a temperature of $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ and kept at this temperature until the gelator has been fully dissolved into the isotropic liquid crystal. The solution is then cooled to room temperature.

For the measurements of the Fréedericksz transition, the typical experimental setup is used, as described, e.g., in Ref. [26]. The samples are prepared in commercially available cells [27]. They consist of two parallel glass plates, which are separated by spacers and which have an indium tin oxide (ITO) layer on the inside. The ITO surfaces of the electrodes are coated with a polymer and rubbed in one direction in order to produce the planar alignment of the liquid crystalline material: when the cell is filled with a nematic material, the director is aligned along the rub direction in the layer plane. The thickness of the cell $d=(25\pm 1)\text{ }\mu\text{m}$ is determined by the spacers between the glass plates.

The empty cell and the vial with the gel are heated to a temperature of $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$, where the cell is filled by capillary action. This is well above the gel-sol transition and above the nematic-isotropic transition. In order to remove flow-induced defects which may have formed during filling, the system is kept at this temperature for another 10 min. Finally, it is cooled to $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ within 6 min by a quenching procedure which is similar to the cooling characteristics of the rheometer used for the characterization of the liquid crystalline gel (see Sec. III D). This step is necessary to obtain a super-finely dispersed gelator network structure with minimal disturbances of the director alignment of the liquid crystal. Slower cooling rates lead to the formation of larger dendritic structures caused by the disorientation of the director field through network fibrils. As these dendritic structures considerably disturb the optical investigations, they should be avoided.

III. THERMAL AND RHEOLOGICAL INVESTIGATIONS

The thermoreversible network disintegrates when heated above a critical temperature T_{gs} . There are several methods to characterize this transition.

A. Falling ball method

A simple technique to observe the gel softening on heating is the falling ball method (see, e.g., Ref. [28]). A gel with a volume of 0.2 cm^3 is prepared in a test tube with a diameter of 8 mm. A steel ball (diameter 3 mm, mass 0.11 g) is placed on top of the gel before the test tube is heated with 1 K/min in an oil bath. At a certain temperature, here at $T=56\text{ }^{\circ}\text{C}$, the ball sinks inside the gel until it touches the bottom of the test tube. At this temperature, the gel becomes so soft, that it is no longer able to carry the weight of the ball, therefore it is taken as the softening temperature of the gel. The full disintegration of the network, however, occurs at a higher temperature.

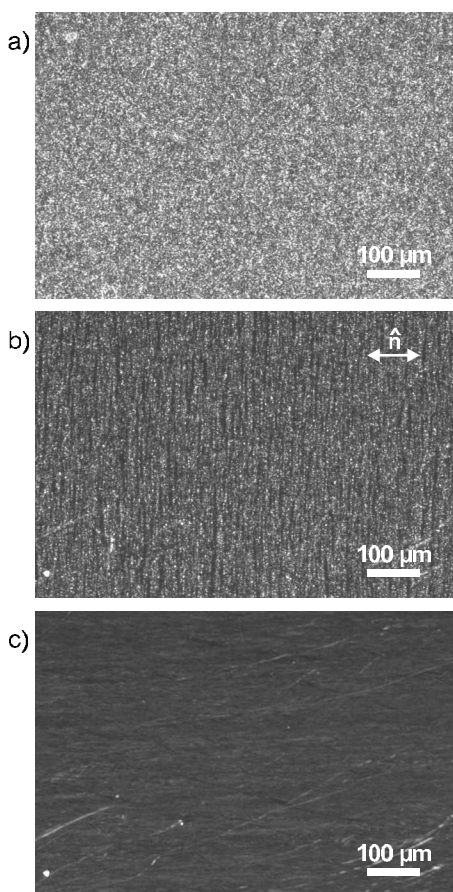


FIG. 3. Polarization microscopy images showing the disappearance of the defect textures: (a) $T=20$ °C, (b) $T=60$ °C, and (c) $T=70$ °C. The preferred direction of the director \hat{n} induced by the orientation layer is indicated by the arrow.

B. Polarizing microscopy

Another possibility to observe the gel-sol transition process is by polarizing microscopy. A sample prepared in a cell as described in Sec. II is investigated between crossed polarizers on an Olympus microscope BX41. The orientation layer of the cell is arranged parallel to one of the polarizers. In this geometry, a planarly oriented liquid crystal would appear dark. If the director alignment of the liquid crystal is slightly disturbed by the network structure, small optical defects can be observed [see Fig. 3(a)]. When heating within a temperature-controlled box, these defects start to disappear at $T=58$ °C and are completely invisible at $T=69$ °C, indicating the disintegration of the network fibers [see Fig. 3(c)].

An interesting feature, namely that these optical defects can be oriented perpendicular to the director \hat{n} [see Fig. 3(b)], indicates that the super-finely dispersed gelator network might be oriented in the same direction. Similar to the phenomenon described by Kato *et al.* [29], the gelator molecules themselves are expected to orient with their long axes parallel to the director of the liquid crystal. They aggregate, however, perpendicular to their long axes and in consequence perpendicular to the director. In our case, this is not achieved by π - π interactions but rather by hydrogen bonding.

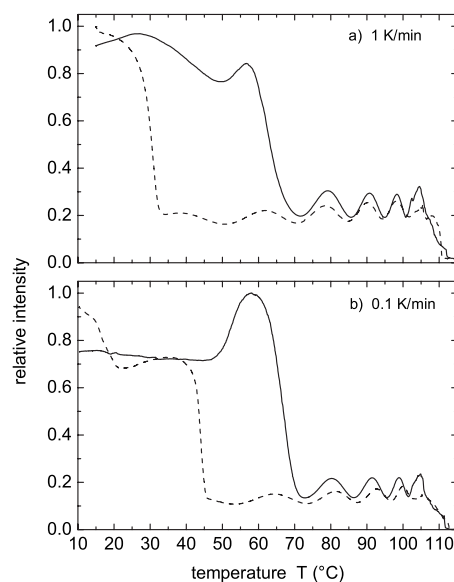


FIG. 4. Transmitted light intensity during melting and reforming of the gel. The solid lines represent the heating processes, while the dashed lines are taken when cooling. The measurements are performed with heating and cooling rates of 1 K/min (a) and of 0.1 K/min (b).

In order to characterize the disappearing of the network in a more quantitative way, we measure the intensity of the transmitted light through the filled cell, using the setup described in Sec. IV A. Two sets of measurements are shown in Fig. 4, which are performed with heating and cooling rates of 1 K/min and 0.1 K/min, respectively. With both heating rates, the intensity starts to decrease at $T=58$ °C and reaches its minimum at $T=71$ °C. As expected, the temperature of the total disintegration of the network is higher than the softening temperature determined by the falling ball method. The reforming of the network on cooling depends strongly on the cooling rate and begins at a temperature of $T=33$ °C in the case of cooling with 1 K/min and at $T=45$ °C when cooling with 0.1 K/min. Since our sample is not perfectly aligned parallel to the polarizer, the signal is superimposed by an oscillation [30], which vanishes when the sample becomes isotropic. This happens in a temperature range of $T_{ni}=102$ °C, ..., 112 °C, which is the same as in the case of the pure liquid crystalline mixture.

C. Differential scanning calorimetry

Neither investigations with the standard differential scanning calorimetry (DSC) technique (Diamond DSC, Perkin-Elmer) nor the much more sensitive Micro DSC (Micro DSC III, Setaram) have been successful to detect the gel-sol transition at the given gelator concentration of 0.2%.

D. Rheological measurements

In order to obtain more detailed information about the temperature-dependent viscoelastic properties, rheological measurements are performed, using an Anton-Paar MCR301

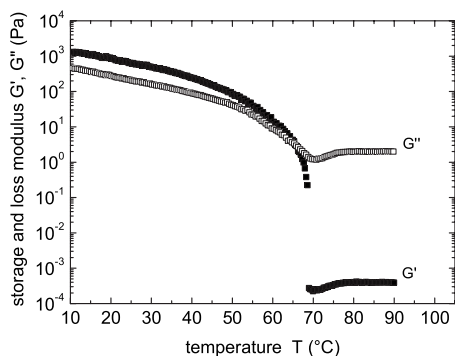


FIG. 5. Rheological properties of the nematic gel as a function of the sample temperature: storage modulus G' (■) and loss modulus G'' (□).

rheometer. The measurement system is a cone-plate geometry with a diameter of 50 mm and an angle of 1° . The temperature is adjusted by Peltier devices in the plate and in a heating mantle placed over the cone. For loading a sample, the plate is heated to $T=90^\circ\text{C}$. The gel is put onto the plate, where it becomes liquid, and the cone is lowered to the measurement position [31]. The measurement starts with a cooling procedure from $T=90^\circ\text{C}$ to $T=10^\circ\text{C}$ within 6 min, which is the fastest cooling rate possible in this system. The sample is kept at this temperature for 1 hour before it is heated with 1 K/min. During heating, the values of the storage modulus G' and the loss modulus G'' are determined in oscillation mode with a frequency of $f=10\text{ Hz}$ and a deformation of $\gamma=0.1\%$. For lower oscillation frequencies, the measured torque is below the specified sensitivity of the instrument, whereas higher frequencies lead to a bad ratio of the measurement system's acceleration torque to the sample's torque. The deformation of $\gamma=0.1\%$ is sufficiently low for the sample to remain in the linear viscoelastic regime.

Figure 5 shows G' and G'' as functions of the temperature for such a heating procedure. At low temperatures, the G' curve lies above the G'' curve, i.e., the elastic properties predominate the viscous properties as expected in the gel state. With increasing temperature, G' and G'' decrease. The two curves intersect at $T=66^\circ\text{C}$. The end set of G' is reached for $T=69^\circ\text{C}$, indicating that the elastic properties have disappeared, i.e., the gel network is completely disintegrated as expected in the sol state.

The results depend on the chosen frequency f of the experiment. To determine the gel point, however, one needs a frequency-independent criterion. According to Ref. [32], the gel point T_{gs} is defined as that temperature where the loss tangent $\tan\delta=G''/G'$ becomes frequency independent. To find this temperature, several frequency sweeps of $\tan\delta$ are performed for different temperatures (see Fig. 6). The frequency range is given by the broad gel-sol transition region. A linear regression line is fitted to each data set. Figure 7 shows the slope m of these lines as a function of the temperature, where a slope of $m=0$ indicates frequency independence. Although the theory of Ref. [32] has been developed for chemical gels with a sharp sol-gel transition, in our case of a broad transition, $\tan\delta$ is also almost frequency independent for temperatures of $T\leq 66^\circ\text{C}$. For higher temperatures,

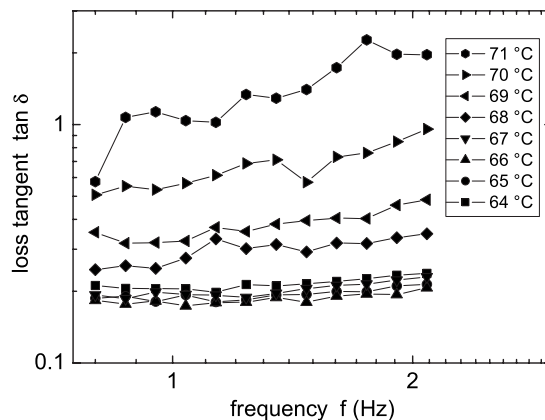


FIG. 6. Loss tangent of the nematic gel as a function of the frequency for several temperatures.

$\tan\delta$ increases with the frequency, so that $T=66^\circ\text{C}$ is considered to be the gel-sol transition temperature T_{gs} .

To summarize the results of the various methods, the liquid crystalline gel of 0.2% of our gelator with the liquid crystalline mixture E49 exhibits a gel-sol transition range from $T=58^\circ\text{C}$, ..., 71°C , with a rheological determined transition temperature $T_{gs}=66^\circ\text{C}$.

IV. ELECTRO-OPTICAL MEASUREMENTS: THE FRÉDÉRICHSZ EFFECT

A. Experimental procedure

For measuring the Fréedericksz threshold, we use the samples prepared between two glass plates, as described in Sec. II. A sinusoidal ac voltage with a frequency of 1 kHz is applied across the electrodes by means of a wave-form generator (Agilent Technologies 33220A). The cell is illuminated by a light emitting diode (Luxeon Star LXHL-MD1C) with a dominant wavelength of $\lambda\approx 625\text{ nm}$ and a spectral bandwidth of $\Delta\lambda=20\text{ nm}$. The temperature of the sample holder can be varied from 10°C to 150°C with a long-term stability of $\pm 0.2\text{ K}$. The samples are observed with a polarizing transmission microscope (Olympus BX41) and recorded with a CCD camera (Lumenera Corporation LU135M-IO), that is connected to a computer. The images

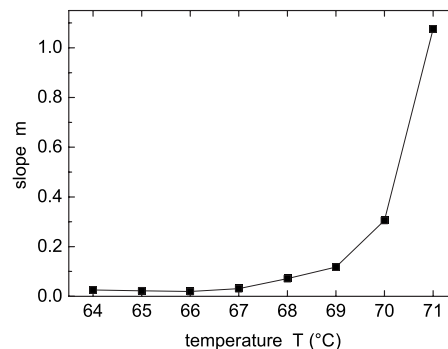


FIG. 7. Slope m obtained from the data depicted in Fig. 6 as a function of the temperature.

have a physical size of $1.20 \times 0.96 \text{ mm}^2$ and a resolution of 1280×1024 pixels.

In order to detect the Fréedericksz transition, we use the birefringence method as explained in Refs. [33,34]. The cell is illuminated with linearly polarized light. By choosing a polarizing angle of 45° relative to the director, the ordinary ray (light polarized perpendicular to the director) and the extraordinary ray (light polarized parallel to the director) have the same intensities. After passing the sample, the two rays interfere in an analyzer perpendicular to the polarizer. When the director starts to turn from the planar to the homeotropic configuration, the length of the optical path of the extraordinary ray decreases. This leads to an oscillation of the transmitted light intensity since constructive and destructive interference of the two rays alternate while the director turns [35,36]. In the limiting case of high voltages, when the director alignment is nearly homeotropic and the optical path lengths become equal for the two rays, the intensity decays to zero [37]. We measure the transmitted light intensity by integrating over the center 256×256 pixels ($0.24 \times 0.24 \text{ mm}^2$) of the image taken by the CCD camera.

In addition, we use a lock-in technique as described, e.g., in Ref. [38] to measure the complex conductivity

$$\tilde{G} = \frac{\tilde{I}}{\tilde{U}} \quad (2)$$

of the samples. Here, $\tilde{U} = U_0 e^{i\omega t}$ is the complex voltage and $\tilde{I} = I_0 e^{i\varphi} e^{i\omega t}$ is the complex current with a phase shift φ with respect to the voltage. Current and voltage at the cell are measured at a rate of 500 samples per cycle and averaged over 100 cycles of the applied voltage by means of an AD converter (Data Translation DT9834). From the complex conductivity determined in this way, we calculate the ohmic resistance R and the electric capacity C of the samples,

$$R = \frac{1}{\text{Re}(\tilde{G})} \quad \text{and} \quad C = \frac{\text{Im}(\tilde{G})}{\omega}. \quad (3)$$

The effective ohmic conductivity σ and the effective electric permittivity ϵ are given by

$$\sigma = \frac{d}{RA} \quad \text{and} \quad \epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 A}. \quad (4)$$

A is the area of the electrodes and d is the sample thickness. Due to the anisotropy of the material parameters, this method does not yield the local values of σ and ϵ , which, in the case of the Fréedericksz instability, vary inside the cell with the variation of the director [20,38]. Instead, we obtain values which are averaged over the whole active sample volume of $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 25 \text{ }\mu\text{m}$. They are determined by σ_\perp and σ_\parallel , the conductivities perpendicular and parallel to the director, as well as ϵ_\perp and ϵ_\parallel , the permittivities perpendicular and parallel to the director. In the ground state, when the applied voltage is below the Fréedericksz threshold, the effective values σ_g and ϵ_g are approximately given by σ_\perp and ϵ_\perp , respectively, due to the planar alignment everywhere in the sample. They are not exactly equal because of unavoidable

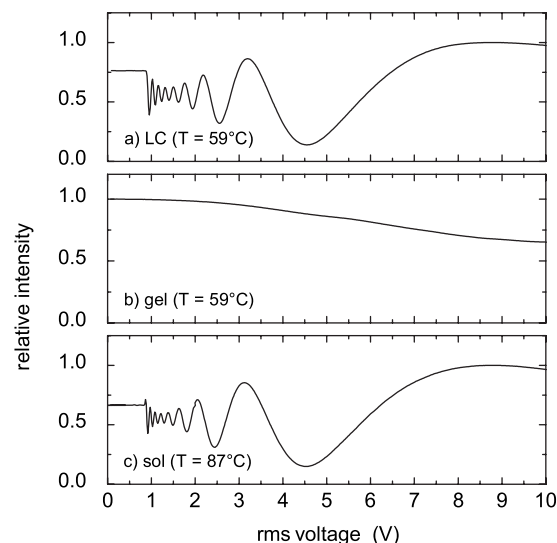


FIG. 8. Optical detection of the Fréedericksz threshold: Transmitted light intensity with crossed polarizer optics as a function of the driving voltage for the pure liquid crystal (a), and for the liquid crystalline gel with (b) an established (gel phase) and (c) a melted (sol phase) gel network.

director inhomogeneities and, in the case of the gel, because of disturbances by the gel network. For very high voltages, when the alignment is almost homeotropic, σ and ϵ are close to σ_\parallel and ϵ_\parallel , respectively. In between these extreme cases, the effective values follow a monotonous function (for details see Ref. [38]).

B. Measurements

We measured the dependence of the Fréedericksz threshold voltage on the sample temperature for our liquid crystalline gel and, as a comparison, for the pure liquid crystal E49. For the gel, the temperature was increased from 15°C to 40°C in steps of 5 K and then from 40°C to 98°C in steps of 2 K . For the reference measurements with the pure liquid crystal, steps of 5 K were used over the whole range, as there is no significant temperature dependence of the threshold voltage. After each change in temperature, we waited for 3 h before the actual measurement took place. For each temperature, we varied the applied voltage in the range of 0.1 V to 10 V in steps of 25 mV . After a waiting period of 10 s at every step, an image of the sample was taken and the complex conductivity was measured, as described in Sec. IV A.

As is typical for the Fréedericksz transition, and has been explained in Sec. IV A, the intensity of the light transmitted through the pure liquid crystal shows oscillations as a function of the applied voltage above the Fréedericksz threshold [Fig. 8(a)]. The intensity would decrease to zero for higher voltages. In contrast, the behavior for the gelified sample is quite different [Fig. 8(b)]. Here, the main effect is a decrease in the transmitted light intensity. This decrease starts at a higher voltage than for the pure material, and due to the distortion of the director field caused by the network structure, there is no longer a sharp onset visible. At higher tem-

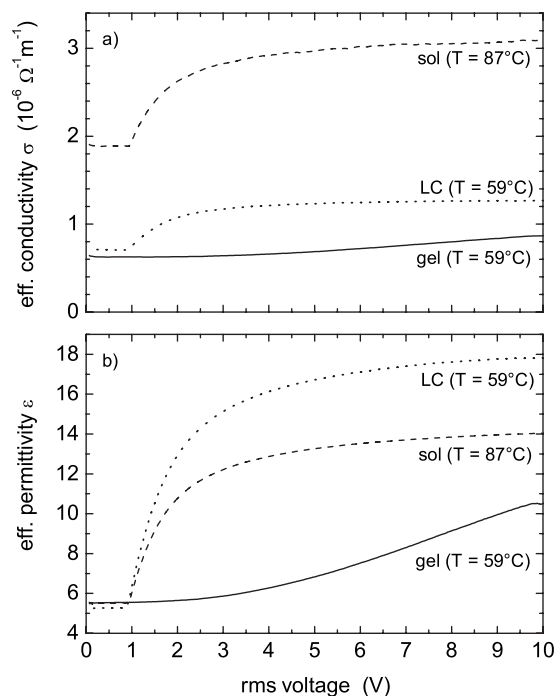


FIG. 9. Electrical detection of the Fréedericksz threshold: Effective conductivity (a) and effective permittivity (b) as functions of the driving voltage. The solid line corresponds to the gel phase and the dashed line corresponds to the sol phase. For comparison, the dotted line shows the result for the pure liquid crystal.

peratures, when the gel network has been melted, the sample again shows the typical Fréedericksz behavior [Fig. 8(c)]. Now the sample is very similar to the pure liquid crystal, since the low concentration of the melted gelator in the sol phase hardly influences the properties of the nematic liquid crystal.

In the gel phase, the decrease of the transmitted light intensity as a function of the applied voltage is still superimposed by a weak oscillation. Whether this oscillation starts with an increase or a decrease of the intensity depends on the difference of the lengths of the optical paths of the extraordinary and the ordinary beam, which in turn depends strongly on the temperature (and in principle also on the cell thickness which is not varied here). An increasing start of the oscillation leads to a seemingly higher onset voltage than a decreasing start, which makes this optical method not very well suited to determine the Fréedericksz threshold for the material in the gelified phase.

Therefore, we also consider the electrical properties of the sample, namely the effective ohmic conductivity σ and the effective electrical permittivity ϵ , as determined by Eq. (4). As shown in Fig. 9, both σ and ϵ show a sharp threshold behavior in the pure liquid crystal as well as in the sol phase, when no established gel network exists. In the gelified phase, again no sharp threshold can be detected. However, the dependence of σ and ϵ on the applied voltage is monotonous with no oscillations superimposed, thus making the electrical properties more suitable for the threshold measurements than the optical method.

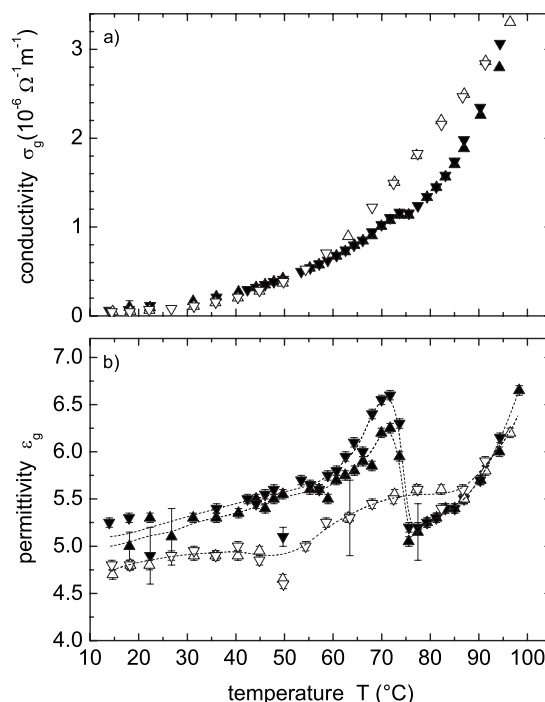


FIG. 10. Ohmic conductivity (a) and electrical permittivity (b) in the ground state as functions of the sample temperature: nematic gel with increasing (\blacktriangle) and decreasing (\blacktriangledown) voltage; pure liquid crystal with increasing (\triangle) and decreasing (\triangledown) voltage. The dashed lines in diagram (b) are guides to the eye.

C. Results

The ohmic conductivity σ_g and the electrical permittivity ϵ_g of the ground state are given by the limits of the effective conductivity σ and the effective permittivity ϵ when the voltage approaches zero. The temperature dependences of these values are shown in Fig. 10. For the conductivity and permittivity measurements, we find a characteristic kink at $T = 73^\circ\text{C}$, which is above $T_{gs} = 66^\circ\text{C}$ revealed by the rheological measurements in Sec. III D. As observed by polarizing microscopy (see Sec. III B), there are still remains of the gelator network for $T > T_{gs}$, which explains this temperature difference.

As described in Sec. IV A, the ground-state values σ_g and ϵ_g are roughly given by σ_\perp and ϵ_\perp . In the gel phase, however, our electrical method still measures a superposition of σ_\perp and σ_\parallel (and ϵ_\perp and ϵ_\parallel , respectively), because the gel network induces a small perturbation in the director alignment. Since E49 has a positive anisotropy of the conductivity ($\sigma_\parallel > \sigma_\perp$) as well as a positive dielectric anisotropy ($\epsilon_\parallel > \epsilon_\perp$), this perturbation leads to an increase of the measured effective values. This is verified by the observation that the permittivity ϵ of the gel phase [solid symbols in Fig. 10(b)] is systematically larger than the permittivity of the pure liquid crystal [open symbols in Fig. 10(b)] by about 0.5. We cannot observe a similar deviation between the gel phase and the pure liquid crystal for the conductivity measurement [Fig. 10(a)]. This can be explained by the high sensitivity of the conductivity σ to impurities in the material, which superimposes that effect here. When the gel network is melted at

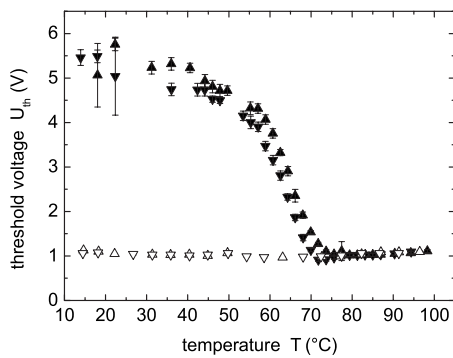


FIG. 11. Fréedericksz threshold voltage as a function of the sample temperature: nematic gel with increasing (\blacktriangle) and decreasing (\blacktriangledown) voltage, and pure liquid crystal with increasing (\triangle) and decreasing (\triangledown) voltage.

the gel-sol transition, there is a decrease in both quantities σ and ϵ , as the perturbation of the director is reduced.

Due to the somewhat smaller temperature dependence of the electrical permittivity ϵ compared to the ohmic conductivity σ , we use ϵ to define a threshold criterion for the Fréedericksz transition in the following way: The voltage where ϵ has increased by $\Delta\epsilon=0.8$ above the permittivity of the ground state is set to be the threshold voltage. This is roughly 10% of the overall change in ϵ . For a comparison, we use the same change of $\Delta\epsilon=0.8$ as a threshold criterion for the pure liquid crystal sample, although in this case it is less than 10% of the overall change.

The temperature dependence of the Fréedericksz threshold voltage derived in this way is shown in Fig. 11. Here, the gel-sol transition can be clearly identified. For temperatures $T < T_{gs}$, the nematic gel shows a higher threshold voltage than the pure liquid crystal, while for temperatures $T > T_{gs}$ the thresholds are identical. For the pure liquid crystal, our threshold criterion yields a critical voltage of $U_{th}^{LC}=1.06$ V with no significant dependence on the temperature [39]. In the gel phase, however, there is a strong temperature dependence of the threshold voltage. At $T=15$ °C we find a threshold voltage of $U_{th}^{gel} \approx 5.3$ V which decreases slowly to $U_{th}^{gel} \approx 4.6$ V at $T=50$ °C. For higher temperatures, there is a strong decrease in the threshold voltage, reaching $U_{th}^{sol}=1.06$ V at $T=73$ °C. In the sol phase, the threshold voltage shows no significant temperature dependence, as is the case for the pure liquid crystal.

For temperatures below $T=73$ °C there is a systematic difference between the results for the Fréedericksz threshold

of the gel (solid symbols in Fig. 11) obtained with increasing and decreasing voltage, which manifests itself also in the measurements of the electric permittivity ϵ_g in the ground state [see Fig. 10(b)]. We believe, that this is not a real hysteresis, but rather induced by an increase of the relaxation time in the gel phase. This assumption is justified by the observation, that after having waited for 3 h before the next measurement starts, the permittivity ϵ has decreased again.

V. SUMMARY AND CONCLUSION

We have prepared a nematic thermoreversible gel with the liquid crystalline mixture E49 and 0.2% of the organogelator *N*-(2-methyl-4-tetradecoylamino-phenyl)-cyclohexanecarboxamide. Characterization was performed by the falling ball method, by optical polarizing microscopy and by rheological measurements. The system exhibits a clearing range of $T_{ni}=102$ °C, ..., 112 °C and a gel-sol transition range of $T=58$ °C, ..., 73 °C, with a rheologically determined gel-sol transition temperature of $T_{gs}=66$ °C.

We applied optical and electrical methods to investigate the electric field-induced Fréedericksz effect in the material. Any hints of a qualitative change of the Fréedericksz transition have not been found. The gelator causes an increase in the Fréedericksz threshold voltage, which can be adjusted within a large range by selecting the temperature of the sample. This is a direct manifestation of the thermodynamic properties of the physical gel.

The interesting question remains, whether the Fréedericksz threshold in the gel is still characterized by a critical voltage or whether it is given by a critical field, because the director may now be anchored in the bulk rather than at the surfaces [10]. In order to answer this question, measurements using different sample thicknesses will have to be carried out, a project which we see as a natural next step in the framework of these investigations.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. Nils Mohmeyer and Dr. Hans-Werner Schmidt, Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth, for providing the gelator (Fig. 1). The authors thank Werner Reichstein for performing the SEM measurements (Fig. 2). The authors gratefully acknowledge the financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) Contract No. FOR608, project "Thermoreversible liquid crystalline gels under the influence of electric fields."

[1] D. R. Picout and S. B. Ross-Murphy, in *Polymer Gels and Networks*, edited by Y. Osada and A. R. Khokhlov (Marcel Dekker, New York, 2002), p. 27.
 [2] R. A. M. Hikmet and H. Kemperman, *Nature* **392**, 476 (1998).
 [3] E. M. Terentjev, M. Warner, R. B. Meyer, and J. Yamamoto, *Phys. Rev. E* **60**, 1872 (1999).
 [4] P. A. Kossyrev, J. Qi, N. V. Priezjev, R. A. S. Pelcovits, and G. P. Crawford, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2986 (2002).

[5] D.-U. Cho, Y. Yusuf, S. Hashimoto, P. E. Cladis, H. R. Brand, H. Finkelmann, and S. Kai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 083711 (2006).
 [6] A. M. Menzel and H. R. Brand, *J. Chem. Phys.* **125**, 194704 (2006).
 [7] A. M. Menzel and H. R. Brand, *Phys. Rev. E* **75**, 011707 (2007).
 [8] D.-U. Cho, Y. Yusuf, P. E. Cladis, H. R. Brand, H. Finkelmann,

- and S. Kai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **46**, 1106 (2007).
- [9] A. M. Menzel, H. Pleiner, and H. R. Brand, *J. Chem. Phys.* **126**, 234901 (2007).
- [10] C. C. Chang, L. C. Chien, and R. B. Meyer, *Phys. Rev. E* **56**, 595 (1997).
- [11] N. Mizoshita, K. Hanabusa, and T. Kato, *Displays* **22**, 33 (2001).
- [12] R. H. C. Janssen, J. P. Teunissen, S. J. Picken, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, T. A. Tervoort, and P. Smith, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 2372 (2001).
- [13] J. Prigann, C. Tolksdorf, H. Skupin, R. Zentel, and F. Kremer, *Macromolecules* **35**, 4150 (2002).
- [14] N. Mizoshita, K. Hanabusa, and T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 313 (2003).
- [15] P. Cirkel, T. Kato, N. Mizoshita, H. Jagt, and K. Hanabusa, *Liq. Cryst.* **31**, 1649 (2004).
- [16] M. D. Kempe, N. R. Scriggs, R. Verduzco, J. Lal, and J. A. Kornfield, *Nat. Mater.* **3**, 177 (2004).
- [17] T. Kato, N. Mizoshita, M. Moriyama, and T. Kitamura, *Top. Curr. Chem.* **256**, 219 (2005).
- [18] A. de Lózar, W. Schöpf, I. Rehberg, Ó. Lafuente, and G. Lattermann, *Phys. Rev. E* **71**, 051707 (2005).
- [19] V. Fréedericksz and A. Repiewa, *Z. Phys.* **42**, 532 (1927).
- [20] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford, 1993).
- [21] When referring to concentrations, we use % always in the sense of weight percent.
- [22] Article No. 30294, Merck KGaA, Darmstadt, Germany.
- [23] F. Ortica, A. Romani, F. Blackburn, and G. Favaro, *Photochem. Photobiol. Sci.* **1**, 803 (2002).
- [24] N. Mohmeyer and H.-W. Schmidt, *Chem. Eur. J.* **13**, 4499 (2007).
- [25] Ó. Lafuente, Ph.D. thesis, Universität Bayreuth, 2005.
- [26] I. Rehberg, B. L. Winkler, M. de la Torre Juárez, S. Rasenat, and W. Schöpf, *Adv. Solid State Phys.* **29**, 35 (1989).
- [27] E.H.C. Co. Ltd., Tokyo, Japan.
- [28] J. Brinksma, B. L. Feringa, R. M. Kellogg, R. Vreeker, and J. van Esch, *Langmuir* **16**, 9249 (2000).
- [29] T. Kato, T. Kutsuna, K. Yabuuchi, and N. Mizoshita, *Langmuir* **18**, 7086 (2002).
- [30] The oscillations are caused by the interference of the extraordinary and the ordinary ray of the incoming light. Since the difference in the optical path length depends strongly on the temperature, we get alternating constructive and destructive interference. The maximum just below the gelling temperature has the same origin.
- [31] In the low viscous fluid state, the instrument works close to the lower limit of its specified sensitivity. Several measurements revealed, that in this case the sensitivity depends on the starting angle of the speed sensor. In order to get reliable results, it is exceedingly important to determine the starting angle with the highest sensitivity and to use this angle for all measurements.
- [32] H. H. Winter and M. Mours, *Adv. Polym. Sci.* **134**, 165 (1997).
- [33] L. Bata, A. Buka, and I. Janossy, *Solid State Commun.* **15**, 647 (1974).
- [34] L. M. Blinov, *Electro-Optical and Magneto-Optical Properties of Liquid Crystals* (Wiley, New York, 1983).
- [35] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [36] H. Gruler, T. J. Scheffer, and G. Meier, *Z. Naturforsch. A* **27A**, 966 (1972).
- [37] This is not shown in our results as such high voltages would destroy the samples.
- [38] B. L. Winkler, H. Richter, I. Rehberg, W. Zimmermann, L. Kramer, and A. Buka, *Phys. Rev. A* **43**, 1940 (1991).
- [39] Since U_{th}^{LC} is obtained using our 10% criterion, this value is somewhat higher than $U_F^{LC}=0.88$ V as reported in Sec. II.

10 Literaturverzeichnis

- [1] *flüssige Kristalle, RD-06-01270 (2002)* in: U. Bornscheuer, B. Dill, U. Dingerdissen, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, F. R. Heiker, A. Kirschning, G. Pohnert, P. Schreier, W. Streit, *Römpp Online*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Version 3.22, März 2012, <http://www.roempp.com/prod>.
- [2] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie* **1888**, 9(1), 421–441.
- [3] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 2. Aufl. **1992**, S. 15, 59ff, 358, 365.
- [4] A. Timme, *Diplomarbeit*, Universität Bremen, **2004**.
- [5] D. Falk, D. Brill, D. Stork, *Ein Blick ins Licht*, Birkhäuser Springer, **1990**.
- [6] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 3.
- [7] R. Eidenschink, *Chem. unserer Zeit* **1984**, 18, 168–176.
- [8] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 9, 471–480.
- [9] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, 2nd Edition **1992**, S. 388ff, 411ff.
- [10] J. Kopitzke, J. H. Wendorff, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 34, 4–16.
- [11] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4916–4973.
- [12] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, M. Müller, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6340–6368.
- [13] B. Glösen, W. Heitz, A. Kettner, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 627–633.
- [14] S. K. Prasad, D. S. S. Rao, S. Chandrasekhar, S. Kumar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 396, 121–139.
- [15] A. Wicklein, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2010**.
- [16] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorf, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 16–26.
- [17] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, 2nd Edition **2009**, S. 33f.
- [18] A. Ciferri, *Growth of Supramolecular Structures* in: A. Ciferri, *Supramolecular Polymers*, Taylor & Francis, Boca Raton u. a., 2nd Edition **2005**, S. 36.
- [19] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362.
- [20] J.-M. Lehn, *Supramolekulare Chemie – Chemische Grundlagenforschung auf neuen Wegen*, Picus Verlag, Wien, **2007**.
- [21] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4071–4097.
- [22] T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, *Nature* **2008**, 453, 171–173.
- [23] S. Kubik, G. Frenking, *supramolekulare Chemie, RD-19-05033 (2008)* in: U. Bornscheuer, B. Dill, U. Dingerdissen, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, F. R. Heiker, A. Kirschning, G. Pohnert, P. Schreier, W. Streit, *Römpp Online*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Version 3.15, Juli 2011, <http://www.roempp.com/prod>.
- [24] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–116.
- [25] Y. Matsunaga, N. Miyajima, Y. Nakayasu, S. Sakai, M. Yonenaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 207–210.
- [26] Y. Matsunaga, Y. Nakayasu, S. Sakai, M. Yonenaga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, 141, 327–333.
- [27] E. Fan, J. Yang, S. J. Geib, T. C. Stoner, M. D. Hopkins, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1251–1252.
- [28] K. Hanabusa, A. Kawakami, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **1997**, 5, 191–192.

- [29] I. Tomatsu, C. F. C. Fitié, D. Byelov, W. H. de Jeu, P. C. M. M. Magusin, M. Wübbenhorst, R. P. Sijbesma, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14158–14164.
- [30] T. Schildbach, *Diplomarbeit*, Universität Bayreuth, **1995**.
- [31] P. J. M. Stals, J. F. Haveman, R. Martín-Rapún, C. F. C. Fitié, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 124–130.
- [32] P. J. M. Stals, M. M. J. Smulders, R. Martín-Rapún, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2071–2080.
- [33] L. Brunsveld, A. P. H. J. Schenning, M. A. C. Broeren, H. M. Janssen, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Lett.* **2000**, *3*, 292–293.
- [34] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071–4097.
- [35] M. P. Lightfoot, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Chem. Commun.* **1999**, 1945–1946.
- [36] M. Kristiansen, P. Smith, H. Chanzy, C. Bärlocher, V. Gramlich, L. McCusker, T. Weber, P. Pattison, M. Blomenhofer, H.-W. Schmidt, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*(6), 2556–2558.
- [37] D. Kluge, F. Abraham, S. Schmidt, H.-W. Schmidt, A. Fery, *Langmuir* **2010**, *26*(5), 3020–3023.
- [38] A. Bernet, R. Q. Albuquerque, M. Behr, S. T. Hoffmann, H.-W. Schmidt, *Soft Matter* **2012**, *8*(1), 66–69.
- [39] A. Sakamoto, D. Ogata, T. Shikata, K. Hanabusa, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8983–8986.
- [40] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Wiley-VCH, Weinheim, 6. Aufl. **2003**, *Bd. 4*, S. 575ff.
- [41] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, O. Kramer, *Polym. Gels Networks* **1993**, *1*, 5–17.
- [42] *Rheologie, RD-18-01213 (2002)* in: U. Bornscheuer, B. Dill, U. Dingerdissen, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, F. R. Heiker, A. Kirschning, G. Pohnert, P. Schreier, W. Streit, *Römpp Online*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Version 3.17, September **2011**, <http://www.roempp.com/prod>.
- [43] N. Mohmeyer, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2006**.
- [44] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 44–74.
- [45] M. Blomenhofer, S. Ganzleben, D. Hanft, H.-W. Schmidt, M. Kristiansen, P. Smith, K. Stoll, D. Mäder, K. Hoffmann, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3688–3695.
- [46] F. Abraham, H.-W. Schmidt, *Polymer* **2010**, *51*, 913–921.
- [47] F. Abraham, S. Ganzleben, D. Hanft, P. Smith, H.-W. Schmidt, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 171–181.
- [48] N. Mohmeyer, N. Behrendt, X. Zhang, P. Smith, V. Altstädt, G. M. Sessler, H.-W. Schmidt, *Polymer* **2007**, *48*, 1612–1619.
- [49] D. P. Erhard, D. Lovera, C. v. Salis-Soglio, R. Giesa, V. Altstädt, H.-W. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.* **2010**, *228*, 155–207.
- [50] H. Misslitz, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2012**.
- [51] K. Hanabusa, C. Koto, M. Kimura, H. Shirai, A. Kakehi, *Chem. Lett.* **1997**, *5*, 429–430.
- [52] Y. Yasuda, E. Iishi, H. Inada, Y. Shirota, *Chem. Lett.* **1996**, *4*, 575–576.
- [53] T. Shikata, Y. Kuruma, A. Sakamoto, K. Hanabusa, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16393–16402.
- [54] A. Sakamoto, D. Ogata, T. Shikata, O. Urakawa, K. Hanabusa, *Polymer* **2006**, *47*, 956–960.

- [55] A. Timme, R. Kress, R. Q. Albuquerque, H.-W. Schmidt, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8329–8339.
- [56] H.-W. Schmidt, P. Smith, M. Blomenhofer. (WO 200246300A2)
- [57] H.-W. Schmidt, M. Blomenhofer, K. Stoll, H.-R. Meier. (WO 2004072168A2).
- [58] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 2. Aufl. **1980**, S. 25ff, 67ff.
- [59] A. Eisenmann, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2001**.
- [60] C. F. C. Fitié, I. Tomatsu, D. Byelov, W. H. de Jeu, R. P. Sijbesma, *Chem. Mater.* **2008**, *20*(6), 2394–2404.
- [61] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 5. Aufl. **1995**, S. 29ff, 65f.
- [62] H. Volkmann, *Handbuch der Infrarot-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1972**, S. 143, 367–371.
- [63] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**, S. 226–229.
- [64] P. J. Collings: *Liquid Crystals*, Princeton Univ. Press, **2002**, 2nd Edition.
- [65] C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, Nguyen Huu Tinh, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *106*, 121–146.
- [66] C. Xue, F. Ilhan, S. Jin, S. Z. D. Cheng, M. A. Meador, R. K. Eby, *Polym. Prepr.* **2004**, *45*, 820–821.
- [67] ACD/ChemSketch, © 1994 – 2009 Advanced Chemistry Development, Inc., die Freeware-Version ist erhältlich unter www.acdlabs.com.
- [68] M. Masuda, P. Jonkheijm, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15935–15940.
- [69] P. M. Kristiansen, *Dissertation*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, **2004**.
- [70] J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry – concepts and perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 190.
- [71] M. Suárez, N. Branda, J.-M. Lehn, A. Decian, J. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*(1), 1–13.
- [72] T. Shikata, D. Ogata, K. Hanabusa, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 508–514.
- [73] T. Shikata, D. Ogata, K. Hanabusa, *Journal of the Society of Rheology, Japan (Nihon Reorogi Gakkaishi)* **2003**, *31*, 229–236.
- [74] D. Ogata, T. Shikata, K. Hanabusa, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15503–15510.
- [75] Y. Bouligand, *J. Physique* **1980**, *41*, 1307–1315.
- [76] K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*(2), 147–159.
- [77] K. Praefcke, D. Singer, M. Langner, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *215*, 121–126.
- [78] H. Bings, O. Karthaus, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*(2), 161–168.
- [79] F. Artzner, M. Veber, M. Clerc, A.-M. Levelut, *Liq. Cryst.* **1997**, *23*(1), 27–33.
- [80] A. Grafe, D. Janietz, T. Frese, J. H. Wendorff, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4979–4984.
- [81] A. Lesac, H. L. Nguyen, S. Narančić, U. Baumeister, S. Diele, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **2006**, *33*(2), 167–174.
- [82] O. B. Akopova, N. M. Logacheva, V. E. Baulin, and A. Y. Tsivadze, *Russian Journal of General Chemistry* **2008**, *78*(11), 2118–2124.

- [83] C. F. C. Fitié, W. S. C. Roelofs, M. Kemerink, R. P. Sijbesma, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6892–6893.
- [84] Y. Harada, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2739–2741.
- [85] S. J. Mahoney, M. M. Ahmida, H. Kayal, N. Fox, Y. Shimizuc, S. H. Eichhorn, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 9221–9232.
- [86] K. Kreger, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2004**.
- [87] P. J. Flory, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *59*, 1–36.
- [88] Ó. Lafuente Cerdá, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2005**.
- [89] M. Müller, W. Schöpf, I. Rehberg, A. Timme, G. Lattermann, *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 061701.
- [90] J. Brinksma, B. L. Feringa, R. M. Kellogg, R. Vreeker, J. van Esch, *Langmuir* **2000**, *16*, 9249–9255.
- [91] N. Mohmeyer, H.-W. Schmidt, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 863–872.
- [92] Artikelnr. 30294, Merck KGaA, Darmstadt.
- [93] F. Ortica, A. Romani, F. Blackburn, and G. Favaro, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 803.
- [94] E.H.C. Co. Ltd., Tokyo, Japan.
- [95] N. Mohmeyer, *Diplomarbeit*, Universität Bayreuth, **2003**, S. 69.
- [96] A. Timme, M. Müller, W. Schöpf, G. Lattermann, I. Rehberg, *Investigation of a new thermoreversible nematic gel*, präsentiert beim 396. Wilhelm and Else Heraeus Seminar, Bayreuth, **2007**.
- [97] J. Hartmann-Schreier, *Kohlendioxid*, RD-11-01458 (**2004**) in: U. Bornscheuer, B. Dill, U. Dingerdissen, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, F. R. Heiker, A. Kirschning, G. Pohnert, P. Schreier, W. Streit, *Römpf Online*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **Version 3.13, April 2011**, <http://www.roempp.com/prod>.
- [98] T. Engel, P. Reid, *Physikalische Chemie*, Pearson Studium, München, **2006**, S. 208.
- [99] J. J. P. Stewart, *Stewart Computational Chemistry*, Version 10.055L.
- [100] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **2008**, *14*, 499–535.
- [101] T. Mes, M. M. J Smulders, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Macromolecules* **2010**, *43*(4), 1981–1991.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich anderweitig mit oder ohne Erfolg nicht versucht habe, diese Dissertation einzureichen. Ich habe keine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden.

Bayreuth, 10.05.2012

Andreas Timme