

# **Strukturvariationen an *bent-core* Mesogenen auf 4-Cyanresorcinolbasis**

## **Dissertation**

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

Der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Frau Dipl.-Chem Anne Lehmann  
geb. am 16.01.1985 in Suhl.

Gutachter:

1. Prof. Dr. C. Tschierske
2. Prof. Dr. G. Mehl

Halle (Saale), den 08. Dezember 2014

## Abstract

*Bent-core* mesogens represent a major contemporary topic in the field of liquid crystal research. Due to the bent structure they provide the ability to form nematic or even biaxial nematic phases and also polar smectic phases. *Bent-core* mesogens are also promising candidates for fast switching device applications.

The target of this work was the synthesis and characterization of *bent-core* materials which may form biaxial nematic phases, ideally with low transition temperatures. In addition polar orthogonal smectic phases were in the focus. Hence *bent-core* molecules derived from 4-cyanoresorcinol with different wings were synthesized. Due to a variation of the direction of the carboxyl linking groups between the outer benzene rings, their influence on the mesomorphic properties was studied. Short rigid biphenyl and longer tolane units were also used as wings. Further modifications were done by the introduction of lateral fluorine substituents and exchange of the central cyano group by fluorine and a methyl group.

The mesophase behaviour of the synthesized *bent-core* materials was investigated by means of polarizing optical microscopy, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, electro-optical and dielectric experiments.

For the synthesized *bent-core* mesogens nematic phases with cybotactic groups were achieved and there are indications of induced biaxiality. In addition, several fascinating smectic phases were found, like polar orthogonal and novel types of slightly tilted smectic phases with weak interlayer coupling were observed.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>9</b>
1.1	Der flüssigkristalline Zustand .....	9
1.2	Nematische Mesophasen .....	10
1.3	Uniaxialität und Biaxialität .....	11
1.3.1	Die orthorhombisch biaxial nematische Phase $N_{bo}$ .....	13
1.3.2	Die monoklin biaxial nematische Phase $N_{bm}$ .....	14
1.4	Biaxiale Nematen als Gegenstand wissenschaftlicher Forschungen .....	15
1.5	Induzierte Biaxialität und das Cluster-Modell .....	16
1.6	Bent-core Mesogene als Konzept für Biaxialität .....	18
<b>2</b>	<b>Zielstellung</b> .....	<b>21</b>
2.1	Übersicht der Zielstrukturen .....	22
<b>3</b>	<b>Synthese</b> .....	<b>23</b>
3.1	Synthese des 4-Cyanresorcinols .....	25
3.2	Synthese der 4-substituierten Benzoessäuren .....	26
3.2.1	4-(4- <i>n</i> -Alkylbenzoyloxy)benzoessäuren .....	26
3.2.2	4-(4- <i>n</i> -Alkylphenoxy-carbonyl)benzoessäuren .....	26
3.2.3	4-[2-(4-Hexyloxyphenyl)ethinyl]benzoessäure .....	27
3.2.4	4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoessäuren .....	28
3.2.5	4-(4- <i>n</i> -Alkoxy-3-fluorphenoxy-carbonyl)benzoessäuren .....	29
<b>4</b>	<b>Untersuchungsmethoden</b> .....	<b>30</b>
4.1	Polarisationsmikroskopie .....	30
4.2	Differentialkalorimetrie .....	30
4.3	Röntgenografische Untersuchungen .....	31
4.3.1	Bestimmung der Korrelationslängen und Clustergrößen cybotaktisch nematischer Phasen .....	33
4.4	Bestimmung der Moleküllängen .....	33
4.5	Untersuchungen des Schaltverhaltens im elektrischen Feld .....	34
4.5.1	Probenpräparation .....	34
4.5.2	Versuchsaufbau .....	34
4.5.3	Bestimmung der spontanen Polarisation $P_s$ .....	35

---

<b>5</b>	<b>Mesomorphe Eigenschaften der <i>bent-core</i> Mesogene .....</b>	<b>37</b>
5.1	Mesogene mit identischer Struktur der Flügelgruppen .....	37
5.1.1	<i>Bent-core</i> Mesogene mit Phenylbenzoat-Flügelgruppen <b>A/n,m</b> .....	37
5.1.2	<i>Bent-core</i> Mesogene mit Biphenyl-Flügelgruppen <b>B/(O)n</b> .....	52
5.1.3	<i>Bent-core</i> Mesogene mit Terephthalat-Flügelgruppen <b>C/n,m</b> .....	60
5.1.4	<i>Bent-core</i> Mesogene mit Tolan-Flügelgruppen <b>D/(O)n</b> .....	80
5.2	<i>Bent-core</i> Mesogene mit verschiedenen Flügelgruppen .....	83
5.2.1	Kombination von Biphenyl- und Phenylbenzoat-Flügelgruppen <b>E/n,m; F/n,m</b> .	83
5.2.2	Kombination von Biphenyl- und Terephthalat-Flügelgruppen <b>G/n,m; H/n,m</b> ...	89
5.2.3	Kombination von Phenylbenzoat- und Terephthalat-Flügelgruppen <b>I/n,m;</b> <b>J/n,m</b>	96
5.3	<i>Bent-core</i> Mesogene mit Fluorsubstituenten in der Peripherie der Flügelgruppen .	102
5.3.1	<i>Bent-core</i> Mesogene mit zwei peripheren Fluorsubstituenten <b>K/n; L/n</b> .....	102
5.3.2	<i>Bent-core</i> Mesogene mit einem peripheren Fluorsubstituenten <b>M/n,m; N/n,m;</b> <b>O/n,m; P/n,m</b> .....	111
5.4	Substituentenvariation in der 4-Position des zentralen Rings <b>Q/n; R/n</b> .....	117
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>120</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>126</b>
7.1	Allgemeine Betrachtungen.....	126
7.2	Chemikalien .....	127
7.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	129
7.3.1	Umsetzung des Aldehyds zum Nitril via des Oxims .....	129
7.3.2	Oxidation der Aldehyde mit NaClO <sub>2</sub> .....	129
7.3.3	Veresterung nach der Carbodiimid-Methode mit DCC .....	130
7.3.4	Veresterung via des Säurechlorids mit Thionylchlorid .....	130
7.3.5	WILLIAMSON Ethersynthese .....	130
7.3.6	Halogen-Metall-Austausch zur Synthese von Benzoesäuren .....	131
7.3.7	KUMADA Kupplung.....	131
7.3.8	Etherspaltung mit BBr <sub>3</sub> .....	131
7.3.9	Hydrogenolytische Spaltung der Benzylether .....	132
7.3.10	Synthese von Benzolboronsäuren .....	132

---

7.3.11	Oxidation von Benzolboronsäuren zu Phenolen.....	132
7.3.12	Basische Hydrolyse von Benzoesäureestern.....	133
7.3.13	SONOGASHIRA Kupplung .....	133
7.4	Synthese und analytische Daten der <i>bent-core</i> Mesogene mit Phenylbenzoat- Flügelgruppen <b>A/n,m</b> .....	134
7.4.1	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-ethylbenzoyloxy)benzoat] <sup>66</sup> <b>A/2,2</b> .....	134
7.4.2	4-Cyan-3-[4-(4-octylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-butylbenzoyloxy)- benzoat <b>A/4,8</b> .....	134
7.4.3	4-Cyan-3-[4-(4-butylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-octylbenzoyloxy)- benzoat <b>A/8,4</b> .....	135
7.4.4	4-Cyan-3-[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4- butylbenzoyloxy)-benzoat <b>A/4,12</b> .....	136
7.4.5	4-Cyan-3-[4-(4-butylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4- dodecylbenzoyloxy)-benzoat <b>A/12,4</b> .....	137
7.4.6	4-Cyan-3-[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4- hexylbenzoyloxy)-benzoat <sup>66</sup> <b>A/6,12</b> .....	138
7.4.7	4-Cyan-3-[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4- dodecylbenzoyloxy)-benzoat <b>A/12,6</b> .....	139
7.5	<i>Bent-core</i> Mesogene mit Biphenyl-Flügelgruppen <b>B/(O)n</b> .....	140
7.5.1	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4'-ethylbiphenyl)carboxylat] <b>B/2</b> .....	140
7.5.2	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4'-propylbiphenyl)carboxylat] <b>B/3</b> .....	140
7.5.3	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4'-butylbiphenyl)carboxylat] <b>B/4</b> .....	141
7.5.4	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4'-hexylbiphenyl)carboxylat] <b>B/6</b> .....	142
7.5.5	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4'-hexyloxybiphenyl)carboxylat] <b>B/(O)6</b> .....	143
7.6	<i>Bent-core</i> Mesogene mit Terephthalat-Flügelgruppen <b>C/n,m</b> .....	144
7.6.1	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-ethylphenoxy-carbonyl)benzoat] <b>C/2,2</b> .....	144
7.6.2	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-butylphenoxy-carbonyl)benzoat] <b>C/4,4</b> .....	145
7.6.3	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-octylphenoxy-carbonyl)benzoat] <b>C/8,8</b> .....	145
7.6.4	4-Cyan-3-[4-(4-hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]phenyl 4-(4- dodecylphenoxy-carbonyl)benzoat <b>C/12,6</b> .....	146
7.6.5	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-decylphenoxy-carbonyl)benzoat] <b>C/10,10</b> .....	147

---

7.6.6	4-Cyan-3-[4-(4-hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]phenyl 4-(4-hexadecylphenoxy-carbonyl)benzoat <b>C/16,6</b> .....	148
7.6.7	4-Cyan-3-[4-(4-dodecylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]phenyl 4-(4-tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoat <b>C/14,12</b> .....	149
7.6.8	4-Cyan-3-[4-(4-tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecylphenoxy-carbonyl)benzoat <b>C/12,14</b> .....	149
7.6.9	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoat] <b>C/14,14</b> ..	150
7.6.10	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-hexadecylphenoxy-carbonyl)benzoat] <b>C/16,16</b> .	151
7.6.11	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-octadecylphenoxy-carbonyl)benzoat] <b>C/18,18</b> ..	152
7.7	Synthese und analytische Daten von 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-hexyloxyphenylethynyl)benzoat] <b>D/(O)6</b> .....	153
7.8	Synthese und analytische Daten der <i>bent-core</i> Mesogene mit verschiedenen Flügelgruppen <b>E/n,m; F/n,m; G/n,m; H/n,m; I/n,m; J/n,m</b> .....	154
7.8.1	4-Cyan-3-[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4'-ethylbiphenyl)-carboxylat <b>E/2,6</b> .....	154
7.8.2	2-Cyan-5-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(4-ethylbenzoyloxy)-benzoat <b>E/6,2</b> .....	155
7.8.3	2-Cyan-5-(4'-butylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(4-butylbenzoyloxy)-benzoat <b>E/4,4</b> .....	156
7.8.4	2-Cyan-5-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(4-hexylbenzoyloxy)-benzoat <b>E/6,6</b> .....	157
7.8.5	2-Cyan-5-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(4-dodecylbenzoyloxy)-benzoat <b>E/6,12</b> .....	157
7.8.6	4-Cyan-3-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(4-dodecylbenzoyloxy)-benzoat <b>F/12,6</b> .....	158
7.8.7	2-Cyan-5-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(hexylphenoxy-carbonyl)-benzoat <b>G/6,6</b> .....	159
7.8.8	4-Cyan-3-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(hexylphenoxy-carbonyl)-benzoat <b>H/6,6</b> .....	160
7.8.9	4-Cyan-3-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoat <b>H/14,6</b> .....	161

7.8.10	4-Cyan-3-[4-(4-hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecylbenzoyl-oxy)benzoat <b>I/12,6</b> .....	162
7.8.11	4-Cyan-3-[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecylphenoxy-carbonyl)benzoat <b>J/12,6</b> .....	163
7.9	Synthese und analytische Daten der <i>bent-core</i> Mesogene mit peripheren Fluorsubstituenten <b>K/n; L/n; M/n,m; N/n,m; O/n,m; P/n,m</b> .....	164
7.9.1	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(3-fluor-4-hexyloxybenzoyloxy)benzoat] <b>K/6</b> .....	164
7.9.2	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(3-fluor-4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] <b>K/8</b> .....	165
7.9.3	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] <b>K/12</b>	166
7.9.4	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-butyloxy-3-fluorphenoxy-carbonyl)benzoat] <b>L/41</b>	167
7.9.5	4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(3-fluor-4-hexyloxyphenoxy-carbonyl)benzoat] <b>L/61</b>	168
7.9.6	4-Cyan-3-[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecyloxy-3-fluor-benzoyloxy)benzoat <b>M/12,6</b> .....	169
7.9.7	4-Cyan-3-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(4-dodecyloxy-3-fluor-benzoyloxy)benzoat <b>N/12,6</b> .....	170
7.9.8	4-Cyan-3-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(3-fluor-4-hexyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat <b>O/6,6</b> .....	171
7.9.9	4-Cyan-3-[4-(4-hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat <b>P/12,6</b> .....	172
7.9.10	4-Cyan-3-[4-(4-tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat <b>P/12,14</b> .....	173
7.10	Synthese und analytische Daten der 4-Methyl- sowie 4-Fluorresorcinolderivate <b>Q/n; R/n</b> .....	174
7.10.1	4-Methyl-1,3-phenylen bis[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoat] <b>Q/6</b> .....	174
7.10.2	4-Fluor-1,3-phenylen bis[4-(4-hexylphenoxy-carbonyl)benzoat] <b>R/6</b> .....	175
7.10.3	4-Fluor-1,3-phenylen bis[4-(4-dodecylphenoxy-carbonyl)benzoat] <b>R/12</b> .....	175
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>177</b>

## Anhang

## Abkürzungen und Symbole

$\alpha$	Biegungswinkel der <i>bent-core</i> Mesogene
$\theta$	BRAGG-Winkel
$\chi$	Azimutwinkel der zweidimensionalen Streuung
$\xi_{\parallel}, \xi_{\perp}$	Korrelationslängen
$a, b, c, \gamma$	Gitterparameter
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolut
Ac	Acetyl
AF	antiferroelektrisch
Ar	Aryl
<i>a.u.</i>	willkürliche Einheit
Benz	Benzoat
ber.	berechnet
Bp	Biphenyl
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
$d$	$d$ -Wert (Schichtabstand)
d. Th.	der Theorie
DC	Dünnschichtchromatographie
<i>DCC</i>	<i>N, N</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
<i>DMAP</i>	<i>N, N</i> -Dimethylaminopyridin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
$E$	Elektrische Feldstärke
EA	Elementaranalyse
$\Delta\epsilon, \epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}$	Dielektrische Anisotropie
eq	Äquivalent
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
$f$	Frequenz
$f_R$	Relaxationsfrequenz
FE	ferroelektrisch
FWHM	Halbwertsbreite (full width at half maximum)
gef.	gefunden
glyme	Ethylenglycoldimethylether
ITO	Indiumzinnoxid
konz.	konzentriert
$L_{\text{mol}}$	Moleküllänge
$L_{\parallel}, L_{\perp}$	Clustergrößen in die transversale und longitudinale Richtung
Me	Methyl
MeOH	Methanol

---

$n, m, l$	Direktor(en)
$\Delta n, n_{\parallel}, n_{\perp}$	Brechungsindizes
$n, m$	Alkylkettenlängen
$\Delta q$	Halbwertsbreite
PE	Petrolether
$P_s$	spontane Polarisation
$R_f$	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
Ter	Terephthalat
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tr.	Tropfen
$V_{PP}$	Spannung von Peak zu Peak
Tol	Tolan

## Mesophasen:

$Col_r$	rechtwinklig kolumnare Mesophase
Cr	Kristalliner Zustand
Iso	Isotroper Zustand
N	Nematische Phase
$N_{cybA}, N_{cybC}$	Neamatische Phase mit cybotaktischen Gruppen (Typ A, C)
SmA, SmC	smektische Phase (Typ A, C)
$Sm\tilde{C}$	modulierte smektische C-Phase
SmC*	chirale smektische C-Phase

## NMR:

$\delta$	chemische Verschiebung
d	Dublett
dd	Dublett von Dublett
$J$	Kopplungskonstante
m	Multipllett
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett

# 1 Einleitung

Die Aussichten für die Display-Branche sind glänzend. Laut US-Marktforschern von DISPLAYSEARCH sollen allein die Absatzzahlen von Touchscreens im Jahr 2011 die 60-Millionen-Marke überschritten haben.<sup>1</sup> Betrachtet man in diesem Zusammenhang die weiteren Sparten der Branche, wobei Mobiltelefon- und Laptopdisplays, LCD-Fernseher sowie 3D-Technologie nur einige Schlagworte darstellen, wird deutlich wie umfangreich und groß dieses Marktsegment ist. Folglich sind Flüssigkristalle, als die essentiellen Bestandteile der meisten Displays, weltweit Gegenstand wissenschaftlicher Forschungen und Weiterentwicklungen.<sup>2</sup>

## 1.1 Der flüssigkristalline Zustand

Der flüssigkristalline Zustand kombiniert charakteristische Eigenschaften aus dem flüssigen und dem kristallinen Aggregatzustand.<sup>3</sup> Die Fluidität einer isotropen Flüssigkeit tritt in Verbindung mit einem gewissen Grad einer Positions- und Orientierungsfernordnung auf. Im Vergleich zu dreidimensional periodischen Kristallgittern ist der Ordnungsgrad deutlich geringer, begründet jedoch die Richtungsabhängigkeit verschiedener physikalischer Eigenschaften, welche als Anisotropie bezeichnet wird.

Substanzen, die durch Energiezufuhr (z.B. in Form von Temperaturerhöhung) vom kristallinen Zustand über eine oder mehrere Mesophasen (griechisch:  $\mu\epsilon\sigma\sigma\varsigma$  - zwischen, mitten) in den isotrop flüssigen Zustand übergehen, werden als Mesogene bezeichnet. Basierend auf der Art der Mesophasenbildung erfolgt eine Klassifizierung in zwei Typen. Die in Abhängigkeit der Temperatur gebildeten Mesophasen werden als thermotrop bezeichnet. Da lyotrope Phasen durch Auflösen eines Mesogens in einem Lösungsmittel entstehen, sind diese von der Konzentration des Mesogens und der Temperatur abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich thermotrope Flüssigkristalle synthetisiert und untersucht, sodass im Folgenden nur auf diese Klasse Bezug genommen wird.

Substanzen sind zur Ausbildung von mesomorphem Verhalten befähigt, wenn deren Molekülgestalt gewisse Kriterien erfüllt.<sup>4</sup> Die Konzepte von Anisometrie und Amphiphilie sind dabei von Bedeutung. Anisometrische Moleküle bestehen aus rigiden Struktursegmenten mit definierter geometrischer Form. Eine Kugelform, welche eine isometrische Gestalt aufweist, ist ungeeignet, wohingegen stäbchenförmige (kalamitsche) und scheibenförmige (diskotische) Gestalten geeignet sind. Infolge von sterischen Effekten und anisotropen

Dispersionswechselwirkungen kommt es zur bevorzugten Ausrichtung der Moleküle, woraus mesomorphes Verhalten resultiert. Die Arten der verschiedenen Mesophasen sind vielfältig. Für eine grobe Kategorisierung werden nematische, smektische und kolumnare Phasen unterschieden, innerhalb derer wiederum jeweils verschiedene Unterstrukturen auftreten. In smektischen Mesophasen, welche überwiegend von calamitischen Mesogenen gebildet werden, ordnen sich die Moleküle parallel zueinander in Schichten an, was zu einer Orientierungs- und Positionsfernordnung führen kann. In den Schichten können die Moleküle orthogonal ausgerichtet (SmA) oder geneigt sein (SmC). Kolumnare Phasen, welche überwiegend von diskotischen Mesogenen gebildet werden, weisen eine säulenförmige Stapelung der Moleküle auf. In Folge von unterschiedlichen Packungsmöglichkeiten der Säulen im zweidimensionalen Gitter wird deren Symmetrie durch Ebenengruppen beschrieben.<sup>5</sup>

Moleküle sind amphiphil, wenn diese aus inkompatiblen separationsfähigen Segmenten aufgebaut sind. Interessante Kombinationsmöglichkeiten sind unter anderen: hydrophil/hydrophob, rigide/flexibel<sup>6</sup> oder aliphatisch/perfluoriert.<sup>7-8</sup> Ein klassisches Amphiphil ist die aus dem Alltag bekannte Seife, welche aus einem polaren hydrophilen Kopf und einer unpolaren hydrophoben Alkylkette aufgebaut ist.

## 1.2 Nematische Mesophasen

Der nematische Zustand stellt den einfachsten Fall flüssigkristallinen Verhaltens dar. Die Mesogene ordnen sich mit einer Vorzugsorientierung der Molekülachsen an, anhand derer der Direktor  $n$  der Phase definiert wird. Folglich liegt bei Nematiten nur eine Orientierungsfernordnung vor. In dieser annähernd parallelen Anordnung der Moleküle sind die attraktiven VAN DER WAALS-Wechselwirkungen am größten. Zumeist werden nematische Phasen von stäbchenförmigen und diskotischen Molekülen gebildet (Abb. 1-1). Bei calamitischen Mesogenen liegt der Direktor  $n$  parallel zur Moleküllängsachse, wohingegen dieser bei scheibenförmigen Mesogenen parallel zur kurzen Molekülachse orientiert ist. Die Rotation um den Direktor ist uneingeschränkt möglich. Folglich sind alle Richtungen orthogonal zum Direktor gleichwertig. Man spricht von einer uniaxialen nematischen Phase, welche auch mit einer Phasensymmetrie von  $D_{\infty h}$  beschrieben wird. Im Unterschied zur uniaxialen wird eine biaxiale nematische Mesophase durch drei Direktoren  $n$ ,  $m$  und  $l$  beschrieben, welche zueinander orthogonal stehen.<sup>4</sup> Für die Phasensymmetrie resultiert



Abb. 1-1: Uniaxial nematiche Phase a) von kalamitischen und b) diskotischen Mesogenen; c) Biaxial nematiche Phase von brettartigen Mesogenen mit orthorhombischer Symmetrie ( $D_{2h}$ ).<sup>10</sup> Reproduced from Reference<sup>10</sup> with permission of The Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/B924810B>

folglich die Reduzierung auf  $D_{2h}$ . Die freie Rotation um den Direktor  $n$  in der  $N_b$  Phase ist eingeschränkt. Durch äußere Stimuli, wie das Anlegen eines elektrischen Feldes, können die Moleküle entlang der drei verschiedenen Achsen  $n$ ,  $m$  und  $l$  umorientiert werden. Es wird erwartet, dass biaxiale Nematene in Displays deutlich schnellere Schaltzeiten ermöglichen als die üblichen uniaxialen Nematene.<sup>9</sup> Bezogen auf die Mesogengestalt werden vor allem brettartige (sanidische) Moleküle mit der biaxial nematiche Phase in Verbindung gebracht. Die theoretischen Grundlagen der Symmetrie von uniaxialen und biaxialen nematiche Phasen und der damit einhergehende Einfluss auf die anisotropen Eigenschaften werden im nachfolgenden Abschnitt 0 beschrieben.

### 1.3 Uniaxialität und Biaxialität

Die theoretischen Grundlagen von Biaxialität in flüssigkristallinen Phasen lassen sich anhand eines dreiaxigen Ellipsoids darstellen. Dieses wurde 1891 von FLETCHER als Indikatrix eingeführt um optische Eigenschaften wie die Doppelbrechung von Kristallen zu beschreiben.<sup>11</sup> Die Indikatrix ist ein dreidimensionales geometrisches Gebilde, welches durch die Beiträge der anisotropen Eigenschaften (Brechungsindizes, Dielektrizitätskonstanten, magnetische Suszeptibilität) beschrieben wird. Im einfachsten Fall nimmt die Indikatrix die isotrope Gestalt einer Kugel an. Dies ist in einem kubischen Gitter mit drei gleichlangen Achsen sowie drei rechten Winkeln erfüllt ( $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). Die anisotropen Eigenschaften wie z. B. der Brechungsindex  $n$  sind in alle drei Raumrichtungen gleich, sodass

in keine Richtung Doppelbrechung resultiert. Kubische Mesophasen verhalten sich folglich optisch isotrop.<sup>4</sup>

Man spricht von Uniaxialität, wenn, wie es der Begriff vorgibt, genau eine Achse im System vorliegt. Bezogen auf nematische Mesophasen entspricht diese dem Direktor  $n$ , welcher als die lokale Symmetrieachse für die Orientierungsverteilung der Moleküle definiert

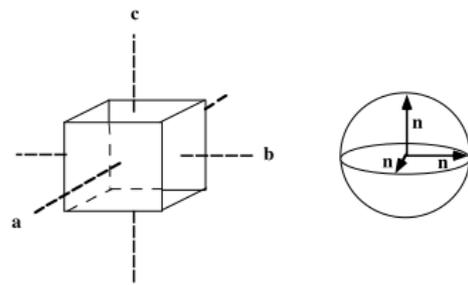


Abb. 1-2: Indikatrix eines kubischen Systems.<sup>12</sup>

ist. Der Direktor stimmt ebenfalls mit den lokalen Symmetrieachsen aller anisotropen Eigenschaften (Brechungsindex, dielektrische Anisotropie, magnetische Suszeptibilität), welche mathematisch durch Tensoren beschrieben werden, überein. Eine uniaxiale nematische Phase wird kristallographisch nach SCHOENFLIES durch das Symbol  $D_{\infty h}$  beschrieben.<sup>4</sup> Die Indikatrix nimmt die Gestalt eines Rotationsellipsoids an, wobei die Rotationsachse dem Direktor und der optischen Achse entspricht. Der Halbmesser des Rotationsellipsoids parallel zur Z-Achse ist der Brechungsindex  $n_{\parallel}$ . Alle Brechungsindizes  $n_{\perp}$  orthogonal zur optischen Achse sind gleichwertig, sodass eine Ebene senkrecht zu dieser eine Kreisfläche aufspannt. Licht, welches parallel zur optischen Achse einfällt, ruft wie im isotropen Medium weder Doppelbrechung noch Polarisation hervor. Die Doppelbrechung steigt kontinuierlich an, je weiter sich die Schwingungsrichtung des einfallenden Lichts von der optischen Achse entfernt. Der Maximalwert der Doppelbrechung wird erreicht, wenn Licht orthogonal zum Direktor einfällt. Dann gilt  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ . Ein Medium kann folglich optisch positiv ( $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} > 0$ ;  $n_{\parallel} > n_{\perp}$ ) mit einem gestreckten bzw. optisch negativ ( $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} < 0$ ;  $n_{\parallel} < n_{\perp}$ ) mit einem gestauchten Ellipsoid sein.

Für Untersuchungen im elektrischen Feld sind die Ausrichtung der Mesogene, das Vorzeichen der statischen dielektrischen Anisotropie sowie die Richtung des angelegten Feldes von entscheidender Bedeutung. In Abb. 1-3 soll ein dünner Film einer nematischen Probe homöotrop zwischen zwei Glasplatten orientiert sein. Das elektrische Feld  $E$  liegt in Richtung der Y-Achse und senkrecht zum Direktor  $n$  an. Ist die dielektrische Anisotropie  $\varepsilon_{\perp}$  (in Richtung der Y-Achse) größer als  $\varepsilon_{\parallel}$  (in Direktorrichtung), so nimmt die statische dielektrische Anisotropie  $\Delta\varepsilon$  ( $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ ) einen negativen Wert an. In diesem Fall ist keine Umorientierung des Direktors möglich. Ist  $\Delta\varepsilon$  jedoch positiv, mit  $\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}$ , so wird der Direktor

$n$  elastisch verformt. Man spricht vom FREDERICKS-Effekt. Der Direktor wird in die Y-Achse gedreht, wodurch die homöotrope Molekülorientierung in eine planare übergeht. Dieser Effekt tritt ein, wenn die angelegte elektrische Feldstärke  $E$  einen kritischen Wert  $E_F$  überschreitet. Durch Anlegen eines Magnetfeldes ist dieses Resultat ebenfalls beobachtbar.<sup>10</sup>

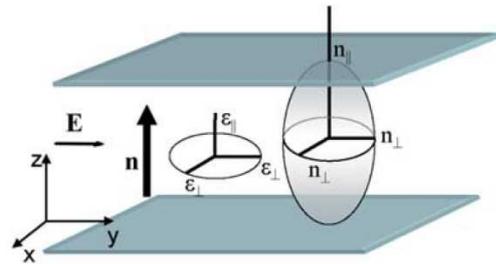


Abb. 1-3: Indikatrix einer uniaxialen nematischen Phase.<sup>10</sup> Reproduced from Reference<sup>10</sup> with permission of The Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/B924810B>

Nach dem NEUMANNschen Prinzip muss die Indikatrix, wenn sie die physikalischen Eigenschaften eines Kristalls beschreibt, auch der Symmetrie genügen.<sup>11</sup> Tetragonale, trigonale sowie hexagonale Gittersymmetrien verhalten sich uniaxial. Die Indikatrix nimmt ebenfalls die Gestalt eines Rotationsellipsoids an.

Systeme mit niedriger Symmetrie wie es in den orthorhombischen, monoklinen und triklinen Gittern der Fall ist, verhalten sich biaxial. Die anisotropen Eigenschaften unterscheiden sich in alle drei Raumrichtungen und werden mathematisch durch Tensoren zweiter Stufe beschrieben, sodass die Indikatrix die Gestalt eines allgemeinen Ellipsoids annimmt. Die Brechungsindizes  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  bilden die Hauptachsen des Ellipsoids, wobei  $n_1 < n_2 < n_3$  gelten soll und  $n_3$  in der Z-Achse liegt. Folglich ist in alle drei Raumrichtungen Doppelbrechung beobachtbar.

Es gibt jedoch zwei Möglichkeiten für ein allgemeines Ellipsoid bei denen die Schnittellipsen durch den Mittelpunkt zum Kreis werden. In diesen Fällen sind  $n_1$  und  $n_2$  gleich. Folglich ruft Licht, welches orthogonal zu diesen Kreisflächen entlang der beiden möglichen optischen Achsen einfällt, keine Doppelbrechung hervor, wobei der Winkel  $\theta_{\text{opt}}$ , um den die beiden optischen Achsen von der Z-Achse abweichen, berechnet werden kann.<sup>11</sup>

Da die anisotropen Eigenschaften von biaxial nematischen Phasen symmetrieabhängig sind, wird die orthorhombisch und die monoklin biaxial nematische Phase separat betrachtet.

### 1.3.1 Die orthorhombisch biaxial nematische Phase $N_{bo}$

Im orthorhombischen Fall stimmen die Symmetrieachsen mit den drei Raumrichtungen der anisotropen Eigenschaften überein. Wie in Abb. 1-4 a) dargestellt, zeigen  $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{22}$ ,  $\epsilon_{33}$  sowie  $n_1$ ,

$n_2, n_3$  entsprechend in die Richtungen der X, Y und Z-Achse. Die Doppelbrechung, welche in alle Raumrichtungen auftritt, ist in den einfachsten Fällen berechenbar, sofern Licht entlang der Symmetrieachsen einfällt. Da  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ , folgt:  $\Delta n_X = n_2 - n_3$ ;  $\Delta n_Y = n_1 - n_3$  sowie  $\Delta n_Z = n_1 - n_2$ . Die beiden optischen Achsen schließen den Winkel  $\theta_{\text{opt}}$  mit der Z-Achse ein und liegen je nach den Größenverhältnissen der Brechungsindizes in der YZ-Ebene ( $n_1 > n_2$ ) bzw. in der XZ-Ebene ( $n_1 < n_2$ ). Das Anlegen eines schwachen elektrischen Feldes ( $E < E_F$ ) in Y-Richtung orientiert  $\epsilon_{22}$  entlang der Y-Achse bei positiver dielektrischer Anisotropie ( $\epsilon_{22} < \epsilon_{33}$ ). Überschreitet die elektrische Feldstärke  $E_F$  ( $E > E_F$ ), kippt  $\epsilon_{33}$  schließlich in Richtung der Y-Achse.

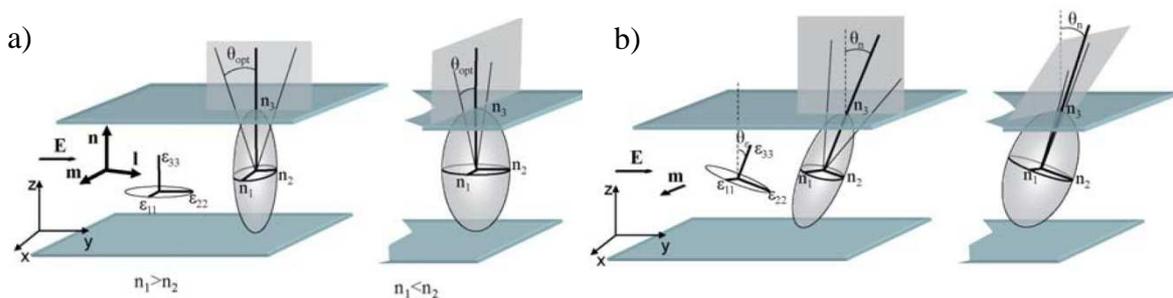


Abb. 1-4: a) Indikatrix einer orthorhombisch biaxialen Phase; b) Indikatrix einer monoklin biaxial nematicen Phase.<sup>10</sup> Reproduced from Reference<sup>10</sup> with permission of The Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/B924810B>

### 1.3.2 Die monoklin biaxial nematiche Phase $N_{bm}$

Der monokline Fall ist in Bezug auf das elektrooptische Verhalten komplizierter als der orthorhombische, da die Indizes der anisotropen Eigenschaften nicht mit den drei Hauptachsen (X, Y, Z) zusammenfallen. Es ist entscheidend, ob die Z-Achse bei homöotroper Orientierung des nematicen Films parallel oder senkrecht zur Symmetrieachse  $m$  der Phase steht, da letztgenannte als Hauptachse die richtungsabhängigen Eigenschaften bestimmt. Abb. 1-4 b) zeigt den Fall, dass die Z-Achse der homöotropen Orientierung senkrecht zur Symmetrieachse der Phase steht. Folglich sind die Hauptachsenrichtungen mit  $n_1$  und  $\epsilon_{11}$  verknüpft. Die Achsen von  $n_3$  und  $\epsilon_{33}$ , welche nicht übereinstimmen müssen, schließen mit der Z-Achse einen Winkel  $\theta_n$  bzw.  $\theta_e$  ein. Das Anlegen eines schwachen elektrischen Feldes ( $E < E_F$ ) in Y-Richtung verschiebt die Achsen von  $\epsilon_{22}$  und  $\epsilon_{33}$  in die YZ-Ebene, wobei sie nicht mit der homöotropen Orientierung zusammenfallen müssen, und orientiert folglich die Symmetrieachse in die X-

Richtung. Hierfür muss  $\varepsilon_{11} < \varepsilon_{22} < \varepsilon_{33}$  erfüllt sein. Eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke ( $E > E_F$ ) orientiert schließlich  $\varepsilon_{33}$  in Richtung der Y-Achse. Bei schwachem elektrischen Feld ( $E < E_F$ ) befinden sich  $n_2$  und  $n_3$  ebenfalls in der YZ-Ebene. Die Lage der optischen Achsen wird wiederum von den Größenverhältnissen der Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$  zueinander bestimmt. Wie oben beschrieben, unterscheiden sich die Winkel  $\theta_n \neq \theta_e \neq 0$ , wobei ihre Differenz jedoch klein ist im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln. Es wird angenommen, dass sie zusätzlich abhängig von der Temperatur sind. Da die orthorhombische bzw. monokline Symmetrie einer biaxialen nematischen Phase einen so großen Einfluss auf die anisotropen Eigenschaften hat, sollte diese im Vorfeld bestimmt sein, um fehlerhafte elektrooptische Untersuchungen zu vermeiden.<sup>12-13</sup>

## 1.4 Biaxiale Nematen als Gegenstand wissenschaftlicher Forschungen

Der biaxiale nematische Zustand wurde 1970 basierend auf theoretischen Berechnungen von Freiser vorhergesagt,<sup>15-18</sup> Zehn Jahre später fanden Yu und Saupe in ternären lyotropen Systemen tatsächlich in einem kleinen Temperatur- und Konzentrationsbereich die biaxiale nematische Phase.<sup>19</sup> Die beobachtete Biaxialität wurde auf die brettförmige Gestalt der gebildeten Mizellen zurückgeführt. Bei den niedermolekularen thermotropen Flüssigkristallen lag der Fokus schließlich ebenfalls auf

brettförmigen Molekülen, welche die orthorhombische Phasensymmetrie  $D_{2h}$  garantieren sollten. Basierend auf theoretischen Berechnungen soll das Länge zu Breite zu Dicke- Verhältnis der Molekülgestalt von 5 : 3 : 1 ausschlaggebend für einen großen Temperaturbereich einer  $N_b$  Phase sein.

Verschiedenste Strategien, welche

polycatenare Verbindungen,<sup>20</sup> über Wasserstoffbrücken verbundene Moleküle,<sup>21-22</sup> Metallomesogene,<sup>23-25</sup> Porphyrine<sup>21</sup> und Perylene<sup>26</sup> einschließen, führten jedoch nicht zum erhofften biaxialen Nemat. Erschwerend kommen die hohen Schmelzpunkte für diese relativ

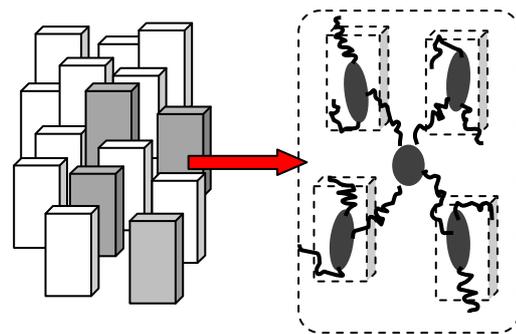


Abb. 1-5: Schema eines lateral verknüpften Tetramesogens.<sup>14</sup>

großen, rigiden Moleküle hinzu, wodurch meist eher die Kristallisation als die Bildung der  $N_b$  Phase einsetzt.

Ein interessantes Konzept, für das tatsächlich Biaxialität gefunden wurde, stellen lateral verknüpfte Tetramesogene von MEHL et al. dar.<sup>14,27-32</sup> Bei diesen „Tetrapoden“ sind vier, strukturell relativ einfache Kalamiten, durch Siloxanketten miteinander verknüpft, wodurch die Beweglichkeit im Vergleich zu den Einzelmolekülen stark eingeschränkt wird. Zusätzlich organisieren sich wiederum einzelne Tetrapoden in größeren Einheiten, die eine brettförmige Gestalt aufweisen.

Die nächstgrößere Instanz, in der Biaxialität mittels  $^2\text{H-NMR}$  Spektroskopie nachgewiesen wurde, sind Polymere und Elastomere, an deren Seitenketten brettförmige und kalamitische Mesogene kovalent gebunden sind.<sup>33-36</sup> Die Beweglichkeit der Einzelmesogene ist aufgrund der Einbettung in das Polymergrundgerüst stark herabgesetzt. Die Hemmung der Kristallisation ist in Folge typischer Polymereigenschaften wie z. B. der Viskosität gegeben.<sup>37-38</sup> Beides begünstigt, bei Annäherung an die Glas-Temperatur, den Übergang in eine biaxiale nematische Phase, wobei die gebundenen Mesogene keine biaxiale Molekülgestalt aufweisen müssen. Aufgrund der hohen Viskosität der Flüssigkristall-Oligomere und Polymere liegt der Fokus dennoch auf niedermolekularen Systemen, bei denen *bent-core* Mesogene zunehmend an Bedeutung gewinnen.

## 1.5 Induzierte Biaxialität und das Cluster-Modell

Die bisher beschriebenen biaxial nematischen Phasen beruhen auf einer biaxialen Molekülstruktur. Diese treten spontan auf, wenn in einer Mesophase ohne den Beitrag von externen Stimuli die Bildung einer thermodynamisch stabilen makroskopisch biaxialen Ordnung eintritt.<sup>10</sup> Bei niedermolekularen thermotropen Mesogenen ist dies jedoch kaum zu erwarten. Von größerem Interesse ist in diesem Zusammenhang die induzierte Biaxialität. Das Einwirken von externen Stimuli wie elektrischen oder magnetischen Feldern transvers zum Direktor  $n$  auf biaxiale Moleküle in einer uniaxial nematischen Phase bricht die Rotationssymmetrie um  $n$ . Hierdurch erfolgt die Ausrichtung der äquatorialen Direktoren  $m$  und  $l$ . Durch das Anlegen eines sehr großen Feldes sollte theoretisch die Umwandlung in einen makroskopisch biaxialen Zustand möglich sein.<sup>10</sup> Das Cluster Modell von VANAKARAS und PEROUKIDES et al. bietet Erklärungen hierfür an.<sup>39-40</sup> Das Modell geht von einem Intermediatzustand  $N_u'$  zwischen dem uniaxial nematischen  $N_u$  und dem makroskopisch

biaxial nematischen Zustand  $N_b$  aus. Diese Zwischenphase  $N_u'$  besteht aus biaxialen und unter Umständen polaren Mikrodomänen, welche auch als cybotaktische Cluster bezeichnet werden.<sup>41</sup> In jeder Mikrodomäne weisen die Moleküle eine lokale Ordnung auf und definieren hierdurch einen lokalen Direktor  $n$ , dessen transverse Direktoren zufällig verteilt sind. Für den makroskopischen Zustand resultiert folglich Uniaxialität. Ein Übergang in die makroskopisch biaxiale  $N_b$  Phase aus der  $N_u'$  Phase wird mit externen Stimuli, welche die transversen Direktoren orientieren, oder durch Temperaturniedrigung erreicht. Hierbei ist die Wirkung von äußeren Kräften in der  $N_u'$  Phase deutlich größer, da in den lokal biaxialen Clustern viel größere Aggregate angesprochen werden. Weil in der  $N_u$  Phase nur auf die individuellen Moleküle eingewirkt wird, ist die Ausbildung einer biaxialen Ordnung hier nicht oder nur mit sehr starken Feldern möglich.

Die interne Organisation in den Clustern ist zudem entscheidend für die Symmetrie der entsprechenden  $N_b$  Phase, wobei zwei Typen unterschieden werden. Der SmA-Typ ( $N_{cybA}$ ) weist eine SmA-artige orthogonale Schichtstruktur auf, die folglich uniaxial ist. Durch das Einfrieren der freien Rotation um die Moleküllängsachse kann lokale Biaxialität in den Clustern eintreten, welche in diesem Fall zu  $N_{bo}$  Phasen führt. Dem gegenüber stehen die SmC-artigen Cluster ( $N_{cybC}$ ), in denen die Moleküle innerhalb der Schichtstruktur geneigt sind. Aufgrund dieser Neigung und der damit verbundenen monoklinen Symmetrie verhalten sich diese Cluster automatisch biaxial und führen zu  $N_{bm}$  Phasen.<sup>42</sup> Durch das Einfrieren der Rotation um die Längsachse kann die Biaxialität zusätzlich gesteigert werden, wobei von einer „Doppelten Biaxialität“ gesprochen wird. Übertragen auf das Modell umfasst die  $N_u$  Phase folglich die übliche uniaxiale nematische Phase, bei der nur Nachbarmoleküle miteinander korrelieren, sowie cybotaktisch nematische Phasen ohne lokale Biaxialität in den Clustern ( $N_{ucybA}$ ). Auch die  $N_{ucybC}$ , eine Phase mit SmC Clustern wird zu  $N_u$  gezählt. Die  $N_u'$  Phase involviert aufgrund der eingeschränkten Längsachsenrotation der Moleküle in den Clustern die

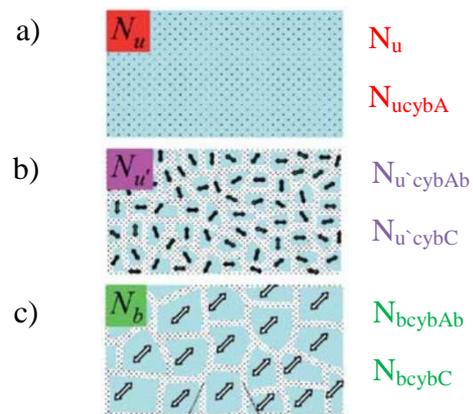


Abb. 1-6: Querschnitt durch nematische Phasen mit Clustern: a)  $N_u$  b)  $N_u'$  c)  $N_b$  Phase.<sup>40</sup> Reproduced from Reference<sup>10</sup> with permission of The Royal Society of Chemistry.

<http://dx.doi.org/10.1039/B924810B>

$N_{u^{\prime}cybAb}$  Phase mit lokaler Biaxialität, sowie die  $N_{u^{\prime}cybC}$  Phase mit erhöhter „Doppelter Biaxialität“. Makroskopische Biaxialität in der  $N_b$  Phase resultiert schließlich, wenn die Direktoren der biaxialen Cluster über eine gewisse Fernordnung korrelieren. Dies trifft für die  $N_{bcybAb}$  und die  $N_{bcybC}$  Phasen zu.

Die notwendige Stärke der externen Stimuli für die Induktion von Biaxialität ist stark abhängig von der Struktur und der lokalen Biaxialität der entsprechenden Clustern.

## 1.6 Bent-core Mesogene als Konzept für Biaxialität

*Bent-core* Mesogene zeichnen sich durch eine gebogene Molekülgestalt aus. Zwei stäbchenförmige Segmente mit terminalen Alkylketten sind mit einer zentralen Einheit verbunden, welche die Biegung mit einem Winkel von  $\alpha = 120^\circ$  gewährleistet.<sup>43</sup> Häufig handelt es sich hierbei um einen 1,3-disubstituierten Aromaten wie z.B. Resorcinolderivate oder 3,4'-Biphenyldiolderivate.<sup>44-45</sup> Bevorzugt werden Schichtstrukturen ausgebildet, da die enthaltenen rigiden Aromaten parallel zueinander segregieren und die gebogene Mesogengestalt eine Verankerung innerhalb der Schichten sichert. Folglich werden vermehrt smektische Mesophasen für *bent-core* Mesogene beobachtet. Aufgrund der beschriebenen Molekülgestalt ist die Rotation um die Moleküllängsachse eingeschränkt, wodurch eine polare Ordnung in den Schichten resultieren kann. Die Richtung der Polarität in benachbarten Schichten kann parallel sein, wodurch ferroelektrisches Schaltverhalten möglich wird. Im Falle von antiparalleler polarer Ordnung, wird entsprechend antiferroelektrisches Schalten ermöglicht.

Die für *bent-core* Mesogenen sehr häufig gefundenen SmC Phasen, zeichnen sich durch eine Neigung der Moleküle innerhalb der Schichten aus. Ist die Neigungsrichtung in benachbarten Schichten identisch, handelt es sich um eine synklinalen Struktur. Im Falle von einer entgegengesetzten Neigung, spricht man von einer antiklinen Struktur. Es resultieren neben der einfachen unpolaren SmC Phasen folglich vier Typen für polare SmC Phasen:  $SmC_sP_F$ ,  $SmC_sP_A$ ,  $SmC_aP_F$  und  $SmC_aP_A$ . Aufgrund der Neigung sind diese Phasen biaxial.

In SmA Phasen sind die *bent-core* Mesogene im Mittel orthogonal in den Schichten angeordnet. Liegt keine polare Ordnung vor, werden die einfache uniaxiale SmA und die biaxiale  $SmA_b$  Phase unterschieden. SAMULSKI et al. beschreibt 1998 für Oxadiazolderivate eine  $SmA_b$  Phase.<sup>46</sup> Die Biaxialität in einer SmA Phase resultiert durch ein Einfrieren der freien Rotation um die Moleküllängsachse. Polare SmA Phasen sind selten, da der Eintritt

einer polaren Ordnung häufig mit einem Tilt und somit mit einer Phasenumwandlung von SmA zu SmC einhergeht.<sup>47-48</sup>

Eine Unterteilung der SmA Phasen erfolgt wie oben beschrieben, nach der polaren Ordnung in benachbarten Schichten, in SmAP<sub>A</sub> und SmAP<sub>F</sub>. Letztgenannte SmAP<sub>F</sub> Phase wurde von REDDY et al. erstmalig für ein *bent-core* Mesogen gefunden.<sup>49</sup>

Basierend auf theoretischen Betrachtungen beschreibt POCIECHA et al. drei weitere SmA Phasen, die eine lokale polare Ordnung aufweisen.<sup>50</sup> Diesen geht die SmAP<sub>R</sub> Phase voran, in welcher der polare Direktor zufällig in den Schichten verteilt ist.<sup>51-54</sup> Durch Anlegen eines elektrischen Feldes entsprechender Stärke ist die polare Ordnung induzierbar. Die SmAP<sub>α</sub> Phase soll eine helikoidal modulierte Polarisation mit einem kurzen Pitch aufzeigen. Eine sich wiederholende Bischichtstruktur kennzeichnet die SmAP<sub>2</sub> Phase, welche in der Literatur noch für kein *bent-core* Mesogen bestätigt wurde. GOMOLA et al. beschreibt eine weitere Phase als SmAP<sub>AR</sub> mit einer lokalen antiferroelektrischen Ordnung.<sup>55</sup> Elektrooptische Untersuchungen und Simulationen von PANARIN et al. deuten darauf hin, dass die gefundene SmAP<sub>AR</sub> Phase mit der theoretisch vorausgesagten SmAP<sub>α</sub> Phase übereinstimmen könnte.<sup>56</sup>

Eine Möglichkeit nematische Phasen für *bent-core* Mesogene zu erhalten, ist durch die Vergrößerung des Winkels  $\alpha$  gegeben, da hierdurch die Molekülgestalt linearer wird. Polare Substituenten wie F, Cl<sup>57-60</sup>, Br<sup>57</sup> und CN<sup>61-63</sup> in der 4-Position des zentralen Resorcinolrings

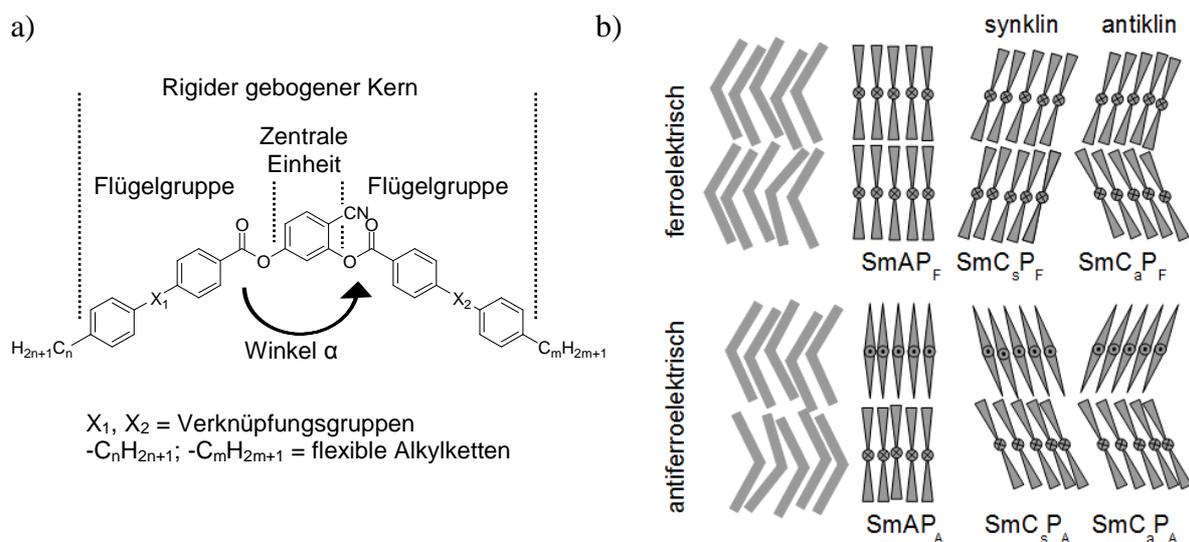


Abb. 1-7: a) Allgemeiner Aufbau von *bent-core* Mesogenen; b) Strukturen der polaren smektischen Phasen von *bent-core* Mesogenen.

eignen sich hierfür, da diese die Konformation der in direkter Nachbarschaft liegenden Estergruppe verändern. NMR-Studien belegen eine Spreizung des Winkels  $\alpha$  von  $120^\circ$  auf bis zu  $145^\circ$ .<sup>58,64-65</sup> Die von KOVALENKO et al. synthetisierten 4-Cyanresorcinol-bisbenzoate mit terminalen Alkoxyketten<sup>61</sup> sowie die analogen Verbindungen mit Alkylketten<sup>66</sup> (z.B. Verbindung **1**) bilden nematische Phasen, welche aus cybotaktischen Clustern vom SmC-Typ aufgebaut sind (Abb. 1-8, Verbindung **1**). Dem Cluster-Modell folgend, sind derartige Substanzen, aufgrund der möglicherweise lokal auftretenden Biaxialität, von großem Interesse, da sie zu  $N_{bm}$  Phasen führen können. Wünschenswerter sind jedoch  $N_{cybA}$  Phasen, die durch Einfrieren der molekularen Längsachsenrotation biaxial in Form von  $N_{bo}$  Phasen werden könnten.

Ein Ansatzpunkt hierfür stellen 4-Cyanresorcinol-bisbenzoate dar, bei denen die Carboxylgruppen in den aromatischen Flügeln der Verbindung des Typs **1** invertiert und somit vom Molekülzentrum abgewendet sind (Abb. 1-8, Verbindung **2**). Diese Verbindungen bilden nach den bisher vorliegenden Kenntnissen ausschließlich SmA Phasen.<sup>52,56,61,67</sup> Es ist folglich die Möglichkeit für derartige Mesogene gegeben, bei weiteren geeigneten Strukturvariationen biaxial nematische  $N_{bo}$  Phasen und eventuell auch polar schaltbare nematische Phasen zu finden.

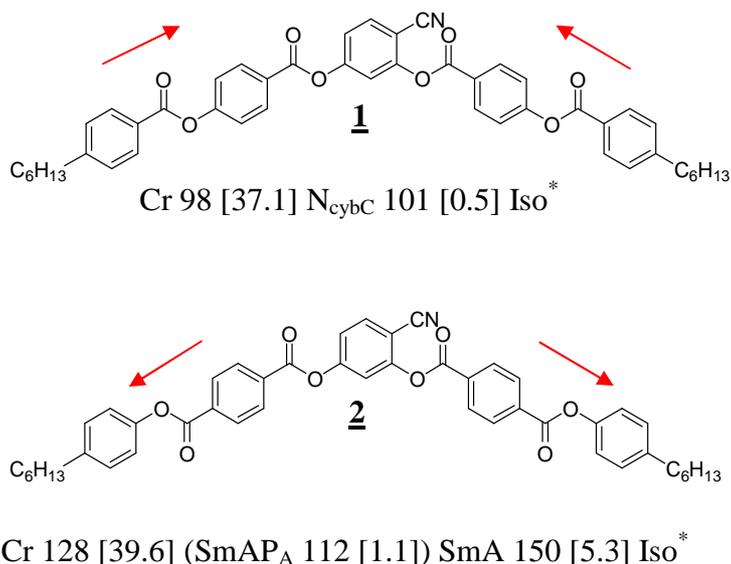


Abb. 1-8: Struktur und Umwandlungstemperaturen von 4-Cyanresorcinol-bisbenzoaten von KEITH et al.<sup>52,66</sup>

\* Angabe der Umwandlungstemperaturen in  $^\circ\text{C}$  sowie der –Enthalpien in [kJ/mol].

## 2 Zielstellung

Im Fokus dieser Arbeit steht die Synthese und Charakterisierung von neuen niedermolekularen, gebogenen Flüssigkristallen, welche prinzipiell zur Ausbildung von biaxial nematischen Mesophasen befähigt sind. Durch systematische Strukturvariationen soll hierbei der Einfluss des Molekülaufbaus auf die mesomorphen Eigenschaften studiert werden. Das Ziel ist dabei *bent-core* Mesogene mit nematischen Phasen zu erhalten, welche niedrige Schmelz- und Umwandlungstemperaturen aufweisen und in denen die Moleküle möglichst in SmA-Clustern organisiert sind.

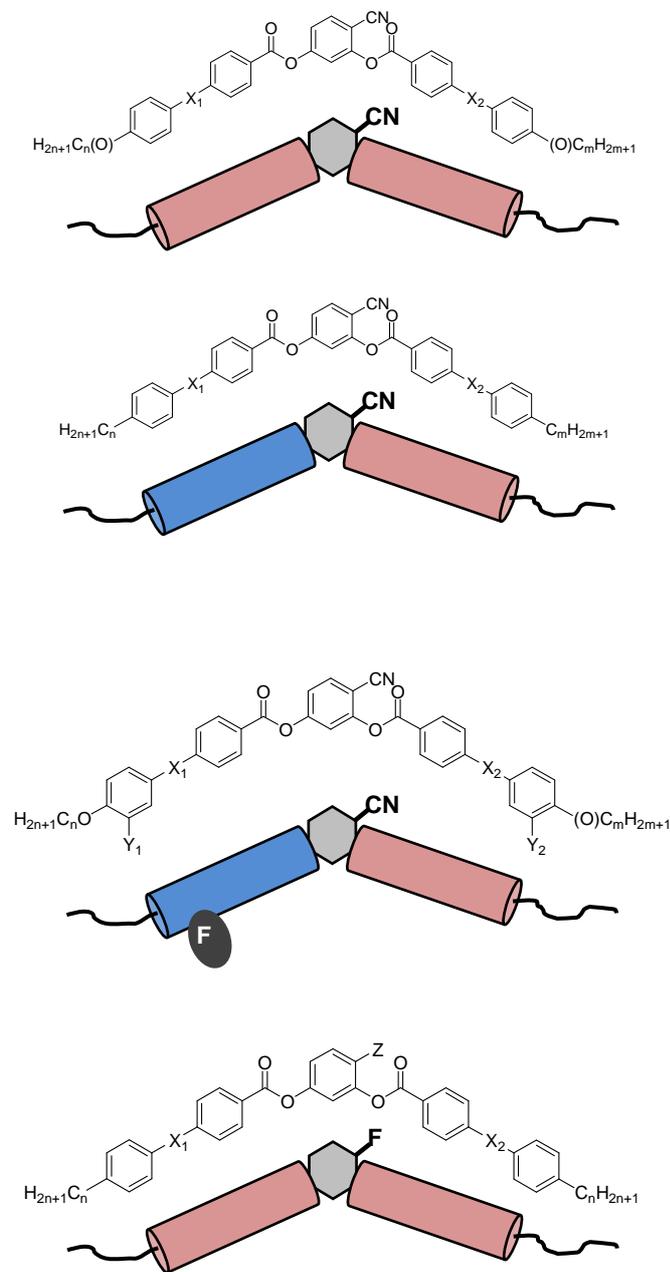
Ausgehend von 4-Cyanresorcinol-bisbenzoaten mit terminalen Alkylketten sollen durch systematische Veränderungen in den Flügelgruppen neue *bent-core* Mesogene auf 4-Cyanresorcinolbasis synthetisiert werden. Grundlegend werden zunächst die Verbindungen vorgestellt, welche in den aromatischen Flügeln gleichartige Verknüpfungseinheiten zwischen den Benzenringen aufweisen. Der Einfluss von semiflexiblen Phenylbenzoat-, und Terephthalat-, sowie starren Biphenyl- und Tolaneinheiten auf die mesomorphen Eigenschaften wird betrachtet.

Weiterführend werden verschiedene Verknüpfungseinheiten in den beiden Flügelgruppen kombiniert. Durch die Kombination der oben aufgezählten Strukturelemente miteinander wird die Optimierung der mesomorphen Eigenschaften angestrebt.

Ferner soll die Wirkung von zusätzlichen polaren Gruppen betrachtet werden. Durch das Einbringen von Fluorsubstituenten an den äußeren Benzenringen in den Flügeln wird deren Einfluss auf die mesomorphen und elektrooptischen Eigenschaften studiert. Durch gezielte Kombinationen mit verschiedenen Verknüpfungseinheiten soll auch für diese Verbindungen der Einfluss von schrittweisen Strukturvariationen dargelegt werden.

Abschließend wird anhand von Substituentenvariationen in der 4-Position des zentralen Rings die Bedeutung der Cyangruppe betrachtet und diskutiert.

## 2.1 Übersicht der Zielstrukturen



Verb.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
<u>A/n,m</u>	COO	OOC
<u>B/(O)n</u>	-	-
<u>C/n,m</u>	OOC	COO
<u>D/(O)n</u>	C≡C	C≡C
<u>E/n,m</u>	-	OOC
<u>F/n,m</u>	COO	-
<u>G/n,m</u>	-	COO
<u>H/n,m</u>	OOC	-
<u>I/n,m</u>	COO	COO
<u>J/n,m</u>	OOC	OOC

Verb.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
<u>K/n</u>	COO	OOC	F	F
<u>L/n</u>	OOC	COO	F	F
<u>M/n,m</u>	COO	OOC	F	H
<u>N/n,m</u>	COO	-	F	H
<u>O/n,m</u>	OOC	-	F	H
<u>P/n,m</u>	COO	COO	F	H

Verb.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Z
<u>Q/n</u>	COO	OOC	CH <sub>3</sub>
<u>R/n</u>	OOC	COO	F

Für die Flügelgruppen werden zur Vereinfachung auch die folgenden Bezeichnungen genutzt:

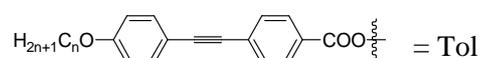
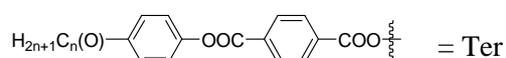
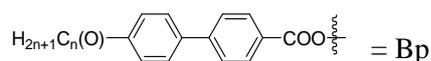
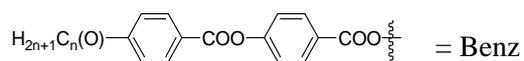


Abb. 2-1: Übersicht der Zielstrukturen.

### 3 Synthese

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Klassen von *bent-core* Mesogenen dargestellt. Es handelt sich zum einen um „symmetrische“ Verbindungen, welche identische Flügelgruppen tragen, und zum anderen um „unsymmetrische“ Verbindungen, bei denen sich die Flügelgruppen unterscheiden. Für die Synthese der „symmetrischen“ 4-Cyanresorcinolderivate ist der Schlüsselschritt die Veresterung der beiden freien Hydroxygruppen des 4-Cyanresorcinols mit den Benzoessäurefunktionen der aromatischen Flügelgruppen.

Bei der Mehrheit der synthetisierten *bent-core* Mesogene handelt es sich um

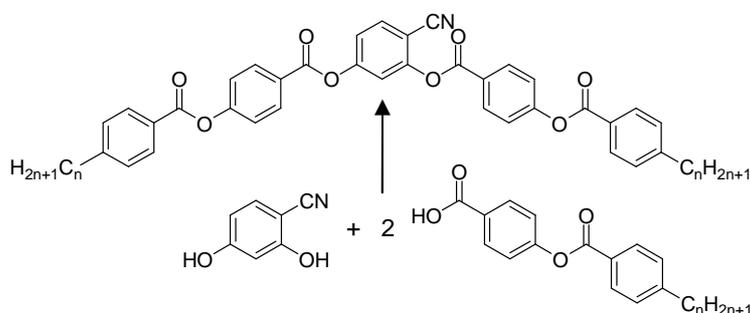


Abb. 3-1: Synthese der *bent-core* Mesogene mit identischen Flügelgruppen.

„unsymmetrische“ Verbindungen mit unterschiedlichen Flügelgruppen. Beispielhaft ist in Abb. 3-2 die Synthese für ein *bent-core* Mesogen gezeigt, welches verschiedene Verknüpfungseinheiten aufweist. Da die Flügelgruppen schrittweise mit dem zentralen Segment verbunden werden, ist der Einsatz von Schutzgruppen nötig. Die Hydroxygruppe in 1-Position des zentralen 4-Cyanresorcinols ist als Benzylether geschützt. In einer ersten Reaktion wird zunächst ein Seitensegment mit der freien Hydroxygruppe in 3-Position verestert. Mittels einer Hydrierung unter Wasserstoffatmosphäre wird der Benzylether unter Freisetzung von Toluol gespalten. Die freie phenolische Hydroxygruppe wird schließlich mit der Benzoessäurefunktion der zweiten Seitenkette verestert.

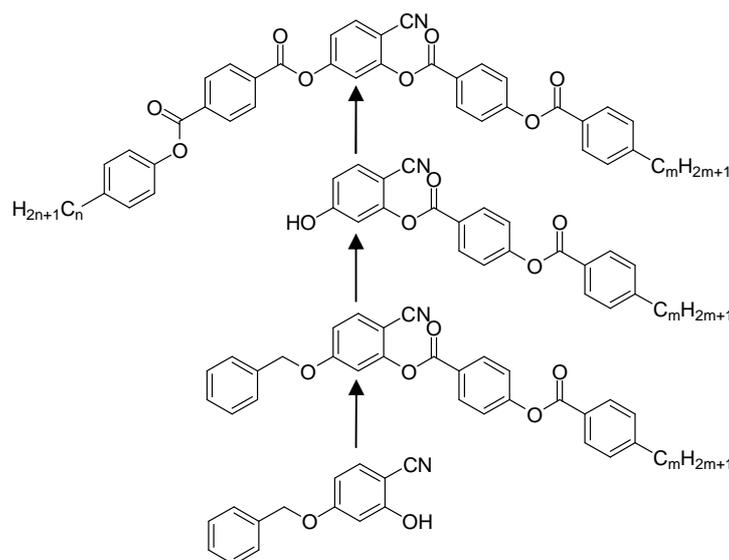


Abb. 3-2: Synthese der *bent-core* Mesogene mit verschiedenen Flügelgruppen.

Die am häufigsten verwendete Reaktion zum Aufbau dieser als Oligoester zu verstehenden *bent-core* Mesogene ist die STEGLICH Veresterung mit *DCC* oder anderen wasserlöslichen Carbodiimiden und *DMAP*.<sup>68-74</sup> Die Benzoesäure und das in äquimolarer Menge zugegebene *DCC* reagieren hierbei zunächst zum *O*-Acylisoharnstoff, wodurch die Säure aktiviert wird. *DMAP*, mit einer höheren Nucleophilie als das eingesetzte Phenol, reagiert mit dem *O*-Acylisoharnstoff zunächst unter Bildung eines *N*-Acylpyridiniumsalzes, welches schließlich nucleophil vom Phenol angegriffen und zum gewünschten Ester umgesetzt wird. Als Nebenprodukt fällt Dicyclohexylharnstoff an, welches als Niederschlag ausfällt.

Zu den Vorteilen der STEGLICH Veresterung zählen die einfache Durchführung der Reaktion, die milden Bedingungen bei Raumtemperatur sowie gute bis sehr gute Ausbeuten bei kurzen Reaktionszeiten, da teilweise 30 Minuten für einen nahezu vollständigen Umsatz genügen.

Zur Darstellung der auf 4-Cyanresorcinol-basierten *bent-core* Mesogene war die STEGLICH Reaktion jedoch ungeeignet, was im Besonderen bei der letzten Synthesestufe auf dem Weg zu den „unsymmetrischen“ Verbindungen deutlich wurde. Abb. 3-3 zeigt schematisch ein typisches Dünnschichtchromatogramm aus einer solchen Reaktion, welches in Chloroform entwickelt wurde. Aufgrund der hohen Polarität bleiben sowohl die Säure als auch das Phenol nahezu am Startpunkt liegen. Statt des gewünschten einen Produkts, das erwartungsgemäß mit einem  $R_f$ -Wert zwischen 0.5 und 0.6 vom Laufmittel eluiert wird, wurden jedoch stets drei Reaktionsprodukte mit fast übereinstimmenden  $R_f$ -Werten beobachtet.

Die Cyangruppe am zentralen Resorcinolring der Verbindungen zieht durch den -I-Effekt und -M-Effekt Elektronendichte ab, wodurch der Ring selbst als auch die angrenzenden Estergruppen elektrophiler werden. Das nucleophile *DMAP* kann folglich die aktivierte Cyanphenylestergruppe angreifen und somit den Acylgruppentransfer begünstigen. Dieser Sachverhalt ist von Steglich selbst beschrieben für den ähnlichen Fall von elektronenziehenden Nitrogruppen.<sup>72-73</sup> Verschiedene Umesterungsprodukte resultieren hieraus, wenn die besagten Aktivester mit noch unumgesetzten Resten des Phenols reagieren.

Aufgrund der schlechten Ausbeuten und dem hohen Arbeitsaufwand für die chromatographische Trennung der Umesterungsprodukte wurde nach alternativen Reaktionsmöglichkeiten gesucht. Speziell der Acylierungskatalysator musste eine deutlich niedrigere Aktivität aufweisen, um die Aktivierung der entstandenen Ester zu unterbinden. Den gewünschten Erfolg brachte eine zweistufige Reaktionsabfolge. Zuerst wurde die Benzoesäure mit Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid überführt, um anschließend durch eine weitere Aktivierung mit einer katalytischen Menge Pyridin als Acylierungskatalysator und Triethylamin als Base mit dem Phenol zum gewünschten Ester zu reagieren. Diese zweistufige Reaktionssequenz bringt deutlich bessere Ausbeuten im Fall der 4-Cyanresorcinolderivate und eine einfachere und schnellere Reinigung des Endprodukts.

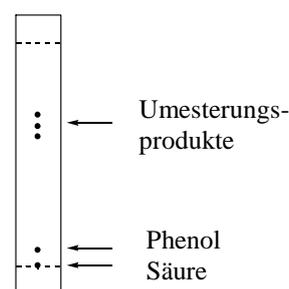
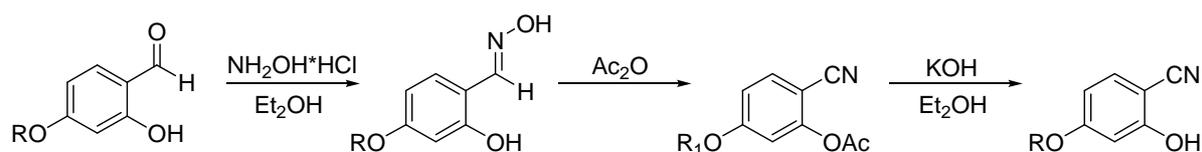


Abb. 3-3: Dünnschichtchromatogramm einer STEGLICH Veresterung mit Umesterungsprodukten.

### 3.1 Synthese des 4-Cyanresorcinols

Als zentrales Segment nahezu aller dargestellten *bent-core* Mesogene dient 4-Cyanresorcinol bzw. 4-Benzyloxy-2-hydroxybenzonnitril. Die Synthese beider Verbindungen erfolgt in einer dreistufigen Reaktionsabfolge.<sup>75</sup> Ausgehend vom entsprechenden Aldehyd wird dieser zuerst mittels Hydroxylamin Hydrochlorid in das Oxim überführt. Dieses wird unter Verwendung von Acetanhydrid zum Nitril dehydratisiert, wobei die freien Hydroxygruppen gleichzeitig acyliert werden. Im letzten Reaktionsschritt erfolgt die Freisetzung der OH-Gruppen durch Verseifung mit Kaliumhydroxid in Ethanol. Die von SERRANO et al. beschriebene Durchführung der letzten Stufe sieht drei Tage Rühren bei Raumtemperatur vor.<sup>75</sup> Mittels zwei Stunden Rühren am Rückfluss wurde die Reaktionszeit deutlich verkürzt.<sup>76</sup>



a) für 4-Cyanresorcinol: R = H; R<sub>1</sub> = Ac

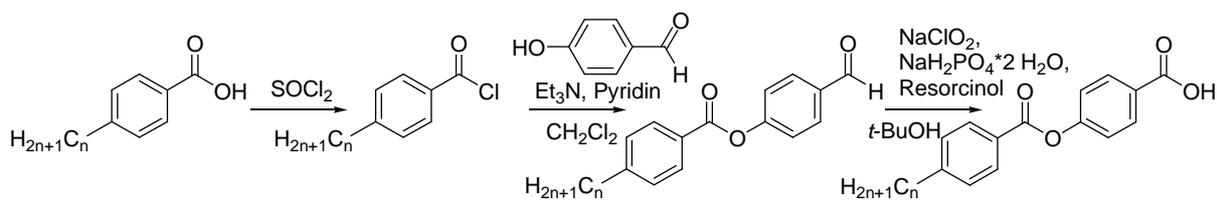
b) für 4-Benzyloxy-2-hydroxybenzonitril: R = R<sub>1</sub> = Bn

Schema 1: Synthese der 4-Cyanresorcinolderivate.

## 3.2 Synthese der 4-substituierten Benzoesäuren

### 3.2.1 4-(4-*n*-Alkylbenzoyloxy)benzoesäuren

Die Darstellung der 4-(4-*n*-Alkylbenzoyloxy)benzoesäuren erfolgt in einer dreistufigen Synthese. Hierbei wird die entsprechende 4-*n*-Alkylbenzoesäure mittels Thionylchlorid in das Säurechlorid überführt.<sup>77</sup> Dieses wird, nach vollständigem Abdestillieren des Thionylchlorids, direkt mit 4-Hydroxybenzaldehyd unter Verwendung von Triethylamin und Pyridin als Basen verestert.<sup>78</sup> Der erhaltene Aldehyd wird schließlich mit Natriumchlorit zur entsprechenden Säure oxidiert.<sup>79</sup>

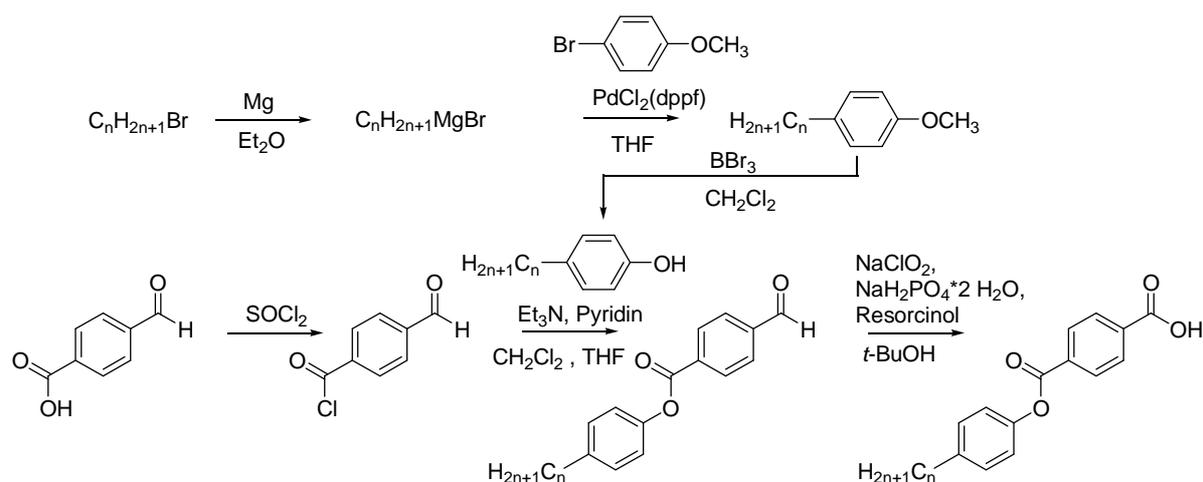


Schema 2: Synthese der 4-(4-*n*-Alkylbenzoyloxy)benzoesäuren.

### 3.2.2 4-(4-*n*-Alkylphenoxy-carbonyl)benzoesäuren

Die für die Synthese der 4-(4-*n*-Alkylphenoxy-carbonyl)benzoesäuren benötigten 4-*n*-Alkylphenole wurden, falls sie nicht im Arbeitskreis TSCHERSKE vorhanden waren, selbst hergestellt. Hierzu wird zunächst das entsprechende Alkylbromid mit Magnesiumspäne in Diethylether in die Grignardverbindung überführt.<sup>80</sup> Diese wird in einer KUMADA-Kupplung mit 4-Bromanisol, sowie PdCl<sub>2</sub>(dppf) als Katalysator, zum 4-Alkylanisol umgesetzt.<sup>81-82</sup>

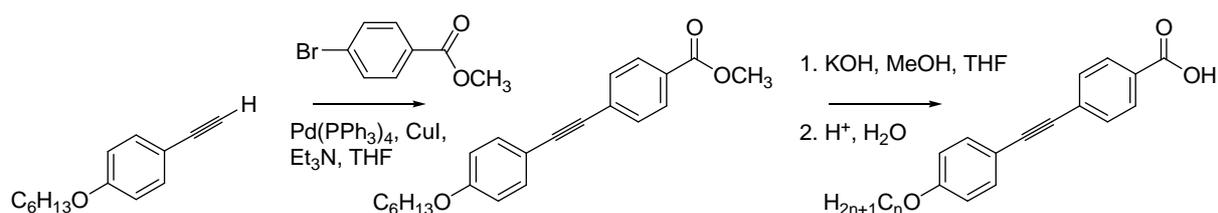
Mittels einer Etherspaltung mit Bortribromid wird schließlich das gewünschte Phenol erhalten.<sup>83</sup> Die Veresterung mit Formylbenzoesäure ist sowohl via des Säurechlorids als auch mit der STEGLICH Veresterung durchgeführt worden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Formylbenzoesäure in Thionylchlorid und der daraus resultierenden langen Reaktionszeiten ist jedoch die STEGLICH Variante empfehlenswerter. Die Oxidation des erhaltenen Aldehyds zur Benzoesäure erfolgt wiederum mit Natriumchlorit.<sup>79</sup>



Schema 3: Synthese der 4-(4-*n*-Alkylphenoxy)benzoesäuren.

### 3.2.3 4-[2-(4-Hexyloxyphenyl)ethinyl]benzoesäure

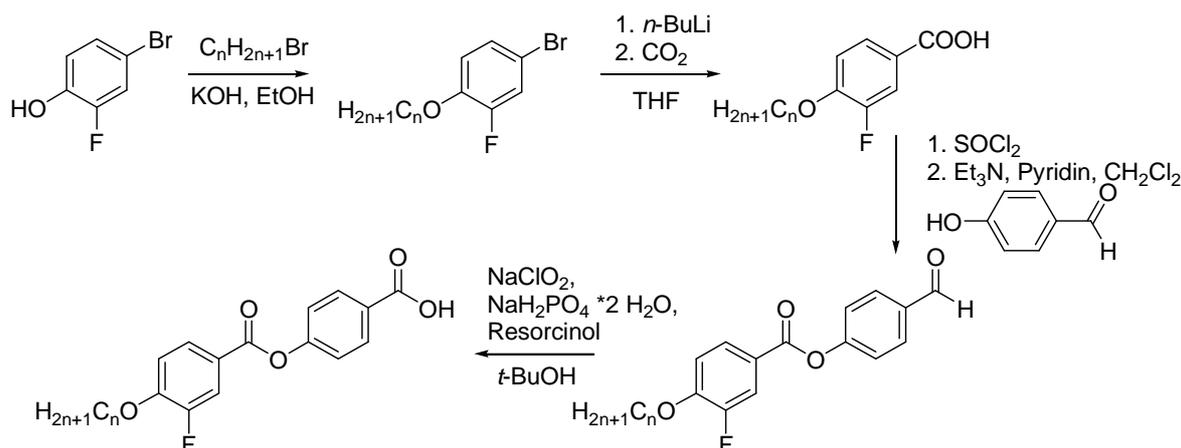
Mittels einer SONOGASHIRA-Kupplungsreaktion<sup>84-85</sup> wird 4-Hexyloxyphenylacetylen mit Methyl-4-brombenzoat umgesetzt. Hierbei fungieren Palladiumtetrakis(triphenyl)phosphin sowie Kupfer(I)diodid als Katalysatoren, wobei Triethylamin als Base und Lösungsmittel wirkt. Bessere Ausbeuten werden erzielt durch die Verwendung von THF als Lösungsmittel.<sup>86-87</sup> Der erhaltene Methylester wird im basischen Milieu mit Kaliumhydroxid und Methanol verseift, wobei THF als Lösungsvermittler eingesetzt wird. Schließlich erfolgt die Überführung in die freie Säure mittels Ansäuern.<sup>80</sup>



Schema 4: Synthese von 4-[2-(4-Hexyloxyphenyl)ethynyl]benzoesäure.

### 3.2.4 4-(4-*n*-Alkyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäuren

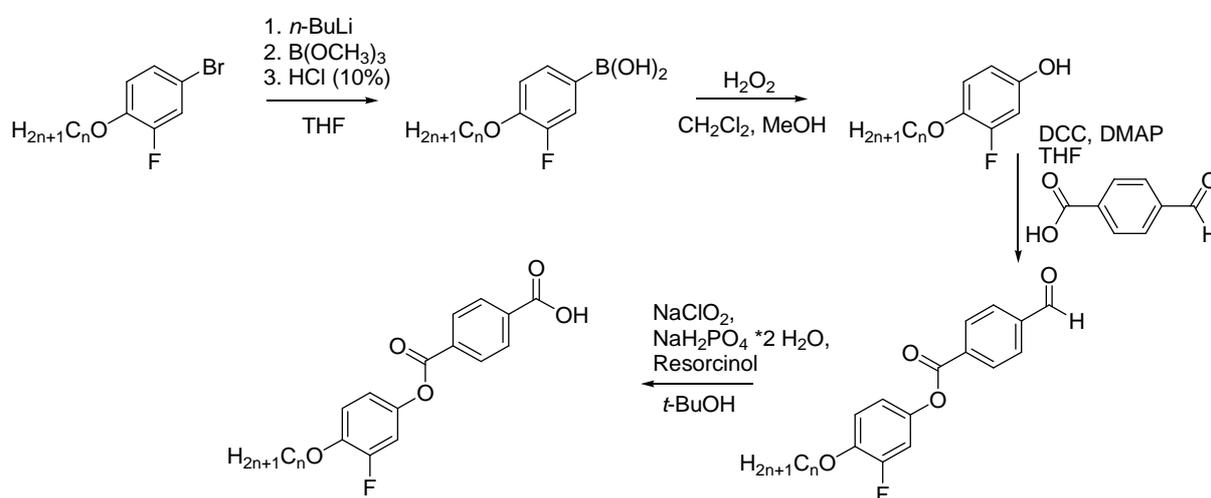
Die Darstellung der 4-(4-*n*-Alkyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäuren erfolgt analog der von ACHTEN et al. beschriebenen vierstufigen Synthesestrategie.<sup>88</sup> 4-Brom-2-fluorphenol wird mit dem entsprechenden Alkylbromid verestert, wobei Kaliumhydroxid als Base sowie absoluter Ethanol als Lösungsmittel verwendet werden. Anschließend wird das Arylbromid mit *n*-BuLi in einer Halogen-Metall-Austauschreaktion lithiiert. Das für die Carboxylierung nötige CO<sub>2</sub>-Gas wird in das Reaktionsgemisch eingeleitet, indem Trockeneis verdampft und das gasförmige Kohlendioxid in konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wird. Die erhaltene 4-*n*-Alkyloxy-3-fluorbenzoesäure wird in das Säurechlorid überführt und mit 4-Hydroxybenzaldehyd verestert. Im Anschluss erfolgt die Oxidation mit Natriumchlorit.



Schema 5: Synthese der 4-(4-*n*-Alkyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäuren.

### 3.2.5 4-(4-*n*-Alkoxy-3-fluorphenoxycarbonyl)benzoesäuren

Das im vorigen Abschnitt beschriebene 4-Brom-2-fluoralkoxybenzen wird in die Boronsäure überführt. Dies gelingt durch eine Halogen-Metall-Austauschreaktion mit *n*-BuLi, gefolgt von der Umsetzung mit Trimethylborat, und der abschließenden Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure.<sup>89</sup> Durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid wird das entsprechende Phenol erhalten.<sup>90-91</sup> Ein Versuch diese Oxidation mit Kupfer(II)sulfat, Phenantrolin und Kaliumhydroxid in Wasser durchzuführen, brachte nicht das gewünschte Ergebnis.<sup>92</sup> Die Veresterung mit Formylbenzoesäure sowie die anschließende Oxidation mit Natriumchlorit erfolgen wie schon in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben.



Schema 6: Synthese von 4-(4-*n*-Alkoxy-3-fluorphenoxycarbonyl)benzoesäure.

## 4 Untersuchungsmethoden

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden polarisationsmikroskopisch, differentialkalorimetrisch und röntgenografisch untersucht. Das Schaltverhalten der *bent-core* Mesogene wurde zudem im elektrischen Wechsel- und Gleichstromfeld charakterisiert. An dieser Stelle sollen die angewendeten Methoden kurz erläutert werden.

Im Arbeitskreis von PROF. J. K. VIJ und DR. Y. P. PANARIN am Trinity College Dublin, Irland wurden dielektrische und weitere elektrooptische Untersuchungen durchgeführt.

### 4.1 Polarisationsmikroskopie

Alle nichtkubischen Mesophasen weisen eine Anisotropie physikalischer Eigenschaften auf, wobei die Doppelbrechung des Lichts in der Polarisationsmikroskopie genutzt wird. Typische Texturen und Defekte lassen Rückschlüsse auf die Art der Mesophasen zu.<sup>93</sup> Phasenumwandlungstemperaturen werden anhand von Änderungen der Texturen und Defektstrukturen bestimmt.

Die Substanzprobe wird hierzu auf einem Objektträger, bedeckt von einem Deckgläschen, in einen programmierbaren Heiztisch eingelegt, welcher in den Strahlengang des Mikroskops eingebracht wird. Im Arbeitskreis TSCHERSKE stand hierfür ein NIKON Optiphot 2 Mikroskop mit einem Heiztisch METTLER FP 82 HT zur Verfügung, wobei Texturaufnahmen mit der Digitalkamera NIKON Coolpix 4500 dokumentiert wurden. Weiterhin wurde ein Versuchsaufbau mit einem Jenapol Interphako Polarisationsmikroskop der Firma ZEISS in Verbindung mit einem LINKHAM TP 92 Heiztisch genutzt. Die Dokumentation der Texturen erfolgte mit der Digitalkamera Moticam 2300 der Firma MOTIC.

Homöotrop orientierte Proben wurden zwischen zwei Deckgläschen untersucht, wobei das Trägerplättchen zuvor durch Eintauchen in eine 1%-ige CTAB-Lösung beschichtet wurde.<sup>93</sup>

### 4.2 Differentialkalorimetrie

Die Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen und –enthalpien erfolgt mittels DSC. Bei diesem Verfahren werden eine Probenkapsel mit der zu untersuchenden Substanz und eine leere Referenzkapsel zeitlinear aufgeheizt bzw. abgekühlt, wobei die Differenz des Wärmeflusses zwischen beiden gemessen wird. Die Enthalpieänderung eines Phasenübergangs, welche eine Wärmetönung darstellt, wird als Peak im Temperaturverlauf

der Heiz- bzw. Kühlkurve angezeigt. Die Lage des Peaks gibt Aufschluss über die Umwandlungstemperatur, die Peakfläche wiederum über die Umwandlungsenthalpie.

Als Kalorimeter stand ein DSC 7 der Firma PERKIN-ELMER zur Verfügung, welches mit Heiz- bzw. Kühlraten von 2, 5 und 10 K/min betrieben wurde.

### 4.3 Röntgenografische Untersuchungen

Röntgenbeugungsexperimente ermöglichen die genaue Untersuchung der Mesophasenstruktur in den flüssigkristallinen Phasen. Diese wurden von Herrn Dr. M. PREHM und von mir selbst am Institut für Physikalische Chemie der MLU Halle-Wittenberg durchgeführt.

Die Charakterisierung der nematischen Phasen erfolgte an orientierten Proben in Glaskapillaren. Hierzu wurde das Mesogen im isotropen Zustand in dünnwandige Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0.7–1.0 mm eingesaugt und die Kapillare beidseitig an den Enden verschmolzen. Die Orientierung der Moleküle wird durch ein angelegtes Magnetfeld gewährleistet. Mit Hilfe eines Ofens, welcher eine Konstanz von bis zu 0.1 K garantiert, wird die Probe auf die gewünschte Messtemperatur bis maximal 180 °C eingestellt.

Smektische und kolumnare Phasenstrukturen wurden ebenfalls an orientierten Proben untersucht, wobei hier die Orientierung der Moleküle durch langsames Abkühlen eines isotropen Tropfens der Substanz auf einem Glasplättchen erzielt wurde.

Zum Versuchsaufbau der Anlage gehört die Röntgenröhre mit Kupfer-Anode, welche Röntgenstrahlung der Cu- $K_{\alpha 1}$ -Linie ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) liefert. Am 2D-Detektor können die  $K_{\alpha}$ -Linien nicht getrennt werden, sodass mit einer gemischten Wellenlänge von  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  gemessen wird. Der Röntgenstrahl, der mit einer Nickelfolie gefiltert und mittels eines Kolimators auf einen Durchmesser von 0.3 mm begrenzt wird, passiert die Glaskapillarproben orthogonal zur Kapillare. Orientierte Proben auf einem Glasplättchen werden parallel zum Trägermedium durchstrahlt. Ein 2D-Detektor HI-STAR der Firma SIEMENS AG registriert die resultierende Streustrahlung.

Es werden charakteristische 2D-Streubilder erhalten, deren Reflexlagen und Intensitäten Auskunft über die Phasenstruktur geben. Die BRAGG Gleichung (1) gibt den mathematischen Zusammenhang zwischen den ermittelten Beugungswinkeln  $\theta$ , der Wellenlänge der Röntgenstrahlung  $\lambda$  sowie den Schichtabständen  $d$  und den Gitterparametern ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\gamma$ ) wieder.

Die Streuung im Weitwinkelbereich, aus welcher der mittlere laterale Abstand der Moleküle zueinander berechnet wird, belegt durch ihre diffuse Gestalt den flüssigkristallinen Charakter einer Substanz. Durch den Vergleich der röntgenografisch erhaltenen Parameter mit verschiedenen Molekülkonstanten können Aussagen über die Anordnung der Moleküle in der Mesophase getroffen werden. Nach Gleichung (2) wird aus den Gitterparametern  $a$  und  $b$  sowie aus der Höhe  $h_{Zelle}$  das Volumen der Elementarzelle in einer rechtwinkligen Zelle berechnet. Unter Berücksichtigung des Winkels  $\gamma$  erfolgt die Berechnung in der schiefwinkligen Zelle nach Gleichung (3). Für die Höhe werden  $h_{Zelle} = 0.45$  nm angenommen, was dem mittleren lateralen Abstand zwischen den terminalen Alkylketten und den aromatischen Segmenten entspricht. Mit Hilfe des Volumeninkrementsystems von IMMIRIZI werden die Kristallvolumina der Moleküle bestimmt.<sup>94</sup> Durch den Vergleich mit dem Volumen der Elementarzelle wird die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle nach Gleichung (4) erhalten. Die berechneten Werte sind für kristalline Systeme zutreffend. Unter Berücksichtigung der Packungskoeffizienten<sup>95</sup>  $k$  für Kristalle ( $k = 0.7$ ) und für Flüssigkeiten ( $k = 0.55$ ) wird die Anzahl der Moleküle je Elementarzelle für flüssige Systeme abgeschätzt (Gleichung 5). Die Mittelung beider Werte gibt näherungsweise die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle in flüssigkristallinen Systemen an (6).

Der Neigungswinkel  $\beta$  der Mesogene in SmC Phasen wird aus der Verteilung der diffusen Weitwinkelstreuungsmaxima anhand Gleichung (7) berechnet.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

$$V_{Zells} = a \cdot b \cdot h_{Zells} \quad (2)$$

$$V_{Zells} = a \cdot b \cdot \sin\gamma \cdot h_{Zells} \quad (3)$$

$$n_{Zells,kr} = \frac{V_{Zells}}{V_{Mol}} \quad (4)$$

$$n_{Zells,fl} = \frac{0.55}{0.7} \cdot n_{Zells,kr} \quad (5)$$

$$n_{Zells} = \frac{n_{Zells,kr} + n_{Zells,fl}}{2} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \cdot (180^\circ - \Delta\chi) \quad (7)$$

Zur Verdeutlichung der Reflexlagen in den 2D-Bildern erfolgt in einigen Fällen die Darstellung mit relativer Streuintensität. Hierbei wurde die Streuung im isotropen Zustand abgezogen.

### 4.3.1 Bestimmung der Korrelationslängen und Clustergrößen cybotaktisch nematischer Phasen

Nematische Phasen von bent-core Mesogenen stellen häufig cybotaktisch nematische Phasen dar, die aus Bruchstücken (Clustern) smektischer Phasen bestehen.<sup>66</sup> Anhand des Intensitätsprofils der Kleinwinkelstreuung können Aussagen über die Clustergrößen in die longitudinale und transversale Ausdehnung getroffen werden. Hierzu werden die azimutalen Intensitätsverläufe der Streuungen in den  $\chi$ -Scans separat in die x- und y-Richtung vermessen. Anhand einer Kurvenanpassung auf der Basis von Lorentz-Funktionen werden die Halbwertsbreiten (FWHM) kalkuliert und deren Mittelwert  $\Delta q$  bestimmt. Schließlich werden die Korrelationslängen nach Gleichung (8) berechnet.<sup>96</sup> Um die Clustergrößen in transversaler ( $L_{\parallel}$ ) und longitudinaler ( $L_{\perp}$ ) Ausdehnung zu erhalten, werden die entsprechenden Korrelationslängen  $\xi_{\parallel}$  und  $\xi_{\perp}$  nach Gleichung (9) verdreifacht.<sup>97</sup> Eine weitere Methode zur Berechnung der Clustergrößen stellt die SCHERRER-Gleichung (10) dar.<sup>97</sup>

$$\xi_{\parallel\perp} = \frac{2}{\Delta q} \quad (8)$$

$$L_{\parallel\perp} = 3 \cdot \xi_{\parallel\perp} \quad (9)$$

$$L_{\parallel\perp} = K \frac{\lambda}{\Delta(2\theta)_{\parallel\perp} \cos \theta_B} \quad (10)$$

## 4.4 Bestimmung der Moleküllängen

Die Moleküllängen  $L_{\text{mol}}$  wurden anhand von maßstabsgetreuen Kalottenmodellen bestimmt. Ebenso Auskunft gaben Modelle, welche mit dem Computerprogramm Chem3D® Ultra (Fa. CAMBRIDGE SOFT) erstellt wurden. Für die 4-Cyanresorcinolderivate wurde ein Biegungswinkel  $\alpha = 140^\circ$  angenommen.<sup>66</sup>

## 4.5 Untersuchungen des Schaltverhaltens im elektrischen Feld

### 4.5.1 Probenpräparation

Kommerziell erhältliche Messzellen der Firma E.H.C., Japan werden für die Untersuchung der elektrooptischen Eigenschaften der *bent-core* Mesogene verwendet. Bei diesen Zellen handelt es sich um zwei Glasplatten, die mittels eines Spacers in einem definierten Abstand von zumeist 5, 6 oder 10  $\mu\text{m}$  miteinander verbunden sind. Durch eine innenliegende Beschichtung mit Indiumzinnoxid (ITO) sind diese leitfähig. Die definierte Messfläche beträgt  $1\text{ cm}^2$ .

Nach dem Verlöten der Zelle mit Draht, sowie dem Abkleben der Lötstellen mit temperaturbeständigem Klebeband (Fa. TIMEMED LABELING SYSTEMS, Inc.) erfolgt die Befüllung mit der flüssigkristallinen Substanz, welche im isotropen Zustand durch Kapillarkräfte zwischen die Glasplatten fließt. Es standen unbeschichtete sowie polyimidbeschichtete Messzellen mit antiparalleler Reiberichtung zur Verfügung, wobei letztere eine bessere Probenorientierung gewährleisten.<sup>93</sup>

### 4.5.2 Versuchsaufbau

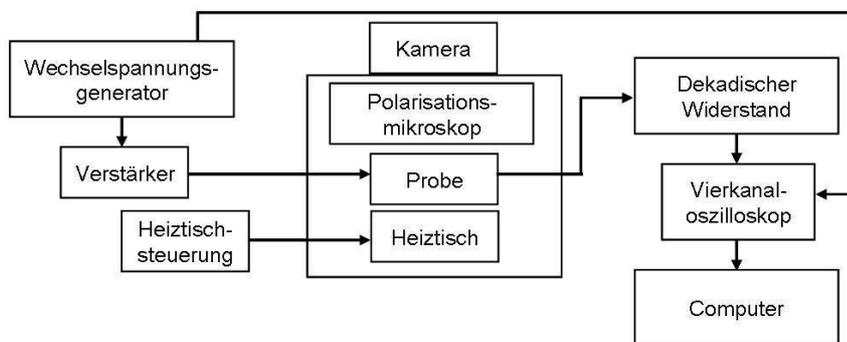


Abb. 4-1: Messanordnung für die elektrooptischen Untersuchungen.

Die beschriebenen Messzellen, gefüllt mit dem flüssigkristallinen Material, werden mit Hilfe des Heiztischs (METTLER FP 82 HT) auf die gewünschte Temperatur geheizt bzw. abgekühlt. Parallel erfolgt die optische Beobachtung des Schaltvorgangs am Polarisationsmikroskop (NIKON Optiphot 2). Mittels eines Funktionsgenerators (AC/DC) 3322 A der Firma AGILENT wird eine Dreiecksspannung generiert, welche durch einen Verstärker vervielfacht an der Messzelle anliegt. Über die folgende Widerstandskaskade (Typ 1435, FLC ELECTRONICS) fällt

die Spannung ab und wird als Stromantwortsignal am Vierkanaloszilloskop (TDS 2014, TEKTRONIX) registriert. Am Messcomputer werden die Rohdaten gespeichert und ausgewertet. Die erhaltenen Schaltkurven geben Aufschluss über die polaren Eigenschaften einer Verbindung. So lassen zwei Polarisationspeaks pro Halbperiode auf antiferroelektrisches Verhalten schließen ( $FE1 \rightarrow AF \rightarrow FE2$ ), wohingegen ein Peak auf ferroelektrisches Verhalten hindeutet ( $FE1 \rightleftharpoons FE2$ ). Nur ein Peak kann auch bei antiferroelektrisch schaltenden Proben mit hoher Viskosität auftreten, sodass die Relaxation in den Grundzustand nicht erreicht wird. Durch Messungen bei niedrigen Frequenzen (ca. 0.1 Hz) kann eine Aufspaltung der Peaks erreicht werden und das antiferroelektrische Verhalten belegt werden. Eine andere Variante stellt das Anlegen einer modifizierten Dreiecksspannung dar. Hierbei wird den Molekülen durch eine zeitliche Verzögerung bei 0 V eine größere Pause zum Relaxieren in den Grundzustand gewährt.

#### 4.5.3 Bestimmung der spontanen Polarisation $P_s$

Mit dem Anlegen einer zeitlich veränderlichen Dreiecksspannung an die Probe ist, eine tatsächliche Schaltbarkeit vorausgesetzt, eine Stromantwortkurve zu verzeichnen. Diese Stromantwort  $I$  ist aus drei Anteilen zusammengesetzt. Die beschriebenen Messzellen stellen mit dem Mesogen als Dielektrikum einen Plattenkondensator dar und liefern somit einen kapazitiven Beitrag  $I_C$ . Die flüssigkristalline Verbindung besitzt selbst eine gewisse Leitfähigkeit  $I_i$ , welche auf ionische Verunreinigungen zurückzuführen ist. Der Polarisationsanteil  $I_P$  ergibt sich aus der Umorientierung der Schichtpolarisationen. Die spontane Polarisation  $P_s$  wird bestimmt, indem  $I_P$  als letztgenannter Beitrag möglichst genau von der resultierenden Stromantwort abgezogen wird. Die spontane Polarisation  $P_s$  wird schließlich nach Gleichung (11) aus der Fläche des Stromantwortpeaks, der Fläche der Messzelle und dem Messwiderstand errechnet.<sup>98</sup>  $P_s$  wird in der Einheit nC/cm<sup>2</sup> angegeben.

Mit dem Anlegen einer Spannung an eine ferroelektrische Verbindung richtet sich die Schichtpolarisation entsprechend dem Vorzeichen des elektrischen Feldes aus. Die Änderung des Feldvorzeichens zieht eine Umorientierung der Polarisation nach sich. Folglich entspricht ein Schaltpeak dem Übergang von einem polaren Schaltzustand (FE1) zum anderen (FE2). Dies entspricht der doppelten spontanen Polarisation, da der Grundzustand (AF) nicht durchlaufen wird. Durch eine Halbierung der Peakfläche in Gleichung (13) wird dies ausgeglichen. Die im antiferroelektrischen Fall zu beobachtenden zwei Peaks pro Halbperiode entsprechen dem Schalten von einem polaren Schaltzustand (FE1) zum apolaren Grundzustand (AF) und schließlich zum zweiten polaren Schaltzustand (FE2). In die Berechnung der spontanen Polarisation geht der Mittelwert der beiden Peakflächen ein (12).

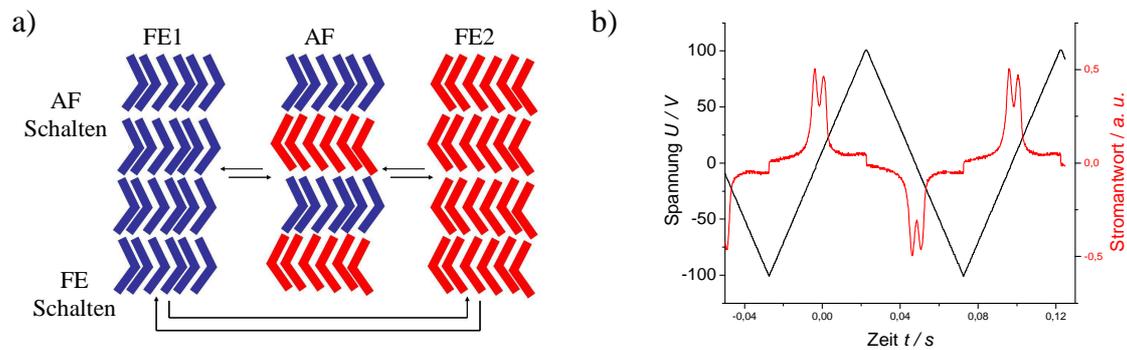


Abb. 4-2: a) Schematische Darstellung des antiferroelektrischen und ferroelektrischen Schaltprozesses; b) Beispielfhafte Schaltkurve einer antiferroelektrisch schaltenden Verbindung.

$$I = I_C + I_i + I_P = C \left( \frac{dV}{dt} \right) + \frac{V}{R} + \frac{dP}{dt} \quad (10)$$

$$P_S = \frac{A_{Peak}}{A_{Zelle} \cdot R} \quad (11)$$

Korrelation AF: 
$$A_{Peak} = \frac{\sum A_{i,Peak}}{2} \quad (12)$$

Korrelation FE: 
$$A_{Peak} = \frac{A_{i,Peak}}{2} \quad (13)$$

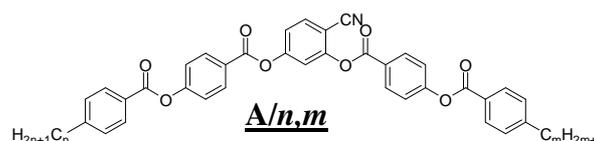
## 5 Mesomorphe Eigenschaften der *bent-core* Mesogene

### 5.1 Mesogene mit identischer Struktur der Flügelgruppen

#### 5.1.1 *Bent-core* Mesogene mit Phenylbenzoat-Flügelgruppen A/n,m

In diesem Abschnitt werden die mesomorphen Eigenschaften der Mesogene auf 4-Cyanresorcinolbasis mit 4-(4-Alkylbenzyloxy)benzoat-Flügelgruppen diskutiert. Im Folgenden werden diese als Phenylbenzoate bezeichnet. In den beiden terminalen Positionen tragen die Verbindungen Alkylketten verschiedener Kettenlängen. Verbindung A/2,2 stellt hierbei das einzige Mesogen dar, in dem die Alkylkettenlängen auf beiden Seiten gleich sind.

Tabelle 1: Struktur, Phasenumwandlungstemperaturen und Enthalpien der Verbindungen A/n,m.



Verb.	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n+m</i>	Umwandlungstemperaturen <i>T</i> / °C [ $\Delta H$ / kJ·mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
<u>A/2,2</u> <sup>66</sup>	2	2	4	Cr 127 [38.1] (N 123 [0.4]) Iso
<u>A/4,8</u>	4	8	12	Cr 106 [41.8] (N 97 [0.6]) Iso
<u>A/8,4</u>	8	4	12	Cr 88 [23.1] N <sub>CyBC</sub> 96 [0.5] Iso
<u>A/4,12</u>	4	12	16	Cr 88 [32.5] (SmC 39 [0.2] CybC 67 [0.1]) N <sub>CyBC</sub> 104 [0.8] Iso
<u>A/12,4</u>	12	4	16	Cr 110 [67.3] (SmC 33 [0.2] CybC 73 [0.1] N <sub>CyBC</sub> 103 [1.0]) Iso
<u>A/6,12</u> <sup>66</sup>	6	12	18	Cr 86 [34.4] (SmC 43 [0.3] CybC 59 [0.2]) N <sub>CyBC</sub> 103 [0.8] Iso
<u>A/12,6</u>	12	6	18	Cr 94 [55.2] (SmC 48 [0.4] CybC 81 [0.1]) N <sub>CyBC</sub> 106 [0.9] Iso

<sup>a</sup> Alle Werte sind der ersten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve (10 K/min) entnommen.

Analoge Verbindungen auf 4-Cyanresorcinolbasis, jedoch mit terminalen Alkoxyketten, wurden von KOVALENKO et al. synthetisiert und charakterisiert.<sup>61</sup> Das Mesophasenverhalten der entsprechenden Verbindungen mit identischen Alkylketten wurde von KEITH et al. beschrieben. Diese Verbindungen wurden zum Teil nachsynthetisiert, aufgereinigt und weiterführend untersucht.<sup>66</sup>

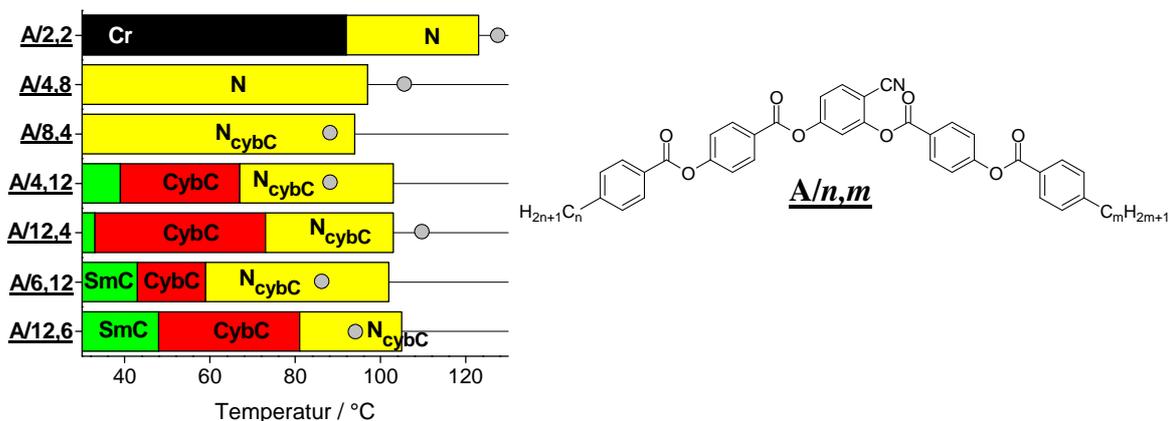


Abb. 5-1: Phasenumwandlungstemperaturen beim Kühlen der Verbindungen A/n,m in Abhängigkeit der Länge der terminalen Alkylketten. Die grauen Kreise symbolisieren jeweils die Schmelzpunkte der Verbindungen.

Der Fokus dieses Abschnitts liegt auf den Verbindungen A/n,m mit  $n \neq m$ , wobei  $n$  und  $m$  die Länge der Alkylketten spezifizieren. Tabelle 1 sowie das Diagramm in Abb. 5-1 geben einen Überblick über die Verbindungen. Mit Ausnahme der sehr kurzkettigen Mesogene A/2,2 und A/4,8, welche ausschließlich monotrope nematische Phasen bilden, zeigen die folgenden Homologen enantiotrope nematische Phasen sowie verschiedene monotrope flüssigkristalline Phasen. Verbindung A/2,2, mit den kürzesten Alkylketten, weist einen vergleichsweise hohen Klärpunkt und eine ausgeprägte Kristallisationsneigung auf. Alle anderen Substanzen dieser Reihe sind bis nahezu Raumtemperatur unterkühlbar, wobei die Kristallisation erst nach längerem Lagern oder beim Wiederaufheizen einsetzt. Alle beobachteten Mesophasen sind nicht im elektrischen Feld schaltbar.

Die Texturen, welche für alle Mesogene A/n,m beim Abkühlen aus dem isotropen Zustand zwischen gekreuzten Polarisatoren beobachtet werden, sind typisch für nematische Phasen. So zeigt Verbindung A/2,2 eine stark doppelbrechende Schlierentextur mit  $\pi/2$  sowie  $\pi/4$  Disklinationen (Abb. 5-3). Marmorierete, äußerst fluide Texturen, werden für die länger-kettigen Mesogene beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze beobachtet (Abb. 5-5 und Abb. 5-9).

Röntgenografische Untersuchungen, welche an orientierten Proben im Magnetfeld durchgeführt wurden, bestätigen die nematischen Mesophasen. So findet man für A/2,2 und A/4,8 eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich, welche auf dem Äquator lokalisiert ist und ein Maximum bei 0,47 nm aufweist (Abb. 5-3). Dies entspricht dem mittleren lateralen

Abstand der Moleküle zueinander und belegt den flüssigkristallinen Charakter. Die diffuse Kleinwinkelstreuung, welche sich in einer verschmierten halbmondförmigen Gestalt präsentiert, ist mit einem Maximum bei  $d = 2.51$  nm auf dem Meridian vorzufinden.

Die Intensität der Kleinwinkel- im Vergleich zur Weitwinkelstreuung ist bei A/2,2 und A/4,8 deutlich geringer ( $I_{KW} \leq I_{WW}$ ). Mit der Verlängerung der lateralen Alkylketten steigt die Intensität der Kleinwinkel- im Vergleich zur Weitwinkelstreuung. Für die Verbindungen A/6,12 und A/12,6 mit einer Gesamtkettenlänge von 18 Kohlenstoffatomen ist dies sehr ausgeprägt. In der Darstellung der  $\theta$ -Scans in Abb. 5-2 ist die markant niedrige

Intensität der Kleinwinkelstreuung von A/2,2 und A/4,8 zu erkennen. Im Vergleich zur Weitwinkelstreuung ist diese annähernd gleich oder niedriger ( $I_{KW} \leq I_{WW}$ ), was auf eine nematische Mesophase hindeutet, in der die Korrelationslängen ungefähr den molekularen Dimensionen entsprechen. Diese nematischen Phasen (hier als N Phase bezeichnet) weisen lediglich eine Nahordnung der Molekülpositionen auf.

Aus der Intensitätsverteilung der Kleinwinkelstreuung in x- und y-Richtung können die Korrelationslängen und Clustergrößen in die longitudinale und transversale Ausrichtung abgeschätzt werden.<sup>96-97</sup> Für die kürzeste Verbindung A/2,2 wird die transversale Clusterausdehnung  $L_{\parallel}$  mit ca. 2 nm ermittelt.

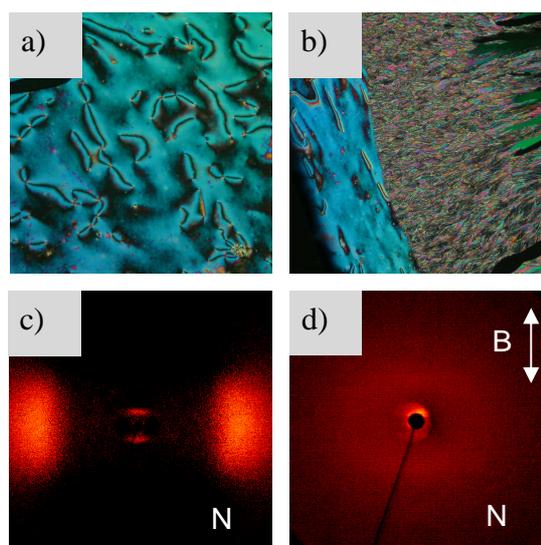


Abb. 5-3: Texturen der Mesophasen von Verbindung A/2,2 zwischen gekreuzten Polarisatoren: a) N bei 120 °C, b) Kristallisation bei 92 °C; Röntgenstreubilder einer im Magnetfeld orientierten Probe von A/2,2: c) Weitwinkelbereich bei 105 °C (abzüglich  $I_{Iso,140\text{ °C}}$ ), d) Kleinwinkelbereich bei 105 °C.

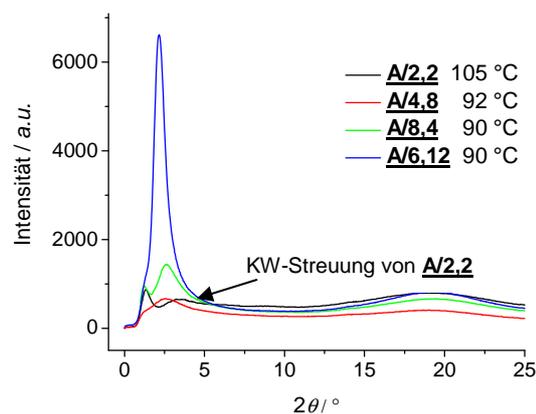


Abb. 5-2:  $\theta$ -Scans über den Klein- und Weitwinkelbereich für die Verbindungen A/2,2, A/4,8, A/8,4 und A/6,12. (Das Intensitätsmaximum von A/2,2 bei  $2\theta \approx 1^\circ$  ist Reststreuung des Primärstrahls, welche nicht abgefangen wurde.)

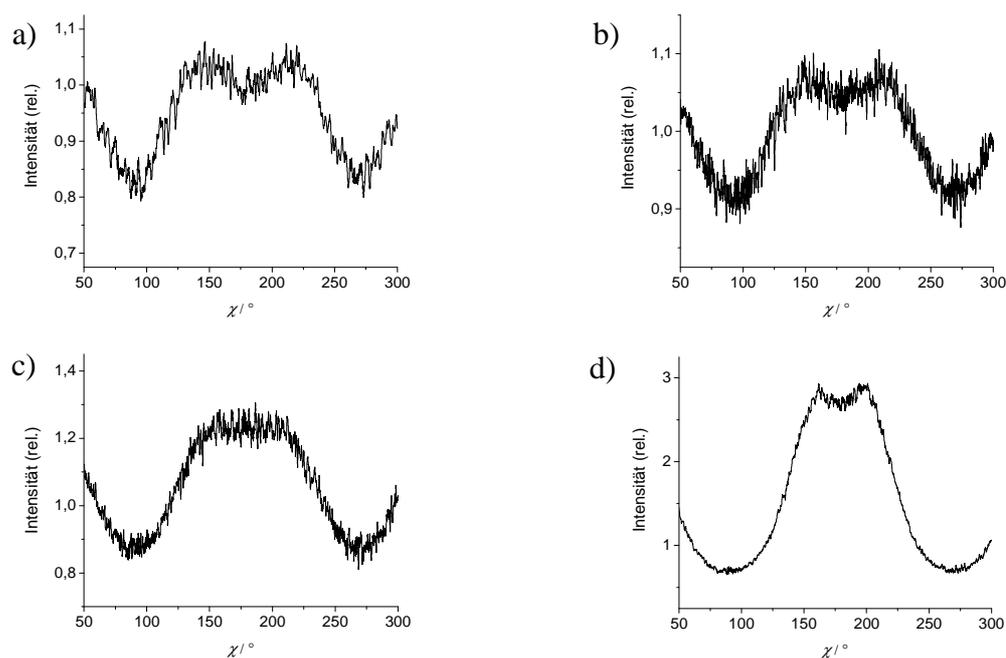


Abb. 5-4:  $\chi$ -Scans über die Kleinwinkelbereiche: a) A/2,2 bei 105 °C in der N Phase ( $2\theta = 2-5^\circ$ ), b) A/4,8 bei 92 °C in der N Phase ( $2\theta = 1-4^\circ$ ), c) A/8,4 bei 90 °C in der  $N_{\text{cybC}}$  Phase ( $2\theta = 1.7-4^\circ$ ), d) A/6,12 bei 90 °C in der  $N_{\text{cybC}}$  Phase ( $2\theta = 1-3^\circ$ ).

Dies ist bedeutend kleiner als die Moleküllänge  $L_{\text{mol}} = 3.5$  nm. Die longitudinale Reichweite  $L_{\perp}$  ist mit ebenfalls 2 nm sehr gering. Sie entspricht einer Reihung von 2–3 Molekülen Seite an Seite. Ähnliche Größenverhältnisse sind bei Verbindung A/4,8 wiederzufinden.

Die Intensität der Kleinwinkelstreuung steigt mit Verbindung A/8,4 zunächst mäßig an, wohingegen zu A/6,12 hin eine sprunghafte Erhöhung um ein Vielfaches zu verzeichnen ist.

Die im Vergleich zur Weitwinkel- deutlich erhöhte Kleinwinkelstreuung ( $I_{\text{KW}} \gg I_{\text{WW}}$ ) der längerkettigen Verbindungen deutet nach DEVRIES auf cybotaktisch nematische Phasen hin, wobei die nematische Mesophase aus kleinen Clustern mit smektischer Struktur aufgebaut ist.<sup>99-101</sup>

Die röntgenografischen Untersuchungen der nematischen Phasen der folgenden Homologen zeigen deutliche Unterschiede zu denen der Verbindungen A/2,2 und A/4,8. Die Verbindungen A/8,4 sowie A/4,12 und A/12,4 zeigen eine über den Meridian verschmierte, parallel zum Äquator orientierte, diffuse Kleinwinkelstreuung (Abb. 5-5). Bei den längsten Verbindungen dieser Reihe (A/6,12 und A/12,6) nimmt die Streuung im Kleinwinkelbereich eine hantelförmige Gestalt an, welche sich in zwei klar voneinander separierten Maxima neben dem Meridian präsentieren. In den  $\chi$ -Scans für die einzelnen Verbindungen über den

Kleinwinkelbereich sind diese als jeweils voneinander getrennte Maxima zu erkennen. Es wird deutlich, dass mit der Verlängerung der terminalen Alkylketten die besagten Streumaxima näher beieinander liegen und der Grad der Aufspaltung kleiner wird. So zeigen die kürzesten Verbindungen **A/2,2** sowie **A/4,8** die prägnanteste Separation, während die Maxima der längsten Homologen **A/6,12** und

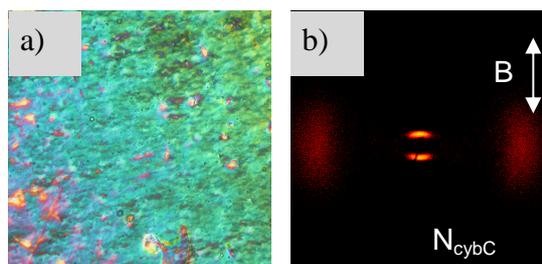


Abb. 5-5: a) Textur der  $N_{\text{cybC}}$  Phase von **A/8,4** zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 84 °C; b) Röntgenstreubild des Weitwinkelbereichs bei 90 °C einer im Magnetfeld orientierten Probe von **A/8,4** (abzüglich  $I_{\text{Iso},100\text{ °C}}$ ).

**A/12,6** dichter beieinander liegen. Die Separation der Maxima  $\Delta\chi/2$  weist für die kürzesten Verbindungen **A/2,2** mit 38–40° sowie 34–38° für **A/4,8** die größten Werte auf. Infolge der Alkylkettenverlängerung sinkt  $\Delta\chi/2$  schrittweise ab, auf bis zu 23–18° für **A/6,12**. Mit einer Temperaturerniedrigung ist ein leichter Anstieg von  $\Delta\chi/2$  für **A/2,2** und **A/4,8** zu verzeichnen (Abb. 5-7 c).

Diese Kleinwinkelstreuungen sind charakteristisch für das Vorliegen von SmC-Clustern ( $N_{\text{cybC}}$  Phasen) und  $\Delta\chi/2$  kann näherungsweise als Maß der Neigung  $\beta$  der Mesogene in den Clustern interpretiert werden. Da die Neigung der aromatischen Segmente in den N Phasen einen deutlich größeren Einfluss hat als die der Alkylketten,<sup>102</sup> werden bei kurzkettingen Verbindungen deutlich größere  $\Delta\chi/2$ -Werte als bei langkettigen gefunden. Inwieweit in den nematischen Phasen der kurzkettingen Verbindungen eventuell auch der durch die gebogene Molekülgestalt beeinflusste Formfaktor eine Rolle spielt,<sup>103-107</sup> kann nicht mit Sicherheit geklärt werden.

Für die längsten Mesogene dieser Reihe mit einer Gesamtkettenlänge von 18 Kohlenstoffatomen (**A/6,12** und **A/12,6**) präsentiert sich die diffuse Kleinwinkelstreuung in zwei klar voneinander getrennten, hantelförmigen Maxima neben dem Meridian (Abb. 5-9). Die diffuse Weitwinkelstreuung ist auf dem Äquator lokalisiert. Die Intensität der Kleinwinkel- im Vergleich zur Weitwinkelstreuung nimmt klar zu. Am deutlichsten wird der Intensitätsanstieg der Kleinwinkelstreuung in Abhängigkeit der Alkylkettenverlängerung in den  $\theta$ -Scans in Abb. 5-2.

Zusätzlich ist ein Zusammenhang mit Temperaturveränderungen zu beobachten. Die Auswertung der röntgenografischen Daten der einzelnen Verbindungen, welche die  $N_{\text{cybC}}$

Phase bilden, ergibt ein deutliches Intensitätswachstum der Kleinwinkelstreuung bei Temperaturenniedrigung. Exemplarisch hierfür sind die  $\theta$ -Scans über den Kleinwinkelbereich von A/6,12 in Abb. 5-6 a) dargestellt. Die Verbindung bildet zwischen 102 °C und 59 °C die  $N_{\text{cybC}}$  Phase aus, wobei jeder  $\theta$ -Scan bei einer niedrigeren Temperatur an Intensität und Schärfe gewinnt. Die Position der Peakmaxima verändert sich hierbei nur geringfügig zu kleineren  $2\theta$ -Werten hin. Erst mit dem Übergang in die nächste Mesophase (CybC) werden die Peakmaxima sprunghaft zu größeren  $2\theta$ -Werten verschoben. Veränderungen der Weitwinkelstreuung sind nicht zu beobachten.

Am Beispiel der Verbindung A/6,12 ist in Abb. 5-6 b) die Clustergröße in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Aus dem Diagramm geht hervor, dass sowohl die longitudinale als auch die transversale Clustergröße kontinuierlich beim Kühlen ansteigt, wobei ein nahezu linearer Zusammenhang zu verzeichnen ist.<sup>66</sup> So umfasst die transversale Ausdehnung 11 nm bei 100 °C und wächst bei stetiger Temperaturenniedrigung hin zu 60 °C auf bis zu 31 nm an. Innerhalb der Cluster sind die Moleküle geneigt. Mit einer Moleküllänge  $L_{\text{mol}} = 5.0$  nm erstrecken sich die Cluster demnach bei 100 °C über zwei bis drei Schichten in transversaler Dimension. Bei 60 °C umfasst die Ausdehnung schließlich fünf bis sechs Schichten. In der longitudinalen Richtung ist im gleichen Temperaturintervall ein Wachstum von 2 nm auf 10 nm zu verzeichnen. In Anlehnung an den aus der Weitwinkelstreuung bestimmten lateralen Abstand der Moleküle von 0.46 nm, entspricht dies etwa vier Molekülen Seite an Seite arrangiert bei 100 °C, sowie 20 Molekülen bei 60 °C. Beim Vergleich der Clusterausdehnungen übersteigt die transversale Ausdehnung die longitudinale stets um ein Vielfaches, was auf eine senkrecht zu den Schichten gestreckte, ovale Form der Cluster schließen lässt.

Die  $d$ -Werte der Maxima der Kleinwinkelstreuung in der  $N_{\text{cybC}}$  Phase sind wie die Clustergröße abhängig von der Temperatur (Abb. 5-6 c). So geht eine Temperaturenniedrigung mit einem kontinuierlichen Anstieg der  $d$ -Werte einher. Der Schichtabstand der Moleküle in den SmC-Clustern, der bei 100 °C noch 3.9 nm beträgt, vergrößert sich stetig und erreicht bei 60 °C ein Maximum von 4.2 nm. Mit dem Übergang in die weiteren Phasen CybC und SmC fällt der Schichtabstand wiederum stark ab, was an späterer Stelle erläutert wird. Rot dargestellt sind die Maxima der Weitwinkelstreuung bei den entsprechenden Temperaturen, welche mit dem mittleren lateralen Abstand der Moleküle korrelieren. Beim Abkühlen verringern sich diese  $d$ -Werte nur minimal von 0.46 nm bei 100 °C auf 0.45 nm bei 60 °C.

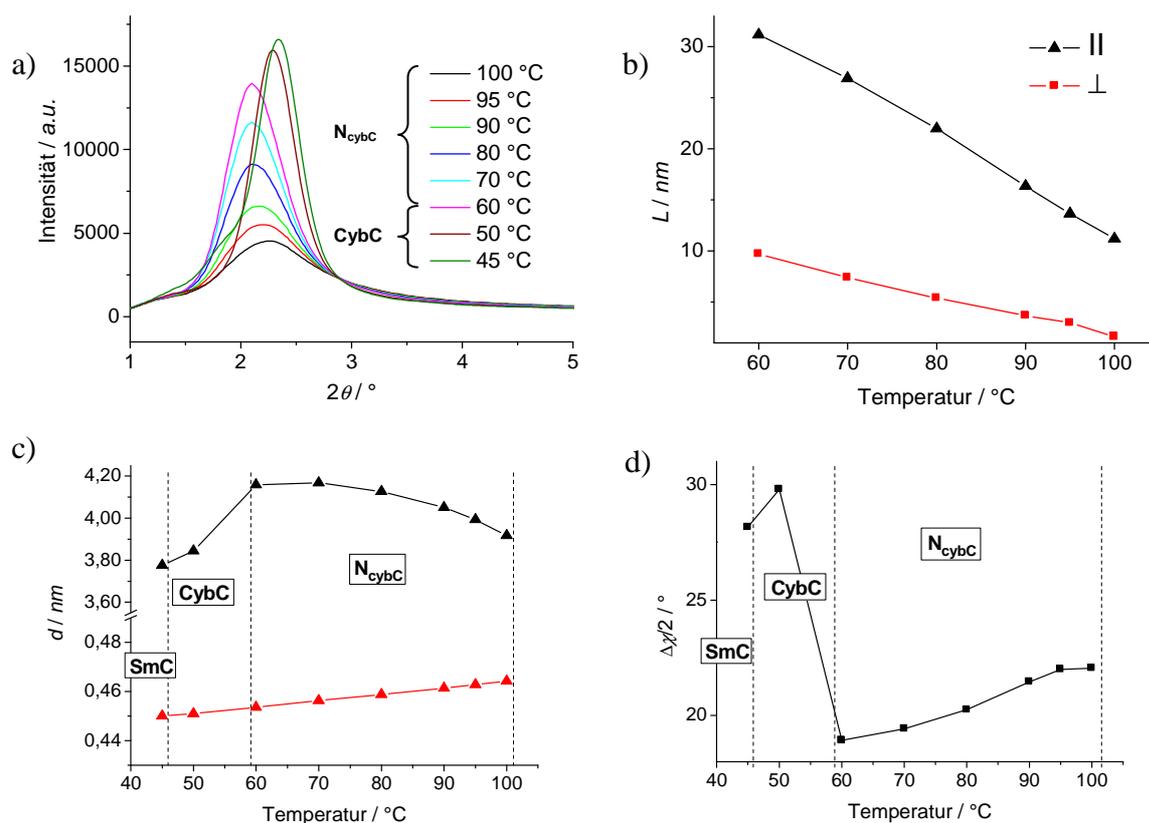


Abb. 5-6: Diagramme aus den Röntgenstreuexperimenten an **A/6,12**: a)  $\theta$ -Scans über den Kleinwinkelbereich; b) Clustergrößen in transversale ( $L_{\parallel}$  schwarz) und longitudinale Richtung ( $L_{\perp}$  rot); Temperaturabhängigkeiten; c)  $d$ -Werte der Kleinwinkel- (schwarz) und Weitwinkelstreuung (rot); d) Separation der Kleinwinkelstreuungsmaxima ( $\Delta\chi/2$ ).

Die Temperaturerniedrigung bringt nicht nur eine Clustervergrößerung mit sich, sondern geht auch mit einem Abfall der Aufspaltung der Kleinwinkelstreuung einher (Abb. 5-6 d). So beträgt  $\Delta\chi/2 = 22^\circ$  für **A/6,12** beim Eintritt in die **N<sub>cybC</sub>** Phase, wohingegen nach dem stetigen Abkühlen auf 60 °C nur noch  $\Delta\chi/2 = 19^\circ$  gemessen wird. Der Übergang in die **CybC** Phase geht wiederum mit einem Anstieg der  $\Delta\chi/2$ -Werte auf bis zu 30° einher.

In Abb. 5-7 a) sind die Clustergrößen für die nematischen Phasen aller Mesogene **A/n,m** in einem Diagramm zusammengefasst. Wie schon beschrieben, sind die Clustergrößen der Verbindungen **A/2,2** und **A/4,8** typisch für N Phasen mit einer Nahordnung der Molekülschwerpunkte. Mit zunehmender Alkylkettenlänge nimmt die Korrelationslänge zu, sodass ein Übergang zu cybotaktisch nematischen Phasen (**N<sub>cybC</sub>**) erfolgt. So bestehen die Cluster in der nematischen Phase der Verbindung **A/12,4** bereits aus ca. 4–5 Schichten und etwa 10 x 10 Moleküle befinden sich in jeder Schicht.

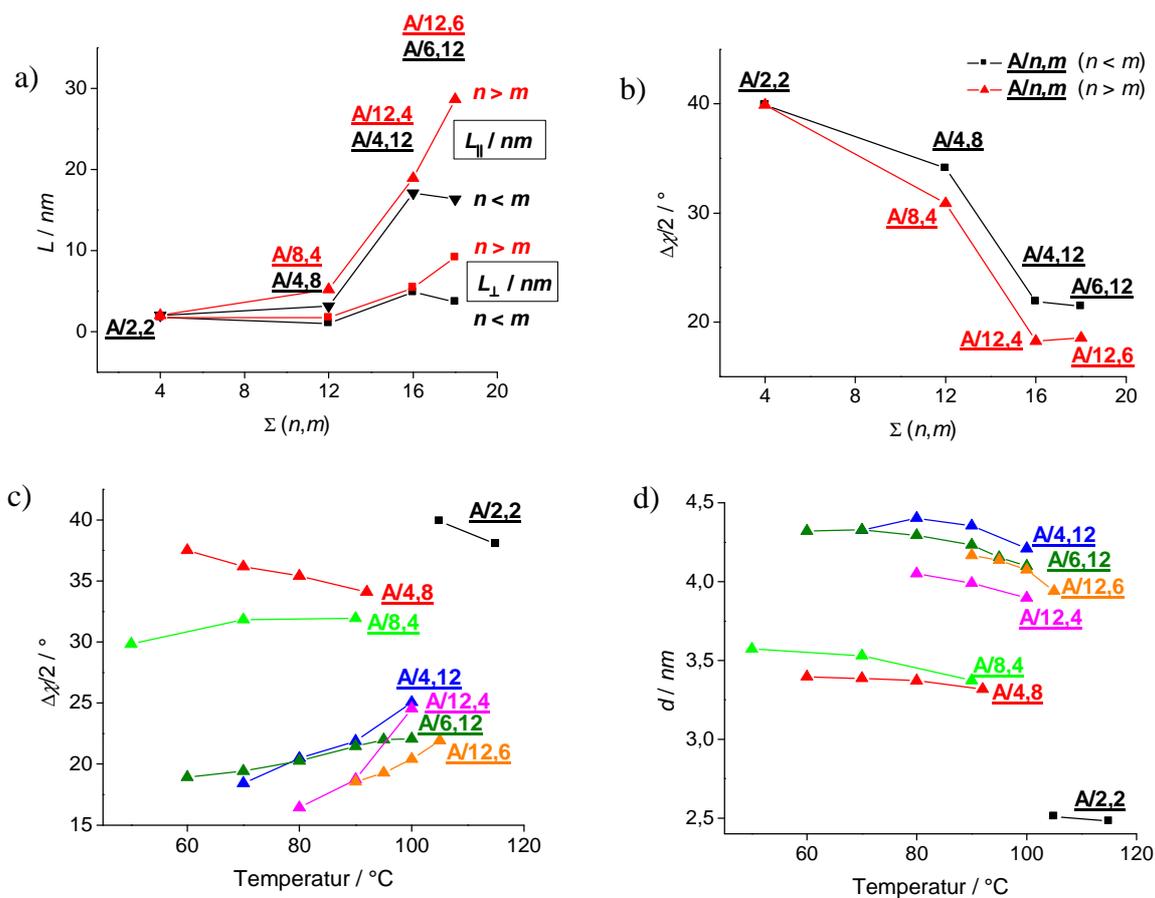


Abb. 5-7: Abhängigkeiten von den mittleren terminalen Alkylkettenlängen der Verbindungen  $A/n,m$ : a) Clustergrößen in transversaler und longitudinaler Ausdehnung  $L_{\perp}$  (Messtemperaturen etwa 10 K unterhalb des Klärpunkts); b) Separation der Kleinwinkelstreuungsmaxima  $\Delta\chi/2$ ; Temperatur- und Kettenlängenabhängigkeiten der Verbindungen  $A/n,m$ : c) von  $\Delta\chi/2$  sowie d) der  $d$ -Werte.

Wie in Abb. 5-7 a) ersichtlich ist, geht mit der Verlängerung der terminalen Ketten ein deutlich stärkerer Anstieg der transversalen Clustergröße im Vergleich zur longitudinalen einher, wobei erstere generell größer ist. Die Dimensionen der Cluster sind bei den Verbindungen mit  $n > m$  (längere Alkylkette an dem der CN-Gruppe abgewandten Flügel) geringfügig größer und steigen mit zunehmender Kettenlänge stärker an im Vergleich zu den Mesogenen mit  $n < m$  (längere Alkylkette an dem der CN-Gruppe zugewandten Flügel).

Die Verlängerung der terminalen Alkylketten geht weiterhin mit einer Verringerung von  $\Delta\chi/2$  (Abb. 5-7 b) einher. Hierbei fällt auf, dass die Verbindungen mit  $n > m$  geringfügig kleinere  $\Delta\chi/2$ -Werte aufweisen. So ist auch  $\Delta\chi/2$  von der Position der unterschiedlich langen Alkylketten abhängig. Verbindungen mit der längeren Kette auf der CN-Gruppenabgewandten Seite weisen kleinere  $\Delta\chi/2$ -Werte auf.

Abb. 5-7 c) veranschaulicht die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta\chi/2$  für alle Kettenlängen. Ausschließlich für die kurzkettigen Verbindungen A/2,2 und A/4,8 nimmt  $\Delta\chi/2$  mit Temperaturerhöhung ab. Für alle Verbindungen mit längeren Ketten und cybotaktisch nematischen  $N_{\text{cybC}}$  Phasen findet man eine Zunahme von  $\Delta\chi/2$ . Hierbei nimmt  $\Delta\chi/2$  bei den längerkettigen Verbindungen stärker zu als bei den kürzeren. Auffallend ist der große Sprung zwischen den Mesogenen mit der Gesamtkettenlänge von 12 und 18.

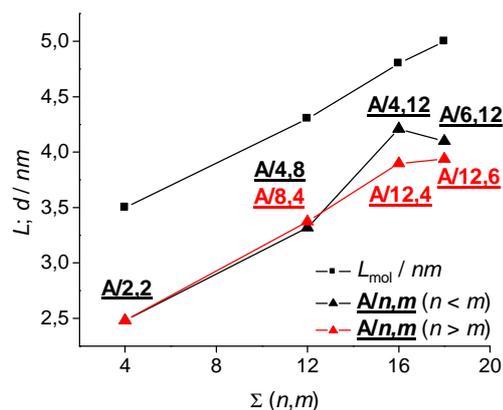


Abb. 5-8 Abhängigkeit der Moleküllängen  $L_{\text{mol}}$  und  $d$ -Werte (jeweils bei den höchsten Messtemperaturen) von der Alkylkettenlänge.

Die Entwicklung der  $d$ -Werte verhält sich für alle Verbindungen gleich (Abb. 5-7 d). Eine Temperaturniedrigung geht mit einer leichten Erhöhung der  $d$ -Werte einher.

Nach VAUPOTIC et al. wird die Separation der Kleinwinkelstreuung maßgeblich durch die geneigte Organisation der *bent-core* Moleküle in den SmC-artigen Clustern hervorgerufen.<sup>107</sup> Dies ist konform mit den röntgenografischen Ergebnissen von DE VRIES. Dieser beobachtete für einfache stäbchenförmige Mesogene, welche geneigte cybotaktisch nematische Phasen bilden und im Magnetfeld orientiert werden, ebenfalls die hantelförmige Separation der Kleinwinkelstreuung.<sup>99-101</sup> Die Mesogene sind hierbei mit ihrer Moleküllängsachse, entsprechend dem Direktor  $n$ , parallel zum Magnetfeld orientiert. Die diffuse Weitwinkelstreuung, welche den mittleren Abstand zwischen den rigiden Aromaten und den flexiblen Alkylketten widerspiegelt, präsentiert sich lokalisiert auf dem Äquator. Die Aufspaltung der Kleinwinkelstreuung wird auch in diesem Fall auf die geneigte Anordnung der Moleküle in den SmC-Clustern zurückgeführt.

Um an dieser Stelle den Unterschied der mesomorphen Eigenschaften zwischen den Mesogenen mit sehr kurzen und langen Alkylketten zu verdeutlichen, sind in Abb. 5-8 die Moleküllängen und die gemessenen  $d$ -Werte gegenüber gestellt. Von besonderem Interesse ist hierbei jeweils das Verhältnis  $d/L_{\text{mol}}$ . Für die kürzeste Verbindung A/2,2 ergibt dieses 0.71, wohingegen für die längeren Mesogene mit einer Gesamtkettenlänge von 16 bis 18 Kohlenstoffatomen ein Verhältnis von durchschnittlich 0.83 gefunden wird. Diese Werte stimmen sehr gut mit den von KEITH et. al. beschriebenen analogen Verbindungen mit

identischen terminalen Alkylketten überein.<sup>66</sup> Der auffallende Sprung ist als Übergang von der nematischen Phase mit einer Nahordnung der Einzelmolekülschwerpunkte für die kurzen Mesogene hin zur  $N_{\text{cybC}}$  Phase, bestehend aus SmC-Segmenten für die langkettigen zu werten. In der „molekularen“ nematischen Phase korrelieren die Mesogene lediglich mit ihren nächsten Nachbarmolekülen und weisen demzufolge einen relativ niedrigen Orientierungsordnungsparameter auf. Aus diesem Parameter geht im Mittel ein Neigungswinkel  $\beta$  von ca.  $30^\circ$  für die Moleküle hervor.<sup>93</sup> Dieser stimmt jedoch gut mit  $\Delta\chi/2 = 30\text{-}40^\circ$  für die kurzkettigen Verbindungen überein.

In der  $N_{\text{cybC}}$  Phase dagegen sind die Einzelmoleküle in smektischen Schichtfragmenten organisiert, welche die Clusterstruktur aufbauen. Das besagte Schichtgefüge bedingt wiederum einen deutlich höheren Orientierungsordnungsparameter. Im Vergleich zur einfachen nematischen Struktur führt dies zu einer Erhöhung des  $d/L_{\text{mol}}$  Verhältnisses. In den Schichtfragmenten sind die aromatischen Segmente immer noch stark geneigt, die Alkylketten jedoch weniger. Die Erniedrigung des Neigungswinkels der Moleküle innerhalb der Schichten auf  $17\text{-}24^\circ$  resultiert also im Wesentlichen aus dem mit der Kettenlänge zunehmenden Anteil der weniger geneigten Alkylketten. Diese Werte sind der Auftragung in Abb. 5-7 c) entnommen und sind konform mit den von KEITH et al. beschriebenen Analoga mit identischen Alkylketten ( $15\text{-}20^\circ$ ).<sup>66</sup> Mit der lokalen Schichtstruktur in der  $N_{\text{cybC}}$  Phase ist zudem die Zunahme der  $d$ -Werte (Abb. 5-8) sehr gut vereinbar, da in den Clustern die Moleküle dichter gepackt und die Alkylketten stärker gestreckt sind. Auch die bei Temperatursenkung für jede Verbindung beobachtete Steigerung der  $d$ -Werte (Abb. 5-7 d) ist somit im Wesentlichen auf die Erhöhung des Orientierungsordnungsparameters zurückzuführen.<sup>108</sup>

Die nematischen Phasen der „unsymmetrischen“ Verbindungen **A/4,8**, mit einem Verhältnis  $d/L_{\text{mol}} = 0.77$  und **A/8,4**, mit  $0.78$ , unterscheiden sich deutlich von der anlogen „symmetrischen“ Verbindung **A/6,6** von KEITH, mit einem Verhältnis  $d/L_{\text{mol}} = 0.83$ .<sup>66</sup> Auch die Clustergrößen der Verbindungen **A/8,4** ( $L_{\parallel} \sim 5$  nm bei  $90^\circ\text{C}$ ) und insbesondere **A/4,8** ( $L_{\parallel} \sim 3$  nm bei  $92^\circ\text{C}$ ) sind etwas kürzer als die von **A/6,6** ( $L_{\parallel} \sim 7$  nm bei  $80^\circ\text{C}$ ), was belegt, dass eine symmetrische Kettenverlängerung die SmC-Cluster stabilisiert.

Um die mesomorphen Eigenschaften der nematischen Phasen dieser Mesogene zusammenzufassen, gilt es zwischen den kurzkettigen Verbindungen und den langkettigen zu unterscheiden. Erstere bilden einfache nematische Phasen aus, welche lediglich einen

gewissen Grad einer molekularen Nahordnung aufzeigen. Die Mesogene mit längeren Ketten ( $n+m \geq 12$ ) bilden SmC-artige Clusterstrukturen in  $N_{\text{cybC}}$  Phasen.

Basierend auf den Ergebnissen der röntgenografischen Untersuchungen zeigen die beschriebenen Verbindungen eine starke Abhängigkeit von den terminalen Kettenlängen und der Temperatur, was sich insbesondere auf die Clustergrößen auswirkt. Dies wird durch die polarisationsmikroskopischen Beobachtungen in der  $N_{\text{cybC}}$  Phase bestätigt, da bei planarer Orientierung der Moleküle ein stetiger Anstieg der Doppelbrechung bei Temperaturniedrigung gefunden wird. Dies lässt auf die kontinuierliche Zunahme der Positions- und Orientierungskorrelation zwischen den Molekülen und einer damit verbundenen Zunahme des Orientierungsordnungsparameters schließen. Zunächst sind die Korrelationslängen klein und die Orientierung der Mesogene ist maßgeblich durch die Ausrichtung der Einzelmoleküle mit der Längsachse parallel zueinander bestimmt. Mit sinkender Temperatur wachsen die Korrelationslängen, wobei die SmC-Cluster zunehmend die Rolle der bestimmenden Einheiten annehmen. Daher beobachtet man häufig einen Übergang zu einer homöotropen Orientierung, in welcher die Schichten der SmC-Cluster parallel zu den Oberflächen ausgerichtet sind. Die Cluster an sich sind biaxial aufgrund der Neigung der Moleküle in der SmC-artigen Schichtstruktur innerhalb der Fragmente. Infolge der zufälligen Anordnung und Verteilung der Cluster wird die Neigung der Direktoren  $n$  ausgeglichen und es resultiert Uniaxialität auf makroskopischer Ebene. So erscheinen die homöotrop orientierten Bereiche optisch isotrop.

Die Verbindungen **A/n,m** mit einer Gesamtkettenlänge von  $n+m = 16-18$  zeigen zwei zusätzliche Phasen CybC und SmC, welche zumeist monotrop ausgebildet werden. An **A/6,12** werden exemplarisch die mesomorphen Eigenschaften dieser Phasen verdeutlicht (Abb. 5-9). Der Übergang von der  $N_{\text{cybC}}$  über die CybC zur SmC Phase ist hierbei als Mehrstufenprozess zu verstehen. Die Phasenumwandlung ( $N_{\text{cybC}}$  zu CybC) erfolgt bei 59 °C und ist mit einer sehr kleinen Enthalpieänderung von 0.2 kJ/mol verknüpft, wobei sich die Textur gravierend ändert. In der  $N_{\text{cybC}}$  Phase wird eine relativ stark doppelbrechende, marmorierte Textur mit homöotrop orientierten Bereichen beobachtet. Im Zuge der Phasenumwandlung werden die zuvor schwarzen, homöotropen Bereiche doppelbrechend, was auf eine einsetzende Biaxialität hinweist. Generell ändert sich das Erscheinungsbild zu einer faserig grauen Textur.

Aus den Röntgenstreubildern geht ebenfalls ein deutlicher Strukturwandel hervor. Die zuvor diffuse hantelförmige Kleinwinkelstreuung, welche parallel zum Äquator ausgerichtet ist, geht in vier klar separierte, punktförmige Streuungsmaxima über, die sich ringförmig um den Primärstrahl anordnen. Der Phasenübergang geht mit einem sprunghaften Anstieg von  $\Delta\chi/2$  einher. Wie in Abb. 5-6 d) ersichtlich ist, wächst  $\Delta\chi/2$  von  $19^\circ$  ( $60^\circ\text{C}$ ) in der  $N_{\text{cybC}}$  Phase auf  $30^\circ$  ( $50^\circ\text{C}$ ) in der CybC Phase an. An der Weitwinkelstreuung ist bei der Phasenumwandlung keine merkliche Veränderung feststellbar. Die Intensität der Kleinwinkelstreuung bleibt ebenfalls gleich, was auf die Beibehaltung der Neigungsrichtung hindeutet. Die Abnahme der Halbwertsbreite der Kleinwinkelreflexe deutet auf ein Verschmelzen der Cluster zu größeren Aggregaten hin. An diesem Phasenübergang findet man ein sprunghaftes Absinken der  $d$ -Werte von 4.16 nm bei  $60^\circ\text{C}$  auf 3.84 nm bei  $50^\circ\text{C}$  (Abb. 5-6 c).

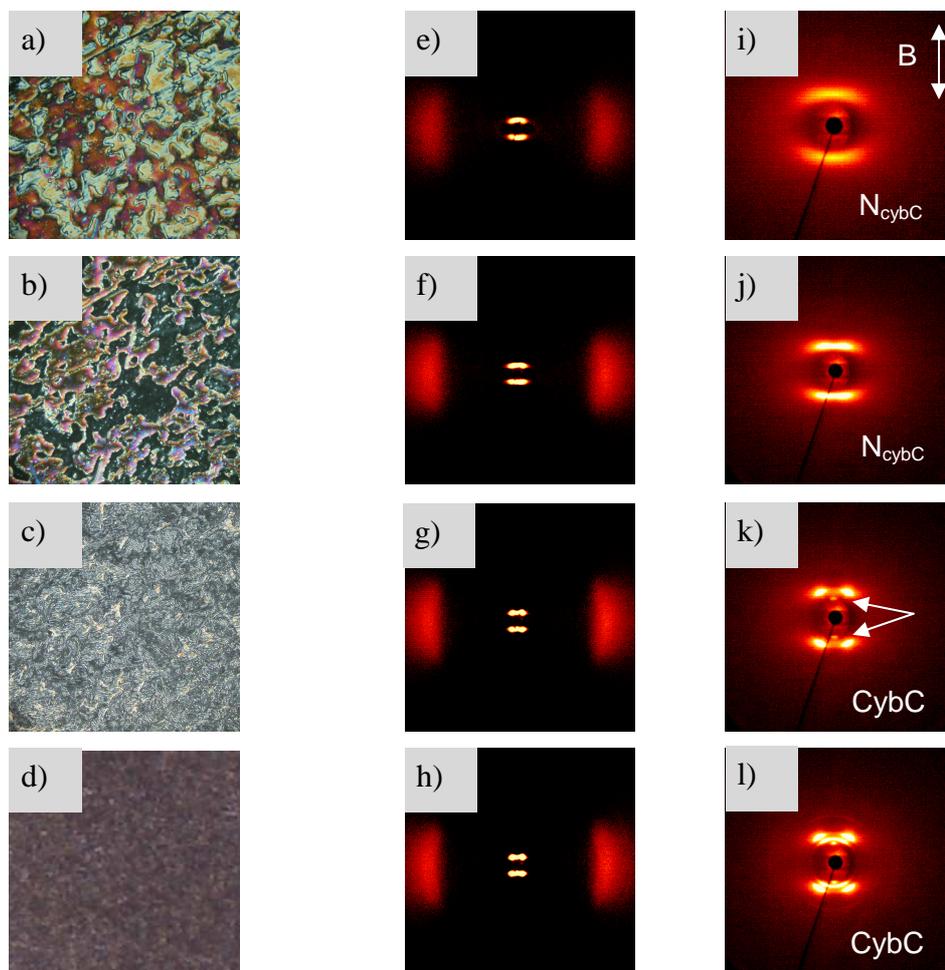


Abb. 5-9: Texturen der Mesophasen von **A/6,12** zwischen gekreuzten Polarisatoren: a)  $N_{\text{cybC}}$  bei  $100^\circ\text{C}$ ,  $N_{\text{cybC}}$  bei  $70^\circ\text{C}$ , CybC bei  $50^\circ\text{C}$ , d) SmC bei  $40^\circ\text{C}$ ; Röntgenstreubilder der Mesophasen einer im Magnetfeld orientierten Probe von **A/6,12** (e - h Weitwinkelbereich, abzüglich  $I_{\text{Iso},110^\circ\text{C}}$ ; i - l Kleinwinkelbereich): e) und i)  $N_{\text{cybC}}$  bei  $100^\circ\text{C}$ , f) und j)  $N_{\text{cybC}}$  bei  $70^\circ\text{C}$ , g) und k) CybC bei  $50^\circ\text{C}$ , h) und l) CybC bei  $45^\circ\text{C}$ .

In Abb. 5-9 k) fallen bei 50 °C im Kleinwinkelbereich zwei zusätzliche scharfe Reflexe auf, welche auf dem Meridian sehr nah am Primärstrahl lokalisiert sind. Bei 45 °C erscheinen weitere Reflexe (Abb. 5-9 l). Die Indizierung gelingt mit einem schiefwinkligen 2D-Gitter mit den Parametern  $a = 6.51$  nm,  $b = 7.77$  nm

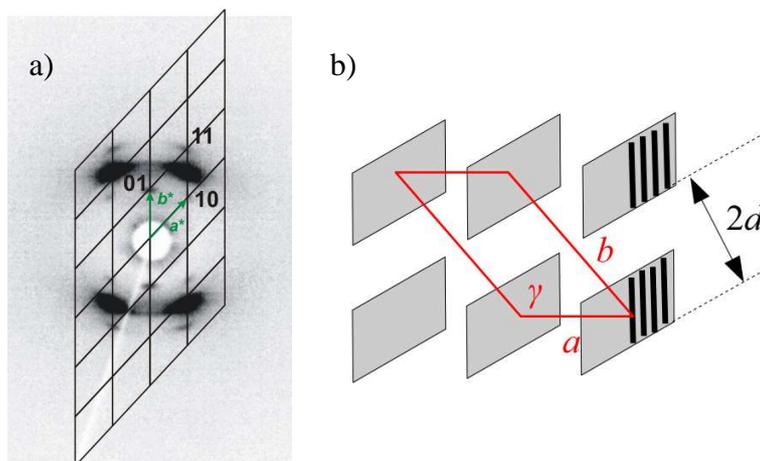


Abb. 5-10 a) Indizierung der zusätzlichen Reflexe in der CybC Phase bei 45 °C von Verbindung **A/6,12**; b) Modell der Molekülorganisation im 2D-Gitter. Keith, C. et al. *Soft Matter* 2010, 6, 1704 – Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/B923262A>

sowie  $\gamma = 127.3^\circ$  (Abb. 5-10). Die für die CybC Phase beschriebenen punktförmigen Streumaxima und die neuen Reflexe sind nicht zusammengehörig und verhalten sich inkommensurat. Das 2D-Gitter könnte durch Verschmelzen der Cluster entstehen, was zu ausgedehnten bandartigen Aggregaten führt.

Das Volumen der Elementarzelle im schiefwinklig kolumnaren Gitter wird nach Gleichung (3) unter Berücksichtigung der Gitterparameter und der Höhe  $h_{Zelle} = 0.45$  nm zu  $V_{Zelle} = 18.1$  nm<sup>3</sup> berechnet. Unter Zuhilfenahme des Inkrementsystems von IMMIRIZI<sup>94</sup> wird das Kristallvolumen eines Moleküls der Verbindung **A/6,12** mit  $V_{mol} = 1.15$  nm<sup>3</sup> kalkuliert. Die Anzahl der Moleküle in der Einheitszelle für die flüssigkristalline Phase beträgt 14 Moleküle. In der Elementarzelle befindet sich je ein Band, sodass in longitudinaler Ausdehnung 14 Mesogene organisiert sind.

Basierend auf den röntgenografischen Ergebnissen ist in Abb. 5-10 b) eine modellhafte Struktur der CybC Phase dargestellt. Der  $d$ -Wert (3.84 nm) der diffusen Kleinwinkelstreuung ist etwa halb so groß wie der Parameter  $b$  (7.77 nm) des schiefwinklig kolumnaren Gitters, was gut mit dem Modell vereinbar ist.

Grundsätzlich kann die CybC Phase als Bindeglied zwischen der  $N_{cybC}$  und der SmC Phase verstanden werden. In der als CybC bezeichneten Phase sind die Moleküle mit einheitlicher Neigerichtung in Bändern organisiert. Die Bänderstruktur und die Orientierungsfernordnung zwischen den Bändern grenzt die CybC klar von der  $N_{cybC}$  Phase ab und bildet die Grundlage

für eine spontane makroskopische Phasenbiaxialität. Die Abgrenzung zur SmC Phase erfolgt ebenfalls deutlich, da die Bänderstruktur noch keine makroskopische Schichtorganisation als typisches Merkmal einer smektischen Phase darstellt.

Ab einer Gesamtlänge der terminalen Ketten von  $n+m = 16$  ist eine weitere Umwandlung in eine Tieftemperaturphase zu beobachten, welche als SmC Phase bezeichnet wird. Hierbei sind die Umwandlungsenthalpien von CybC zu SmC geringfügig größer als die von  $N_{\text{cybC}}$  zu CybC. Die Textur verändert sich leicht und zeigt eine feinere Struktur (Abb. 5-9 d). Da bei den Röntgenstreuexperimenten die Kristallisation vor dem Eintritt in die SmC Phase erfolgt, konnte diese Phasenumwandlung nicht röntgenografisch verfolgt werden. In Analogie zu der von KEITH et al.<sup>66</sup> beschriebenen Verbindung A/9,9 wird auch für A/6,12 mit gleicher Gesamtkettenlänge ein vollständiges Verschmelzen der Bänder zu ausgedehnten Schichten für den Phasenübergang in die SmC Phase angenommen.

Zusammenfassend wurden mit den Verbindungen A/n,m neue *bent-core* Mesogene auf der Basis von 4-Cyanresorcinol synthetisiert und charakterisiert. Wie schon für die Analoga mit identischen Alkylketten an beiden Enden werden enantiotrope und monotrope Mesophasen beobachtet. Die Unterkühlbarkeit der flüssigkristallinen Phasen bis auf Raumtemperatur ist prinzipiell möglich, allerdings erfolgt bereits nach relativ kurzer Zeit (15 min) die Rekristallisation. Bei den gefundenen Mesophasen handelt es sich um nematische (N), cybotaktisch nematische ( $N_{\text{cybC}}$ ), CybC und SmC Phasen. Die CybC Phase kann als Bindeglied zwischen der  $N_{\text{cybC}}$  und der SmC Phase angesehen werden.

Die SmC-Clusterstruktur ist die Grundlage für eine mögliche Biaxialität. So sind die Cluster an sich biaxial aufgrund der Neigung der Moleküle in der SmC-artigen Schichtstruktur innerhalb der Fragmente ( $C_{2h}$  Symmetrie). Infolge der Ausrichtung der Neigung von benachbarten Clustern resultiert jedoch Uniaxialität auf makroskopischer Ebene.

Dennoch gibt es erste Hinweise auf induzierte Biaxialität unter einem elektrischen Feld.<sup>109</sup> So wurde von JANG et al. für Verbindung A/6,12 eine spontan biaxial nematische Phase in einem schmalen Temperaturbereich kurz vor dem Übergang in die CybC Phase gefunden, wie die doppelbrechenden Texturen (Abb. 5-11 a–d) in einer homöotropen Zelle zwischen gekreuzten Polarisatoren belegen.<sup>109</sup> Dieser  $N_u - N_b$  Übergang kann ebenso unter einem elektrischen In-plane Feld beobachtet werden (Abb. 5-11 e–f). Während in der  $N_u$  Phase bei 66 °C keine

Doppelbrechung beobachtet wird, findet bei 64 °C eine Ausrichtung der sekundären Direktoren  $m$  und  $l$  statt. Es wird vermutet, dass die cybotaktischen SmC-Cluster bereits kurz vor dem Übergang in die CybC Phase eine längliche Gestalt annehmen, was die makroskopische Ausrichtung der Neigungsrichtung begünstigt.

Nachdem anhand der Verbindungen A/n,m die prinzipielle Möglichkeit der Ausbildung von  $N_{bm}$  Phasen nachgewiesen wurde, liegt der weitere Fokus auf ungeneigten, orthogonal ausgerichteten  $N_{cybA}$  Phasen.

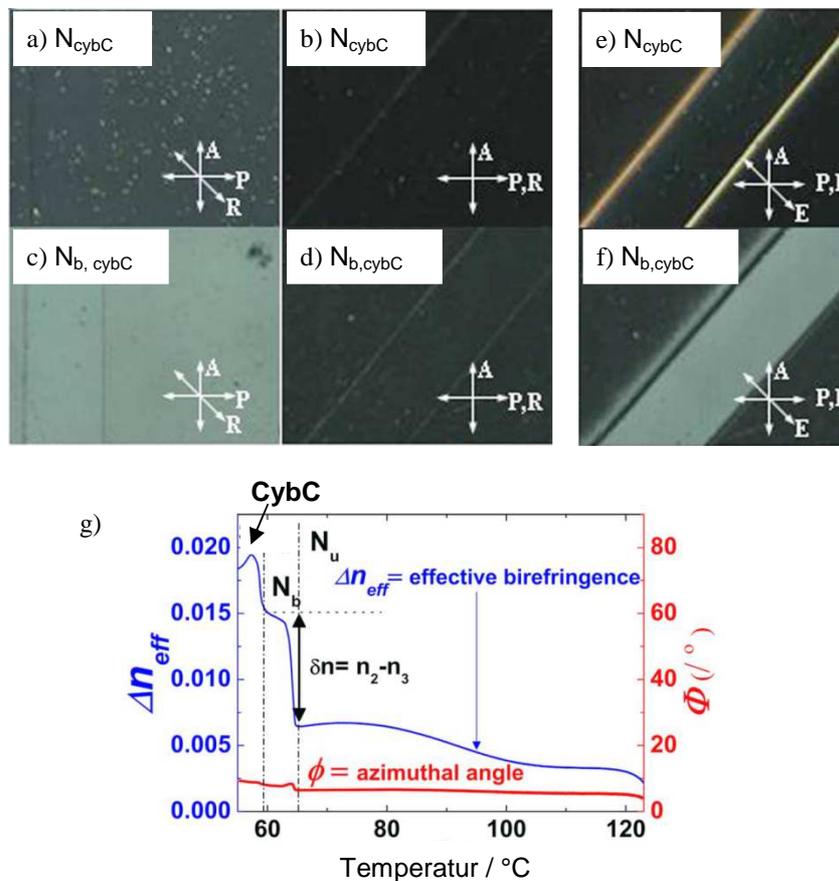
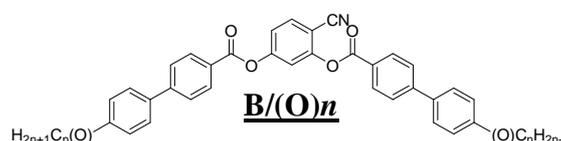


Abb. 5-11: Texturen von A/6,12 in einer homöotropen Zelle (antiparallele Reiberichtung, definierter Abstand  $7.2 \mu\text{m}$ , ohne angelegtes Feld): a) & b)  $N_{cybC}$  Phase bei 66 °C, c) & d)  $N_{b,cybC}$  Phase bei 64 °C; Texturen von A/6,12 in dieser Zelle mit angelegtem Feld ( $1\text{V}/\mu\text{m}$ ): e)  $N_{cybC}$  Phase bei 66 °C, f)  $N_{b,cybC}$  Phase bei 64 °C; g) Temperaturabhängigkeit der effektiven Doppelbrechung von A/6,12 in dieser Zelle ohne angelegtes Feld.<sup>109</sup> Reprinted with permission from Jang, Y.; Panov, V. P.; Kocot, A.; Vij, J. K.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 183304. Copyright 2009, AIP Publishing LLC. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3255013>

### 5.1.2 *Bent-core* Mesogene mit Biphenyl-Flügelgruppen **B/(O)n**

In diesem Abschnitt werden die mesomorphen Eigenschaften der symmetrischen 4-Cyanresorcinolbasierten *bent-core* Mesogene mit Biphenyl-Flügelgruppen diskutiert. Im Vergleich zu den Bisbenzoaten **A/n,m** sind die aromatischen Einheiten verkürzt, da die Benzoatverknüpfungen zwischen den äußeren Benzenringen fehlen. An den terminalen Positionen tragen die Verbindungen **B/2** bis **B/6** Alkylketten gleicher Kettenlänge. Der Fokus liegt auf sehr kurzen Alkylketten, da für diese bevorzugt nematische Mesophasen erwartet werden. Eine Sonderstellung in dieser Reihe nimmt Verbindung **B/(O)6** ein, welche terminale Alkoxyketten trägt.

Tabelle 2: Struktur, Phasenumwandlungstemperaturen und Enthalpien der Verbindungen **B/(O)n**.



Verb.	(O)	<i>n</i>	Umwandlungstemperaturen <i>T</i> / °C [ $\Delta H$ / kJ·mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
<b>B/2</b>	-	2	Cr 140 [30.1] Iso
<b>B/3</b>	-	3	Cr 132 [38.5] (N 84 [0.2]) Iso
<b>B/4</b>	-	4	Cr 107 [27.1] (N 73 [0.3]) Iso
<b>B/6</b>	-	6	Cr 100 [32.3] (SmA 86 [0.4] N <sub>cybA</sub> 89 [0.8]) Iso
<b>B/(O)6</b>	O	6	Cr 121 [37.0] (Col <sub>r</sub> 82 [4.9] SmA 116 [0.2] N <sub>cybA</sub> 131 [0.6] Iso

<sup>a</sup> Alle Werte sind der ersten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve (10 K/min) entnommen. Eine Ausnahme stellt Verbindung **B/3** dar, bei der die zweite DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve verwendet wurde.

Alle Verbindungen dieser Reihe mit Ausnahme von **B/2**, welche nur kristallin auftritt, zeigen mesomorphes Verhalten. Es werden fast ausschließlich monotrope Phasen ausgebildet, was auf die kurzen terminalen Ketten zurückgeführt wird. Mit der Kettenverlängerung geht eine Erhöhung der Mesophasenstabilität einher. Trotz der Kürze der terminalen Ketten präsentieren die Verbindungen **B/(O)n** eine gewisse Phasenvielfalt. So werden nematische, smektische und kolumnare Mesophasen beobachtet. **B/3** und **B/4**, als die kürzesten Mesogene dieser Gruppe, weisen ausschließlich eine monotrop nematische Phase auf. Ab Verbindung **B/6** kommt eine SmA Phase unterhalb der nematischen hinzu. Der Übergang zur alkoxysubstituierten Verbindung **B/(O)6** geht mit einer deutlichen Mesophasenstabilisierung einher, was an der

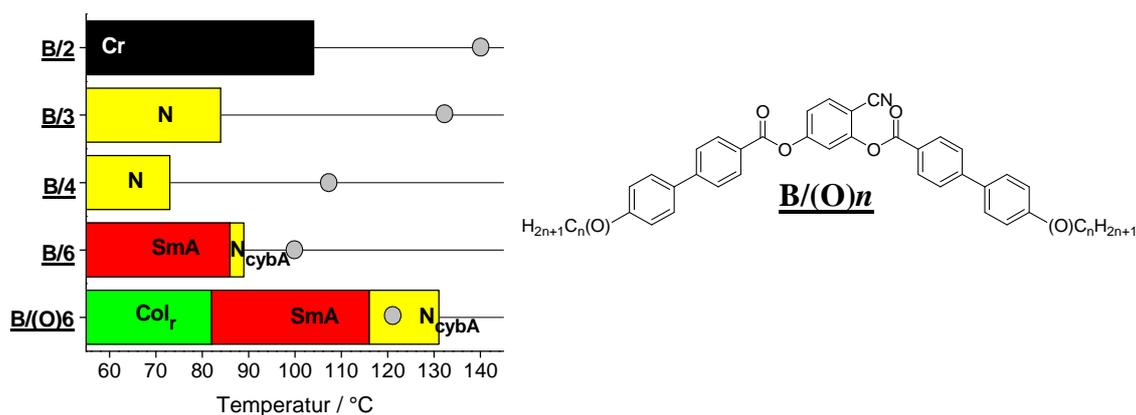


Abb. 5-12: Phasenumwandlungstemperaturen beim Kühlen der Verbindungen **B/(O)n** in Abhängigkeit der Länge der terminalen Ketten. Die grauen Kreise symbolisieren jeweils die Schmelzpunkte der Verbindungen.

Erhöhung der Klärtemperatur ersichtlich ist. Zudem wird für **B/(O)6** die einzige enantiotrope Phase beobachtet, wobei es sich um eine cybotaktisch nematische Phase bestehend aus SmA-Clustern handelt. Darunter werden zwei weitere flüssigkristalline Phasen (SmA und Col<sub>r</sub>) ausgebildet.

Beim Aufheizen schmilzt Verbindung **B/4** bei 107 °C und geht beim Abkühlen bei 73 °C in die nematische Phase über. Zwischen gekreuzten Polarisatoren weist die N Phase eine marmorierte Textur auf, welche stark doppelbrechend und sehr fluid ist. Röntgenografische Untersuchungen an orientierten Proben im Magnetfeld belegen die nematische Mesophase für die Verbindungen **B/3** und **B/4**. Exemplarisch ist hierfür ein charakteristisches Streubild von **B/4** in Abb. 5-13 gezeigt. Die Streuung im Weitwinkelbereich ist auf dem Äquator lokalisiert und weist ein Maximum bei 0.46 nm auf. Die diffuse Kleinwinkelstreuung zeigt eine leicht

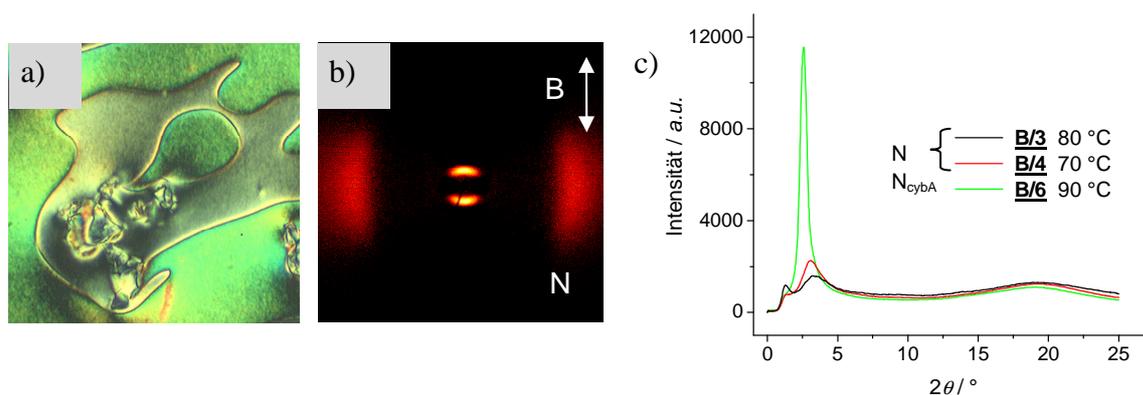


Abb. 5-13: a) Textur der N Phase von Verbindung **B/4** zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 72 °C; b) Röntgenstreubild des Weitwinkelbereichs der N Phase einer im Magnetfeld orientierten Probe von **B/4** bei 70 °C (abzüglich  $I_{\text{iso},115^\circ\text{C}}$ ); c) Vergleich der  $\theta$ -Scans für die Verbindungen **B/3**, **B/4** und **B/6** in der N bzw. N<sub>cybA</sub> Phase über den Klein- und Weitwinkelbereich.

verschmierte halbmondförmige Gestalt. Das Maximum dieser Streuung ist auf dem Meridian bei  $d = 2.86$  nm lokalisiert. Die Intensität der Kleinwinkelstreuung ist vergleichsweise niedrig aber dennoch größer als die der Weitwinkelstreuung ( $I_{KW} > I_{WW}$ ), sodass eine cybotaktisch nematische Struktur für **B/4** möglich ist.<sup>99-101</sup>

Der Vergleich der  $\theta$ -Scans in den nematischen Phasen für die alkylsubstituierten Mesogene (Abb. 5-13) zeigt, dass auch hier die Kettenverlängerung mit einer Intensitätssteigerung der Kleinwinkelstreuung einher geht. Für Verbindung **B/3** sind die Intensitäten der Klein- und

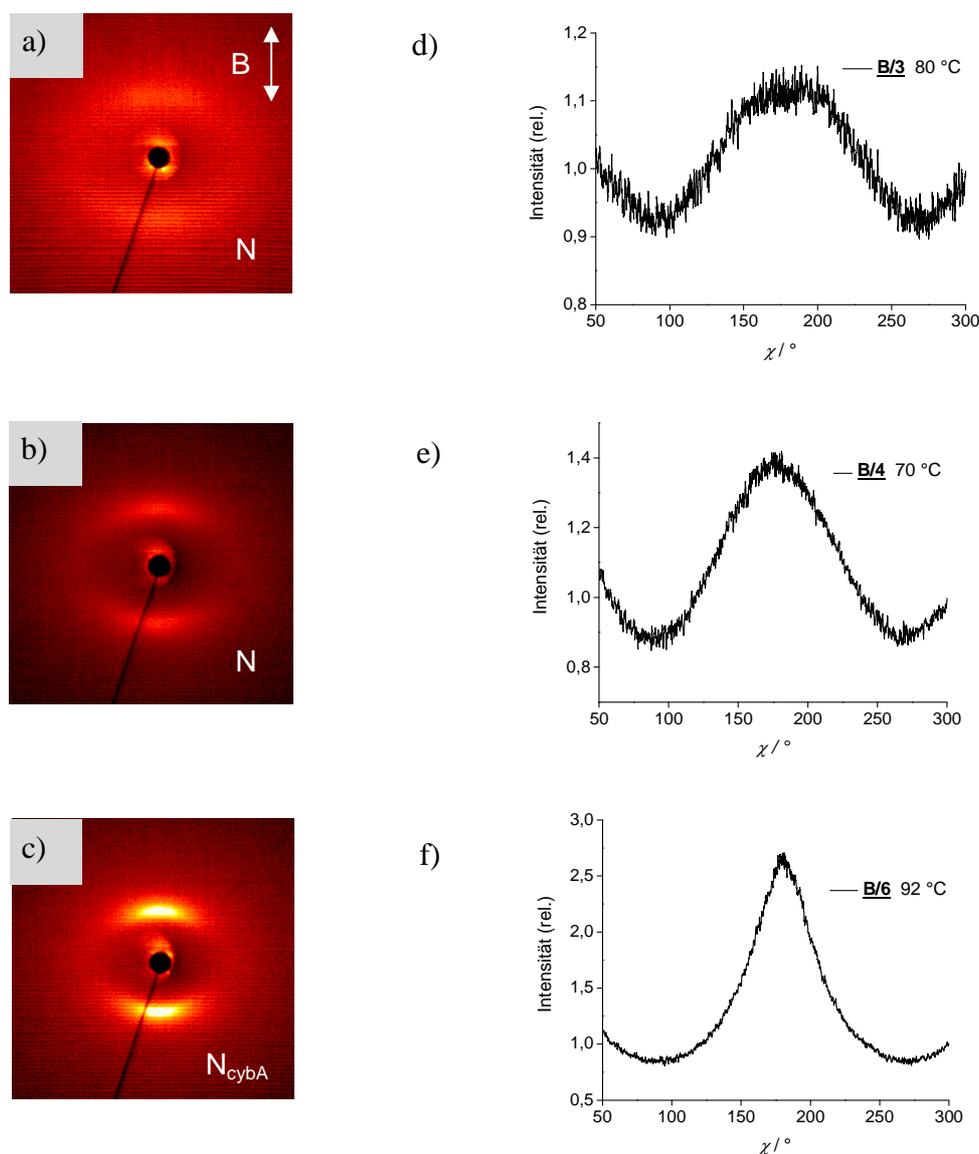


Abb. 5-14: Röntgenstreubilder des Kleinwinkelbereichs von im Magnetfeld orientierten Proben: a) N Phase von **B/3** bei 80 °C, b) N Phase von **B/4** bei 70 °C, c)  $N_{cybA}$  Phase von **B/6** bei 92 °C;  $\chi$ -Scans über die Kleinwinkelstreuung: d) **B/3** bei 80 °C ( $2\theta = 2-5^\circ$ ), e) **B/4** bei 70 °C ( $2\theta = 2-4.5^\circ$ ), f) **B/6** bei 92 °C ( $2\theta = 1.5-4^\circ$ ).

Weitwinkelstreuung ungefähr gleich ( $I_{KW} \approx I_{WW}$ ), wohingegen für **B/4**  $I_{KW} > I_{WW}$  ist. Für **B/6** überragt die Intensität der Kleinwinkel- schließlich deutlich die der Weitwinkelstreuung ( $I_{KW} \gg I_{WW}$ ). Dies legt die Vermutung nahe, dass **B/3** eine einfache nematische Phase mit einer Nahordnung der Molekülschwerpunkte ausbildet, wohingegen **B/6** einen cybotaktisch nematischen Charakter aufweist. **B/4** bildet den Übergang zwischen den Strukturen.

Einen direkten Vergleich der Streubilder des Kleinwinkelbereichs bietet Abb. 5-14, wobei die Aufnahmen jeweils den Röntgenmessungen entstammen, welche unmittelbar nach dem Eintritt in die Mesophase aufgenommen wurden. Die terminale Kettenverlängerung führt neben dem Intensitätsanstieg auch zu einer Veränderung des Streubildes. So ist die Kleinwinkelstreuung für **B/3** vollständig verschmiert und nahezu kreisförmig um den Primärstrahl angeordnet. Für **B/4** wird eine halbmondförmige, diffuse Streuung beobachtet, welche sich parallel zum Äquator erstreckt. Im Gegensatz dazu tritt die Kleinwinkelstreuung von Verbindung **B/6** deutlich konzentrierter auf, sodass die Maxima klar auf dem Meridian lokalisiert sind.

Analoges wird in den  $\chi$ -Scans beobachtet, die in Abb. 5-14 dargestellt sind. Die Streukurven von **B/3**, **B/4** und **B/6** sind ähnlich, wobei stets ein isoliertes Maximum gefunden wird. Dies stellt den charakteristischen Unterschied zu den  $\chi$ -Scans der Benzoate **A/n,m** in der  $N_{cybC}$  Phase dar, welche zwei klar separierte Maxima zeigen. Dennoch verändert sich im Zuge der Verlängerung der terminalen Alkylketten die Gestalt der Maxima. So ist für **B/3** ein flacher Kurvenverlauf zu erkennen. Im Vergleich dazu ist der Anstieg der Kurve von Verbindung **B/4** steiler. Der  $\chi$ -Scan von **B/6** weist den größten Anstieg auf mit einem punktuellen Maximum.

Der unterschiedliche Kurvenverlauf wird auf die Vergrößerung des Orientierungsordnungsparameters als Folge des Übergangs von einer gewöhnlichen nematischen Phase mit einer Nahordnung der Moleküle zu einer cybotaktischen N Phase zurückgeführt. Hierbei bewirkt die Fixierung in den Schichtsegmenten die Vergrößerung des Orientierungsordnungsparameters, der wiederum mit der Vergrößerung der Cluster zunimmt.

Klein- und Weitwinkelstreuungsmaxima sind senkrecht zueinander ausgerichtet, sodass eine Neigung der Moleküle und somit eine cybotaktische Struktur vom Typ SmC für **B/4** und **B/6** ausgeschlossen werden kann. Es ist von einer cybotaktisch nematischen Mesophase mit SmA-Clustern auszugehen, wofür auch die für **B/6** gefundene SmA Tieftemperaturphase spricht.

Anhand der Korrelationslängen werden die Clustergrößen für die nematischen Phasen der Biphenylderivate **B/(O)n** abgeschätzt,<sup>96-97</sup> wobei jeweils die Röntgenstreudaten unmittelbar

nach dem Eintritt in die Mesophase berücksichtigt wurden (Abb. 5-15). Die transversale Ausdehnung der Cluster überschreitet die Dimension der longitudinalen um ca. das Vierfache, was auf eine ovale und parallel zur Schichtnormale gestreckte Gestalt der Fragmente schließen lässt. Erwartungsgemäß ist ein kontinuierlicher Anstieg der Clustergrößen bei Verlängerung der terminalen Ketten zu verzeichnen. Die Clusterdimensionen wachsen in die y-Richtung deutlich stärker als in die x-Richtung. Für Verbindung **B/3** überschreitet die berechnete transversale Clustergröße von 3.4 nm nur knapp die Moleküllänge  $L_{\text{mol}} = 3.1$  nm. Auch die longitudinale Dimension von 0.8 nm liegt nur bei knapp zwei Molekülen. Anhand der kurzen Korrelationslängen kann auf eine Nahordnung geschlossen werden.

Ein anderes Bild zeigt sich für Verbindung **B/6** mit einer transversalen Clustergröße von drei bis vier Schichten und ca. sieben Mesogenen im Querschnitt der Cluster (Abb. 5-14). Mit 0.4 kJ/mol ist die differentialkalorimetrisch bestimmte Umwandlungsenthalpie von  $N_{\text{cybA}}$  zu SmA für **B/6** sehr gering, sodass die Umwandlung ausschließlich das Verschmelzen der Cluster zur Schichtstruktur beinhaltet. Die N Phase von Verbindung **B/4** liegt bezüglich der Korrelationslängen zwischen der einfachen nematischen Phase, welche lediglich eine Nahordnung aufweist, und der cybotaktischen  $N_{\text{cybA}}$  Phase mit einer ausgeprägten Clusterstruktur.

Tabelle 3: Clustergrößen  $L_{\parallel\perp}$ ,  $d$ -Werte, Moleküllängen  $L_{\text{mol}}$  und  $d/L_{\text{mol}}$ -Verhältnis für die Verbindungen **B/3** (80 °C), **B/4** (70 °C), **B/6** (92 °C) und **B/(O)6** (125 °C).

Verb.	<b>B/3</b>	<b>B/4</b>	<b>B/6</b>	<b>B/(O)6</b>
$n$	3	4	6	6
$L_{\parallel} / \text{nm}$	3.42	5.26	12.98	15.32
$L_{\perp} / \text{nm}$	0.8	1.2	3.34	4.48
$d / \text{nm}$	2.67	2.86	3.37	3.69
$L_{\text{mol}} / \text{nm}$	3.1	3.4	3.9	4.1
$d/L_{\text{mol}}$	0.86	0.84	0.86	0.90

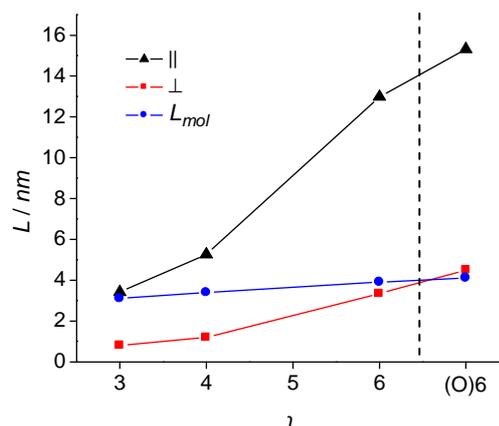


Abb. 5-15: Abhängigkeit der Clustergröße in transversaler und longitudinaler Ausdehnung  $L_{\parallel\perp}$  von der Länge der terminalen Alkylketten (**B/3** bei 80 °C, **B/4** bei 70 °C, **B/6** bei 92 °C und **B/(O)6** bei 125 °C).  $L_{\text{mol}}$  entspricht den Moleküllängen.

Aus der Reihe der Biphenylderivate ist Verbindung **B/(O)6** das einzige terminal alkoxy-substituierte Mesogen. Die  $N_{cybA}$  Hochtemperaturphase tritt hier enantiotrop auf. Die diffusen Streuungen im Klein- und Weitwinkelbereich zeigen ein analoges Bild wie schon für **B/4** und **B/6** beschrieben wurde und belegen eine  $N_{cybA}$  Struktur mit Clustern, bestehend aus ca. vier Schichten und ca. zehn Molekülen im Querschnitt.

Bei 116 °C wird mit 0.2 kJ/mol die Umwandlung in die SmA Phase registriert, was bei der optischen Betrachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren mit einer Texturänderung verbunden ist. Die marmorierte doppelbrechende Textur der  $N_{cybA}$  Phase mit homöotrop orientierten Bereichen wird fast vollständig pseudoisotrop. Vereinzelt werden fokal-konische Domänen beobachtet. Dies weist auf die Umwandlung in eine uniaxiale SmA Phase hin, was durch die röntgenografischen Untersuchungen an orientierten Proben von **B/(O)6** bestätigt

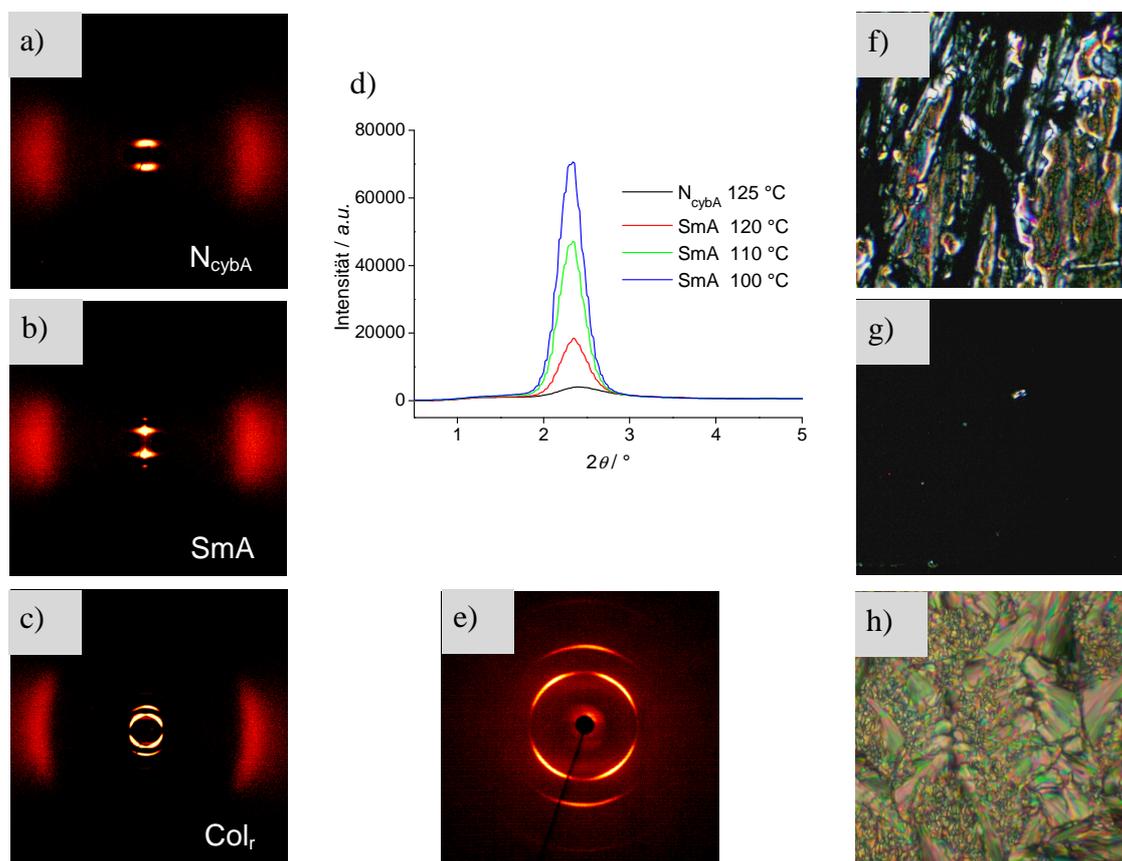


Abb. 5-16: Röntgenstreubilder des Weitwinkelbereichs der Mesophasen von Verbindung **B/(O)6**: a)  $N_{cybA}$  Phase bei 125 °C, b) SmA Phase bei 110 °C, c)  $Col_r$  Phase bei 80 °C, e) Kleinwinkelbereich in der  $Col_r$  Phase bei 80 °C; d)  $\theta$ -Scans über den Kleinwinkelbereich bei den entsprechenden Temperaturen; Texturen der Mesophasen von **B/(O)6** zwischen gekreuzten Polarisatoren: f)  $N_{cybA}$  bei 129 °C, g) SmA bei 116 °C, h)  $Col_r$  bei 79 °C.

wird. Aus der, in der  $N_{cybA}$  Phase beobachteten diffusen Kleinwinkelstreuung, werden punktförmige Reflexe, wobei die Position auf dem Meridian bestehen bleibt. Das Streubild des Kleinwinkelbereichs ist typisch für eine ausgeprägte Schichtstruktur, da die Schichtreflexe bis zur zweiten Ordnung detektiert werden. Die  $d$ -Werte und somit die Schichtabstände wachsen von  $d = 3.70$  nm in der  $N_{cybA}$  Phase auf  $d = 3.80$  nm in der SmA Phase an und bleiben bei weiterer

Temperaturerniedrigung innerhalb der SmA Phase konstant. Das Maximum der diffusen Weitwinkelstreuung auf dem Äquator liegt bei  $d = 0.46$  nm in der  $N_{cybA}$  und bei  $d = 0.45$  nm in der SmA Phase. Untersuchungen im elektrischen Feld geben keinen Hinweis auf eine polare Ordnung in der smektischen Phase.

Verbindung **B/(O)6** zeigt beim Abkühlen bei  $82$  °C eine weitere Phasenumwandlung, welche mit einer Umwandlungsenthalpie von  $4.9$  kJ/mol verknüpft ist. Bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung wird der Übergang zu einer doppelbrechenden, mosaikförmigen Textur ohne pseudoisotrope Bereiche beobachtet (Abb. 5-16 e), was auf eine biaxiale Mesophase hindeutet. Röntgenografische Untersuchungen an orientierten Proben von **B/(O)6** belegen die Bildung einer kolumnaren Phase mit einer rechtwinkligen Struktur. In der Kleinwinkelregion verschwinden die Schichtreflexe auf dem Meridian zugunsten von Reflexen, die um den Primärstrahl angeordnet sind.

Die Gitterparameter der rechtwinklig kolumnaren Mesophase  $Col_r$  mit der Ebenengruppe  $c2mm$  werden zu  $a = 3.75$  nm sowie  $b = 4.11$  nm berechnet. Der Parameter  $a$  entspricht der Länge der Moleküle. Zum Vergleich beträgt der Schichtabstand in der SmA Phase bei  $90$  °C vor der Phasenumwandlung  $d = 3.82$  nm. Daraus kann auf eine Bänderstruktur geschlossen werden, in der die Moleküle senkrecht angeordnet sind (Abb. 5-18). Die Breite der Bänder wird durch die Hälfte des Gitterparameters  $b$  beschrieben.

Nach Gleichung (2) in Abschnitt 4.3 (mit  $h_{Zelle} = 0.45$  nm) nimmt die Einheitszelle ein Volumen von  $V_{Zelle} = 6.94$  nm<sup>3</sup> ein. Bei einem molaren Volumen eines Mesogens von

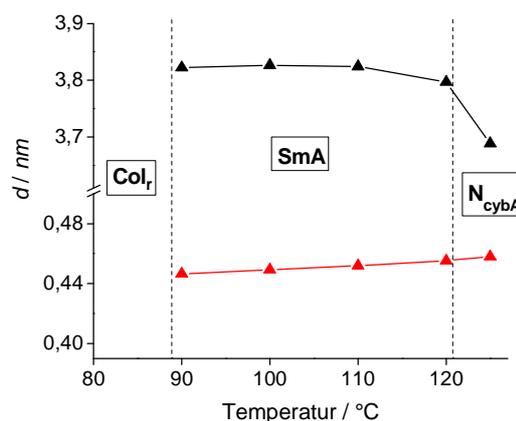


Abb. 5-17: Auftragung der  $d$ -Werte von Verbindung **B/(O)6** bei den entsprechenden Temperaturen.

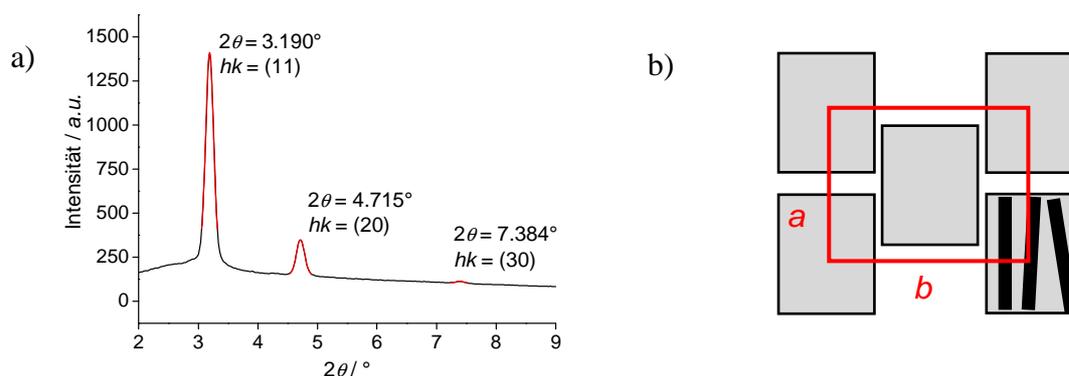


Abb. 5-18: a)  $\theta$ -Scan über den Kleinwinkelbereich von **B/(O)6** in der  $Col_r$  Phase bei 80 °C; b) Modell der  $Col_r/c2mm$  Phase.

$V_{\text{mol}} = 0.942 \text{ nm}^3$  befinden sich im Mittel 7 Mesogene in der Elementarzelle der kolumnaren Mesophase. In der zentrierten Anordnung umfasst die Einheitszelle zwei Bänder, sodass 3 - 4 Moleküle im Querschnitt eines Bandes zu finden sind.<sup>94-95</sup>

Der laterale Abstand der Mesogene verringert sich bei der Umwandlung von der smektischen in die kolumnare Phase geringfügig von  $d = 0.45 \text{ nm}$  auf  $d = 0.44 \text{ nm}$  und belegt somit eine Erhöhung der Packungsdichte, was auch mit dem weiterhin diffusen Charakter der Weitwinkelstreuung korreliert (Abb. 5-16 c). Untersuchungen im elektrischen Feld liefern keinen Hinweis auf eine polare Ordnung in dieser kolumnaren Phase.

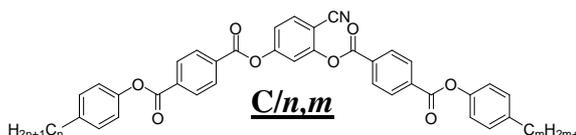
Alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen **B/(O)*n*** mit Biphenyl-Flügelgruppen besitzen Mesophasen mit orthogonal angeordneten (nicht geneigten) Molekülen, welche offensichtlich durch die relativ starren Biphenylsegmente begünstigt zu sein scheinen.

Im Vergleich zu den Benzoaten **A/*n,m*** ist schon bei kurzen terminalen Ketten ( $n = 6$ ) eine große Tendenz zur Bildung von smektischen Strukturen zu verzeichnen, wobei die nematischen Phasen verdrängt werden.

### 5.1.3 Bent-core Mesogene mit Terephthalat-Flügelgruppen C/n,m

In diesem Abschnitt werden die mesomorphen Eigenschaften der Verbindungen C/n,m diskutiert. Diese bent-core Mesogene besitzen 4-(4-Alkylphenoxy-carbonyl)benzoate als Flügelgruppen. Zur Vereinfachung werden die Verbindungen als Terephthalate bezeichnet. Die Carboxylgruppen zwischen den äußeren Benzenringen zeigen nicht wie bei den

Tabelle 4: Struktur, Phasenumwandlungstemperaturen und Enthalpien der Verbindungen C/n,m.



Verb.	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n+m</i>	Umwandlungstemperaturen <i>T</i> / °C [ $\Delta H$ / kJ·mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
<u>C/2,2</u>	2	2	4	Cr 117 [32.2] (N <sub>CyBA</sub> 117 [0.3]) Iso
<u>C/4,4</u>	4	4	8	Cr 153 [53.0] (SmC <sub>P</sub> A 90 [1.5] SmA 126 [1.0] N <sub>CyBA</sub> 128 [0.4]) Iso
<u>C/6,6</u> <sup>52</sup>	6	6	12	Cr 128 [39.6] (SmC <sub>P</sub> A 112 [1.1] SmA 150 [5.3]) Iso
<u>C/8,8</u>	8	8	16	Cr 125 [43.9] (SmC <sub>P</sub> A 116 [0.6] SmA 161 [6.8]) Iso
<u>C/12,6</u>	12	6	18	Cr 117 [42.4] (SmC <sub>P</sub> A 113 [0.2] SmA 164 [7.4]) Iso
<u>C/10,10</u>	10	10	20	Cr 112 [38.2] (SmC <sub>P</sub> A 114 [0.5] SmAP <sub>R</sub> ~ 125 SmA 165 [7.8]) Iso
<u>C/16,6</u>	16	6	22	Cr 110 [42.5] (SmC <sub>P</sub> A 109 [0.2] SmA 164 [8.0]) Iso
<u>C/12,12</u> <sup>52</sup>	12	12	24	Cr 114 [42.6] (SmC <sub>P</sub> A 101 SmC <sub>α</sub> P <sub>A</sub> 113 [0.8] SmAP <sub>R</sub> ~ 120 SmA 167 [8.0]) Iso
<u>C/14,12</u>	14	12	26	Cr 113 [44.9] (SmC <sub>P</sub> A 96 SmC <sub>α</sub> P <sub>A</sub> 108 [0.8] SmCP <sub>R</sub> 112) SmAP <sub>R</sub> 135 SmA 166 [8.3] Iso
<u>C/12,14</u>	12	14	26	Cr 113 [47.2] (SmC <sub>P</sub> A 100 SmC <sub>α</sub> P <sub>A</sub> 113 [0.9] SmAP <sub>R</sub> ~ 120 SmA 166 [8.0]) Iso
<u>C/14,14</u>	14	14	28	Cr 113 [48.3] (SmC <sub>P</sub> A 91 SmC <sub>α</sub> P <sub>A</sub> 110 [1.0] SmAP <sub>R</sub> ~ 120 SmA 165 [8.0]) Iso
<u>C/16,16</u>	16	16	32	Cr 110 [47.9] (SmC <sub>P</sub> A 89 SmC <sub>α</sub> P <sub>A</sub> 107 [0.8] SmCP <sub>R</sub> 125 SmA 162 [7.7]) Iso
<u>C/18,18</u>	18	18	36	Cr 114 [60.8] (SmC <sub>P</sub> A 108 [1.1] SmC <sub>S</sub> P <sub>R</sub> [*] 134 SmA 160 [7.4]) Iso

<sup>a</sup> Alle Werte sind der ersten bzw. zweiten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve (10 K/min) entnommen.

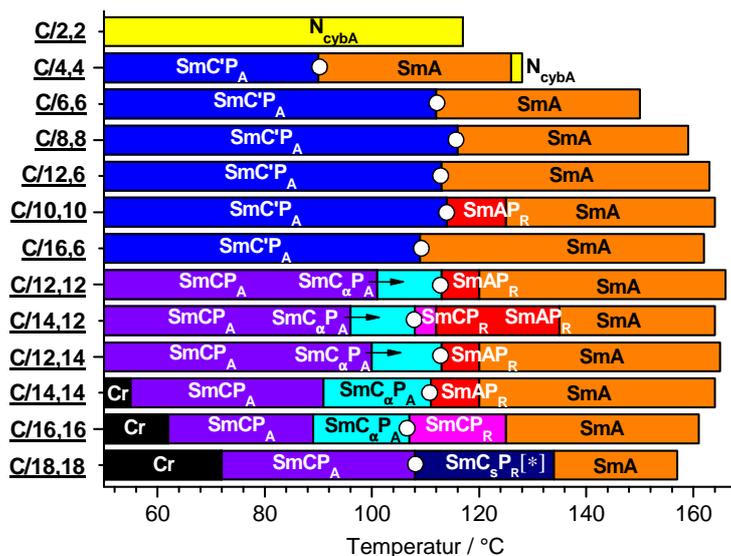


Abb. 5-19: Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen  $C/n,m$ , sowie  $C/6,6$ ,<sup>52</sup> beim Kühlen. (Die weißen Kreise symbolisieren die Phasenumwandlungen zwischen verschiedenen flüssigkristallinen Phasen, welche mit einer Enthalpieänderung verbunden sind.)

Benzoaten  $A/n,m$  in Richtung des Mesogenzentrums, sondern in die Peripherie des Moleküls. Zwei analoge Verbindungen mit terminalen Alkoxyketten (mit  $n = 8, 12$ ) wurden bereits von KOVALENKO et al. beschrieben, wobei die Phasensequenz  $SmAP_A - SmA - Iso$  berichtet wurde.<sup>61</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde die homologe Reihe der alkylsubstituierten Verbindungen  $C/n,m$  synthetisiert, indem die Kettenlänge der terminalen Alkylketten von 2 - 18 variiert wurde. Es wurden sowohl Verbindungen mit identischen als auch mit verschiedenen terminalen Kettenlängen untersucht. Die beobachteten Mesophasen der Verbindungen sind sehr vielfältig (Abb. 5-19) wobei mit Ausnahme der sehr kurzen Vertreter  $C/2,2$  und  $C/4,4$ , welche nematische Phasen bilden, ausschließlich smektische Schichtstrukturen gefunden wurden.

Die Polymorphie der Homologen  $C/n,m$  umfasst verschiedene smektische Phasen mit einer lokalen bzw. makroskopisch polaren Ordnung. Es werden sowohl enantiotrope als auch monotrope Phasen beobachtet, wobei die kurzen Mesogene ausschließlich monotrope Phasen bilden. Mit der Verlängerung der terminalen Alkylketten wird die Mesophasenstabilität zunächst erhöht, was anhand des Anstiegs der Klärtemperaturen erkennbar ist. Der Wendepunkt wird bei der Gesamtkettenlänge von  $(n+m) = 24$  erreicht. Eine weitere Kettenverlängerung geht mit einer Phasendestabilisierung und einer steigenden Kristallisationstendenz einher.

Die kürzesten Vertreter dieser Reihe bilden eine monotrope  $N_{cybA}$  Phase aus, welche am Beispiel von **C/4,4** diskutiert wird. Beim Abkühlen aus dem isotropen flüssigen Zustand präsentiert sich zwischen gekreuzten Polarisatoren eine stark doppelbrechende Schlierentextur mit  $\pi/2$  und  $\pi/4$  Disklinationen, sowie optisch isotropen, homöotrop orientierten Bereichen, was auf die Uniaxialität der Phase hinweist. Bei 126 °C wird die Textur nahezu vollständig schwarz mit vereinzelt doppelbrechenden Bereichen, in denen sich fokal-konische Domänen abzeichnen (Abb. 5-20). Die polarisationsmikroskopische Analyse deutet auf eine nematische Hochtemperaturphase und zwei smektische Phasen hin.

Die röntgenografischen Untersuchungen, welche an orientierten Proben von **C/4,4** vorgenommen wurden, bestätigen dies. In der  $N_{cybA}$  Phase präsentiert sich die diffuse Kleinwinkelstreuung mit einer halbmondförmigen Gestalt und ist parallel zum Äquator ausgerichtet. Sie ist auf dem Meridian lokalisiert und erreicht ein Maximum bei  $d = 3.51$  nm. Die diffuse Weitwinkelstreuung belegt den fluiden Charakter der Mesophase und zeichnet sich mit einem Maximum bei  $d = 0.48$  nm auf dem Äquator ab. Die Intensität der Kleinwinkelstreuung überragt die der Weitwinkelregion deutlich ( $I_{KW} > I_{WW}$ ), was auf eine cybotaktische Clusterstruktur hinweist.<sup>99-101</sup>

Die  $\chi$ -Scans des Kleinwinkelbereichs in Abb. 5-21, welche die azimutale Intensitätsverteilung wiedergeben, belegen die orthogonale Ausrichtung der Mesogene zur Schichtnormalen  $k$ . So präsentiert sich die Kleinwinkelstreuung bei 132 °C in der  $N_{cybA}$  Phase mit einem singulären Maximum. Mittels einer Kurvenanpassung auf der Grundlage einer Lorentz-Funktion wird das Maximum bei  $\chi = 180^\circ$  ermittelt. Die Streuungsmaxima im Klein- und Weitwinkelbereich sind senkrecht zueinander ausgerichtet, was für die im Durchschnitt orthogonale Anordnung der Mesogene in der lokalen Schichtstruktur der Fragmente spricht.

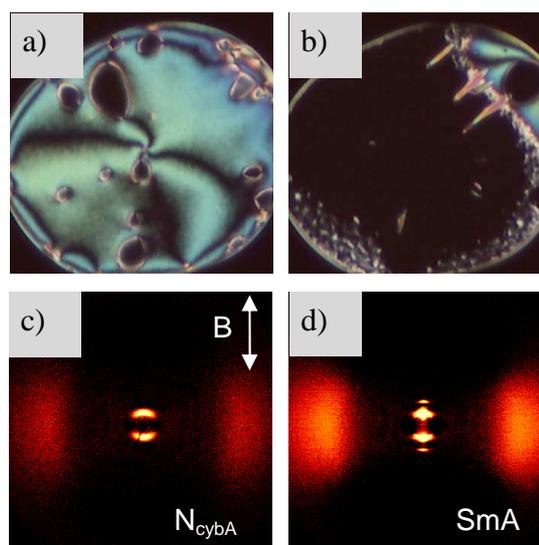


Abb. 5-20: Texturen der Mesophasen von Verbindung **C/4,4** zwischen gekreuzten Polarisatoren: a)  $N_{cybA}$  bei 129 °C, b) Übergang in die SmA Phase bei 128 °C; Röntgenstreubilder des Weitwinkelbereichs einer im Magnetfeld orientierten Probe von **C/4,4** (abzüglich  $I_{Iso,158}$  °C): c)  $N_{cybA}$  Phase bei 132 °C, d) SmA Phase bei 125 °C.

In den Röntgenstreubildern geht der Übergang von der  $N_{cybA}$  in die SmA Phase mit der Umwandlung von der diffusen Kleinwinkelstreuung in scharfe, punktförmige Schichtreflexe der 1. und 2. Ordnung einher. Hierbei bleibt das Maximum auf dem Meridian bestehen (Abb. 5-20 c, d). Die Intensität der Reflexe steigt stark an, was die  $\theta$ -Scans in Abb. 5-21 belegen. Der Schichtabstand in der SmA Phase beträgt  $d = 3.47$  nm, was 89% der Moleküllänge von  $L_{mol} = 3.9$  nm entspricht.

Die diffuse Weitwinkelstreuung bleibt bezüglich der Gestalt sowie ihrer Position auf dem Äquator bestehen, gewinnt jedoch deutlich an Streuintensität. Der Übergang von der  $N_{cybA}$  in die SmA Phase ist mit einer Verringerung der lateralen Mesogendistanz und des Schichtabstands verbunden, was der Erhöhung des Ordnungsparameters  $S$  sowie der gesteigerten Packungsdichte geschuldet ist.

Im  $\chi$ -Scan über die Kleinwinkelregion ist wie schon in der  $N_{cybA}$  Phase ein singuläres Maximum bei  $\chi = 180^\circ$  zu erkennen. Die Maxima der Streuung im Weitwinkelbereich stehen senkrecht zu den Schichtreflexen und lassen sich mit einer Lorentz-Funktion anpassen, was die orthogonale Mesogenausrichtung in den Schichten und somit die SmA Phase belegt.

Eine polare Ordnung innerhalb der smektischen Phase liegt nicht vor, da bei den elektrooptischen Untersuchungen keine Stromantwortpeaks beobachtet werden. Bei der Umwandlung der  $N_{cybA}$  in die SmA Phase erfolgt die Transformation einer lokalen, ungeneigten Schichtstruktur in den Clustern zu einer weitreichenden Schichtstruktur. Bei

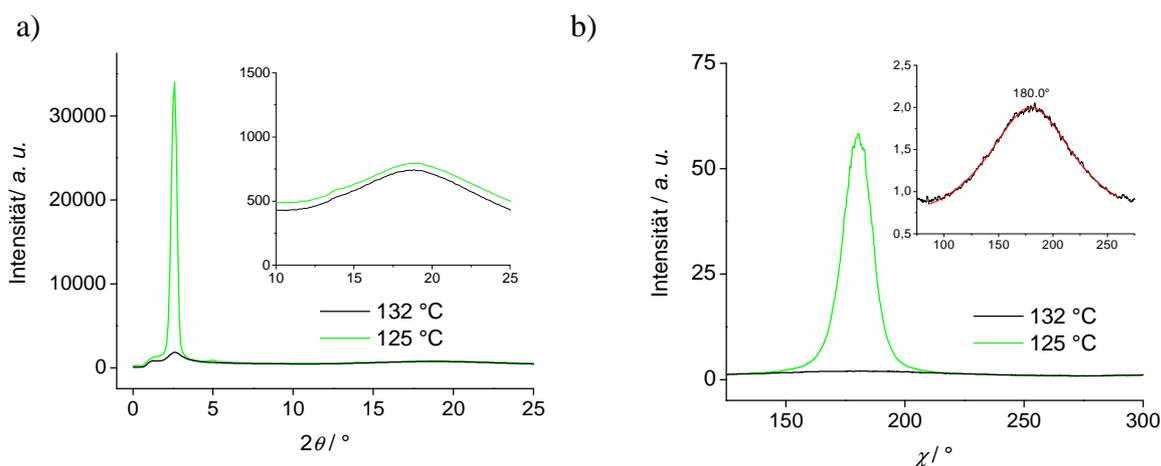


Abb. 5-21: Scans von Verbindung **C/4,4** in der  $N_{cybA}$  Phase bei 132 °C und der SmA Phase bei 125 °C: a)  $\theta$ -Scans über den Klein- und Weitwinkelbereich mit einer Vergrößerung des Weitwinkelbereichs; b)  $\chi$ -Scans über den Kleinwinkelbereich ( $2\theta = 1.5-4^\circ$ ) mit einer Vergrößerung des  $\chi$ -Scans in der  $N_{cybA}$  Phase bei 132 °C (inklusive Kurvenanpassung mit einer Lorentz-Funktion in rot).

90 °C findet eine Umwandlung in eine polare smektische Phase statt, welche für die folgenden Verbindungen im Detail diskutiert wird.

Mit der Verlängerung der terminalen Alkylketten wird die nematische  $N_{cybA}$  Phase zunehmend von smektischen Phasen verdrängt. Ab der Länge von  $(n+m) = 8$  segregieren die Ketten stärker, was in Verbindung mit der gebogenen Gestalt der Aromatensegmente die Packungsdichte der Mesogene erhöht. Es werden bevorzugt Schichtstrukturen ausgebildet.

So zeigen die Verbindungen C6/6<sup>52</sup>, C8,8 und C12,6 eine ähnliche Phasensequenz und bilden eine unpolare SmA Phase bei hohen Temperaturen aus, wohingegen bei Erniedrigung der Temperatur das Einsetzen von antiferroelektrischem Schalten beobachtet wird. Die Ausbildung der polaren Ordnung ist hierbei mit einer differentialkalorimetrisch nachweisbaren Enthalpieänderung von  $\Delta H = 0.2-1.1$  kJ/mol verknüpft.<sup>61,110-111</sup>

Für die Homologen mit einer Gesamtkettenlänge von  $(n+m) = 18 - 22$  werden jeweils bis zu drei flüssigkristalline Phasen beobachtet. Bei hohen Temperaturen liegt keine polare Ordnung vor und bei tiefer Temperatur ist antiferroelektrisches Schalten nachweisbar. Die röntgenografischen Untersuchungen deuten zunächst im gesamten Mesophasenbereich auf eine nichtgeneigte Schichtstruktur hin.

Beim Abkühlen einer Probe von Verbindung C/10,10 aus der isotropen Schmelze wird eine stark doppelbrechende Fächertextur beobachtet, welche homöotrop orientiert werden kann und dann pseudoisotrope Bereiche aufweist, die für

eine uniaxiale SmA Phase sprechen (Abb. 5-22). Während der Phasenumwandlung bei 114 °C brechen die Fächer in Bereiche unterschiedlicher Doppelbrechung mit unregelmäßiger Gestalt auf (siehe auch Abb. 5-24 c, d). In den homöotrop orientierten Bereichen wird eine doppelbrechende, graue Schlierentextur gebildet, die den Übergang in eine biaxiale Phase

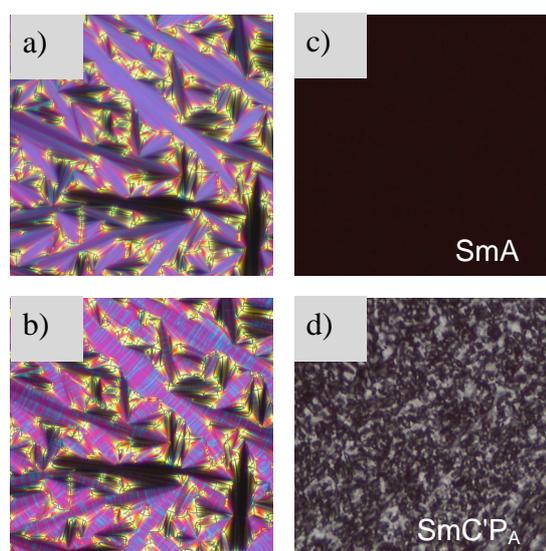


Abb. 5-22 Texturen der Mesophasen zwischen gekreuzten Polarisatoren von C/10,10: a) SmA bei 155 °C und b) SmC'P<sub>A</sub> Phase bei 100 °C bei planarer Probenorientierung; c) SmA bei 155 °C und d) SmC'P<sub>A</sub> Phase bei 100 °C bei homöotroper Probenorientierung.

anzeigt. In den Fächern weisen die Bereiche maximaler Auslöschung eine Ausrichtung, parallel zu Polarisator und Analysator auf.

Die elektrooptischen Untersuchungen, welche repräsentativ an Verbindung **C/12,6** vorgestellt werden, belegen für die Hochtemperaturphase eine polare Korrelation mit Nahordnungscharakter und für die Tieftemperaturphase eine makroskopisch polare Ordnung. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung wird bereits in der smektischen Hochtemperaturphase ein kleiner Stromantwortpeak pro Halbperiode registriert. Dieser Peak verschwindet beim Übergang in den isotropen Zustand, was gegen einen Leitfähigkeitspeak und ursächlich für einen Polarisationsumkehrstrom spricht. Die spontane Polarisation ist mit etwa  $20 \text{ nC/cm}^2$  klein und steigt mit sinkender Temperatur bis auf  $50 \text{ nC/cm}^2$  an (Abb. 5-23 b). In Verbindung mit der uniaxialen Textur sprechen diese Beobachtungen für eine paraelektrische SmA Phase mit einer willkürlichen Ausrichtung der transversalen Dipole polarer Domänen.<sup>112</sup> Die spontane Polarisation steigt ab etwa  $120 \text{ °C}$  bis  $115 \text{ °C}$  deutlich schneller an, was auf eine Vergrößerung der Domänen und somit eine SmAP<sub>R</sub> Phase für **C/12,6** hinweist.<sup>50-54</sup>

Für Verbindung **C/10,10** ist die SmAP<sub>R</sub> Phase anhand der Induktion einer Doppelbrechung durch ein parallel zu den Schichten einer homöotrop orientierten Probe angelegtes elektrisches Feld ( $\leq 500 \text{ V}$ ,  $7.5 \mu\text{m}$ ) belegt (In-plane Feld).<sup>113</sup> Mit hoher Wahrscheinlichkeit bilden auch die Verbindungen **C/12,6** und **C/16,6** diese Phase aus.

In den polaren Domänen der SmAP<sub>R</sub> Phase liegt eine synpolare Korrelation vor („ferroelektrische Domänen“).<sup>52</sup> Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird oberhalb einer Schwellspannung eine parallele Ausrichtung der Domänen induziert, was zu dem relativ

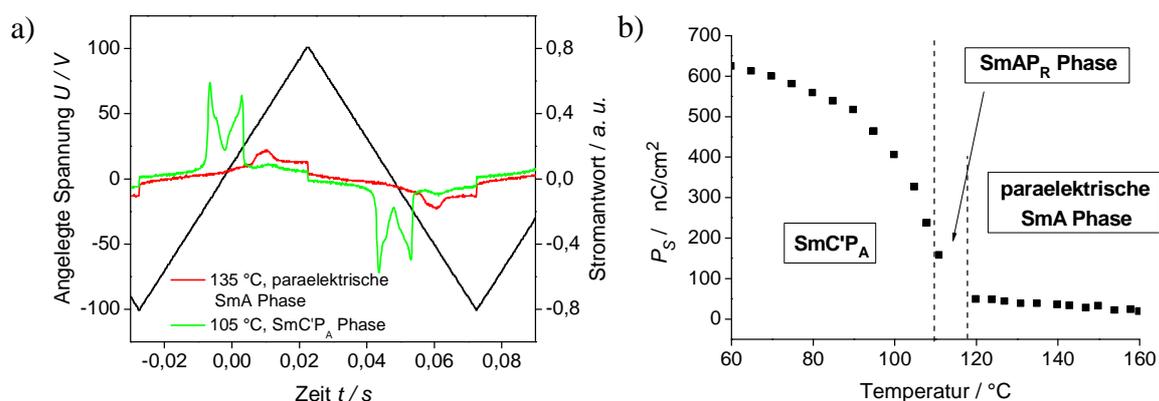


Abb. 5-23: a) Schaltkurven aus den elektrooptischen Untersuchungen an Verbindung **C/12,6** in einer  $6 \mu\text{m}$  ITO-beschichteten Zelle bei angelegter Dreiecksspannung ( $200 \text{ V}_{\text{pp}}$ ,  $10 \text{ Hz}$ ,  $5 \text{ k}\Omega$ ); b) Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation von **C/12,6**.

breiten Polarisationspeak führt. So ist im Grundzustand, ohne angelegtes Feld, eine homöotrop orientierte Probe optisch uniaxial. Mit dem Anlegen eines elektrischen Feldes parallel zu den Schichten wird oberhalb einer Schwellspannung eine Doppelbrechung, d. h. eine Biaxialität der Phase induziert, welche sich bei Erhöhung der Feldstärke vergrößert (Abb. 5-30). Auch eine Erniedrigung der Temperatur führt zu einer Erhöhung der Biaxialität.<sup>56,114</sup> Das Phänomen der Feld-induzierten makroskopischen Dipolausrichtung zu einer ferroelektrischen, polaren Ordnung folgt dem Langevin-Prozess.<sup>51</sup>

Im DSC sieht man bei weiterer

Temperaturerniedrigung einen Umwandelungspeak geringer Enthalpie ( $\Delta H = 0.2$  kJ/mol für **C/12,6**) beim Übergang in eine antiferroelektrisch schaltende smektische Phase, die durch zwei klar voneinander separierte Polarisationspeaks pro Halbperiode angezeigt wird.<sup>52,54,61,115</sup>

Die spontane Polarisation  $P_s$  steigt im Vergleich zur paraelektrischen SmA Phase auf bis zu  $600$  nC/cm<sup>2</sup> an. In dieser smektischen Phase bleibt die Fächertextur in einer planar orientierten Probe erhalten und die Ausrichtung der Auslöschungen parallel zu Polarisator und Analysator ändert sich nicht. Auf den Fächern erscheinen jedoch unregelmäßige Domänen mit geringerer Doppelbrechung (Abb. 5-24). Die Farbe und Intensität der Domänen sind unabhängig von der Richtung der Polarisatoren. Eine planar orientierte Probe von **C/4,4** zeigt, dass die Domänen geringer Doppelbrechung in ein Netzwerk mit höherer Doppelbrechung eingebettet sind, wobei die Doppelbrechung in den Netzen der in der SmA Phase entspricht. Die Doppelbrechungsverringerung deutet auf eine einsetzende Neigung der Mesogene in den Schichten hin. Vermutlich bleibt in den Netzen hoher Doppelbrechung eine im Mittel orthogonale Anordnung der Mesogene erhalten. Die Ausrichtung der Auslöschungen ist in allen Bereichen parallel zu den Polarisatoren, was auf eine antikline Anordnung in den geneigten Domänen hindeutet.

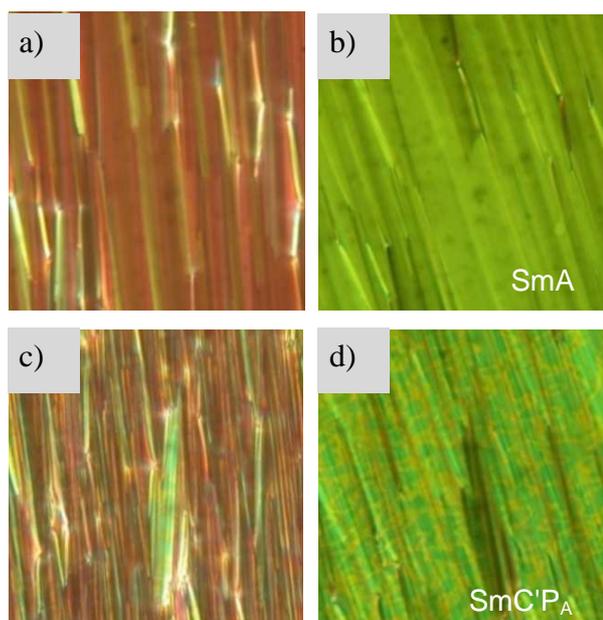


Abb. 5-24: Texturen der Mesophasen von Verbindung **C/4,4** in einer planaren Zelle: a) SmA bei 125 °C, horizontale Reiberichtung, b) SmA bei 118 °C, Reiberichtung 15° zum Polarisator, c) SmC'P<sub>A</sub> bei 81 °C, horizontale Reiberichtung, d) SmC'P<sub>A</sub> bei 80 °C, Reiberichtung 15° zum Polarisator.

Folglich handelt es sich bei den unterhalb der SmA, paraelektrischen SmA und der SmAP<sub>R</sub> Phasen auftretenden flüssigkristallinen Phasen um geneigte smektische Phasen mit sehr kleinem Neigungswinkel. Es scheint jedoch, dass die Neigung nicht einheitlich ist. Es gibt Domänen mit makroskopischer Korrelation der Neigungsrichtung (geringe Doppelbrechung) und die Bereiche dazwischen, in denen keine Vorzugsrichtung vorliegt (ähnlich den DEVRIES Phasen; Bereiche höherer Doppelbrechung). In

den einheitlich geneigten Domänen liegt offensichtlich eine synklone SmC Anordnung mit hoher Dichte antikliner Defekte vor, wie elektrooptische Untersuchungen (siehe unten) belegen. Die Neigung der Moleküle in den Schichten kann nur optisch beim Schalten der Proben identifiziert werden und beträgt etwa  $\beta = 10^\circ$ .

Röntgenografisch kann der Nachweis nicht erbracht werden. Wie für die Verbindungen C/4,4 und C/16,16 (an späterer Stelle) beschrieben, liegen für alle Homologen die Schichtreflexe senkrecht zu den Maxima der diffusen Weitwinkelstreuung. Die  $d$ -Werte der Schichtreflexe nehmen mit abnehmender Temperatur stetig zu, wobei lediglich eine Änderung des Anstiegs registriert werden kann, was in Abb. 5-25 am Beispiel von C/12,6 ersichtlich ist. Dies stellt den einzigen Indikator für eine geneigte Anordnung der Moleküle dar. Vermutlich liegt der „röntgenografische“ Neigungswinkel, der von den Gesamtmolekülen (gebogener Aromatenkern und terminale Alkylketten) bestimmt wird, unter dem optischen Tilt, welcher die Orientierung der aromatischen Segmente widerspiegelt. Mit geschätzten  $5^\circ$  liegt er unterhalb der Nachweisgrenze der uns zur Verfügung stehenden röntgenografischen Methoden.

Für die Homologen mit  $(n+m) = 8 - 22$  wird die Phase als SmC'P<sub>A</sub> Phase bezeichnet. Wie oben beschrieben, werden Bereiche mit niedrigerer Doppelbrechung in den Fächern beobachtet. Es deutet darauf hin, dass die SmC Domänen mit SmA Domänen koexistieren. Dagegen werden für die Homologen mit  $(n+m) = 24 - 36$  Streifen mit niedrigerer Doppelbrechung in den Fächern gefunden. In dieser als SmCP<sub>A</sub> bezeichneten SmC Phase liegt keine Koexistenz mit SmA Domänen vor. Die Ausrichtung der Auslöschungskreuze parallel

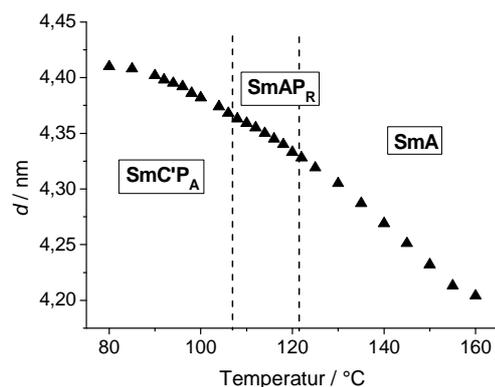


Abb. 5-25: Temperaturabhängigkeit der  $d$ -Werte der Schichtreflexe von Verbindung C/12,6.

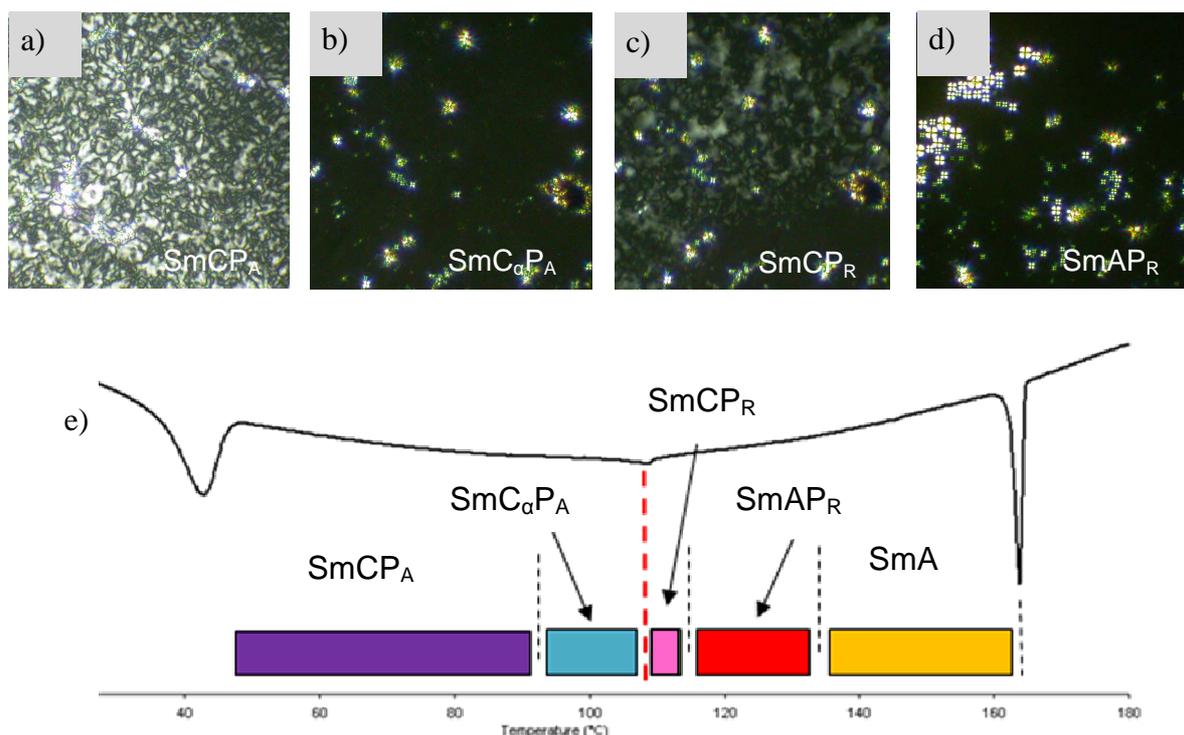


Abb. 5-26: Texturen der Mesophasen zwischen gekreuzten Polarisatoren von Verbindung **C/14,12** bei homöotroper Orientierung: a) SmCP<sub>A</sub> bei 96 °C, b) SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> bei 107 °C, c) SmCP<sub>R</sub> bei 111 °C, d) SmAP<sub>R</sub> bei 120 °C; e) DSC-Kühlkurve (10 K/min) von **C/14,12** mit entsprechender Phasenzuordnung.

zu den Polarisatoren belegt, dass in diesen SmCP<sub>A</sub> Phasen entweder eine antikline Schichtkorrelation oder synklone SmC<sub>s</sub>P<sub>F</sub> Domänen mit einer hohen Dichte antipolarer und antikliner Defekte vorliegt ((SmC<sub>s</sub>P<sub>F</sub>)<sub>a</sub>P<sub>A</sub>).

Für die langkettigen Homologen **C/n,m** ab einer Gesamtkettenlänge von  $(n+m) = 24$  wird für jede einzelne Verbindung eine ausgeprägte Polymorphie beobachtet. Exemplarisch werden hier die mesomorphen Eigenschaften von **C/14,12** vorgestellt.

Beim Abkühlen aus dem isotropen, flüssigen Zustand erscheint eine homöotrop orientierte Probe von Verbindung **C/14,12** zwischen gekreuzten Polarisatoren pseudoisotrop (Abb. 5-26 d). Vereinzelt treten doppelbrechende fokal-konische Domänen auf, bei denen die Bereiche maximaler Auslöschung parallel zu den Polarisatoren ausgerichtet sind. Diese Textur, welche typisch für eine uniaxiale SmA Phase ist, bleibt bis etwa 112 °C bestehen.

In den elektrooptischen Untersuchungen wird ab 135 °C ein relativ breiter Polarisationspeak (Peak A) beobachtet, was den Übergang von einer einfachen, unpolaren SmA zu einer SmAP<sub>R</sub>

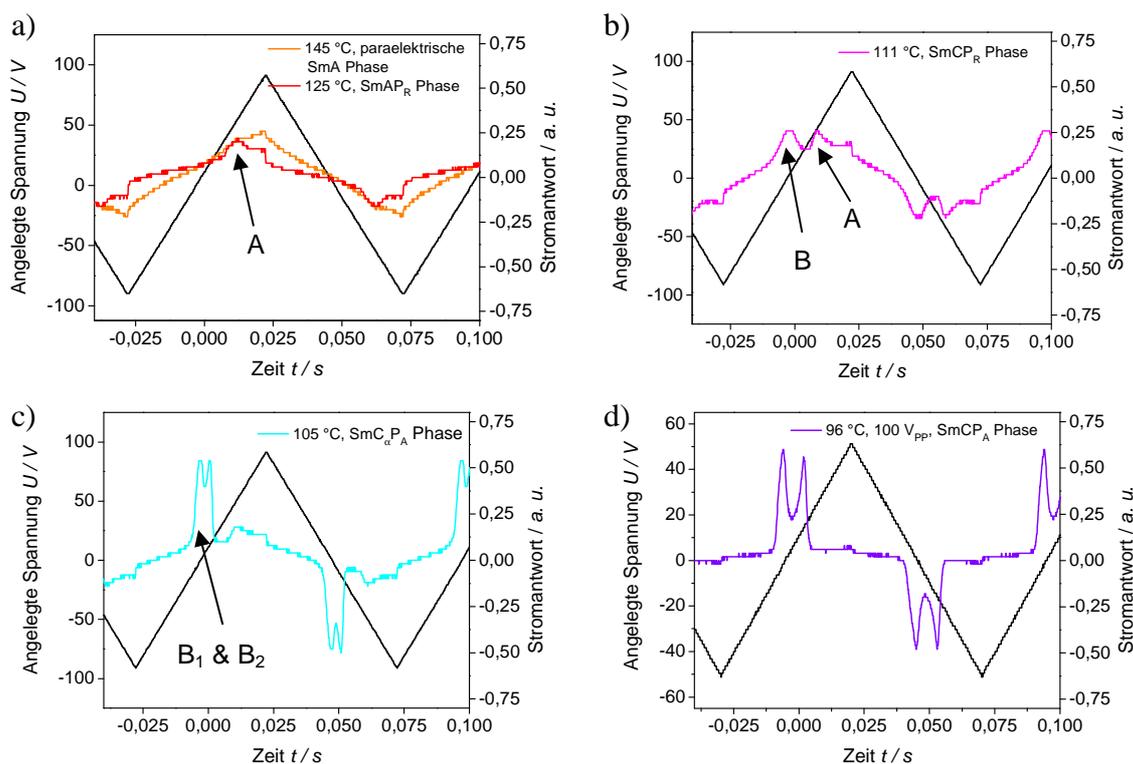


Abb. 5-27: Schaltkurven aus den elektrooptischen Untersuchungen an Verbindung **C/14,12** in einer  $6\ \mu\text{m}$  ITO-beschichteten Zelle ( $180\ \text{V}_{\text{pp}}$ ,  $10\ \text{Hz}$ ,  $5\ \text{k}\Omega$ ) bei angelegter Dreiecksspannung: a) Paraelektrische SmA Phase bei  $145\ ^\circ\text{C}$  sowie  $\text{SmAP}_R$  Phase bei  $125\ ^\circ\text{C}$ , b)  $\text{SmCP}_R$  Phase bei  $111\ ^\circ\text{C}$ , c)  $\text{SmC}_{\alpha}\text{P}_A$  Phase bei  $105\ ^\circ\text{C}$ , d)  $\text{SmCP}_A$  Phase bei  $96\ ^\circ\text{C}$  und  $100\ \text{V}_{\text{pp}}$ .

Phase anzeigt (Abb. 5-27 a). Dieser Übergang ist nicht mit einer Enthalpieänderung verbunden. Mit weiterer Temperaturniedrigung nimmt die Peakgröße weiter zu.

Ab  $112\ ^\circ\text{C}$  werden die zuvor pseudoisotropen Bereiche der homöotrop orientierten Probe von **C/14,12** doppelbrechend (Abb. 5-26 c), wobei eine graue, schwach doppelbrechende Textur zu beobachten ist. Dies zeigt die Umwandlung in eine biaxiale smektische Phase an. Bei der elektrooptischen Untersuchung (Abb. 5-27 b) bleibt der für die  $\text{SmAP}_R$  Phase typische breite Polarisationspeak (Peak A) zunächst erhalten, wobei ein zweiter, ebenfalls breiter Peak B, hinzukommt, welcher den ersten verdrängt. Die  $\text{SmCP}_R$  Phase, welche durch den Polarisationspeak B angezeigt wird, findet später anhand Verbindung **C/16,16** nähere Erläuterung.

Der neue Polarisationspeak spaltet ab  $108\ ^\circ\text{C}$  in zwei getrennte Peaks  $B_1$  und  $B_2$  auf, was auf eine antiferroelektrisch schaltende Phase hindeutet (Abb. 5-27 c). Zwischen gekreuzten Polarisatoren wird in einer homöotrop orientierten Probe von Verbindung **C/14,12** bei  $108\ ^\circ\text{C}$  eine optische Veränderung festgestellt (Abb. 5-26 b), wobei die biaxiale, graue Textur

vollständig verschwindet und somit erneut pseudoisotrop wird. Bei planarer Probenorientierung wird lediglich der Phasenübergang bei 112 °C anhand der Ausbildung des typischen Streifenmusters beobachtet. Dichte und Kontrast des Streifenmusters nehmen mit sinkender Temperatur zu, wobei bei 108 °C keine signifikante Änderung zu verzeichnen ist. Der Übergang bei 108 °C, welcher mit einer Enthalpieänderung ( $\Delta H = 0.8$  kJ/mol) verknüpft ist, stellt folglich die Umwandlung von einer biaxialen in eine uniaxiale smektische Phase dar. Die beiden Stromantwortpeaks pro Halbperiode zeigen tristabiles Schaltverhalten und somit eine antiferroelektrische, polare Ordnung an. Mit etwa  $260$  nC/cm<sup>2</sup> (bei 105 °C, 180 V<sub>PP</sub>, 10 Hz, 5 kΩ) ist die spontane Polarisation  $P_s$  verhältnismäßig niedrig. Die spontane Polarisation  $P_s$  steigt mit Temperaturerniedrigung weiter an, bis auf  $360$  nC/cm<sup>2</sup> bei 100 °C und gleichen Messbedingungen.

Bei 96 °C wird eine stark doppelbrechende Schlierentextur in der homöotrop orientierten Probe beobachtet, wobei die Texturänderung nicht von einer Enthalpieänderung begleitet wird (Abb. 5-26 a). Bei planarer Probenorientierung tritt das typische Streifenmuster in den Fächern auf. Die elektrooptischen Untersuchungen belegen zwei klar voneinander separierte Polarisationspeaks pro Halbperiode (Abb. 5-27 d). Das tristabile Schaltverhalten und die antiferroelektrische, polare Ordnung bleiben somit bestehen. Die spontane Polarisation  $P_s$  steigt beim Übergang in die SmCP<sub>A</sub> Phase auf  $P_s = 410$  nC/cm<sup>2</sup> an (96 °C, 100 V<sub>PP</sub>, 10 Hz, 5 kΩ), wobei eine weitere Temperaturerniedrigung einen weiteren Anstieg bewirkt.

Die Kombination von polarem Schalten und optischer Uniaxialität in der SmC<sub>q</sub>P<sub>A</sub> Phase stehen im Widerspruch zueinander. Die mit dem Phasenübergang bei 108 °C verknüpfte Enthalpieänderung legt das Vorhandensein von Schichten sowie einer polaren Fernordnung in den Schichten der Tieftemperaturphasen nahe. In den planaren Proben zeigen die Fächertexturen, dass die Schichtanordnung erhalten bleibt und keine Deformation der Schichtstruktur, ähnlich den der Dark Conglomerate Phasen ausgebildet wird. Dies lässt nur die Schlussfolgerung zu, dass Neigungsrichtung und polare Richtung zwischen den Schichten nicht strikt korreliert sind. Nach POČIECHA et al. ist bekannt, dass die Schichtkorrelation in leicht geneigten Phasen von *bent-core* Mesogenen schwach ist.<sup>112</sup>

Offensichtlich stehen die polare und die Neigungskorrelation zwischen den Schichten in Konkurrenz zueinander, was zu einer nicht parallelen Ausrichtung der Neigungsrichtung in benachbarten Schichten führt. Neben einer vollständig unkorrelierten Struktur (SmP<sub>R</sub>) ist eine SmP<sub>α</sub> und eine SmP<sub>2</sub> Struktur möglich.<sup>50</sup> Sowohl in der SmP<sub>α</sub> als auch in der SmP<sub>2</sub> Phase ist

der Winkel der polaren Vorzugsrichtung zwischen den Schichten identisch, jedoch  $\neq 180^\circ$  und  $\neq 0^\circ$ . In der  $\text{SmP}_\alpha$  Phase erfolgt die Rotation der Vorzugsrichtung in eine bestimmte Richtung, wohingegen in der  $\text{SmP}_2$  Phase eine alternierende Abfolge vorliegt (Abb. 5-28).

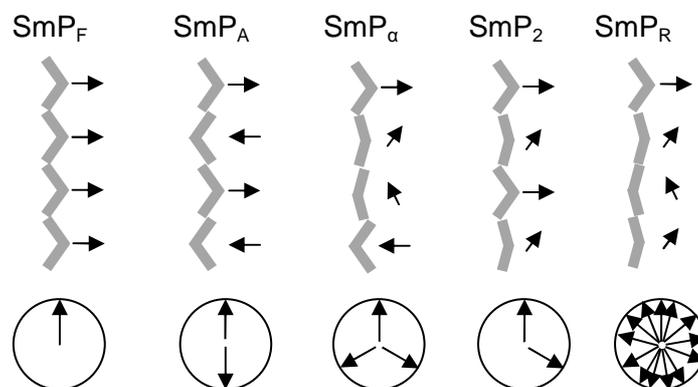


Abb. 5-28: Von POŁIECHA et al. vorgeschlagene Strukturen für polare, nichtgeneigte smektische Phasen.<sup>50</sup>

Von PANARIN et al. wird anhand der Verbindung **C/14,14** und unter der Annahme einer nichtgeneigten Anordnung der Moleküle in den Schichten eine  $\text{SmAP}_\alpha$  Phase für die uniaxiale, antiferroelektrisch schaltende, smektische Phase vorgeschlagen.<sup>56</sup> Die Grundlage hierfür bilden elektrooptische Untersuchungen, die an Verbindung **C/14,14** vorgenommen wurden sowie Simulationen unter Berücksichtigung von NNN-Wechselwirkungen (*next nearest neighbor*), welche die Wechselwirkungen bis zur übernächsten Nachbarschicht berücksichtigen. Innerhalb einer Schicht sind die transversalen Mesogendipole einheitlich parallel ausgerichtet, was eine Schichtpolarisation bewirkt. Diese Polarisation zeigt wiederum beim Übergang von Schicht zu Schicht eine helikoidale Modulation mit einem kurzen Pitch, wobei die azimutalen Winkel  $\varphi$  in einem Bereich zwischen  $90^\circ$  und  $180^\circ$  stets mit gleichem Vorzeichen variieren. Zur Stabilisierung der  $\text{SmP}_\alpha$  Phase werden konkurrierende Wechselwirkungen zwischen den Schichten benannt.<sup>50</sup>

Unsere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass eine zusätzliche geringfügige Neigung der Moleküle vorliegt, sodass hier die Bezeichnung  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  für den Temperaturbereich der optisch uniaxialen und antiferroelektrisch schaltenden  $\text{SmC}$  Phase gewählt wurde. Diese Phase ist auch mit der  $\text{SmC}_\alpha$  Phase chiraler kalamitischer Moleküle verwandt, welche am Übergang

von SmC\* Phasen zu SmA Phasen auftritt, wenn die SmC Phase nur geringfügig geneigt ist.<sup>116-117</sup> Die Bezeichnung SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> anstelle von SmC<sub>α</sub> wurde gewählt, um das antiferroelektrische Schaltverhalten hervorzuheben.

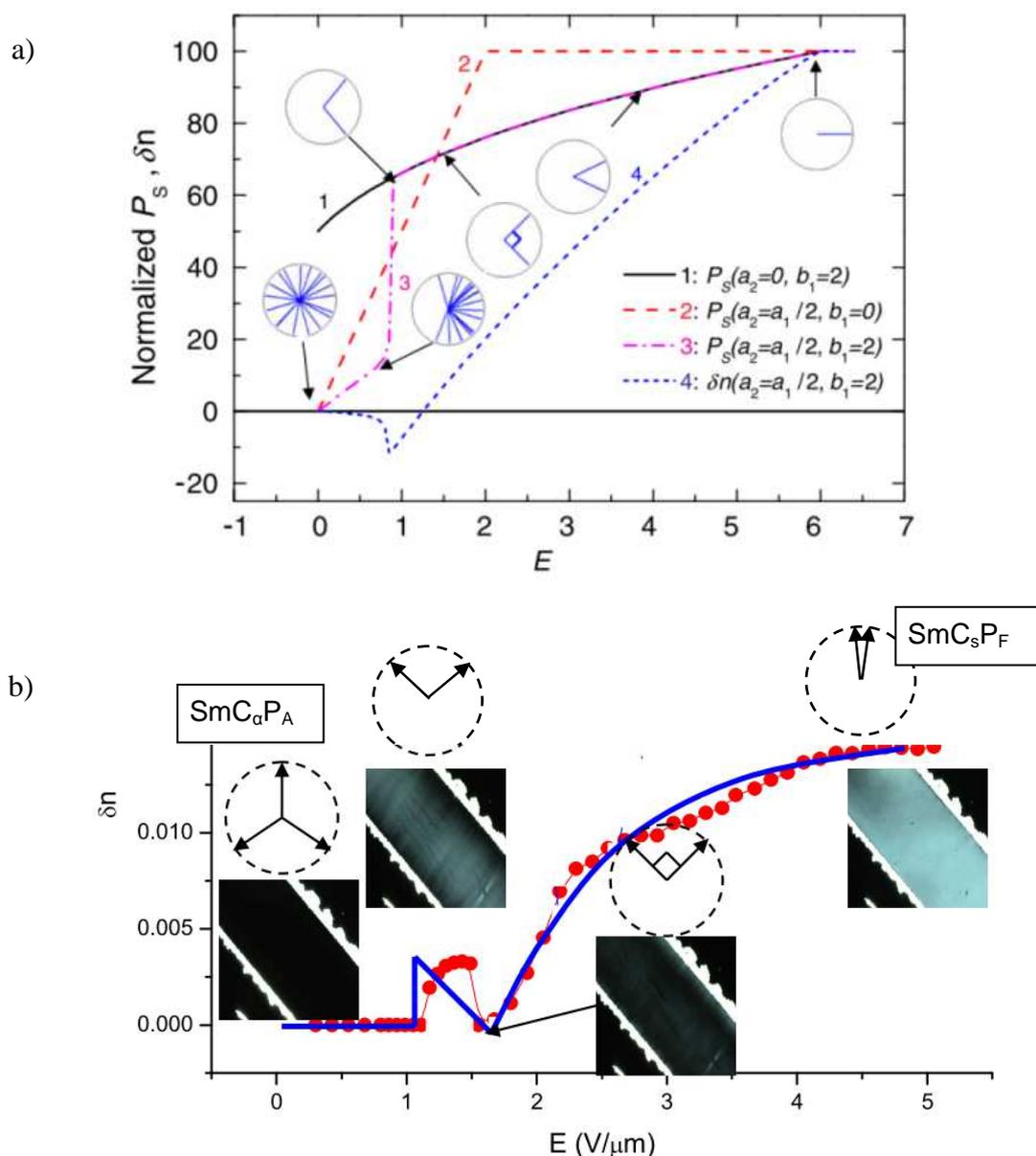


Abb. 5-29: a) Theoretisch von PANARIN et al. berechnete Abhängigkeit der Polarisation (Kurven 1 – 3) und der induzierten Biaxialität (Kurve 4) vom angelegten elektrischen Feld für die SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase. Weitere Details zu den Parametern  $a_1$ ,  $a_2$  und  $b_1$  finden sich in der Publikation von PANARIN et al.<sup>56</sup>

Reprinted figure with permission from Panarin, Y. P.; Nagaraj, M.; Sreenilayam, S.; Vij, J. K.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Phys. Rev. Lett.* 107, 247801, 2011. Copyright (2011) by the American Physical Society. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.247801>

b) Experimentell von PANARIN et al. beobachtete induzierte Biaxialität an Verbindung **C/14,14** in der SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase (homöotrope Zelle) in Abhängigkeit vom angelegten Feld.<sup>118</sup>

Beim Schaltprozess<sup>56</sup> in der  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  Phase ist ein direkter Zusammenhang zwischen der Doppelbrechung und somit der induzierten Biaxialität und dem angelegten Feld feststellbar (Abb. 5-29 a). So ist der Grundzustand ( $E = 0$ ) mit der beschriebenen helikoidalen Modulation der Schichtpolarisationen optisch uniaxial und die Doppelbrechung ist folglich  $\Delta n = 0$ . Mit dem Anlegen des Feldes erfolgt der Übergang in einen biaxialen Zustand. Die Schichtpolarisationen folgen der Richtung des angelegten Feldes und werden ausgerichtet, wobei die Azimutwinkel  $\varphi > 90^\circ$  betragen. Mit der Erhöhung der angelegten Spannung und dem Überschreiten der Schwellspannung erreicht die Doppelbrechung schließlich den Maximalwert. Dieser biaxiale Zustand wird einer  $\text{SmCP}_2$  ähnlichen Struktur<sup>50</sup> zugeschrieben. Eine weitere Erhöhung der Feldstärke führt wieder zu einer Verringerung der Doppelbrechung bis schließlich erneut ein uniaxialer Zustand erreicht wird. Die Polarisationsrichtungen benachbarter Schichten stehen jetzt orthogonal zueinander ( $\varphi = 90^\circ$ ). In Verbindung mit einer weiteren Spannungserhöhung steigt die Doppelbrechung weiter stark an. Bei der Ausrichtung der Schichtpolarisationen sinken die Azimutwinkel sukzessive unter  $90^\circ$ , wobei schließlich mit  $\varphi \sim 0^\circ$  der Übergang in die ferroelektrische Ordnung vollzogen ist.

Mit der  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  Struktur wird der Maximalzustand der Biaxialität und die Sättigungsspannung erreicht. Folglich umfasst die  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  Phase in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes zwei makroskopisch biaxiale Zustände ( $\text{SmCP}_2$  und  $\text{SmC}_s\text{P}_F$ ), welche durch einen optisch uniaxialen Zustand voneinander separiert sind. Die polaren Eigenschaften der  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  Phase basieren folglich auf einer ausgeprägten Schichtpolarisation und nicht mehr auf polaren Domänen wie in der  $\text{SmAP}_R$  Phase. Die Ausbildung der polaren Schichtkorrelation beim Übergang von der  $\text{SmAP}_R$  in die  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  Phase wird hierbei durch die differentialkalorimetrisch registrierte Enthalpieänderung untermauert.

Die theoretischen Berechnungen zur Feld-induzierten Biaxialität in der  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  Phase sind in guter Übereinstimmung zu der experimentell beobachteten Doppelbrechung in der  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  Phase von Verbindung **C/14,14**. Dies wird beim Vergleich von Abb. 5-29 a) und b) deutlich.

Bei hoher Temperatur liegt eine paraelektrische SmA Phase vor, welche bei Temperaturverringering in einigen Fällen zunächst in eine SmAP<sub>R</sub> Phase übergeht, bevor die SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase ausgebildet wird. Die lokale polare Nahordnung in den Domänen der paraelektrischen SmA Phase bzw. der SmAP<sub>R</sub> Phase geht bei der Umwandlung in die SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase in eine polare Fernordnung mit der entsprechenden Schichtkorrelation über. Unterhalb der SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> schließt sich die SmCP<sub>A</sub> Phase an, was aus Texturänderungen in den tristabil schaltenden, smektischen Phasen geschlossen werden kann.

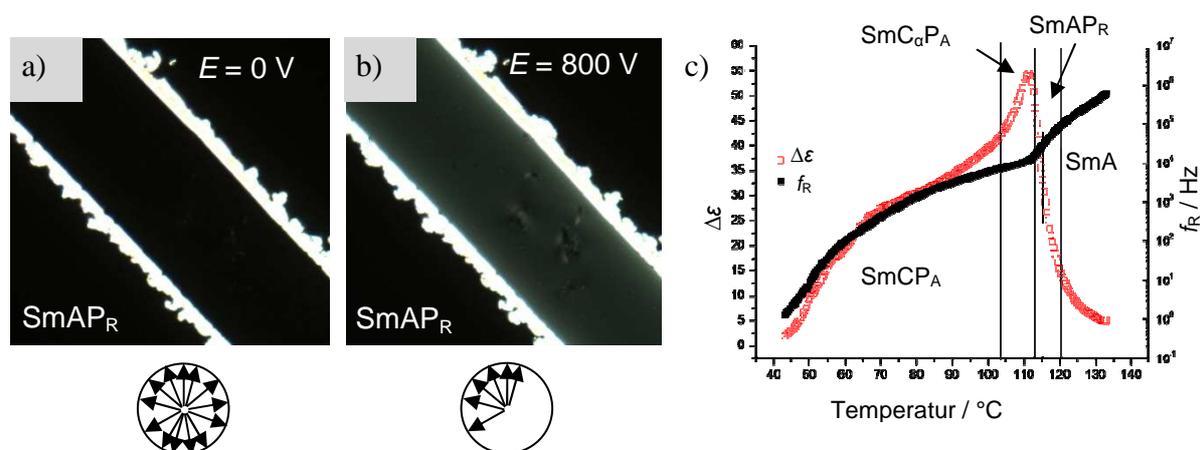


Abb. 5-30: Texturen in der SmAP<sub>R</sub> Phase von Verbindung **C/12,14** bei 116 °C in einer homöotropen 5 μm Zelle: a)  $E = 0$  V, b)  $E = 800$  V,  $f = 110$  Hz; c) Abhängigkeit der dielektrischen Anisotropie  $\Delta\epsilon$  und der Relaxationsfrequenz  $f_R$  von Verbindung **C/12,14** von der Temperatur.<sup>119</sup>

Bei den meisten SmA Phasen handelt es sich um paraelektrische SmA Phasen. Bei den Verbindungen mit einer Gesamtkettenlänge von  $(n+m) = 18 - 28$  liegt jedoch in einem bestimmten Temperaturbereich, kurz vor dem Übergang in die SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub>, SmCP<sub>A</sub> oder SmC'<sub>P</sub><sub>A</sub> Phase zusätzlich eine SmAP<sub>R</sub> Phase mit polaren Domänen vor. Diese ist durch die Induktion einer Doppelbrechung durch ein parallel zu den Schichten einer homöotrop orientierten Probe angelegtes elektrisches Feld belegt. In Abb. 5-30 a) und b) sind die entsprechenden Texturen am Beispiel von Verbindung **C/12,14** dargestellt. Die Mesogendipole erfahren eine Ausrichtung entsprechend der Richtung des angelegten Feldes, wodurch die Biaxialität in der SmAP<sub>R</sub> Phase induziert wird.<sup>114</sup> Auch dielektrische Untersuchungen, welche am Beispiel von **C/12,14** in Abb. 5-30 c) dargestellt sind, belegen einen drastischen Anstieg der dielektrischen Anisotropie  $\Delta\epsilon$  in der SmAP<sub>R</sub> Phase vor dem Übergang zur SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase.

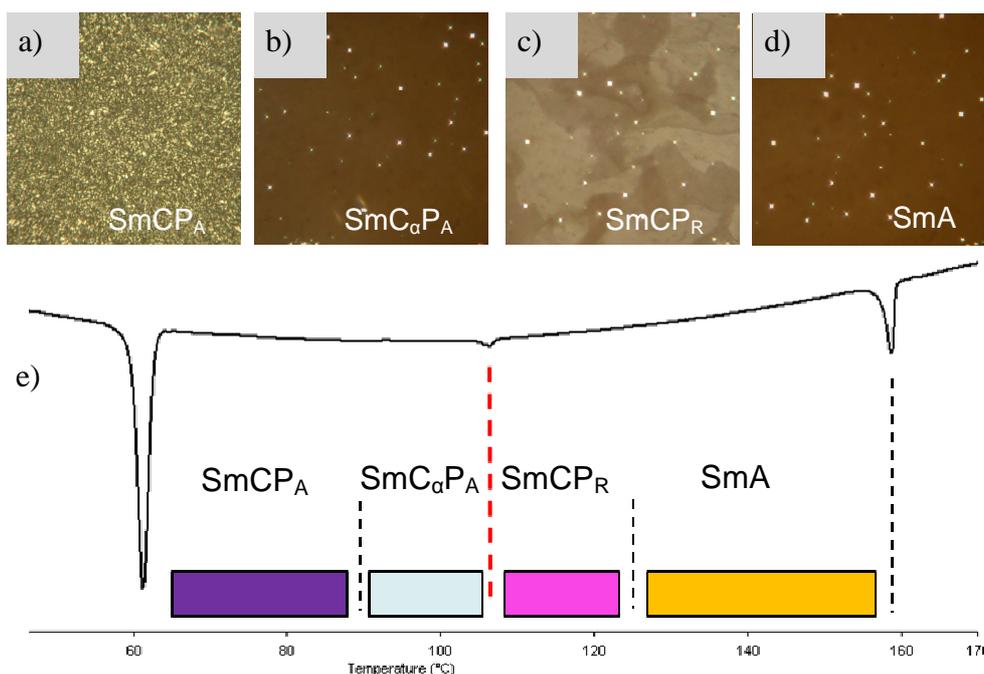


Abb. 5-31: Texturen der Mesophasen zwischen gekreuzten Polarisatoren einer homöotrop orientierten Probe von **C/16,16**: a) SmCP<sub>A</sub> bei 76 °C, b) SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> bei 104 °C, c) SmCP<sub>R</sub> bei 120 °C, d) SmA bei 126 °C; e) DSC-Kühlkurve (10 K/min) von **C/16,16** mit entsprechender Phasenzuordnung.

Für die Mesogene mit einer Gesamtkettenlänge von  $(n+m) = 28 - 36$  ist ein Abfall der Mesophasenstabilität und eine Zunahme der Kristallisationstendenz zu erkennen. Die Phasenvielfalt mit der entsprechenden temperaturabhängigen Polymorphie bleibt hiervon unangetastet.

Beim Abkühlen der SmA Phase von **C/16,16** zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheint ab 125 °C eine doppelbrechende Schlierentextur (Abb. 5-31). Differentialkalorimetrisch wird für die Umwandlung von der uniaxialen SmA Phase in die biaxiale Phase keine Enthalpieänderung registriert. Wie bei den anderen Verbindungen **C/n,m** mit  $(n+m) > 20$  tritt beim Abkühlen ein einzelner Polarisationspeak auf, der für Verbindung **C/16,16** aber nahe am Spannungsmaximum liegt. Optische Untersuchungen belegen das Vorliegen eines Schaltprozesses anhand einer Erhöhung der Doppelbrechung (blau zu grün) im feldinduzierten Zustand. Zudem erfolgt eine Veränderung der Position der Auslöschungskreuzen aus einer Position parallel zu den Polarisatoren in eine geneigte Ausrichtung in Bezug auf die Polarisatoren (Abb. 5-32). Dies belegt, dass die Biaxialität auf eine Neigung der Moleküle zurückzuführen ist. Es handelt sich folglich um eine SmCP<sub>R</sub> Phase.<sup>120</sup> Ohne angelegtes Feld ist

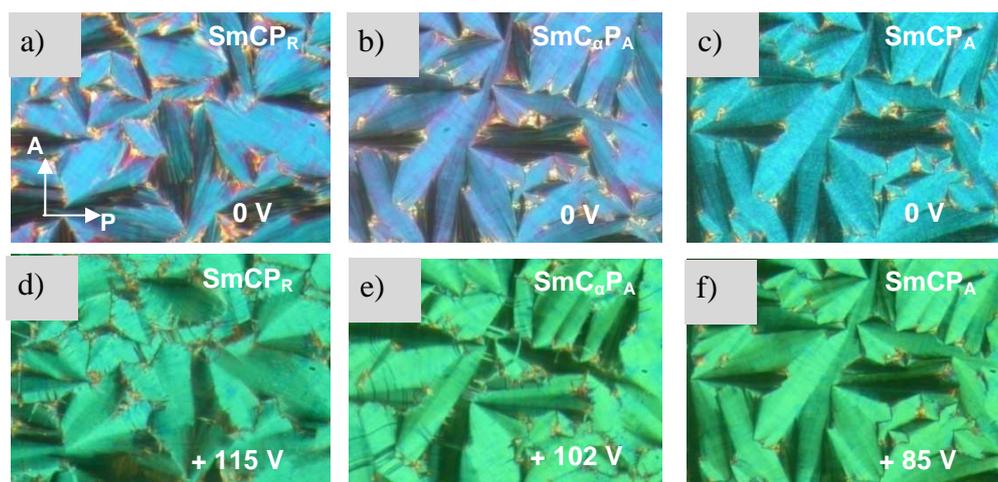


Abb. 5-32: Texturen von Verbindung **C/16,16** unter einem angelegten Gleichstromfeld zwischen gekreuzten Polarisatoren (parallele Reiberichtung, Reiberichtung parallel zum Polarisator): a) & d)  $\text{SmCP}_R$  Phase bei 115 °C mit a) 0 V und d) + 115 V; b) & e)  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  Phase bei 102 °C mit b) 0 V und e) + 102 V; c) & f)  $\text{SmCP}_A$  Phase bei 85 °C mit c) 0 V und f) + 85 V.

die Orientierung der polaren Domänen, für die eine synklin synpolare Struktur angenommen wird, bevorzugt synklin, jedoch mit einer signifikanten Anzahl antikliner Defekte. Durch Anlegen des Feldes erfolgt eine Ausrichtung dieser Domänen unter Ausbildung einer makroskopischen  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  Struktur.

Der Vergleich der Texturen unter einem Feld und in Abwesenheit eines Feldes bestätigen, dass auch in der  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  Phase eine  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  Struktur induziert wird. Die Reorganisation der Moleküle erfolgt daher durch Rotation auf einem Kegel. Im Temperaturbereich der  $\text{SmCP}_A$  Phase findet jedoch keine Positionsänderung der Auslöschungskreuze statt. Mit und ohne Feld liegen diese parallel zu den Polarisatoren, was durch einen Schaltprozess mit kollektiver Rotation der Moleküle um die Längsachse unter gleichzeitiger Annahme einer antiklinen Struktur der  $\text{SmCP}_A$  Phase (entweder  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  oder  $(\text{SmC}_s\text{P}_F)_a\text{P}_A$ ) erklärt werden kann.

Die röntgenografischen Untersuchungen an orientierten Proben von **C/16,16** täuschen für den gesamten mesomorphen Temperaturbereich eine orthogonale Ausrichtung der Mesogene in den Schichten vor. Die Streubilder, von der  $\text{SmA}$  bis zur  $\text{SmCP}_A$  Phase (Abb. 5-33 a, b), zeigen jeweils typische Charakteristika für nichtgeneigte smektische Phasen. Die diffuse Weitwinkelstreuung, welche auf dem Äquator lokalisiert ist, bestätigt die Fluidität der Phasen. Das Streuingsmaximum korreliert mit dem lateralen Abstand der Mesogene und beträgt bei 140 °C in der  $\text{SmA}$  Phase  $d = 0.48$  nm. Senkrecht dazu sind im Kleinwinkelbereich punktförmige Schichtreflexe entlang des Meridians angeordnet. Die orthogonale Ausrichtung

der azimuthalen Intensitätsverteilungen der Kleinwinkelreflexe im Vergleich zur Weitwinkelstreuung deutet dabei auf eine ungeneigte Anordnung der Mesogene innerhalb der Schichten hin. Mit der Erniedrigung der Temperatur steigen die Schichtabstände signifikant an, was ebenfalls für den Erhalt einer aufrechten Molekülausrichtung sprechen würde. So beträgt der Schichtabstand in der SmA Phase bei 140 °C  $d = 5.37$  nm, wohingegen die Distanz bei 95 °C in der SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase auf  $d = 5.86$  nm anwächst. Allerdings findet man eine leichte Änderung des Anstiegs der  $d(T)$ -Kurve, was der einzige röntgenografische Hinweis auf eine geneigte Anordnung der Moleküle in den Schichten ist (Abb. 5-33 c).

Polarisationsmikroskopisch ist der Übergang von der SmCP<sub>R</sub> in die SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase an dem

Übergang von einer optisch doppelbrechenden Textur in der SmCP<sub>R</sub> Phase zu einer optisch isotropen Textur in der SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase in einer homöotrop orientierten Probe von **C/16,16** zwischen gekreuzten Polarisatoren zu erkennen. Der Phasenübergang ist mit einer differentialkalorimetrisch messbaren Enthalpieänderung von  $\Delta H = 0.8$  kJ/mol verknüpft, was neben den Ergebnissen der elektrooptischen Untersuchungen die Ausbildung der polaren Ordnung untermauert. Mit angelegter Dreiecksspannung werden pro Halbperiode unterhalb der Phasenumwandlung bei 107 °C zwei Polarisationspeaks gefunden.

Unterhalb von 89 °C wird die Textur doppelbrechend. Das tristabile Schaltverhalten bleibt bei gleichbleibender angelegter Dreiecksspannung unverändert, wobei die beiden Polarisationspeaks an Größe gewinnen und voneinander separiert werden. Die spontane Polarisation  $P_s$  steigt stark an. Folglich handelt es sich bei der niedrigsten Tieftemperaturphase, wie bei den anderen Homologen dieser Reihe, um die SmCP<sub>A</sub> Phase.

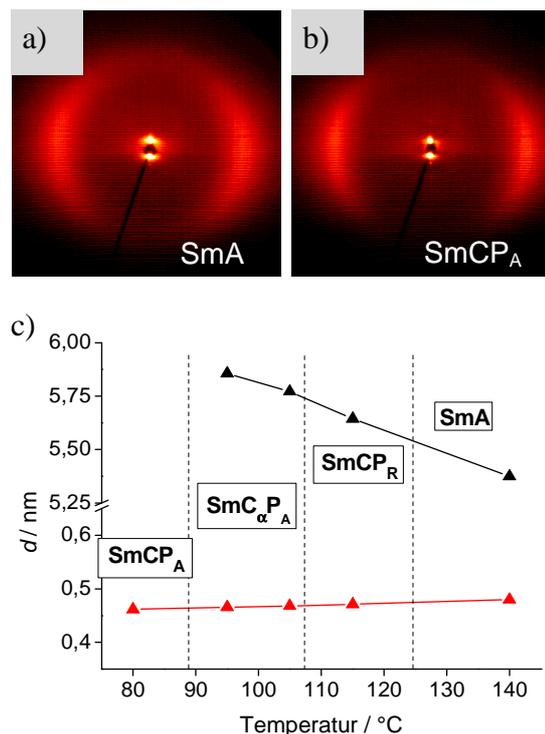


Abb. 5-33: Röntgenstreubilder des Weitwinkelbereichs einer orientierten Probe von **C/16,16**: a) SmA Phase bei 140 °C, b) SmCP<sub>A</sub> Phase bei 80 °C; c) Temperaturabhängigkeit der  $d$ -Werte der Schichtreflexe (schwarz) und Weitwinkelstreuung (rot).

Für die Mesophasensequenz  $\text{SmA} - \text{SmCP}_R - \text{SmC}_\alpha\text{P}_A - \text{SmCP}_A$  ist bei Temperatureniedrigung ein kontinuierlicher Anstieg der Packungsdichte zu verzeichnen, was anhand der sinkenden  $d$ -Werte der diffusen Weitwinkelstreuung erkennbar ist (Abb. 5-33 c). So nehmen für **C/16,16** die Mesogene bei 140 °C in der SmA Phase einen mittleren Abstand von  $d = 0.48$  nm zueinander ein und schließlich bei 80 °C in der  $\text{SmCP}_A$  Phase eine Distanz von  $d = 0.46$  nm.

Beim längsten Homologen **C/18,18** weist die  $\text{SmC}_s\text{P}_R[*]$  Phase chirale Domänen auf, die für **C/16,16** nicht gefunden werden, daher wird diese Phase als  $\text{SmC}_s\text{P}_R[*]$  Phase bezeichnet, wobei [\*] die Ausbildung einer chiralen Konglomeratstruktur kennzeichnet. Dies bestätigt die synklone Organisation in den polaren  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  Domänen, denn nur diese repräsentiert eine einheitlich chirale Anordnung. Zudem wird für **C/18,18** keine  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  Phase gefunden, sodass der Übergang von der  $\text{SmC}_s\text{P}_R[*]$  zur  $\text{SmCP}_A$  Phase bei 108 °C direkt erfolgt. Eine Enthalpieänderung von  $\Delta H = 1.1$  kJ/mol ist mit der Umwandlung verbunden. Die verstärkte Tendenz zur Neigung erleichtert offensichtlich die Kopplung zwischen den  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  Domänen, was in der  $\text{SmC}_s\text{P}_R[*]$  Phase zur Ausbildung chiraler Domänen führt. Gleichzeitig bewirkt die verstärkte Kopplung der SmC-Schichten den direkten Übergang zur  $\text{SmCP}_A$  Phase ohne die  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  Zwischenphase.

Die *bent-core* Mesogene der homologen Reihe **C/n,m** mit Terephthalateinheiten in den Flügelgruppen zeigen eine große Mesophasenvielfalt. Neben der  $\text{N}_{\text{cybA}}$  Phase werden paraelektrische SmA Phasen und  $\text{SmAP}_R$  Phasen beobachtet, welche polare Domänen unterschiedlicher Größen aufweisen. Die  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  stellt einen neuen Typ smektischer Phasen dar, in dem die Moleküle geneigt sind, aber keine biaxiale Korrelation der Neigungsrichtung zwischen den Schichten vorliegt.

Mit der Ausbildung der Schichtpolarisation ist offensichtlich eine Neigung der Moleküle verknüpft.<sup>121</sup> Der Neigungswinkel ist sehr klein, was einen Nachweis der Neigung erschwert. Die Tendenz dazu und der Neigungswinkel nehmen mit zunehmender Kettenlänge und sinkender Temperatur zu. So erfolgt für die langkettigen Verbindungen **C/16,16** und **C/18,18** der Eintritt der Neigung bereits vor Einsetzen der makroskopisch polaren Ordnung, was zu den  $\text{SmCP}_R$  und  $\text{SmC}_s\text{P}_R[*]$  Phasen führt.

Die Ausbildung der optisch uniaxialen  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_\text{A}$  Phase bedingt offensichtlich eine bestimmte Balance zwischen dem Grad der Neigung und der polaren Ordnung. Sie tritt erst für Verbindungen ab  $(n+m) \geq 24$  auf, welche zudem die  $\text{SmAP}_\text{R}$  Phase ausbilden. Oberhalb einer Gesamtkettenlänge von  $(n+m) > 32$  und somit bei den Verbindungen, welche verstärkt  $\text{SmC}$  Phasen ausbilden, geht die Tendenz zur  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_\text{A}$  Phase wieder verloren.

Das Modell von PANARIN et al.,<sup>56</sup> welches zunächst für eine  $\text{SmAP}_\alpha$  Phase mit einer ungeneigten Mesogenanordnung vorgeschlagen wurde, beschreibt die beobachteten elektrooptischen Effekte in der  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_\text{A}$  Phase korrekt. Das Auftreten eines feldinduzierten uniaxialen Zustands ermöglicht extrem kurze Schaltzeiten von etwa  $10 \mu\text{s}$  sowohl für den Ein- als auch für den Ausschaltprozess.<sup>56,114</sup> Daher wurde Verbindung **C/12,12** von der Firma MERCK erfolgreich für Displayanwendungen getestet, wobei sogar Schaltzeiten um  $1 \mu\text{s}$  gefunden wurden. Nachteilig ist allerdings, dass diese Materialien eine ganz neue Art und Weise der Ansteuerung benötigen und daher nicht direkt in den kommerziellen Displays eingesetzt werden können.

Die Struktur der Hochtemperaturphasen zeigt neben der Temperatur- eine starke Kettenlängenabhängigkeit. Schon ab einer Gesamtkettenlänge von  $(n+m) = 8$  werden die Cluster der  $\text{N}_{\text{cybA}}$  Phase durch die smektischen Schichtstrukturen verdrängt und die kurzkettigen Homologen bilden ausschließlich paraelektrische  $\text{SmA}$  Phasen und antiferroelektrisch schaltende  $\text{SmC}'\text{P}_\text{A}$  Phasen aus. Durch die Verlängerung der terminalen Alkylketten  $(n+m) = 18 - 22$  geht die paraelektrische  $\text{SmA}$  Phase in einem bestimmten Temperaturbereich in eine  $\text{SmAP}_\text{R}$  Phase über. Für die langen Homologen  $(n+m) = 28 - 36$  dieser Reihe wird die  $\text{SmAP}_\text{R}$  Phase zunächst durch die achiralen  $\text{SmCP}_\text{R}$  und schließlich durch die chiralen  $\text{SmC}_\text{sP}_\text{R}[*]$  Phasen verdrängt.

### 5.1.4 *Bent-core* Mesogene mit Tolan-Flügelgruppen D/(O)*n*

In diesem Abschnitt werden die mesomorphen Eigenschaften von Verbindung D/(O)**6** diskutiert. Das 4-Cyanresorcinolderivat trägt zwei identische Flügelgruppen, in denen die Benzenringe jeweils über eine rigide Acetylengruppe miteinander verknüpft sind. Dadurch gewinnen die starren, aromatischen Einheiten an Länge im Vergleich zu den ebenfalls rigiden aber kurzen Biphenylderivaten B/(O)*n*, welche im Abschnitt 5.1.2 beschrieben sind.

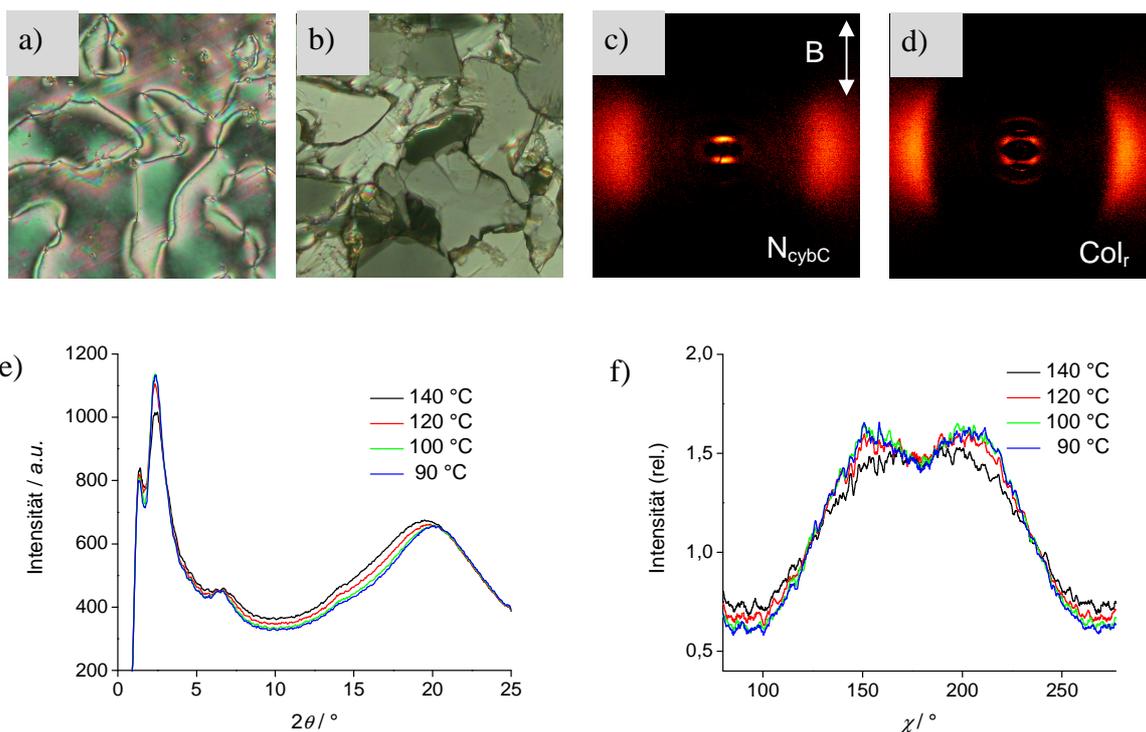
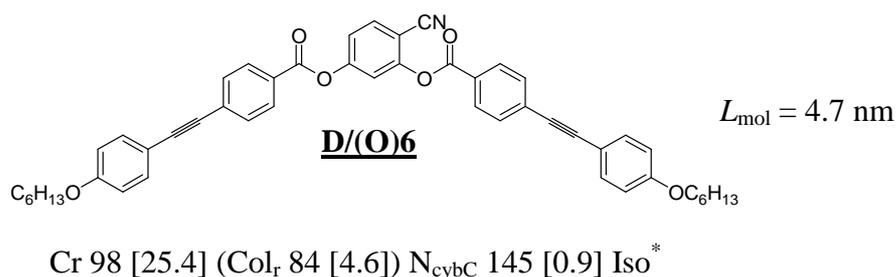


Abb. 5-34: Texturen der Mesophasen von D/(O)**6** zwischen gekreuzten Polarisatoren: a) N<sub>cybC</sub> bei 139 °C, b) Col<sub>r</sub> bei 72 °C; Röntgenstreubilder des Klein- und Weitwinkelbereichs einer orientierten Probe von D/(O)**6** (abzüglich I<sub>Iso,155 °C</sub>): c) N<sub>cybC</sub> Phase bei 140 °C, d) Col<sub>r</sub> Phase bei 80 °C; Röntgenstreudiagramme der Mesophasen von D/(O)**6** bei den entsprechenden Temperaturen: e)  $\theta$ -Scans über den Klein- und Weitwinkelbereich, f)  $\chi$ -Scans über den Kleinwinkelbereich ( $2\theta = 1.5\text{-}3.5^\circ$ ).

\* Die Umwandlungstemperaturen (in °C) und –Enthalpien [in kJ/mol] sind der ersten bzw. zweiten DSC Heiz- und Kühlkurve (10 K/min) entnommen.

Die relative Flexibilität der Flügelgruppen, wie sie durch die Phenylbenzoateinheiten bei den Verbindungen A/n,m gegeben ist, wird durch den Ersatz von COO- durch C≡C-Gruppen herabgesetzt.

Die differentialkalorimetrische Untersuchung belegt für D/(O)6 zwei Mesophasen, wobei es sich um eine enantiotrope Hochtemperatur- und eine monotrope Tieftemperaturphase handelt. Zwischen gekreuzten Polarisoren wird im Zuge des Abkühlens aus dem isotropen flüssigen Zustand bei 144 °C die Ausbildung einer Schlierentextur beobachtet (Abb. 5-34 a). Diese weist sowohl  $\pi/2$  als auch  $\pi/4$  Disklinationen auf, was auf eine nematische Mesophase hindeutet.<sup>4</sup> Der Übergang in die Tieftemperaturphase wird mit dendritisch wachsenden Domänen eingeleitet, welche sich zu einer grauen Mosaiktextur zusammenfügen. Die charakteristische Mosaiktextur (Abb. 5-34 b) sowie deren Wachstum deuten auf eine kolumnare Mesophase hin, analog den B1 Phasen bei *bent-core* Mesogenen.<sup>93</sup>

Tabelle 5: Erhaltene Parameter aus den röntgenografischen Untersuchungen für Verbindung D/(O)6.

Phase	$T / ^\circ\text{C}$	$d_{\text{KW}}, d_{\text{WW}}, a, b / \text{nm}$		$L_{\parallel} / \text{nm}$	$L_{\perp} / \text{nm}$
$N_{\text{cybC}}$	140 °C	$d = 3.72 \text{ nm}$	$d = 0.46 \text{ nm}$	$L_{\parallel} = 7.2 \text{ nm}$	$L_{\perp} = 1.7 \text{ nm}$
	90 °C	$d = 3.76 \text{ nm}$	$d = 0.44 \text{ nm}$	$L_{\parallel} = 11.2 \text{ nm}$	$L_{\perp} = 2.8 \text{ nm}$
$\text{Col}_r / c2\text{mm}$	80 °C	$a = 4.34 \text{ nm}$	$b = 3.51 \text{ nm}$	-	-

Die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen bestätigen die Annahmen für beide Mesophasen. In Abb. 5-34 c) ist das Streubild des Klein- und Winkelbereichs dargestellt, welches an einer im Magnetfeld orientierten Probe von D/(O)6 in der nematischen Phase bei 140 °C vermessen wurde. Das Maximum der Kleinwinkelstreuung liegt bei  $d = 3.7 - 3.8 \text{ nm}$  und deren Aufspaltung  $\Delta\chi/2$  beträgt etwa  $30^\circ$ , was eine  $N_{\text{cybC}}$  Phase und ca.  $30^\circ$  Neigung der Mesogene in den SmC-Clustern belegt. Im Vergleich zu den Benzoaten A/n,m ist die Neigung von D/(O)6 größer. Die Clustergrößen variieren zwischen zwei bis drei Schichten und drei bis sechs Molekülen im Querschnitt (140 °C bzw. 90 °C).

Im Röntgenstreubild der Tieftemperaturphase von D/(O)6 bei 80 °C (Abb. 5-34 d) ist in der Weitwinkelregion ebenfalls eine diffuse Streuung zu beobachten, die den fluiden Charakter der Phase bestätigt. Die besagte Streuung besitzt eine halbmondförmige Gestalt und ist parallel zum Meridian ausgerichtet. Das Streuungsmaximum ist auf dem Äquator lokalisiert bei

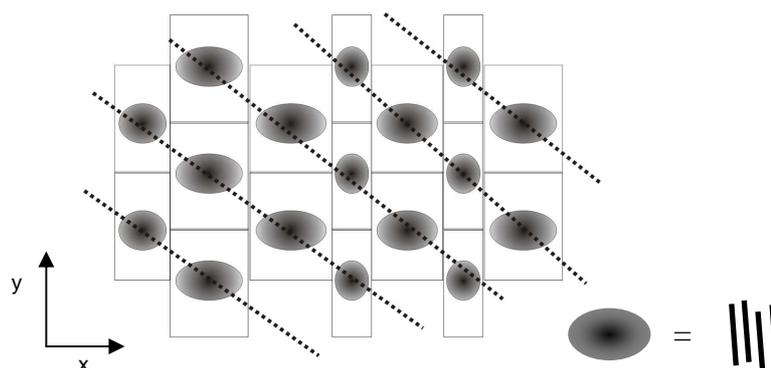


Abb. 5-35: Modell der Struktur der  $Col_r/c2mm$  Phase mit undefinierter Blockgröße.<sup>122</sup>

$d = 0.44$  nm. Der laterale Abstand der Mesogene bleibt folglich nach der Phasenumwandlung von der  $N_{cybC}$  ( $d = 0.44$  nm bei  $90^\circ\text{C}$ ) in die  $Col_r$  Phase konstant. Im Kleinwinkelbereich, sind scharfe Reflexe auf dem Meridian zu erkennen, die als 20 Reflexe eines rechtwinkligen Gitters indiziert werden können. Zusätzlich sind vier diffuse Reflexe bei  $2\theta = 4.07^\circ$  ringförmig um das Zentrum angeordnet, welche als die 11 Reflexe indiziert werden. Folglich wird auf ein rechtwinklig kolumnares Gitter mit einer  $c2mm$  Symmetrie geschlossen, dessen Gitterparameter  $a = 4.34$  nm und  $b = 3.51$  nm betragen. Hierbei korreliert  $a$  mit der Länge der Moleküle und  $b/2$  mit der Breite der Blöcke.

Die diffusen 11 Reflexe im Kleinwinkelbereich lassen auf eine geringe Korrelationslänge der Elektronendichtemodulation entlang der 11 Ebene schließen, sodass die Größe der Blockaggregate, wie in Abb. 5-35 dargestellt, nicht einheitlich ist. Eine ähnliche Struktur wird von KANG et al. für eine B6 Phase vorgeschlagen.<sup>122</sup> Die dunklen Ovale in Abb. 5-35 stellen hierbei die Bereiche größerer Elektronendichte dar, bei denen es sich um die Bänder der Aromatensegmente handelt, welche von den fluiden Alkylketten in y-Richtung separiert sind. In den Bändern sind die Mesogene nicht geneigt und somit parallel zur y-Achse ausgerichtet.

Im Vergleich zu **B/(O)6** mit Biphenyl-Flügelgruppen findet man für das Tolan **D/(O)6** mit gleicher Alkylkettenlänge eine deutlich erhöhte Stabilität der nematischen Phase. Wie bei **B/(O)6** handelt es sich bei der Tieftemperaturphase um eine rechtwinklig kolumnare Phase  $Col_r$ . Allerdings wird durch die langen Tolaneinheiten die Ausbildung einer smektischen Phase unterdrückt und eine relativ starke Neigung der Mesogene in der cybotaktisch nematischen Phase induziert.

## 5.2 *Bent-core* Mesogene mit verschiedenen Flügelgruppen

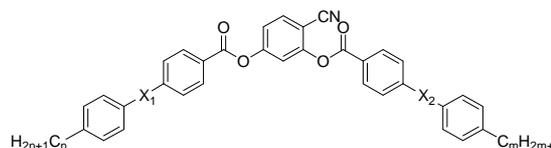
In diesem Abschnitt werden *bent-core* Mesogene auf 4-Cyanresorcinolbasis vorgestellt, welche durch Kombination von verschiedenen Verknüpfungseinheiten zwischen den Benzenringen unterschiedliche Flügelgruppen aufweisen.

### 5.2.1 Kombination von Biphenyl- und Phenylbenzoat-Flügelgruppen E/n,m; F/n,m

Für die Mesogene E/n,m bildet eine kurze und rigide Biphenyleinheit den von der Cyangruppe abgewendeten Flügel. Im gegenüberliegenden Molekülteil, welcher der Cyangruppe zugewandt ist, befindet sich eine semiflexible und etwas längere Phenylbenzoateinheit. In Verbindung F/12,6 sind die Flügelgruppen vertauscht. Die eine fehlende Benzoatgruppe verkürzt die Moleküllänge um etwa 0.5 nm im Vergleich zu den Phenylbenzoaten A/n,m.

Die Gesamtlänge der flexiblen Alkylketten an beiden Enden der Mesogene variiert von im

Tabelle 6: Allgemeine Struktur, Phasenumwandlungstemperaturen und Enthalpien der Verbindungen E/n,m und F/n,m.



Verb.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	n	m	n+m	Umwandlungstemperaturen T/ °C [ΔH/ kJ·mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
<u>E/2,6</u>	- Bp	OOC Benz	2	6	8	Cr 97 [33.4] N 102 [0.4] Iso
<u>E/6,2</u>	- Bp	OOC Benz	6	2	8	Cr 94 [34.5] N 101 [0.3] Iso
<u>E/4,4</u>	- Bp	OOC Benz	4	4	8	Cr 114 [38.5] (N 93 [0.3]) Iso
<u>E/6,6</u>	- Bp	OOC Benz	6	6	12	Cr 73 [26.8] N <sub>cybC</sub> 92 [0.5] Iso
<u>E/6,12</u>	- Bp	OOC Benz	6	12	18	Cr 98 [59.2] N <sub>cybC</sub> 92 [0.8]) Iso
<u>F/12,6</u>	COO Benz	- Bp	12	6	18	Cr 87 [27.6] (SmC 86) SmA 112 [4.2] Iso

<sup>a</sup> Alle Werte sind der ersten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve (10 K/min) entnommen. Eine Ausnahme stellt E/2,6 dar, bei der die Klärenthalpie der dritten Heizkurve entnommen ist.

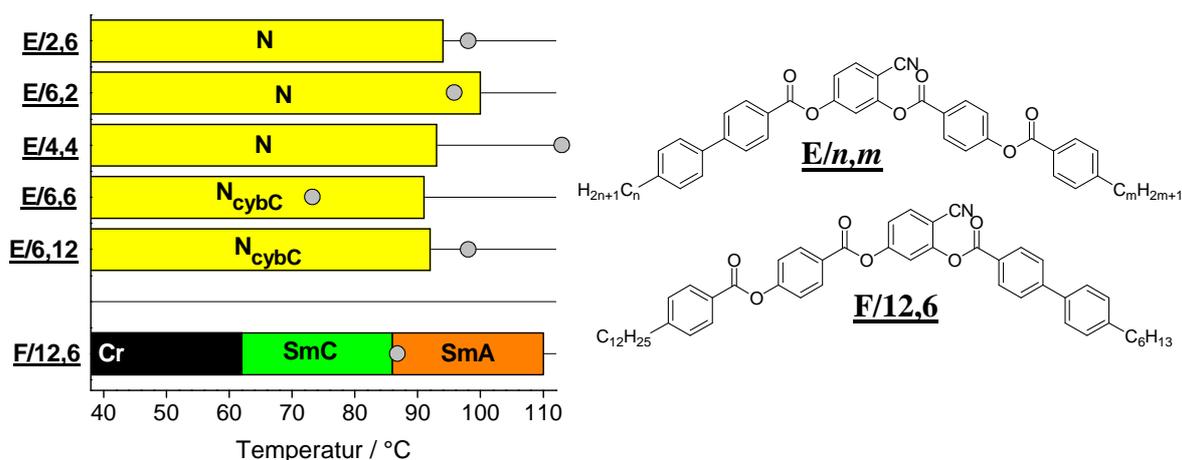


Abb. 5-36: Phasenumwandlungstemperaturen beim Kühlen für die Verbindungen **E/n,m** und **F/n,m**. Die grauen Kreise symbolisieren die Schmelzpunkte der Verbindungen.

Mittel 8 – 18 Kohlenstoffatomen. Folglich liegt der Fokus wiederum auf kurzen bis mittellangen *bent-core* Mesogenen, um die nematischen Phasen näher zu studieren.

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, bilden die Verbindungen **E/n,m** ausschließlich nematische Mesophasen aus. Die Phasen treten sowohl enantiotrop als auch monotrop auf, wobei in Abhängigkeit der Kettenlängen kein direkter Zusammenhang bezüglich der Stabilität zu verzeichnen ist.

Die Kristallisationstendenz ist bei allen Verbindungen **E/n,m** sehr niedrig (Abb. 5-36), sodass die nematischen Phasen bis nahezu Raumtemperatur unterkühlbar sind. Die Kristallisation setzt häufig erst nach längerer Lagerung oder dem erneuten Aufheizen ein. Elektrooptische Untersuchungen an den Verbindungen **E/n,m** ergaben keine Schaltbarkeiten für diese Verbindungen, sodass keine polare Ordnung in den nematischen Phasen vorliegt.

Die kurzen Verbindungen **E/n,m** mit einer Gesamtkettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen bilden vermutlich eine einfache nematische Mesophase N mit einer Nahordnung der Molekülschwerpunkte aus.

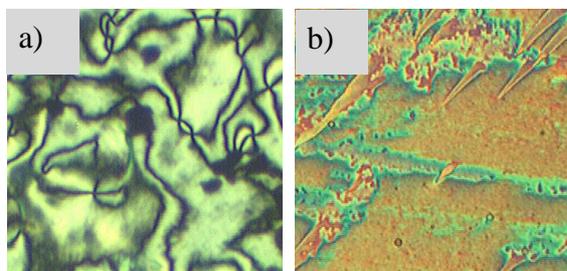


Abb. 5-37: Texturen der Mesophasen zwischen gekreuzten Polarisatoren: a) N Phase von **E/4,4** bei 90 °C; b) N<sub>cybC</sub> Phase von **E/6,12** bei 83 °C.

Die Mesogene **E/n,m** mit einer Gesamtkettenlänge von 12 – 18 Kohlenstoffatomen bilden N<sub>cybC</sub> Phasen aus, wie die typischen Röntgenstreubilder, am Beispiel von **E/6,12**, mit einem hantelförmigen

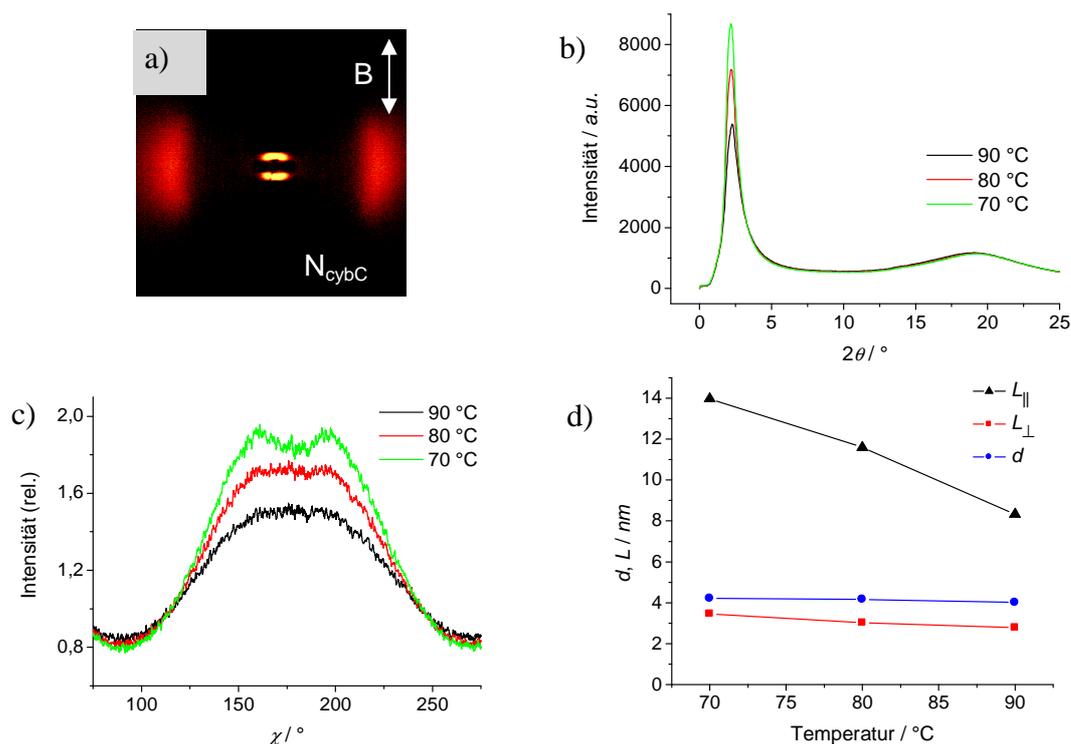


Abb. 5-38: Röntgenografische Untersuchungsergebnisse für Verbindung **E/6,12**: a) Röntgenstreubild des Klein- und Weitwinkelbereichs einer im Magnetfeld orientierten Probe bei 80 °C (abzüglich  $I_{\text{Iso},105^\circ\text{C}}$ ); b)  $\theta$ -Scans über den Klein- und Weitwinkelbereich; c)  $\chi$ -Scans über den Kleinwinkelbereich ( $2\theta = 1-4^\circ$ ); d) Clustergrößen in transversaler ( $L_{\perp}$ ) und longitudinaler ( $L_{\parallel}$ ) Ausdehnung sowie  $d$ -Werte bei den entsprechenden Temperaturen in der  $N_{\text{cybC}}$  Phase.

Streumaximum parallel zum Äquator belegen (Abb. 5-38). Es lassen sich zwei Maxima der Intensitätsverteilung innerhalb der Kleinwinkelstreuung erkennen. Die Intensität der Kleinwinkelstreuung übertrifft die im Weitwinkelbereich deutlich um ein Vielfaches, was der  $\theta$ -Scan belegt. Anhand des  $\theta$ -Scans ist zudem der Intensitätsanstieg der Kleinwinkelstreuung mit sinkender Temperatur zu beobachten, wobei die Position des Maximums keine merkliche Veränderung erfährt. Die Position sowie die Intensität der Weitwinkelstreuung bleiben bei Temperaturenveränderungen konstant.

Die Differenzierung zwischen einer geeigneten cybotaktischen Struktur vom Typ SmC und einer orthogonalen vom Typ SmA ermöglichen die  $\chi$ -Scans über den Kleinwinkelbereich in Abb. 5-38. Diese sind für drei verschiedene Messtemperaturen (90, 80 und 70 °C) dargestellt. Beim Vergleich der Kurven wird deutlich, dass eine Temperaturerniedrigung hierbei mit einem Anstieg der relativen Intensität der Maximalwerte einhergeht. Die Kurvengestalt belegt eine  $N_{\text{cybC}}$  Phase mit einem temperaturabhängigen Neigungswinkel von  $\sim 25^\circ$  in den SmC

Clustern. Dieser ist mit den bei den Phenylbenzoaten A/n,m gefundenen Werten von 17–24° vergleichbar. Auch die durchschnittlichen Clustergrößen (Abb. 5-38) sind mit denen der Phenylbenzoate vergleichbar. Somit sind die mesomorphen Eigenschaften der Verbindungen E/n,m analog denen der Benzoate A/n,m. Die kurzkettigen Verbindungen mit  $(n+m) = 8$  bilden nematische Phasen, welche bei Kettenverlängerung  $N_{\text{cybC}}$  Charakter annehmen.

Auf die nematischen Phasen wirkt sich die Verkürzung der, der Cyangruppe zugewandten, Flügelgruppe (E/6,12) destabilisierend aus. Auch treten die CybC und SmC Phasen, welche für A/6,12 beobachtbar sind, nicht auf. Schichtstrukturen werden also durch den Austausch einer Phenylbenzoat- durch eine Biphenylgruppe unterdrückt. Der Tilt in den  $N_{\text{cybC}}$  Phasen bleibt jedoch unverändert erhalten.

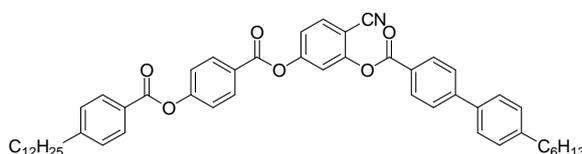
Ganz anders verhält sich die zu E/6,12 isomere Verbindung F/12,6. Diese bildet zwei Mesophasen aus, wobei es sich um eine enantiotrope Hoch- und eine monotrope Tieftemperaturphase handelt. Beim Abkühlen aus dem isotropen flüssigen Zustand findet man die typische Textur einer uniaxialen SmA Phase (Abb. 5-39). Beim weiteren Abkühlen werden bei 86 °C die zuvor optisch isotropen Bereiche doppelbrechend, was sich in grauen unspezifischen Domänen manifestiert. Die fokal-konischen Domänen bleiben bestehen, was für den Erhalt der smektischen Schichtstruktur spricht. Der Übergang in die Tieftemperaturphase bei 86 °C wird in den DSC Kühlkurven nicht anhand eines Umwandlungspeaks angezeigt. Bei 62 °C tritt die Kristallisation ein, was sowohl polarisationsmikroskopisch als auch im DSC beobachtet wird. Untersuchungen mit angelegter Dreiecksspannung belegen weder für die Hoch- noch für die Tieftemperaturphase eine polare Ordnung.

Röntgenstreuungsexperimente an orientierten Proben von F/12,6 belegen smektische Mesophasen. Sowohl in der Hoch- als auch in der Tieftemperaturphase finden sich punktförmige, scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich entlang des Meridians (jeweils 1. Ordnung), die auf eine Schichtstruktur schließen lassen. In der Weitwinkelregion befindet sich die diffuse Streuung mit dem Streuingsmaximum bei  $d = 0.47$  nm auf dem Äquator. Es ist ein lediglich geringer Anstieg des Schichtabstandes von 4.2 nm in der SmA zu 4.3 nm in der Tieftemperaturphase zu verzeichnen.

Die  $\chi$ -Scans in Abb. 5-39 über einen ausgewählten Bereich der Klein- und Weitwinkelregion belegen die orthogonale Orientierung der Mesogene innerhalb der Schichten für die SmA

Phase. Im Kleinwinkelbereich zeigt die azimutale Intensitätsverteilung sowohl in der Hoch- als auch in der Tieftemperaturphase je ein singuläres Maximum ohne eine Separation, wobei die Extremwerte mit kleineren Schwankungen zwischen  $\chi = 173$ - $176^\circ$  angesiedelt sind.

In der Weitwinkelregion zeigen die Kurven bei allen Messtemperaturen zwei Maxima, wobei eine Anpassung an den Kurvenverlauf auf der Basis von je einer Lorentz-Funktion pro Maximum gelingt. Die Maxima finden sich bei  $84^\circ$  bzw.  $267^\circ$ , sodass in der Differenz etwa  $90^\circ$  resultieren. Folglich legen die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen auch für die Tieftemperaturphase eine Ausrichtung der Mesogene innerhalb der Lamellen orthogonal zur Schichtebene nahe. Man findet jedoch am Übergang von der SmA Phase zur Tieftemperaturphase eine Verringerung des Anstiegs der  $d$ -Werte (Abb. 5-39), was ein



**F/12.6:** Cr 87 [27.6] (SmC 86) SmA 112 [4.2] Iso\*

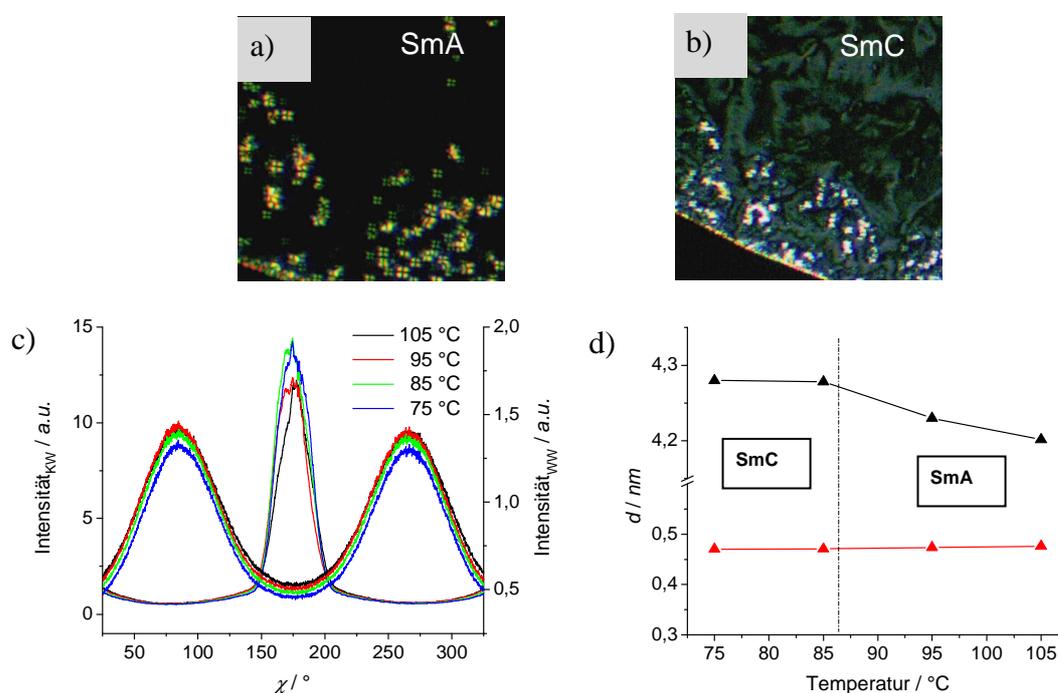


Abb. 5-39: Verbindung **F/12.6**: Texturen der Mesophasen von **F/12.6** zwischen gekreuzten Polarisatoren: a) SmA bei  $97^\circ\text{C}$ , b) SmC bei  $85^\circ\text{C}$ ; c)  $\chi$ -Scans über die Kleinwinkelreflexe ( $2\theta = 1.5$ - $4^\circ$ ) sowie über den Bereich der diffusen Weitwinkelstreuung ( $2\theta = 15$ - $25^\circ$ ); d) Temperaturabhängigkeit der  $d$ -Werte (Schichtreflexe schwarz, Weitwinkelstreuung rot).

\* Angabe der Umwandlungstemperaturen in  $^\circ\text{C}$ , sowie der –Enthalpien in [kJ/mol].

Hinweis für eine einsetzende geringfügige Neigung der Moleküle ist. Die Vergrößerung des Schichtabstandes in der SmA Phase wird auf die zunehmende Versteifung der Alkylketten bei Temperaturenniedrigung zurückgeführt. Durch das Einsetzen der Neigung der Moleküle am Phasenübergang bei 86 °C wird dieser Effekt teilweise kompensiert und folglich eine Verringerung des Anstiegs der  $d(T)$ -Kurve beobachtet. Somit handelt es sich bei der Tieftemperaturphase um eine SmC Phase mit kleinem Neigungswinkel ( $\leq 5^\circ$ ), welcher unterhalb der Auflösung der 2D-Röntgenexperimente liegt.

Mit den Verbindungen **E/n,m** und **F/n,m** wurden 4-Cyanresorcinolderivate dargestellt, die Phenylbenzoat- und Biphenylsegmente kombinieren. Sie stellen somit ein Bindeglied zwischen der Biphenylreihe **B/(O)n** und den Bisbenzoaten **A/n,m** dar.

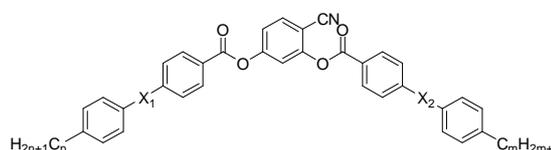
Die Mesogene **E/n,m** bilden tendentiell geneigte Mesophasen aus (z.B. N<sub>cybC</sub>). Der Einfluss der Phenylbenzoateinheiten ist offensichtlich dominierend, sodass bezüglich der mesomorphen Eigenschaften eine größere Ähnlichkeit zu den Phenylbenzoaten **A/n,m** resultiert. In den Verbindungen **E/n,m** liegen die COO-Gruppen des Phenylbenzoatflügels nahezu mit der Cyangruppe in einer Linie, wodurch ein größeres Dipolmoment im Vergleich zu Verbindung **F/12,6** resultiert.

Somit ähneln die flüssigkristallinen Eigenschaften von Verbindung **F/12,6** mit einem niedrigen Gesamtdipolmoment mehr denen der Biphenylderivate **B/(O)n**. Es werden SmA Phasen stärker begünstigt. Erst bei Temperaturenniedrigung erfolgt der Übergang zu einer nur leicht geneigten SmC Phase. Auch die Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen ist bei Verbindung **F/12,6** stark ausgeprägt.

## 5.2.2 Kombination von Biphenyl- und Terephthalat-Flügelgruppen G/n,m; H/n,m

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Mesogene weisen als Verknüpfungseinheiten ( $X_1$ ,  $X_2$ ) zwischen den Benzenringen in den Flügeln eine Einfachbindung sowie eine Carboxylgruppe, welche in die Peripherie des Moleküls zeigt, auf. Für Verbindung G/6,6 bildet eine kurze, rigide Biphenyleinheit das aromatische Segment, welches von der Cyangruppe abgewandt ist. Den Flügel auf der Seite der Cyangruppe bildet ein 4-(4-Alkylphenoxy-carbonyl)benzoat, was vereinfacht als Terephthalateinheit bezeichnet wird. Bei den Verbindungen H/n,m sind die Flügelgruppen vertauscht.

Tabelle 7: Struktur, Phasenumwandlungstemperaturen und Enthalpien der Verbindungen G/n,m und H/n,m.



Verb.	$X_1$	$X_2$	$n$	$m$	$n+m$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] <sup>a</sup>
<u>G/6,6</u>	- Bp	COO Ter	6	6	12	Cr 101 [34.8] (SmC 89 [1.4]) SmA 115 [3.5] Iso
<u>H/6,6</u>	OOC Ter	- Bp	6	6	12	Cr 122 [39.7] (SmCP <sub>A</sub> 81 [0.5]) SmA 126 [3.9] Iso
<u>H/14,6</u>	OOC Ter	- Bp	14	6	20	Cr 102 [37.1] (SmCP <sub>A</sub> ~63 SmAP <sub>A</sub> 83) SmAP <sub>R</sub> 145 [6.8] Iso

<sup>a</sup> Alle Werte sind der ersten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve (10 K/min) entnommen.

Das kurz-kettige Mesogen G/6,6, als repräsentatives Beispiel für diese Kombinationsmöglichkeit, trägt in den terminalen Positionen je eine Hexylkette. Differentialkalorimetrisch werden für diese Verbindung eine enantiotrope Hoch- sowie eine monotrope Tieftemperaturphase mit einer Phasenumwandlung bei 89 °C gefunden.

Bei der polarisationsmikroskopischen Analyse wird beim Abkühlen aus dem isotropen Zustand eine stark doppelbrechende Fächertextur beobachtet, was auf eine SmA Phase hindeutet. Bei 89 °C geht die Fächer- in eine prägnante Schlierentextur über, wobei während der Phasenumwandlung Defekte zu beobachten sind, von denen sowohl zwei als auch vier Streifen ausgehen. Die Disklinationsstärke beträgt kurzzeitig  $\frac{1}{2}$  und 1. Nach der vollständigen Umwandlung liegen nur noch Disklinationen der Stärke 1 vor. Dieses charakteristische Bild

weist auf eine SmC Phase hin.<sup>4</sup> Mit der parallelen Ausrichtung der Schichtebenen nimmt die Moleküllängsachse eine Orientierung an, welche als geneigt homöotrop bezeichnet wird. Der Direktor ist im Bezug zur Oberflächennormalen geneigt ausgerichtet, wobei die Neigung sehr nah am Tiltwinkel  $\beta$  der Mesogene liegt.<sup>93</sup>

Die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen an orientierten Proben von **G/6,6** bestätigen die Beobachtungen für die Hoch- und Tieftemperaturphase. Repräsentative Streubilder der Klein- und Weitwinkelbereiche in der SmA sowie in der SmC Phase sind in Abb. 5-40 c) und d) dargestellt. Für beide Fälle bestätigt die diffuse Streuung in der Weitwinkelregion den fluiden Charakter der Mesophasen. Im Kleinwinkelbereich sind für

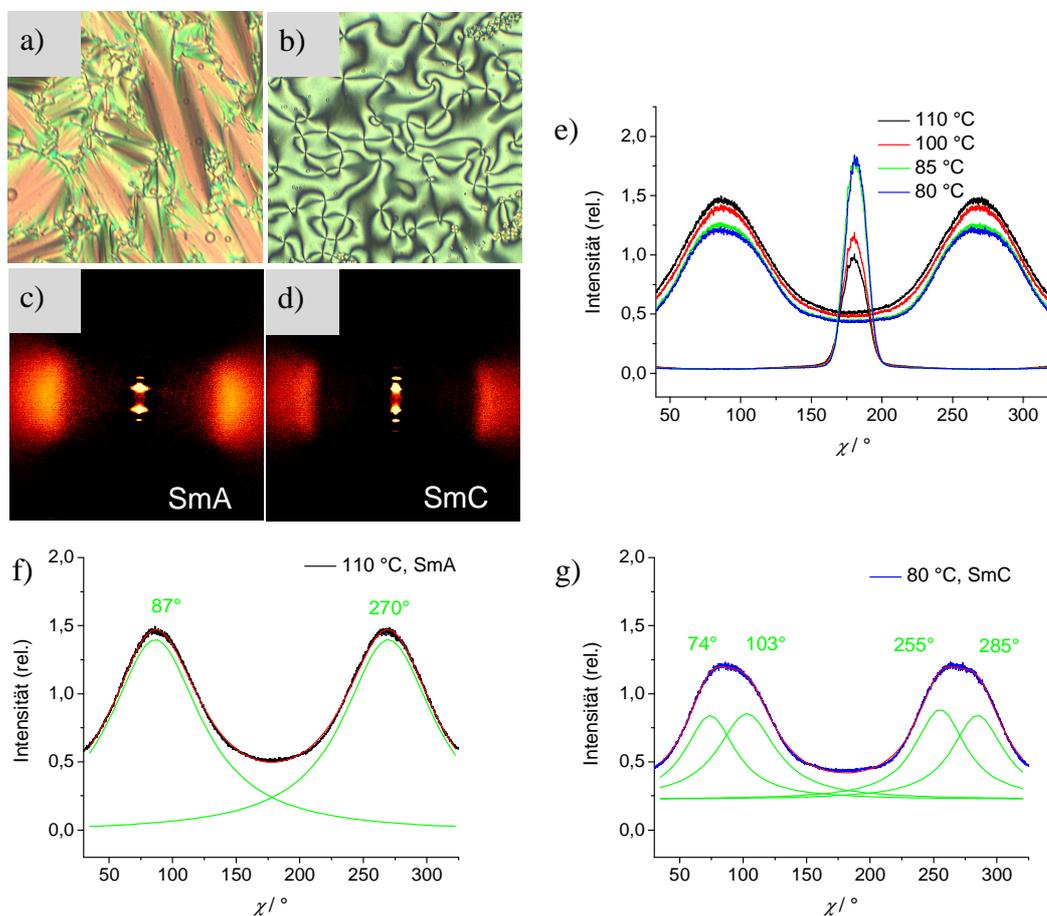


Abb. 5-40: Untersuchungsergebnisse von Verbindung **G/6,6**: Texturen der Mesophasen zwischen gekreuzten Polarisatoren: a) SmA bei 115 °C, b) SmC bei 85 °C; Röntgenstreubilder des Weitwinkelbereichs einer orientierten Probe von **G/6,6** mit relativer Intensität: c) SmA Phase bei 110 °C, d) SmC Phase bei 80 °C; Röntgenstreudiagramme der Mesophasen bei den entsprechenden Temperaturen: e)  $\chi$ -Scans über die Kleinwinkelreflexe ( $2\theta = 1-4^\circ$ ) sowie über den Bereich der diffusen Weitwinkelstreuung ( $2\theta = 15-25^\circ$ ), f)  $\chi$ -Scan über die diffuse Weitwinkelstreuung ( $2\theta = 15-25^\circ$ ) bei 110 °C in der SmA Phase sowie d) bei 80 °C ( $2\theta = 1-4^\circ$ ) in der SmC Phase. (Für f) und g) gilt: schwarze Linie: relative Intensität; grüne Linien: angepasste Lorentz-Funktionen der Streuung mit Angabe der berechneten Maxima; rote Linie: Resultierende.)

beide Phasen scharfe punktförmige Schichtreflexe zu erkennen, welche in einer Linie auf dem Meridian angeordnet sind.

In der Hochtemperaturphase beträgt der Schichtabstand  $d = 3.61$  nm, was sehr gut mit der Moleküllänge ( $L_{\text{mol}} = 4.0$  nm) korreliert. Die diffuse Weitwinkelstreuung zeigt ein Intensitätsmaximum auf dem Äquator bei  $d = 0.47$  nm. Die charakteristische senkrechte Ausrichtung der Schichtreflexe zur diffusen Weitwinkelstreuung spricht für eine orthogonale Organisation der Mesogene in den Schichten und somit für eine SmA Phase. Die  $\chi$ -Scans über die Klein- und Weitwinkelregion bestätigen dies für die Hochtemperaturphase (Abb. 5-40 e). Im Kleinwinkelbereich zeigen die Kurvenverläufe je ein singuläres Maximum ohne jegliches Splitting oder eine Separation. In der Weitwinkelregion zeigen die Kurven zwei Maxima. Am Beispiel des  $\chi$ -Scans über die Weitwinkelregion bei  $110$  °C ist ersichtlich, dass auf der Basis von je einer Lorentz-Funktion pro Maximum eine sehr gute Anpassung an den Kurvenverlauf gelingt. Die Zentren der Streuungshöchstwerte werden bei  $87^\circ$  und  $270^\circ$  gefunden, sodass die Differenz der Maxima zwischen Klein- und Weitwinkelbereich jeweils ca.  $90^\circ$  beträgt, was die orthogonale Ausrichtung der Mesogene in den Schichten belegt.

Das Röntgenstreubild der Tieftemperaturphase bei  $80$  °C zeigt ein fast identisches Aussehen wie das der SmA Phase. Im Kleinwinkelbereich sind ebenfalls die Schichtreflexe entlang des Meridians zu finden, wobei im Vergleich zur SmA Phase zusätzlich die Reflexe der dritten Ordnung mit einer sehr schwachen Intensität zu erkennen sind. Das Auftreten dieser Reflexe spricht für eine gut orientierte Schichtstruktur mit scharfen Phasengrenzen. Die Position der Schichtreflexe verändert sich beim Übergang von der SmA in die SmC Phase nicht. Lediglich die Intensität des Reflexes erster Ordnung nimmt im Vergleich zur SmA Phase stark zu. Der  $d$ -Wert wird zu  $3.60$  nm berechnet. Somit verändert sich auch der Schichtabstand beim Phasenübergang nicht maßgeblich ( $d_{\text{SmA}} = 3.61$  nm).

Nur der  $\chi$ -Scan über die Weitwinkelregion zeigt die Veränderung im Vergleich zur SmA Phase auf. Der Kurvenverlauf zeigt scheinbar zwei Maxima, welche sich jeweils in Form eines abgeflachten Plateaus präsentieren. Eine Kurvenanpassung gelingt auf der Grundlage von je zwei Lorentz-Funktionen pro Maximum, sodass insgesamt vier Extremwerte für die diffuse Weitwinkelstreuung resultieren. Die Zentren werden bei  $74^\circ$ ,  $103^\circ$ ,  $255^\circ$  sowie  $285^\circ$  bestimmt. Aus der Verteilung der diffusen Weitwinkelstreuung erfolgt die Berechnung des Neigungswinkels der Mesogene zu  $\beta = 14^\circ$  (Gleichung 7). Die geringe Neigung der Mesogene ist konform mit dem nahezu konstant bleibenden Schichtabstand. Im Verleich zu üblichen

SmC Phasen von *bent-core* Mesogenen ist die Neigung von  $14^\circ$  niedrig, jedoch größer als die gefundene bei Verbindung **F/12,6**.

SmA – SmC Übergänge unter Beibehaltung der Schichtdicke oder Vergrößerung der Schichtabstände wurden bereits bei anderen *bent-core* Mesogenen beobachtet. So zeigt ein von WIRTH et al. beschriebenes 4-Cyanresorcinolbasiertes Mesogen **C<sub>6</sub>O** mit Schiff'schen Basen als Flügelgruppen sowie terminalen Hexyloxyketten ein ähnliches Mesophasenverhalten.<sup>64</sup> Die Verbindung **C<sub>6</sub>O** bildet eine vielfältige Polymorphie aus, die unter anderem den direkten Übergang von SmA zu SmC bei Temperaturniedrigung einschließt. Mit einer Enthalpie von  $\Delta H = 1.8$  kJ/mol liegt diese Umwandlung sehr nah an der von **G/6,6** ( $\Delta H = 1.4$  kJ/mol). Für **C<sub>6</sub>O** wird ebenfalls ein sehr geringer Neigungswinkel von  $\beta = 14-15^\circ$  in der SmC Phase gefunden, wobei der Schichtabstand von SmA zu SmC konstant bleibt. Zur Erklärung der gleichbleibenden Schichtdistanz werden zwei Faktoren herangezogen, die sich bezüglich des Resultats entgegenwirken. So beweisen NMR-Untersuchungen die Verkleinerung des Biegungswinkels  $\alpha$  in der Verbindung bei Temperaturniedrigung. Dieses Phänomen in Zusammenspiel mit der einsetzenden Neigung der Moleküle in den Lamellen zieht eine Verkleinerung des Schichtabstandes nach sich. Dem gegenüber steht der Anstieg des Orientierungsordnungsparameters  $S$ , welcher die Vergrößerung des Schichtabstandes bewirkt. Das Zusammenspiel dieser sich gegenteilig auswirkender Phänomene bedingt schließlich die Konstanz des Schichtabstandes  $d$ .

Von MURTHY et al.<sup>123</sup> sind *bent-core* Mesogene mit Terephthalat-Flügeln beschrieben, die in der 4-Position des zentralen Benzenrings einen Chlor- bzw. einen Bromsubstituenten tragen. Für diese Verbindungen, mit terminalen Alkoxyketten ab einer Länge von  $n = 14$ , wird bei Erniedrigung der Temperatur die Umwandlung von der SmA zur SmC<sub>s</sub>P<sub>A</sub> Phase beobachtet, wobei der Schichtabstand sogar einem stetigen Anstieg unterworfen ist. Als Erklärung wird an dieser Stelle die Interkallation der verhältnismäßig langen terminalen Ketten in benachbarten Schichten angegeben.

Eine weitere Erklärung für die Konstanz des Schichtabstands  $d$  beim Übergang von SmA zu SmC liefert das „diffuse-cone“ Modell von DEVRIES.<sup>124-125</sup> Hierbei liegt sowohl in der SmA als auch in der SmC Phase jeweils eine Schichtstruktur vor, in denen die Mesogene getiltet sind. In der SmA Phase sind die Tiltrichtungen randomisiert, sodass die Moleküle innerhalb eines Konus fluktuieren, woraus wiederum optische Uniaxialität entlang der optischen Achse (der Schichtnormalen  $k$  bzw. des Direktors  $n$ ) resultiert. Bezüglich der Ausrichtungen des

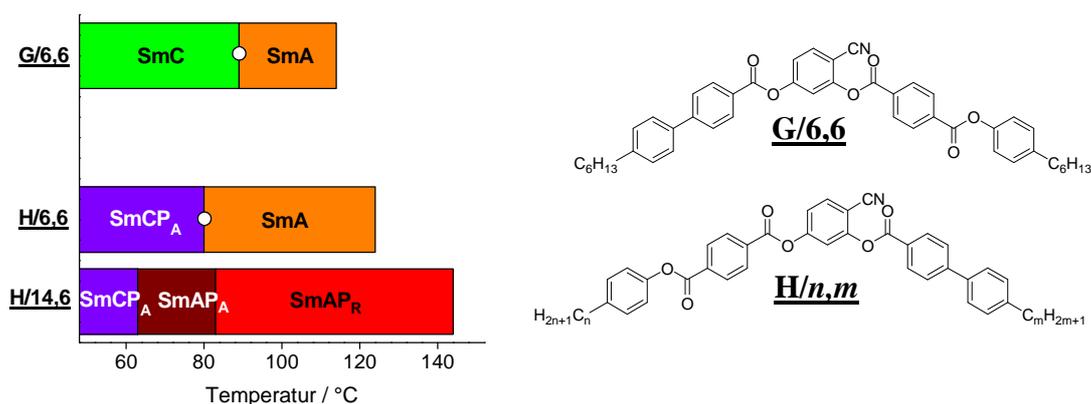


Abb. 5-41: Phasenumwandeltemperaturen beim Kühlen für die Verbindungen **G/6,6** und **H/n,m**. (Die weißen Kreise symbolisieren die Phasenumwandlungen zwischen verschiedenen flüssigkristallinen Phasen, welche mit einer Enthalpieänderung verbunden sind.)

Mesogenitils über die einzelnen Schichten hinaus liegt keine Korrelation vor. Beim Übergang in die SmC Phase setzt eine Fernordnungskorrelation entlang der Schichtnormalen  $k$  ein, welche mit der Ausrichtung der Neigungen entlang einer Vorzugsorientierung einhergeht und zum makroskopischen Tilt  $\beta$  führt. Der Übergang von SmA zu SmC ist folglich eine Unordnungs-Ordnungs-Umwandlung<sup>126</sup> der lokalen Richtungen der molekularen Neigungsfluktuation, welche nicht mit einer Veränderung der Schichtdicke einhergeht.<sup>127</sup> Der niedrige Neigungswinkel von  $14^\circ$  in der SmC Phase, welcher sehr nah an der Inklination in der SmA Phase ( $18\text{-}24^\circ$ ) liegt,<sup>127</sup> spricht zudem für das beschriebene DEVRIES Verhalten.

Die Verbindungen **H/n,m** tragen den Terephthalat-Flügel gegenüber der Cyangruppe. Eine kurze, rigide Biphenyleinheit bildet das andere aromatische Segment. Die beiden Mesogene bilden ausschließlich smektische Phasen aus. Als enantiotrope Hochtemperaturphasen treten, jeweils uniaxial, eine einfache SmA sowie eine lokal polare SmAP<sub>R</sub> Phase auf. Beide Verbindungen gehen bei Temperaturerniedrigung in monotrope, biaxiale Tieftemperaturphasen über. Für **H/6,6** wird hierfür im DSC eine Umwandlungsenthalpie gefunden, was bei Verbindung **H/14,6** nicht der Fall ist. Die Verlängerung der terminalen Alkylketten geht mit einer Erhöhung der Mesophasenstabilität einher. So zeigt **H/14,6** eine niedrigere Schmelz- sowie eine höhere Klärtemperatur im Vergleich zu **H/6,6**.

Die Texturen von homöotrop orientierten Proben der Verbindungen **H/n,m** präsentieren sich pseudoisotrop in der uniaxialen SmA bzw. in der SmAP<sub>R</sub> Phase. Beim Übergang in die biaxialen Tieftemperaturphasen werden die Texturen doppelbrechend unter Ausbildung grauer Schlieren (Abb. 5-42).

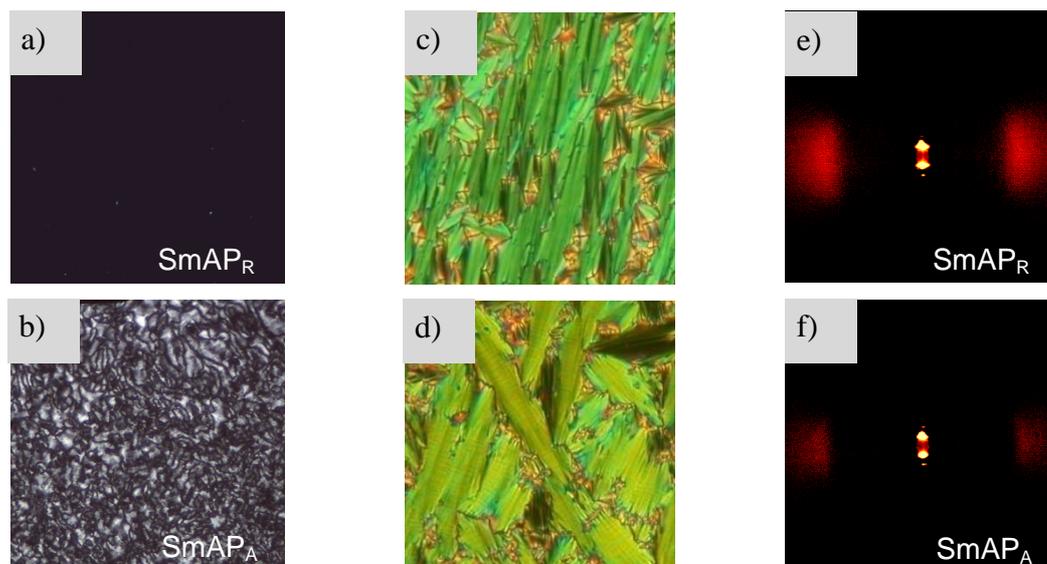


Abb. 5-42: Texturen der Mesophasen einer homöotrop orientierten Probe von **H/14,6** zwischen gekreuzten Polarisatoren: a) SmAP<sub>R</sub> bei 124 °C, b) SmAP<sub>A</sub> bei 76 °C; Texturen der Mesophasen einer planaren Probe von **H/14,6**: c) SmAP<sub>A</sub> bei 63 °C (ohne Wartezeit), d) SmCP<sub>A</sub> bei 63 °C (mit Wartezeit, anderer Bereich); Röntgenstreubilder des Weitwinkelbereichs einer orientierten Probe von **H/14,6** (abzüglich  $I_{\text{Iso},150\text{ °C}}$ ): e) SmAP<sub>R</sub> Phase bei 120 °C, f) SmAP<sub>A</sub> Phase bei 70 °C.

Die röntgenografischen Untersuchungen der Verbindungen **H/n,m** bestätigen jeweils die Schichtstruktur sowie die orthogonale Ausrichtung der Mesogene innerhalb der Lamellen für die SmA Phasen. Die punktförmigen Schichtreflexe (1. und 2. Ordnung) im Kleinwinkelbereich sind auf dem Meridian lokalisiert. Die Ausrichtung der Reflexe zur diffusen Weitwinkelstreuung auf dem Äquator ist orthogonal. Der Schichtabstand in der SmAP<sub>R</sub> Phase von Verbindung **H/14,6** wird zu  $d = 4.5 \text{ nm}$  berechnet. Mit Temperaturerniedrigung steigt der Schichtabstand beim Übergang in die Tieftemperaturphase auf  $4.7 \text{ nm}$  an. Der mittlere, laterale Abstand der Mesogene in den Schichten bleibt dagegen mit  $0.5 \text{ nm}$  konstant.

Die elektrooptischen Untersuchungen bestätigen mit einem breiten Polarisationspeak pro Halbperiode und einer spontanen Polarisation von etwa  $P_s = 100 \text{ nC/cm}^2$  (135 °C, 200 V<sub>PP</sub>, 10 Hz, 5 kΩ) die SmAP<sub>R</sub> Phase von **H/14,6** (Abb. 5-43). Die randomisierten, polaren Domänen weisen eine ausreichend große Kohärenzlänge auf, sodass im elektrischen Feld ab einer entsprechenden Schwellspannung eine Ausrichtung der Domänen erfolgt. Dem Langevin-Prozess folgend, wird somit eine makroskopisch polare Ordnung induziert.<sup>51,53</sup>

Wie oben angedeutet, wird unterhalb 83 °C für **H/14,6** bei homöotroper Orientierung optische Biaxialität beobachtet. Bei planarer Oberflächenanbindung weist die Fächertextur keine

Bereiche unterschiedlicher Doppelbrechung mit unregelmäßiger Gestalt auf, sodass es keinen Hinweis auf eine einsetzende Neigung der Moleküle in den Schichten gibt (siehe Diskussion im Abschnitt 5.1.3). Mit angelegter Dreiecksspannung werden zwei voneinander separierte Schaltpeaks pro Halbperiode registriert, was die Ausbildung einer polaren, antiferroelektrischen Schichtkorrelation anzeigt. Die spontane Polarisierung steigt

auf bis zu  $P_s = 420 \text{ nC/cm}^2$  bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  an. Es handelt sich somit mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine nichtgeneigte  $\text{SmAP}_A$  Phase.<sup>115</sup> Der tristabile Schaltprozess in der  $\text{SmAP}_A$  Phase erfolgt durch die Rotation der Moleküle um ihre Längsachse.<sup>43</sup>

Ab  $63 \text{ }^\circ\text{C}$  wachsen langsam Streifen in der Fächertextur von **H/14,6**, welche eine einsetzende Neigung der Moleküle bei dieser Temperatur anzeigen könnten. Das antiferroelektrische Schaltverhalten bleibt bestehen und der eventuell auftretende Neigungswinkel liegt unterhalb der Auflösung der zur Verfügung stehenden Röntgenexperimente.

Die *bent-core* Mesogene mit einem Biphenyl- und einem Terephthalat-Flügel bilden somit ausschließlich smektische Mesophasen aus. Der niedrige Neigungswinkel der Mesogene in der  $\text{SmC}$  Phase sowie die Konstanz des Schichtabstands (beim  $\text{SmA} - \text{SmC}$  Übergang) für Verbindung **G/6,6** wird hierbei als DEVRIES Verhalten aufgefasst und anhand des „diffuse-cone“ Modells diskutiert.

Die Verbindungen **H/n,m**, bestehend aus einer Terephthalat- und einer Biphenyleinheit, verhalten sich ähnlich den Terephthalaten **C/n,m**. Das Biphenylsegment auf der Seite der Cyangruppe begünstigt jedoch offensichtlich die orthogonale Ausrichtung der Moleküle in den Schichten. So wird die  $\text{SmAP}_R$  Phase für **H/14,6** in einem sehr breiten Temperaturbereich gefunden. Darunter schließt sich eine  $\text{SmAP}_A$  Phase an und erst bei niedrigen Temperaturen setzt eine Neigung in der  $\text{SmCP}_A$  Phase ein. Die Ausbildung der Schichtpolarisation ist somit in diesem Fall nicht unmittelbar mit der Neigung der Moleküle verknüpft.

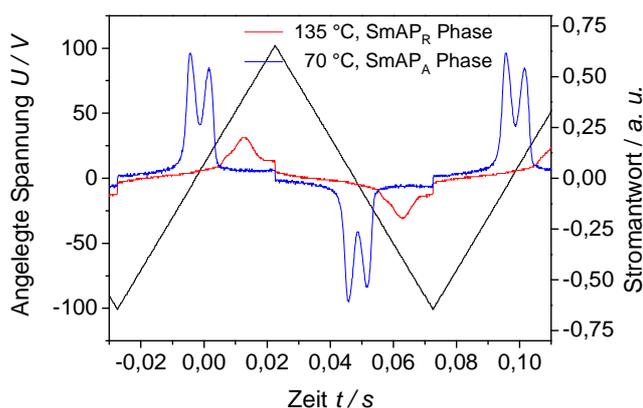
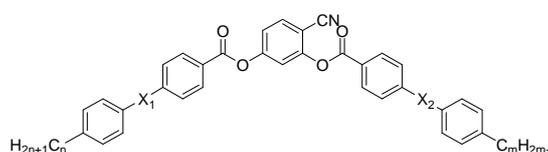


Abb. 5-43: Schaltkurven aus den elektrooptischen Untersuchungen an Verbindung **H/14,6** in einer  $6 \mu\text{m}$  ITO-beschichteten Zelle ( $200 \text{ V}_{\text{PP}}$ ,  $10 \text{ Hz}$ ,  $5 \text{ k}\Omega$ ) bei angelegter Dreiecksspannung.

### 5.2.3 Kombination von Phenylbenzoat- und Terephthalat-Flügelgruppen I/n,m; J/n,m

Als weitere Strukturvariation werden in diesem Abschnitt 4-Cyanresorcinolbasierte *bent-core* Mesogene vorgestellt, die in den Flügeln eine Terephthalatgruppe mit einer Phenylbenzoateinheit kombinieren. Die Strukturisomere I/12,6 und J/12,6 tragen in den terminalen Positionen jeweils eine Dodecyl- und eine Hexylkette. Lediglich in der Ausrichtung der Carboxylgruppen in den Flügeln unterscheiden sich die Verbindungen.

Tabelle 8: Struktur, Phasenumwandlungstemperaturen und Enthalpien der Verbindungen I/n,m und J/n,m.



Verb.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	n	m	n+m	Umwandlungstemperaturen T/ °C
						[ΔH/ kJ·mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
<u>I/12,6</u>	COO Benz	COO Ter	12	6	18	Cr 83 [6.3] (SmCP <sub>A</sub> 55 SmC <sub>α</sub> P <sub>A</sub> 81 [0.4]) SmAP <sub>R</sub> 134 [5.6] Iso
<u>J/12,6</u>	OOC Ter	OOC Benz	12	6	18	Cr 87 [15.4] (SmC <sub>α</sub> P <sub>A</sub> 71 [0.5]) SmC <sub>s</sub> P <sub>R</sub> [*] 111 [-] SmA 126 [3.4] Iso

<sup>a</sup> Alle Werte sind der ersten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve (10 K/min) entnommen.

Die Verbindungen I/12,6 und J/12,6 zeigen polymorphes Verhalten und bilden jeweils drei smektische Mesophasen aus. Die Texturen beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze sind bei beiden Verbindungen ähnlich (Abb. 5-44). So wird beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze mit planarer Probenorientierung für I/12,6 eine stark doppelbrechende Fächertextur für die uniaxiale smektische A Phase gefunden. Die Doppelbrechung der Textur nimmt ab 81 °C zu, was mit einer Enthalpieänderung verbunden ist und auf eine Phasenumwandlung hinweist. Bei 55 °C werden schließlich Streifen in den Fächern beobachtet, die auf eine geneigte smektische Mesophase schließen lassen. Dieser Übergang wird nicht von einer Umwandlungsenthalpie begleitet. In den Fächern weisen die Bereiche maximaler Auslöschung stets eine Ausrichtung, parallel zu Polarisator und Analysator auf. In den optisch isotropen, homöotrop orientierten Proben findet man bei 81 °C keine Änderung, eine Doppelbrechung tritt erst bei 55 °C auf. Dies spricht für eine SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase im Temperaturbereich zwischen 55 und 81 °C. Eine Rekristallisation wird nicht beobachtet.

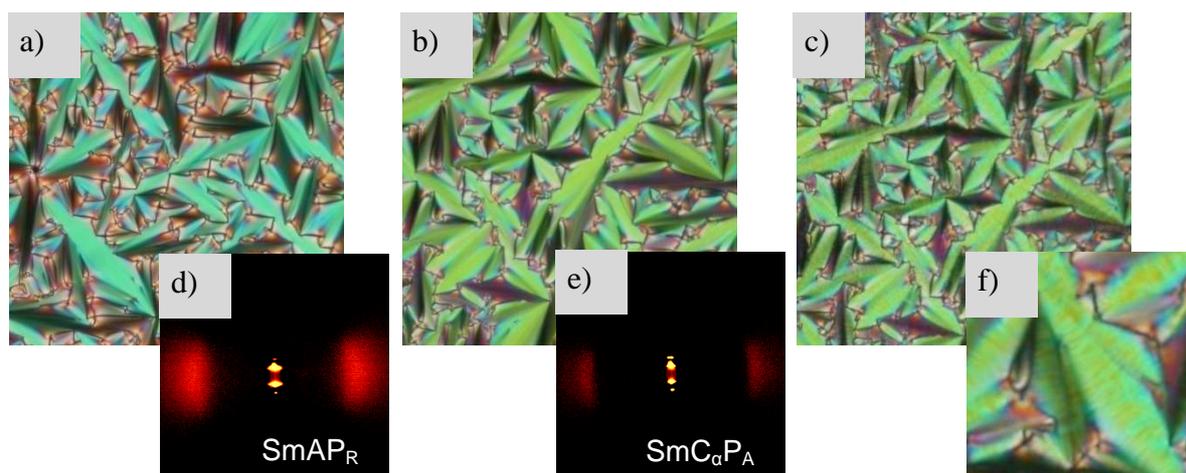


Abb. 5-44: Texturen der Mesophasen von Verbindung **I/12,6** zwischen gekreuzten Polarisatoren bei planarer Probenorientierung: a) SmAP<sub>R</sub> bei 130 °C, b) SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> bei 80 °C, c) SmCP<sub>A</sub> bei 50 °C mit einem vergrößerten Bereich in f); Röntgenstreubilder des Weitwinkelbereichs (abzüglich I<sub>Iso,140 °C</sub>): d) SmAP<sub>R</sub> Phase bei 128 °C, e) SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> bei 70 °C.

Die röntgenografischen Untersuchungen stehen im Einklang mit einer nichtgeneigten Molekülanordnung in der SmAP<sub>R</sub> Phase, können aber wiederum eine geneigte Struktur in den flüssigkristallinen Phasen unterhalb 81 °C nicht eindeutig belegen. So sind im untersuchten Temperaturbereich die punktförmigen Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich bis zur zweiten Ordnung entlang des Meridians lokalisiert (Abb. 5-44). Die diffuse Weitwinkelstreuung belegt den fluiden Charakter der Phase und ist mit dem Maximum bei  $d = 0.49$  nm auf dem Äquator positioniert. Die  $\chi$ -Scans stehen mit einer senkrechten oder nahezu senkrechten Ausrichtung der Schichtreflexe gegenüber der Weitwinkelstreuung im Einklang. Mit sinkender Temperatur steigen die Schichtabstände mäßig an mit einer leichten Verringerung des Anstiegs bei 81 °C. Dies ist der einzige Hinweis auf eine leicht geneigte Anordnung der Moleküle in der SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase. Der laterale Abstand der Mesogene nimmt geringfügig ab, was eine Erhöhung der Packungsdichte belegt (Abb. 5-45).

Die elektrooptischen Untersuchungen an **I/12,6** bestätigen für die gesamte Mesophasensequenz polares, schaltbares Verhalten (Abb. 5-46). Eine SmAP<sub>R</sub> Phase bildet die Hochtemperaturphase, was bei angelegter Dreiecksspannung durch einen breiten Polarisationspeak pro Halbperiode und eine spontane Polarisation von etwa  $90 \text{ nC/cm}^2$  belegt wird. Zudem ist in der SmAP<sub>R</sub> Phase bei 84 °C eine Doppelbrechung durch ein parallel zu den Schichten einer homöotrop orientierten Probe angelegtes elektrisches Feld induzierbar (In-plane Feld). Dielektrische Messungen, die im Arbeitskreis von Prof. J. Vij durchgeführt

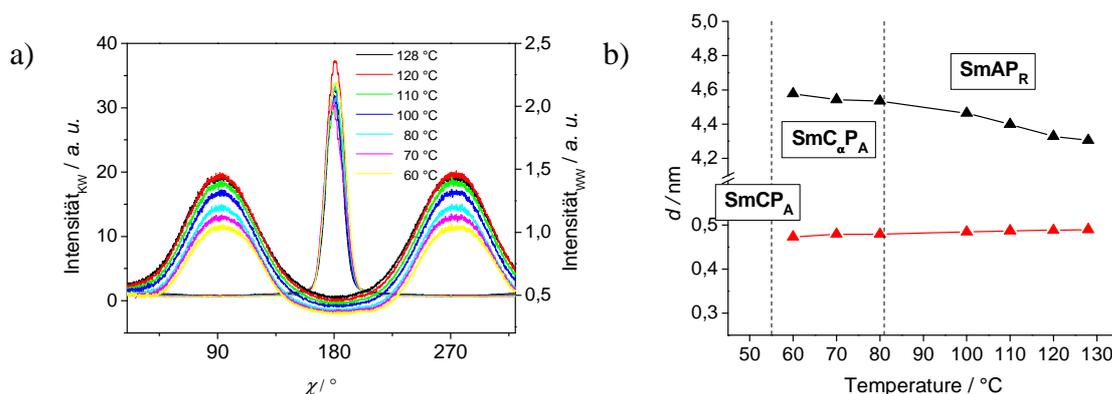


Abb. 5-45: Ergebnisse aus den röntgenografischen Untersuchungen an **I/12,6**: a)  $\chi$ -Scans über die Kleinwinkelreflexe ( $2\theta = 1-5^\circ$ ) sowie über den Bereich der diffusen Weitwinkelstreuung ( $2\theta = 15-25^\circ$ ), b) Auftragung der  $d$ -Werte gegen die Temperatur ( $d_{KW}$  = schwarz,  $d_{WW}$  = rot).

wurden, weisen in der SmAP<sub>R</sub> Phase eine kleine dielektrische Anisotropie  $\Delta\epsilon$  und eine große Relaxationsfrequenz  $f_R$  nach (Abb. 5-46). Mit Erniedrigung der Temperatur wächst  $\Delta\epsilon$ , wobei  $f_R$  stetig sinkt, was die Vergrößerung der polaren Domänen anzeigt und die SmAP<sub>R</sub> Phase bestätigt.

Mit der Phasenumwandlung bei 81 °C werden zwei klar voneinander separierte Polarisationspeaks pro Halbperiode beobachtet, die antiferroelektrisches Schalten belegen. Zudem steigt die spontane Polarisation auf etwa 400 nC/cm<sup>2</sup> an, wobei ein weiteres Anwachsen mit sinkender Temperatur auf bis zu  $P_s = 600$  nC/cm<sup>2</sup> zu verzeichnen ist. Die dielektrische Anisotropie  $\Delta\epsilon$  und die Relaxationsfrequenz  $f_R$  nehmen stark ab, was auf eine zunehmende polare Ordnung in den Schichten hinweist. An der Schatkurve bei 74 °C wird eine ungewöhnliche Form der Schaltpeaks festgestellt (einer der beiden Peaks besitzt eine Schulter). Nach POICIECHA et al. ist dies ein Hinweis für eine Koexistenz von ferroelektrischem und antiferroelektrischem Schalten. Dies belegt das Vorliegen einer schwach korrelierten smektischen Phase<sup>128</sup> und spricht somit ebenfalls für die SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase. Der Neigungswinkel ist erneut zu gering, um diesen mit den röntgenografischen Untersuchungsmethoden nachweisen zu können. Lediglich die Änderung des Anstiegs der  $d$ -Werte deutet auf die einsetzende Neigung unterhalb 81 °C hin.

Die Streifen in der Fächertextur, welche unterhalb 55 °C beobachtet werden, belegen schließlich die geneigte Ausrichtung der Moleküle in den Schichten. Mit zwei Schaltpeaks pro Halbperiode ist keine Änderung im Schaltverhalten zu verzeichnen, was auf eine SmCP<sub>A</sub>

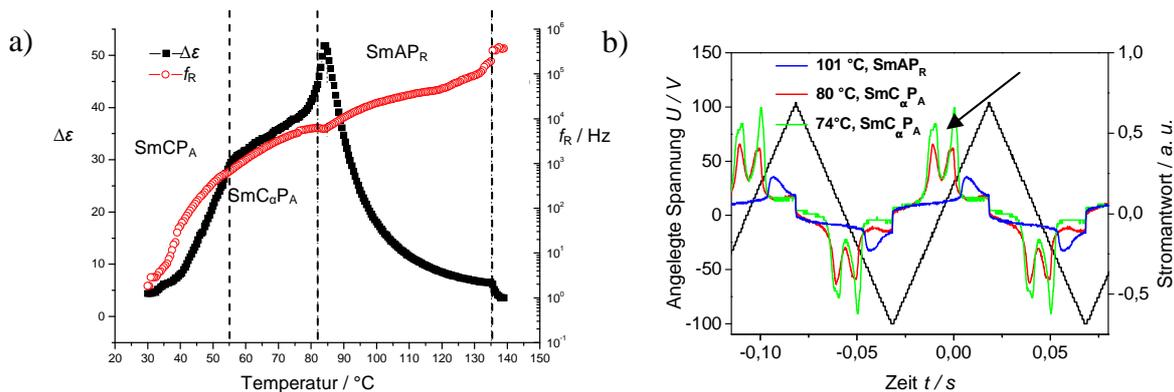


Abb. 5-46: a) Abhängigkeit der dielektrischen Anisotropie  $\Delta\epsilon$  und der Relaxationsfrequenz  $f_R$  von Verbindung **I/12,6** von der Temperatur;<sup>129</sup> b) Schaltkurven aus den elektrooptischen Untersuchungen an Verbindung **I/12,6** in einer 6  $\mu\text{m}$  ITO-beschichteten Zelle (200 V<sub>pp</sub>, 10 Hz, 5 k $\Omega$ ) bei angelegter Dreiecksspannung.

Phase schließen lässt. Die dielektrische Anisotropie  $\Delta\epsilon$  und die Relaxationsfrequenz  $f_R$  sinken weiter, aufgrund der dichten Packung in der SmCP<sub>A</sub> Phase.

Die isomere Verbindung **J/12,6** zeigt bei den elektrooptischen Untersuchungen bei hohen Temperaturen keine Wechselwirkung mit dem angelegten Dreieckfeld, sodass auf eine unpolare SmA Phase geschlossen wird. Darunter schließt sich wie schon bei Verbindung **C/18,18** eine SmC<sub>s</sub>P<sub>R</sub>[\*] Phase mit chiralen Domänen an. In den SmC<sub>s</sub>P<sub>F</sub> Domänen<sup>120,130</sup> liegt erneut eine synkliale Organisation vor. Im Unterschied zu **C/18,18** wird für **J/12,6** die SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase bei niedrigen Temperaturen gefunden, wobei die Umwandlung mit einer Enthalpieänderung von  $\Delta H = 0.5$  kJ/mol verbunden ist. Offensichtlich begünstigt die Neigung die Ausbildung der chiralen Domänen in der SmC<sub>s</sub>P<sub>R</sub>[\*] Phase, aufgrund einer leichteren Kopplung zwischen den SmC<sub>s</sub>P<sub>F</sub> Domänen. Die Kopplung in den SmC-Schichten scheint jedoch geringer im Vergleich zu **C/18,18** zu sein, da die SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase als Tieftemperaturphase ausgebildet wird. Der Neigungswinkel ist erneut zu niedrig, um diesen in den röntgenografischen Untersuchungen nachweisen zu können.

Die Verbindungen **I/12,6** und **J/12,6** bilden somit ausschließlich orthogonale SmA und leicht geneigte SmC Phasen aus. Nematische Phasen sowie stark geneigte SmC Phasen, welche typisch für die Phenylbenzoate sind, werden unterdrückt, sodass eine größere Ähnlichkeit mit den Terephthalaten **C/n,m** besteht. Die Umwandlungstemperaturen der Verbindungen **I/12,6** und **J/12,6** liegen zwischen denen der Verbindungen **A/n,m** und **C/n,m**. Die Tendenz zur

Ausbildung von SmC Phasen sowie der Tilt ist bei Verbindung **J/12,6** größer als bei **I/12,6**. Offensichtlich ist die Neigung der Mesogene abhängig von der Richtung der Carboxylgruppen. Je mehr Estergruppen im Molekül parallel zur Cyangruppe orientiert sind, umso geringer ist der Tilt (Abb. 5-47).

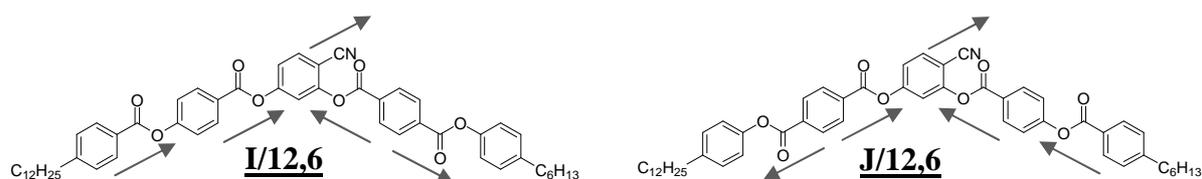


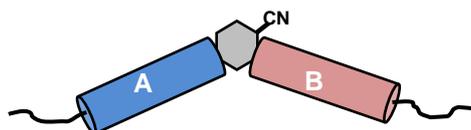
Abb. 5-47: Strukturen der Verbindungen **I/12,6** und **J/12,6**.

Basierend auf den Strukturvariationen in den Flügelgruppen sind Tendenzen der mesomorphen Eigenschaften für die 4-Cyanresorcinolbasierten *bent-core* Mesogene erkennbar. In Tabelle 9 ist hierzu eine Aufstellung der beobachteten Mesophasen in Abhängigkeit der Flügel A und B dargestellt. Offensichtlich ist stets die Flügelgruppe B, welche auf der Seite der Cyangruppe lokalisiert ist, ausschlaggebend für die gebildeten Phasen. Phenylbenzoate begünstigen hierbei geneigte, nematische und smektische Phasen ( $N_{\text{cybC}}$ , SmC), wohingegen Biphenylgruppen SmA Phasen fördern. Dies ist anhand der Verbindungen **A/n,m** und **B/(O)n** erkennbar und spiegelt sich auch in den kombinierten Variationen **E/n,m** und **F/n,m** wider.

Die homologe Reihe **C/n,m** hat gezeigt, dass Terephthalat-Flügel SmA Phasen sowie leicht geneigte SmC Phasen mit lokaler polarer Ordnung ( $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$ ,  $\text{SmCP}_R$  und  $\text{SmC}_s\text{P}_R[*]$ ) oder antiferroelektrischer Fernordnung ( $\text{SmC}'\text{P}_A$  und  $\text{SmCP}_A$ ) begünstigen. Entsprechend bilden die Verbindungen **G/n,m** und **H/n,m**, welche Biphenyl- und Terephthalat-Flügel tragen, ausschließlich smektische Phasen aus. Es werden SmA Phasen bei hohen sowie SmC Phasen bei niedrigen Temperaturen gefunden. Hervorzuheben sind die Verbindungen **H/n,m**, da mit einer Biphenyleinheit als Flügel B SmA Phasen über einen weiten Temperaturbereich begünstigt werden. Zudem werden durch den Terephthalat-Flügel die polaren Korrelationen begünstigt.

Bei der Kombination von Phenylbenzoat- und Terephthalat-Flügeln werden  $\text{SmAP}_R$  Phasen und polare smektische C Phasen für die Verbindungen **I/12,6** und **J/12,6** gefunden. Je mehr Carboxylgruppen im Molekül parallel zur Cyangruppe orientiert sind, umso mehr werden die  $\text{SmAP}_R$  Phasen begünstigt und der Tilt in den SmC Phasen verringert.

Tabelle 9: Übersicht der beobachteten Mesophasen der 4-Cyanresorcinolbasierten *bent-core* Mesogene.



Verb.	A	B	Mesophasen
<b><u>A/n,m</u></b>	Benz	Benz	SmC, CybC, $N_{\text{cybC}}$ , N
<b><u>B/(O)n</u></b>	Bp	Bp	$\text{Col}_r$ , SmA, $N_{\text{cybA}}$ , N
<b><u>C/n,m</u></b>	Ter	Ter	$\text{SmC}'P_A$ , $\text{SmCP}_A$ , $\text{SmC}_\alpha P_A$ , $\text{SmCP}_R$ , $\text{SmC}_s P_R$ [*], $\text{SmAP}_R$ , SmA
<b><u>E/n,m</u></b>	Bp	Benz	$N_{\text{cybC}}$ , N
<b><u>F/n,m</u></b>	Benz	Bp	SmC, SmA
<b><u>G/n,m</u></b>	Bp	Ter	SmC, SmA
<b><u>H/n,m</u></b>	Ter	Bp	$\text{SmCP}_A$ , $\text{SmAP}_A$ , $\text{SmAP}_R$
<b><u>I/n,m</u></b>	Benz	Ter	$\text{SmCP}_A$ , $\text{SmC}_\alpha P_A$ , $\text{SmAP}_R$
<b><u>J/n,m</u></b>	Ter	Benz	$\text{SmC}_\alpha P_A$ , $\text{SmC}_s P_R$ [*], SmA

### 5.3 *Bent-core* Mesogene mit Fluorsubstituenten in der Peripherie der Flügelgruppen

Fluorsubstituenten beeinflussen die mesomorphen Eigenschaften von *bent-core* Mesogenen maßgeblich.<sup>43,131</sup> So ist eine stabilisierende Wirkung auf ferroelektrisch schaltende Mesophasen bekannt, die durch Fluorsubstituenten, lokalisiert in der Peripherie der Flügel, hervorgerufen wird.<sup>132</sup> Hierbei ist die *ortho*-Position zu den terminalen Alkoxy- bzw. Alkylketten von besonderem Interesse.

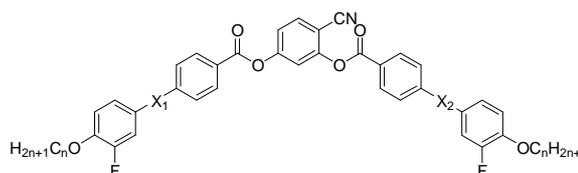
Darauf aufbauend und mit dem Ziel, die SmAP<sub>F</sub> Phase für niedermolekulare *bent-core* Mesogene zu finden,<sup>49</sup> wurden neue, lateral fluorsubstituierte 4-Cyanresorcinolderivate synthetisiert und charakterisiert. Hierbei werden zum Einen Mesogene mit zwei Fluorsubstituenten und identischen terminalen Alkoxyketten sowie zum Anderen Verbindungen mit nur einem Fluorsubstituenten und verschiedenen Ketten untersucht. Zusätzlich soll durch die Variation der Verknüpfungseinheiten in den Flügeln der Einfluss auf die polaren Eigenschaften der Mesogene beleuchtet werden.

#### 5.3.1 *Bent-core* Mesogene mit zwei peripheren Fluorsubstituenten K/n; L/n

In Tabelle 10 sind die beobachteten Mesophasen der beidseitig fluorsubstituierten Phenylbenzoate K/n und Terephthalate L/n zusammengestellt. Für die Verbindungen K/n steigen infolge der Verlängerung der terminalen Alkoxyketten die Klärtemperaturen an, was eine Erhöhung der Mesophasenstabilität bewirkt (Abb. 5-48). Weiterhin werden die monotropen Phasen von enantiotropen abgelöst. Erwartungsgemäß geht die Kettenverlängerung mit dem Wechsel von nematischen zu smektischen Strukturen einher.

Im Vergleich dazu sind die Umwandlungstemperaturen der Terephthalate L/n deutlich höher, wobei ausschließlich enantiotrope Phasen ausgebildet werden. Folglich ist die Mesophasenstabilität gegenüber den Phenylbenzoaten K/n höher. Weiterhin werden höhere Schmelzpunkte und eine gesteigerte Rekrystallisationstendenz für die fluorsubstituierten Terephthalate L/n beobachtet.

Tabelle 10: Struktur, Phasenumwandlungstemperaturen und Enthalpien der Verbindungen **K/n** und **L/n**.



Verb.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	n	Umwandlungstemperaturen T/ °C [ $\Delta H$ / kJ·mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
<b><u>K/6</u></b>	COO Benz	OOC Benz	6	Cr 130 [14.3] (N <sub>CyBA</sub> 112 [0.5]) Iso
<b><u>K/8</u></b>	COO Benz	OOC Benz	8	Cr 108 [33.1] (M 96 [5.3] CybAP <sub>A</sub> 100) SmA 112 N <sub>CyBA</sub> 118 [1.0] Iso
<b><u>K/12</u></b>	COO Benz	OOC Benz	12	Cr 102 [22.5] SmC <sub>8</sub> P <sub>A</sub> 110 [1.8] SmC 114 Sm $\check{C}$ 134 [6.0] Iso
<b><u>L/4</u></b>	OOC Ter	COO Ter	4	Cr 151 [32.5] SmAP <sub>A</sub> 157 [2.3] SmAP <sub>R</sub> 171 [5.7] Iso
<b><u>L/6</u></b>	OOC Ter	COO Ter	6	Cr 140 [31.3] SmAP <sub>A</sub> 159 [0.6] SmAP <sub>R</sub> 186 [8.0] Iso

<sup>a</sup> Die Umwandlungsenthalpien sind der zweiten DSC Heiz- bzw. Kühlkurve (10 K/min) entnommen. Nur für Verbindung **K/6** wurde die erste Heiz- bzw. Kühlkurve zu Rate gezogen.

Verbindung **K/6**, als kürzestes Homologes in der Reihe der Phenylbenzoate, bildet eine metastabile, cybotaktisch nematische Phase mit SmA-Clustern aus. Das höhere Homologe **K/8** ist mit vier verschiedenen Mesophasen von besonderem Interesse, wobei die Tieftemperaturphase M aufgrund schneller Rekristallisation nicht charakterisiert werden konnte.

Polarisationsmikroskopisch wird für **K/8** eine nematische Phase gefunden, die bei 112 °C in eine SmA Phase übergeht, welche wiederum bei 100 °C biaxial wird (Abb. 5-49). Differentialkalorimetrisch wird für keine dieser Umwandlungen eine Enthalpieänderung detektiert. Erst der Übergang in die Tieftemperaturphase M wird differentialkalorimetrisch bei 96 °C angezeigt und bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung durch ein sprunghaftes Absinken der Doppelbrechung belegt.

Die Streubilder, welche aus den röntgenografischen Untersuchungen an orientierten Proben von **K/8** resultieren, zeigen im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung mit dem Maximum auf dem Äquator bei  $d = 0.46$  nm (Abb. 5-49). Diese erfährt bei den entsprechenden Phasenumwandlungen keine Veränderungen bezüglich der Position oder der Intensität und belegt den fluiden Charakter für alle Mesophasen von **K/8**. Zudem bleiben die lateralen

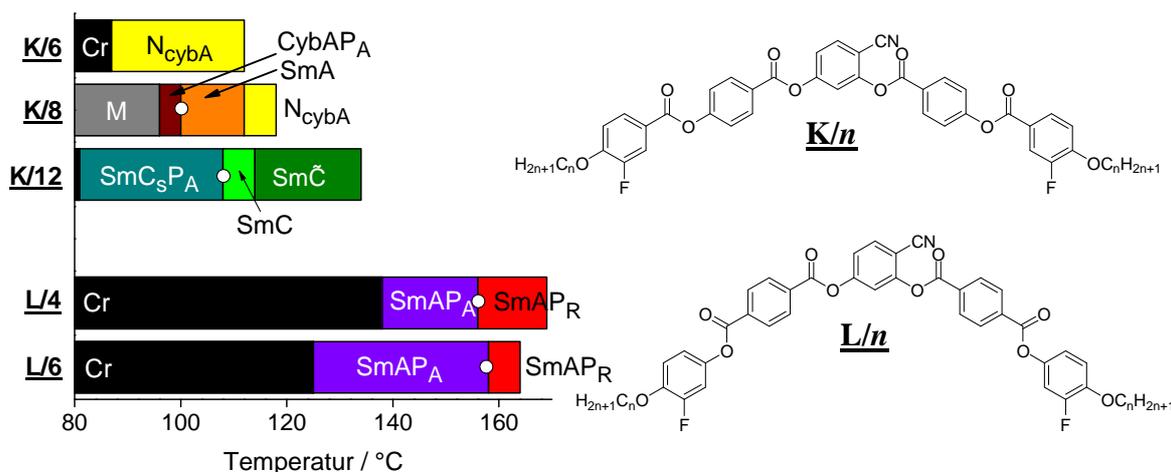


Abb. 5-48: Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **K/n** und **L/n** beim Kühlen. (Die weißen Kreise symbolisieren die Phasenumwandlungen zwischen verschiedenen flüssigkristallinen Phasen, welche mit einer Enthalpieänderung verbunden sind.)

Mesogenabstände und somit die Packungsdichte konstant. Bei 115 °C präsentiert sich, typisch für eine nematische Phase, im Kleinwinkelbereich eine diffuse Streuung mit einem Maximum bei  $d = 4.26$  nm, deren Zentrum auf dem Meridian lokalisiert ist. Die Intensität der Kleinwinkelstreuung ist deutlich höher im Vergleich zur Weitwinkelstreuung, sodass auf eine cybotaktische Struktur mit Clustern vom Typ SmA geschlossen wird.<sup>99-101</sup>

Die bei 112 °C beobachtete Phasenumwandlung wird durch die entsprechenden Röntgenstreubilder bestätigt, wobei im Kleinwinkelbereich die zuvor diffuse Streuung in punktförmige Reflexe übergeht, welche entlang des Meridians lokalisiert und orthogonal zur Weitwinkelstreuung ausgerichtet sind. Der Schichtabstand ändert sich im Vergleich zu den Clustern in der  $N_{cybA}$  Phase nicht maßgeblich.

Im  $\chi$ -Scan, welcher die azimutale Streuintensitätsverteilung im Kleinwinkelbereich wiedergibt, ist eine deutliche Veränderung der Kurvenverläufe zu erkennen. In Verbindung mit dem Intensitätsanstieg von  $N_{cybA}$  zu SmA bekräftigt dies den Anstieg der Korrelationslängen beim Phasenübergang. Polares Schalten ist in der SmA Phase nicht feststellbar, sodass es sich um eine unpolare SmA Phase handelt.

Die Phasenumwandlung, welche mit der Texturänderung bei 100 °C angezeigt wird, ist röntgenografisch nicht mit maßgeblichen Veränderungen im Vergleich zur SmA Phase verknüpft. Position und Intensität der Kleinwinkelreflexe variieren kaum. Der Schichtabstand vergrößert sich geringfügig von  $d = 4.24$  nm bei 105 °C in der SmA zu  $d = 4.31$  nm bei 98 °C

in der mit  $\text{CybAP}_A$  bezeichneten Phase. Aufgrund der Erhöhung der Schichtdistanz und des charakteristischen Streubildes wird eine einsetzende Neigung ausgeschlossen. Der Kurvenverlauf des  $\chi$ -Scans in der  $\text{CybAP}_A$  Phase belegt eine gegenüber der SmA Phase verringerte Kohärenzlänge der Schichtstruktur in der Mesophase. Der  $\chi$ -Scan ähnelt aber dem der SmA Phase stärker als dem der  $N_{\text{cybA}}$  Phase, was auf eine Mesophase, bestehend aus verhältnismäßig großen Clustern hindeutet.<sup>133</sup>

Untersuchungen unter einer Dreiecksspannung, welche an Proben von **K/8** in einer unbeschichteten  $6\ \mu\text{m}$  Zelle durchgeführt wurden, bestätigen antiferroelektrisches Schalten in der  $\text{CybAP}_A$  Phase. Die spontane Polarisation beträgt  $P_s = 800\ \text{nC}/\text{cm}^2$ . Anhand von weiteren elektrooptischen sowie dielektrischen Untersuchungen, welche von NAGARAJ et al. durchgeführt wurden, wird die Mesophase als  $\text{CybAP}_A$  bezeichnet. Für diese Struktur wird ein Modell vorgeschlagen, in dem große Fragmente eine Schichtkorrelation mit antiparalleler

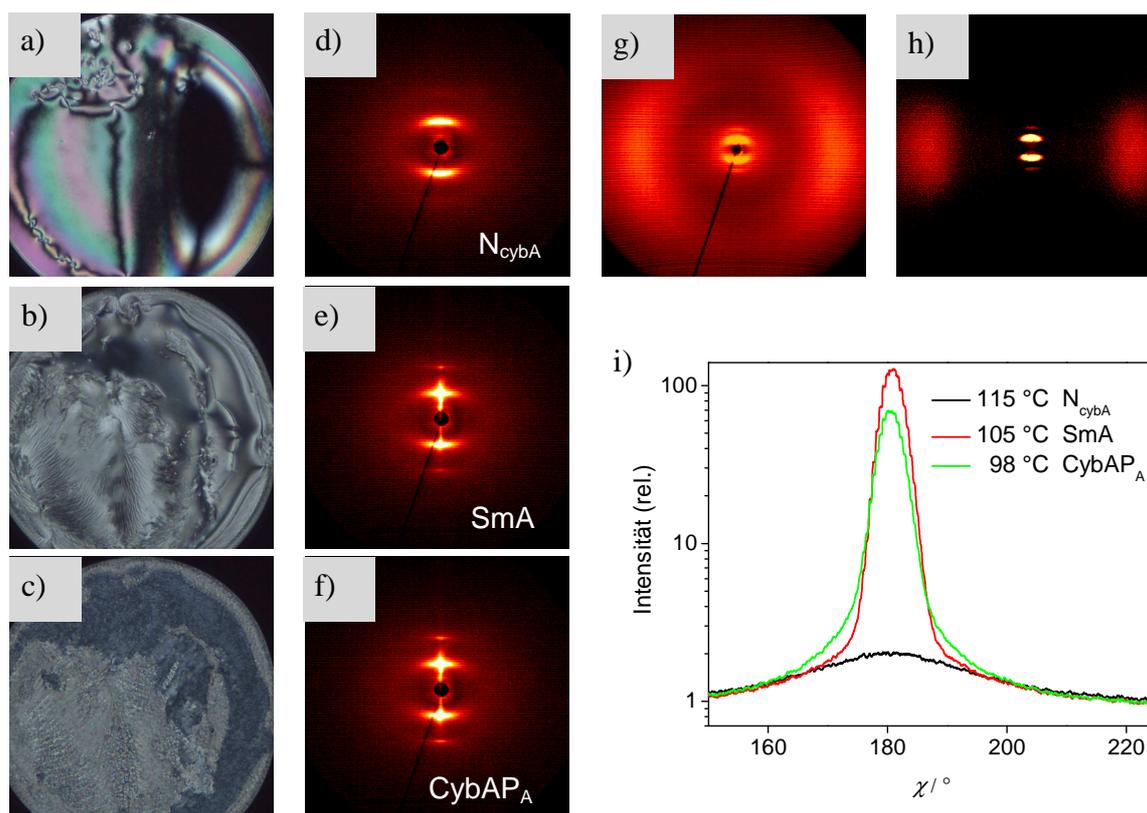


Abb. 5-49: Texturen der Mesophasen von Verbindung **K/8** zwischen gekreuzten Polarisatoren: a)  $N_{\text{cybA}}$  bei  $120\ ^\circ\text{C}$ , b) SmA bei  $112\ ^\circ\text{C}$ , c)  $\text{CybAP}_A$  bei  $100\ ^\circ\text{C}$ ; Röntgenstreubilder orientierter Proben von **K/8** (alle außer g) abzüglich  $I_{\text{iso},125^\circ\text{C}}$ ): d) Kleinwinkelbereich der  $N_{\text{cybA}}$  Phase bei  $115\ ^\circ\text{C}$ , e) SmA Phase bei  $105\ ^\circ\text{C}$ , f)  $\text{CybAP}_A$  Phase bei  $98\ ^\circ\text{C}$ , g) und h) Weitwinkelaufnahmen der  $N_{\text{cybA}}$  Phase bei  $115\ ^\circ\text{C}$ ; i)  $\chi$ -Scan über den Kleinwinkelbereich ( $2\theta = 1,5\text{-}8^\circ$ ) bei den entsprechenden Temperaturen.

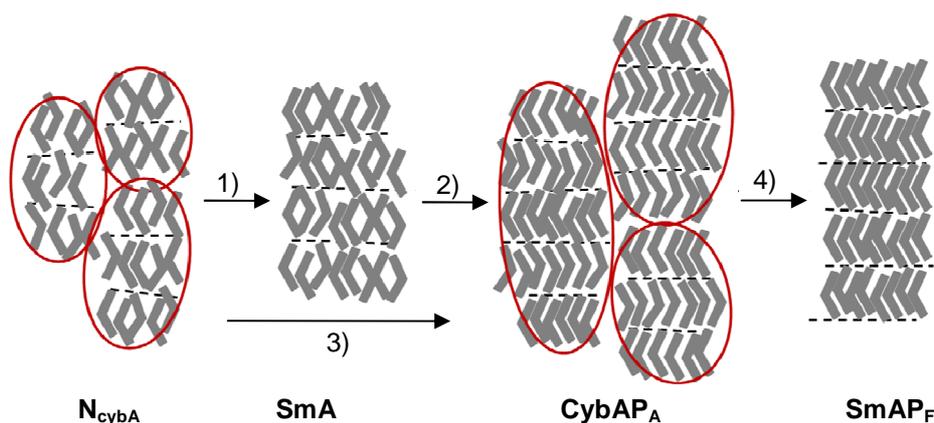


Abb. 5-50: Modell der Mesogenanordnungen in den entsprechenden Phasen: 1) Verschmelzen der Cluster zu Schichten, 2) Einsatz der polaren Korrelation und Wiederaufbrechen der Schichten, 3) Temperaturniedrigung, 4) Elektrisches Feld und Verschmelzen der Cluster zu Schichten.<sup>52,133</sup> Nagaraj, M.; Lehmann, A.; Prehm, M.; Tschierske, C.; Vij, J. K. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17098 – Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/C1JM13140K>

Anordnung in benachbarten Lamellen inne haben (Abb. 5-50). Diese  $SmAP_A$  Fragmente sind jedoch sehr groß, sodass diese Mesophase auch nicht mehr die typischen Eigenschaften cybotaktisch nematischer Phasen aufweist.

Somit beginnt die Polymorphie von Verbindung **K/8** mit einer  $N_{cybA}$  Phase. Bei Temperaturniedrigung gewinnen die Fragmente an Größe, bis diese schließlich verschmelzen und die  $SmA$  Phase bilden. Beim Übergang in die  $CybAP_A$  Phase brechen die Schichten erneut zugunsten von verhältnismäßig großen Bruchstücken auf, welche die Dimensionen der cybotaktischen Cluster in der  $N_{cybA}$  Phase übersteigen. Die Zunahme des Schichtabstands (von  $SmA$  zu  $CybAP_A$ ) belegt die dichtere Packung in der polar geordneten Phase.

Ursächlich für das Wiederaufbrechen der Schichten wird ein komplexes Zusammenspiel aus Schichtfrustration und dem Eintritt der polaren Ordnung angenommen. Der Eintritt der polaren, antiparallelen Korrelation ist mit einer höheren Packungsdichte der Aromaten verbunden. Die wachsende Schichtfrustration infolge der Volumendiskrepanz zwischen den dicht gepackten, rigiden Aromaten und den fluiden terminalen Ketten sowie die einsetzende polare Ordnung verursachen schließlich den Bruch der Lamellen in Fragmente. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wird wieder eine weitreichende Schichtstruktur induziert, was mit dem Übergang in die feldinduzierte  $SmAP_F$  Struktur verbunden ist. Weitere Details finden sich in der Publikation von NAGARAJ et al.<sup>133</sup>

Verbindung **K/12**, als längstes Homologes der zweifach, fluorsubstituierten Phenylbenzoate bildet drei optisch biaxiale Mesophasen aus. Entsprechend präsentieren sich bei homöotroper Probenorientierung zwischen gekreuzten Polarisatoren doppelbrechende Schlierentexturen. Die planare Textur der Hochtemperaturphase, die gekennzeichnet ist durch eine Kombination von gebrochenen Fächern und mosaikförmigen Bereichen, deutet auf eine modulierte  $\text{Sm}\tilde{\text{C}}$  Phase mit synklinem Tilt von  $18^\circ$  hin (Neigung der Auslöschungen zur Orientierung der Polarisatoren, siehe Abb. 5-51 a). Bei  $114^\circ\text{C}$  nimmt die Doppelbrechung zu, wobei die Neigung erhalten bleibt (Abb. 5-51 b). Die elektrooptischen Untersuchungen belegen die Ausbildung einer antiferroelektrisch schaltenden Phase unterhalb von  $110^\circ\text{C}$ .

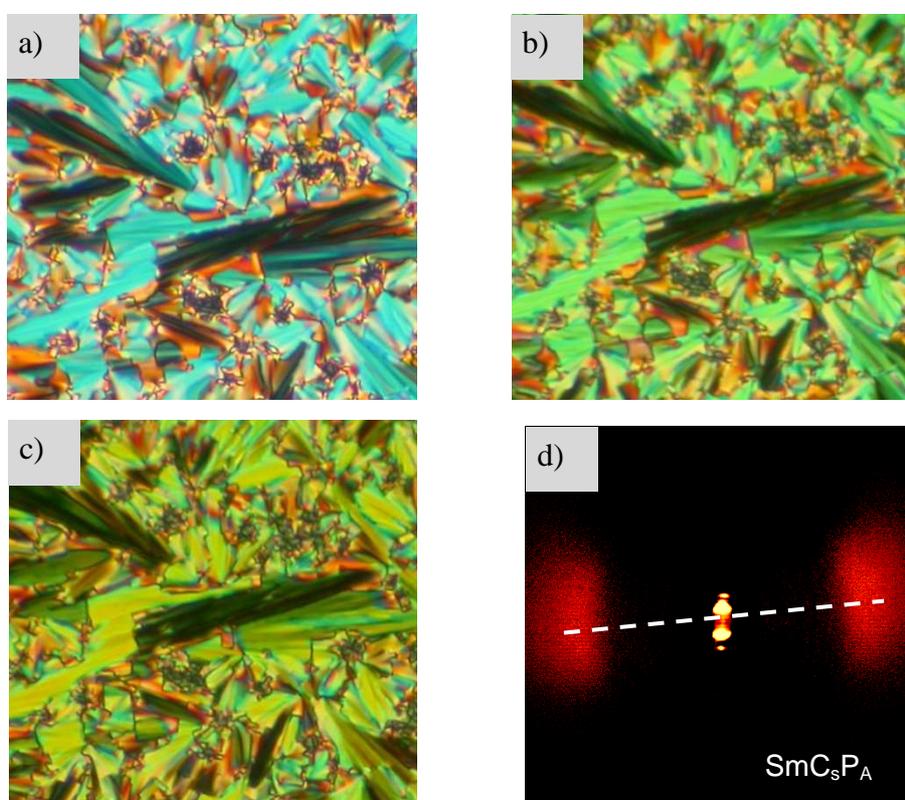


Abb. 5-51: Texturen der Mesophasen einer planaren Probe von **K/12** zwischen gekreuzten Polarisatoren: a)  $\text{Sm}\tilde{\text{C}}$  bei  $131^\circ\text{C}$ , b)  $\text{SmC}$  bei  $115^\circ\text{C}$ , c)  $\text{SmC}_s\text{P}_A$  bei  $95^\circ\text{C}$ ; d) Röntgenstreubilder des Weitwinkelbereichs (abzüglich  $I_{\text{iso},140^\circ\text{C}}$ ) der  $\text{SmC}_s\text{P}_A$  Phase bei  $105^\circ\text{C}$ .

Bei  $114^\circ\text{C}$  geht die modulierte  $\text{Sm}\tilde{\text{C}}$  Phase vermutlich zunächst in eine nichtmodulierte  $\text{SmC}$  Phase über, wobei diese Umwandlung nicht durch eine Enthalpieänderung angezeigt wird. Die Röntgenstreubilder einer orientierten Probe von **K/12** geben keinen Hinweis auf das Vorliegen einer geneigten Anordnung, was mit einem kleinen Neigungswinkel kompatibel ist. Auch die

Schichtmodulation in der Hochtemperaturphase kann röntgenografisch nicht nachgewiesen werden. Der röntgenografische Tiltwinkel (Gesamtmolekül mit terminalen Ketten) ist wesentlich kleiner als der optische Tilt (nur aromatische Kernstrukturen), sodass dieser schätzungsweise  $<10^\circ$  beträgt und damit unterhalb der Nachweisgrenze dieser Methode liegt. Der Schichtabstand von  $d = 4.47$  nm (125 °C) ist kleiner als die Moleküllänge ( $L_{\text{mol}} \approx 5.9$  nm), was gut mit einer geneigten Anordnung vereinbar ist.

Der Übergang in die  $\text{SmC}_s\text{P}_A$  Phase bei 110 °C ist mit einer Enthalpieänderung und der Ausbildung einer gebrochenen Fächertextur verknüpft (Abb. 5-51 c). In den Röntgenstreubildern der Tieftemperaturphase bleibt die Lage der Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich gleich, wohingegen die Weitwinkelstreuung einer Positionsveränderung unterliegt (Abb. 5-51 d). Hierbei sind deren Maxima schließlich unsymmetrisch oberhalb und unterhalb des Äquators lokalisiert, was ein Zeichen für eine zunehmende Neigung der Moleküle mit einer synklinen Mesogenausrichtung darstellt. Der Betrag der Neigung ist jetzt  $18^\circ$ . Die Kleinwinkelreflexe gewinnen an Streuintensität, was mit der Zunahme des Ordnungsparameters beim Übergang von einer unpolaren in eine polare Phase konform ist. Die Verringerung des Schichtabstands auf  $d = 4.43$  nm bei 105 °C belegt die stärkere Neigung der Mesogene in der  $\text{SmC}_s\text{P}_A$  Phase. Der laterale Abstand der Moleküle bleibt mit  $d = 0.47$  nm konstant, sodass die Packungsdichte trotz der Umwandlung in die  $\text{SmC}_s\text{P}_A$  Phase unverändert bleibt. Die spontane Polarisation steigt mit sinkender Temperatur von  $400$  nC/cm<sup>2</sup> auf  $900$  nC/cm<sup>2</sup> an.

Die Bisbenzoate **K/n** mit zwei Fluorsubstituenten tendieren im Vergleich zu den analogen nichtfluorierten Phenylbenzoaten von KOVALENKO et al.<sup>61</sup> verstärkt zur Ausbildung von smektischen Mesophasen, wobei die nematischen Phasen verdrängt und vermehrt ungeneigte Strukturen begünstigt werden. Geneigte Schichtstrukturen werden erst nach Verlängerung der terminalen Ketten ausgebildet. Die Fluorsubstituenten bewirken aber auch eine zunehmende Kristallisationstendenz.

Die fluorsubstituierten Terephthalatderivate **L/n** tragen an den terminalen Enden Alkoxyketten. Im Vergleich zu den Terephthalaten **C/n,m**, ohne Fluorsubstituenten und mit terminalen Alkylketten, ist die Mesophasenstabilität höher. Dies spiegelt sich in höheren Umwandlungstemperaturen und ausschließlich enantiotrop ausgebildeten Mesophasen wider,

wobei sowohl **L/4** und **L/6** je eine Hoch- und eine Tieftemperaturphase ausbilden. Die Unterkühlbarkeit der Verbindungen ist verhältnismäßig gering, da Rekristallisation bereits etwa 10-15 °C unterhalb des Schmelzpunktes beobachtet wird. Im Gegensatz zu den unsubstituierten Terephthalaten **C/n,m** werden hier ausschließlich nichtgeneigte smektische Phasen gefunden.

Bei der polarisationsmikroskopischen Analyse wird beim Abkühlen aus dem isotropen, flüssigen Zustand für eine homöotrop orientierte Probe von **L/4** zwischen gekreuzten Polarisatoren eine pseudoisotrope Textur beobachtet, was typisch für eine uniaxiale SmA Phase ist (Abb. 5-52 a). Unterhalb von 157 °C wird eine doppelbrechende Schlierentextur gefunden, die auf den Übergang in eine biaxiale smektische Phase hinweist (Abb. 5-52 b). Das typische Streifenmuster deutet dabei auf das Vorliegen einer nichtgeneigten biaxialen SmA<sub>b</sub> Phase hin.<sup>134-135</sup>

Die röntgenografischen Untersuchungen, welche an einer orientierten Probe von Verbindung **L/4** durchgeführt wurden, stehen sowohl für die Hoch- als auch für die Tieftemperaturphase im Einklang mit einer SmA Phase.

In der Kleinwinkelregion werden bei 165 °C in der SmAP<sub>R</sub> Phase punktförmige Schichtreflexe der ersten und zweiten Ordnung gefunden, anhand derer ein Schichtabstand von  $d = 3.64$  nm berechnet wird. Die diffuse Weitwinkelstreuung ( $d = 0.48$  nm) bestätigt die Fluidität der Mesophase.

Nach der Umwandlung in die SmAP<sub>A</sub> Phase sind keine signifikanten Veränderungen im Streubild registrierbar außer dem Hinzukommen der Schichtreflexe dritter Ordnung im Kleinwinkelbereich. Der Schichtabstand verringert sich geringfügig auf  $d = 3.60$  nm (145 °C), was eigentlich auf eine beginnende Neigung der Moleküle hinweist. Allerdings findet man in homöotropen Zellen das typische Streifenmuster von SmA<sub>b</sub> Phasen (Abb. 5-52 b) und in

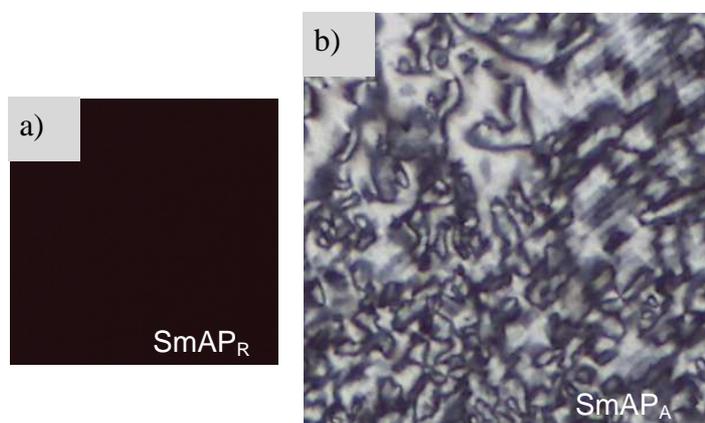


Abb. 5-52: Texturen der Mesophasen einer homöotrop orientierten Probe von **L/4** zwischen gekreuzten Polarisatoren: a) SmAP<sub>R</sub> bei 165 °C, b) SmAP<sub>A</sub> bei 145 °C.

planaren Zellen weisen **L/4** und **L/6** Fächertexturen auf, die frei von Flecken oder Streifen sind. Beides spricht gegen eine Neigung der Moleküle in den Schichten.

Beide Verbindungen **L/4** und **L/6** sind schaltbar. In der Hochtemperaturphase wird bei angelegter Dreiecksspannung ein breiter Polarisationspeak pro Halbperiode registriert, was in Verbindung mit der optischen Uniaxialität für eine SmAP<sub>R</sub> Phase spricht.<sup>51</sup> Mit dem Übergang zur Tieftemperaturphase, was mit einer Umwandlungsenthalpie von 2.3 kJ/mol (für **L/4**) verknüpft ist, erfolgt die Aufspaltung in zwei separierte Polarisationspeaks pro Halbperiode. Dies belegt in Kombination mit den optischen Beobachtungen das Vorliegen einer SmAP<sub>A</sub> Phase für beide Verbindungen.<sup>115,136</sup> Die spontane Polarisation steigt von etwa 50 nC/cm<sup>2</sup> in der SmAP<sub>R</sub> auf 400 nC/cm<sup>2</sup> in der SmAP<sub>A</sub> Phase an.

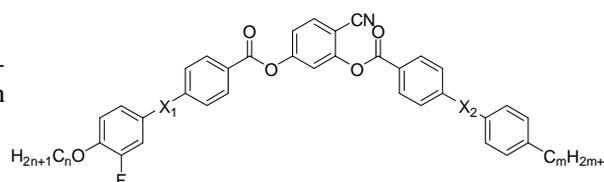
Die fluorsubstituierten Mesogene **L/n** unterscheiden sich von den unsubstituierten Verbindungen **C/n,m** dadurch, dass geneigte smektische Phasen stärker unterdrückt werden. Allerdings verursachen die Fluorsubstituenten und die terminalen Alkoxyketten höhere Umwandlungstemperaturen und eine höhere Rekristallisationstendenz.

In beiden Fällen (**L/n** und **C/n,m**) werden polare smektische Phasen ausgebildet, wobei die Tendenz zu polaren Strukturen für die fluorsubstituierten Mesogene **L/n** etwas größer ist. So bilden schon die kurzen Homolgen **L/4** und **L/6** eine SmAP<sub>R</sub> Phase aus, wohingegen die entsprechenden unsubstituierten Terephthalete lediglich die unpolare SmA Phase zeigen.<sup>52</sup> Die Tendenz zu smektischen Schichtstrukturen wird durch den Fluorsubstituenten und die geringfügige Molekülverlängerung infolge der terminalen Alkoxyketten erhöht. So bildet Verbindung **C/4,4** eine N<sub>cybA</sub> Phase aus, was bei **L/4** nicht zu beobachten ist.

### 5.3.2 Bent-core Mesogene mit einem peripheren Fluorsubstituenten M/n,m; N/n,m; O/n,m; P/n,m

Der Einfluss eines einzelnen peripheren Fluorsubstituenten in Verbindung mit verschiedenen Verknüpfungseinheiten in den Flügelgruppen auf die mesomorphen Eigenschaften der Cyanresorcinolderivate wird im folgenden Abschnitt dargelegt. In *ortho*-Position zum Fluorsubstituenten befindet sich stets eine Alkoxykette, wobei das gegenüberliegende Ende des Mesogens eine Alkylkette trägt.

Tabelle 11: Struktur, Phasenumwandlungstemperaturen und -Enthalpien der Verbindungen M/12,6, N/12,6, O/6,6 und P/n,m.



Verb.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	n	m	n+m	Umwandlungstemperaturen T/ °C [ $\Delta H$ / kJ·mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
<u>M/12,6</u>	COO Benz	OOC Benz	12	6	18	Cr 87 (SmC <sub>s</sub> P <sub>A</sub> 94) SmC 103 [0.2] CybC 108 N <sub>cybC</sub> 115 [1.9] Iso
<u>N/12,6</u>	COO Benz	- Bp	12	6	18	Cr 105 [52.6] (SmC <sub>a</sub> P <sub>A</sub> 57 [0.3] SmC <sub>s</sub> P <sub>A</sub> 90) SmAP <sub>R</sub> 131 [5.2] Iso
<u>O/6,6</u>	OOC Ter	- Bp	6	6	12	Cr 112 [15.0] (SmCP <sub>A</sub> 109 [3.0]) SmAP <sub>R</sub> 151 [5.6] Iso
<u>P/12,6</u>	COO Benz	COO Ter	12	6	18	Cr 105 [25.6] (SmCP <sub>A</sub> 98) SmAP <sub>R</sub> 153 [6.9] Iso
<u>P12/14</u>	COO Benz	COO Ter	12	14	26	Cr 111 [37.4] SmAP <sub>R</sub> 161 [7.8] Iso

<sup>a</sup> Alle Werte sind der ersten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve (10 K/min) entnommen.

Verbindung M/12,6 weist zwei Phenylbenzoatflügel auf sowie terminale Alkylketten mit einer Gesamtlänge von 18 C-Atomen. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze ist der Eintritt in die N<sub>cybC</sub> Phase durch die Ausbildung einer stark doppelbrechenden Schlierentextur gekennzeichnet (Abb. 5-54). Die Schlieren der hochfluiden Textur werden im Zuge des Abkühlens schnell von einer marmorierten Textur und ausgedehnten, homöotrop orientierten Bereichen verdrängt. Beim Übergang in die mit CybC bezeichnete Phase werden die pseudoisotropen Bereiche doppelbrechend und bestätigen die Biaxialität der Mesophase. Bei 103 °C zeigt schließlich eine graue, stark doppelbrechende Textur die Umwandlung in die SmC Phase an. Mit sinkender Temperatur steigt die Viskosität der beschriebenen Phasen stetig an.

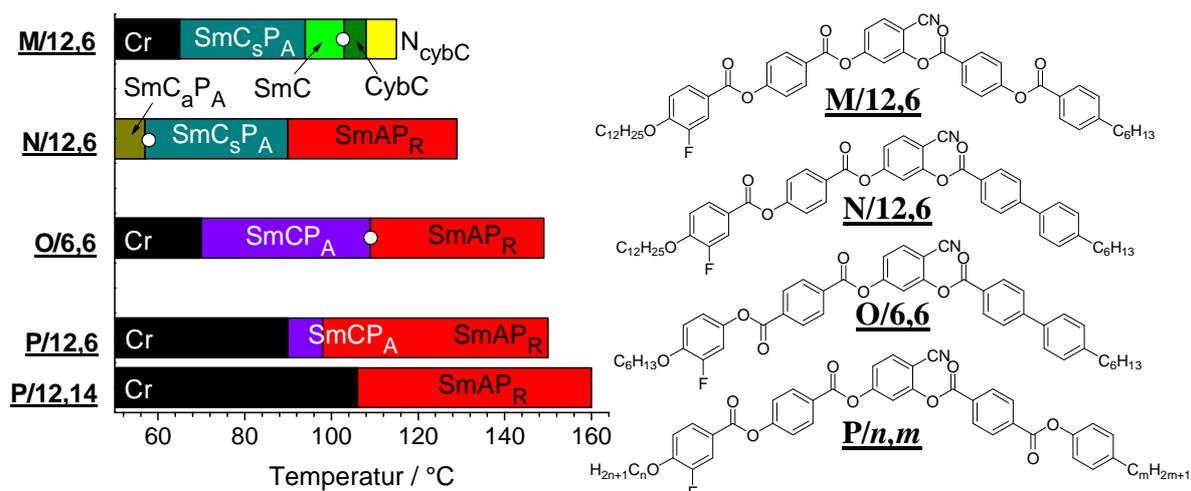


Abb. 5-53: Phasenumwandlungstemperaturen der entsprechenden Verbindungen beim Kühlen. (Die weißen Kreise symbolisieren die Phasenumwandlungen zwischen verschiedenen flüssigkristallinen Phasen, welche mit einer Enthalpieänderung verbunden sind.)

Die Röntgenstreubilder ähneln denen der Phenylbenzoate A/n,m, welche in Abschnitt 0 erläutert sind. Die diffuse Weitwinkelstreuung ist stets auf dem Äquator lokalisiert und weist eine deutlich niedrigere Intensität im Vergleich zur Kleinwinkelstreuung auf, was eine cybotaktische Clusterstruktur belegt.<sup>99-101</sup> Typisch für eine N<sub>cybC</sub> Phase präsentiert sich die diffuse Streuung in der Kleinwinkelregion verschmiert über den Meridian (Abb. 5-54). Folglich liegt in den Clustern eine Neigung der Mesogene vor, wobei ein Tiltwinkel von etwa 12° kalkuliert wird.

Der Übergang in die CybC Phase manifestiert sich durch eine schärfere Abgrenzung der Streuungsmaxima im Kleinwinkelbereich und einer beginnenden asymmetrischen Intensitätsverteilung, was auf eine synklone Anordnung in den Schichten der Cluster hindeutet. Da die Position der Streuungsmaxima keine Veränderung zeigt, bleibt der Tiltwinkel mit 12° konstant. Der *d*-Wert des Maximums der Kleinwinkelstreuung steigt beim Übergang in die CybC Phase leicht an (von *d* = 4.21 nm bei 110 °C in N<sub>cybC</sub> zu *d* = 4.24 nm bei 105 °C in CybC Phase), was mit dem gleichbleibenden Neigungswinkel und einer synklonen Anordnung in den Clustern in Verbindung steht. Im Vergleich dazu geht bei den Phenylbenzoaten A/n,m der Übergang von N<sub>cybC</sub> zu CybC stets mit einem Absinken des *d*-Wertes und einer Zunahme der Neigung der Moleküle einher.

Der Übergang in die Schichtstruktur der SmC Phase ist an der Ausbildung von zwei abgegrenzten Streuungsmaxima neben dem Meridian zu erkennen. Die Asymmetrie der

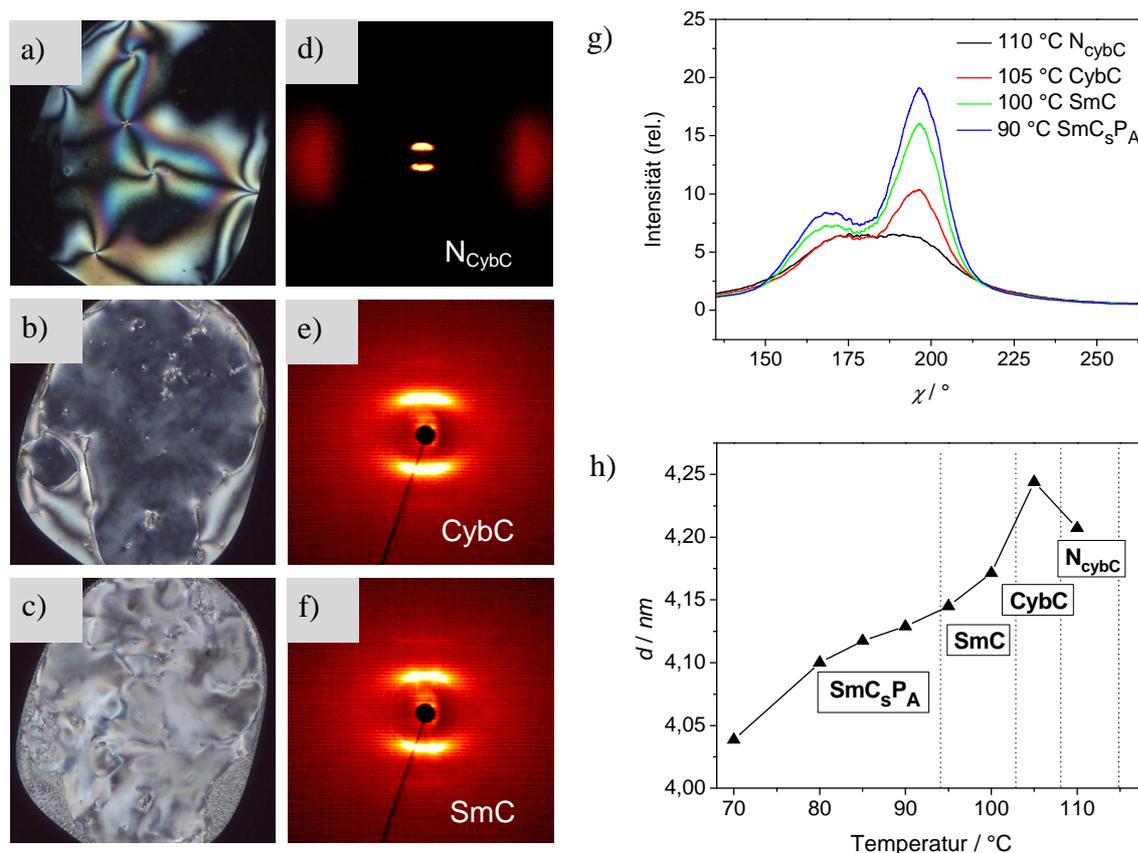


Abb. 5-54: Texturen der Mesophasen von **M/12,6** zwischen gekreuzten Polarisatoren: a)  $N_{\text{cybC}}$  bei  $116^\circ\text{C}$ , b)  $\text{CybC}$  bei  $105^\circ\text{C}$ , c)  $\text{SmC}$  bei  $103^\circ\text{C}$ ; Röntgenstreubilder (abzüglich  $I_{\text{Iso},125^\circ\text{C}}$ ): d) der Weitwinkelregion in der  $N_{\text{cybC}}$  Phase bei  $110^\circ\text{C}$ , e) Kleinwinkelregion in der  $\text{CybC}$  Phase bei  $105^\circ\text{C}$ , f) Kleinwinkelregion in der  $\text{SmC}$  Phase bei  $95^\circ\text{C}$ ; g)  $\chi$ -Scans der entsprechenden Phasen (Daten sind den WW-Messungen entnommen;  $2\theta = 1-4^\circ$ ); h)  $d$ -Werte in Abhängigkeit der Temperatur (Daten sind den KW-Messungen entnommen).

Intensitätsverteilung nimmt hierbei stark zu, was die synklone Anordnung der Mesogene belegt. Der Neigungswinkel steigt mit der Ausbildung der Schichtstruktur auf  $15^\circ$ - $17^\circ$  an, wobei der Schichtabstand erwartungsgemäß abnimmt. Elektrooptische Untersuchungen an **M/12,6** belegen antiferroelektrisches Schalten unterhalb von  $94^\circ\text{C}$ , sodass auf eine  $\text{SmC}_s\text{P}_A$  Tieftemperaturphase geschlossen wird.

Die Phasensequenz von **M/12,6** ist analog zu den unfluorierten Phenylbenzoaten **A/n,m**, ergänzt durch eine polare  $\text{SmC}_s\text{P}_A$  Phase bei tiefen Temperaturen. Fluorsubstituenten in der Peripherie des Flügels begünstigen offensichtlich die Ausbildung einer makroskopisch polaren Ordnung in den smektischen Phasen. Jedoch steigt auch die Kristallisationstendenz im Vergleich zu den Phenylbenzoaten **A/n,m**.

Die *bent-core* Mesogene **N/12,6** und **O/6,6** weisen auf der Seite der Cyangruppe eine kurze, rigide Biphenyleinheit mit einer terminalen Hexylkette auf. Dem gegenüber steht ein Phenylbenzoat-Flügel für **N/12,6**, bzw. eine Terephthalat-Flügelgruppe für **O/6,6** jeweils mit einer terminalen Alkoxykette sowie dem Fluorsubstituenten in *ortho*-Position dazu.

Die Verbindungen bilden ausschließlich smektische Mesophasen aus. Am Beispiel von **O/6,6** wird bei hohen Temperaturen und homöotroper Probenorientierung eine pseudoisotrope Textur gefunden (Abb. 5-55 a), wohingegen bei planarer Orientierung eine Fächertextur beobachtet wird. Dies spricht für eine uniaxiale SmA Phase. Mit Temperaturniedrigung werden jeweils doppelbrechende Schlierentexturen beobachtet (Abb. 5-55 b), welche auf eine biaxiale smektische Phase hinweisen. Bei planarer Orientierung weisen die Fächer das typische Streifenmuster der geringfügig geneigten SmCP<sub>A</sub> Phasen auf.

In den 2D-Röntgenbildern orientierter Proben von **N/12,6** und **O/6,6** sind in der Hoch- und in der Tieftemperaturphase die Schichtreflexe auf dem Meridian orthogonal zur diffusen Weitwinkelstreuung auf dem Äquator ausgerichtet. Bei den elektrooptischen Untersuchungen mit angelegter Dreiecksspannung wird in der Hochtemperaturphase ein breiter Polarisationspeak pro Halbperiode registriert (Abb. 5-55). Die spontane Polarisation von **O/6,6** beträgt  $140 \text{ nC/cm}^2$  bei  $139 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $240 \text{ V}_{\text{PP}}$ ,  $10 \text{ Hz}$ ,  $5 \text{ k}\Omega$ ), sodass auf eine SmAP<sub>R</sub> Phase geschlossen wird.

Unterhalb von  $109 \text{ }^\circ\text{C}$  wird antiferroelektrisches Schalten für **O/6,6** beobachtet, wobei die spontane Polarisation auf  $P_s = 660 \text{ nC/cm}^2$  bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ansteigt. In Verbindung mit den typischen Texturen lässt dies auf eine SmCP<sub>A</sub> Tieftemperaturphase schließen. Der Phasenübergang SmAP<sub>R</sub> – SmCP<sub>A</sub> ist für **O/6,6** mit einer Enthalpieänderung von

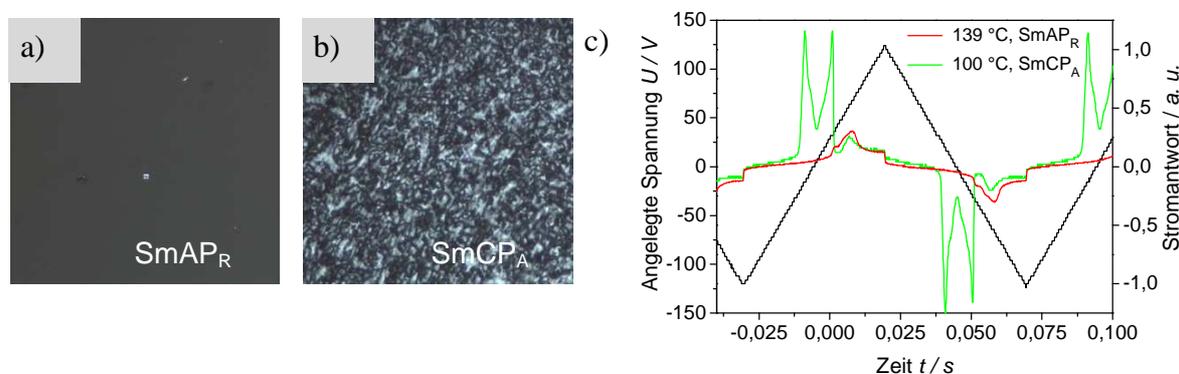


Abb. 5-55: Texturen der Mesophasen von **O/6,6** zwischen gekreuzten Polarisatoren: a) SmAP<sub>R</sub> bei  $146 \text{ }^\circ\text{C}$ , b) SmCP<sub>A</sub> bei  $111 \text{ }^\circ\text{C}$ ; c) Schaltkurven aus den elektrooptischen Untersuchungen an Verbindung **O/6,6** in einer  $6 \mu\text{m}$  ITO beschichteten Zelle ( $240 \text{ V}_{\text{PP}}$ ,  $10 \text{ Hz}$ ,  $5 \text{ k}\Omega$ ) bei angelegter Dreiecksspannung.

$\Delta H = 3.0$  kJ/mol verknüpft. Die Neigung in den smektischen C-Phasen von **N/12,6** und **O/6,6** ist mit den zur Verfügung stehenden Röntgenbeugungsexperimenten nicht nachweisbar und wird deshalb auf etwa  $5^\circ$  geschätzt.

Die smektische C-Phase von Verbindung **N/12,6** bildet vermutlich eine synklone Schichtkorrelation aus und wird deshalb als  $\text{SmC}_s\text{P}_A$  Phase bezeichnet. Bei  $57^\circ\text{C}$  wird eine Phasenumwandlung registriert, die mit einer Enthalpieänderung von  $0.3$  kJ/mol verbunden ist. Texturbeobachtungen deuten auf einen Übergang in eine  $\text{SmC}_a\text{P}_A$  Phase mit einer antiklinen Korrelation hin.

Der Einfluss des einzelnen Fluorsubstituenten auf die mesomorphen Eigenschaften wird beim Vergleich mit den entsprechend unfluorierten Mesogenen deutlich, wobei **F/12,6** das Pendant zu **N/12,6** und **H/6,6** das Gegenstück zu **O/6,6** darstellt (Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2). Die Ausbildung von smektischen Phasen vereint alle Verbindungen. Es werden  $\text{SmA}$  Phasen bei hohen Temperaturen beobachtet, die bei Temperaturniedrigung in leicht-geneigte  $\text{SmC}$  Phasen übergehen. Der Fluorsubstituent begünstigt die Ausbildung von polaren Korrelationen. So wird beispielsweise statt der  $\text{SmA}$  eine  $\text{SmAP}_R$  Hochtemperaturphase gebildet. Es steigen jedoch auch die Umwandlungstemperaturen und die Rekristallisationstendenz, was auf verstärkte laterale Wechselwirkungen zwischen den fluorsubstituierten Mesogenen zurückgeführt wird ( $\pi$ -Stapelwechselwirkungen und polare Wechselwirkungen).

Die Verbindungen **N/12,6** und **O/6,6** tragen eine terminale Alkoxykette und haben somit eine größere Moleküllänge als die alkyl-substituierten, unfluorierten Mesogene. Dies spiegelt sich in etwas größeren Schichtabständen wider. So wird für **H/6,6** in der  $\text{SmA}$  Phase ein Schichtabstand von  $d = 3.63$  nm gefunden und für **O/6,6** in der  $\text{SmAP}_R$  Phase eine Distanz von  $d = 3.78$  nm. Die Packungsdichte ist aufgrund der lateralen Wechselwirkungen und der polaren Korrelation erhöht, was mit niedrigeren lateralen Abständen konform ist.

Die Homologen **P/n,m** stellen die entsprechend einfach fluorsubstituierten Analoga zu Verbindung **I/12,6** dar. Die Verbindungen **P/12,6** und **P/12,14** bilden jeweils eine enantiotrope, uniaxiale SmAP<sub>R</sub> Phase aus. Für **P/12,6** wird eine

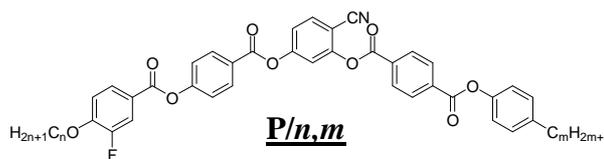


Abb. 5-56: Struktur der Verbindungen **P/n,m**.

zusätzliche Umwandlung von der SmAP<sub>R</sub> in eine SmCP<sub>A</sub> Phase beobachtet. Diese wird jedoch nicht von einer Enthalpieänderung begleitet. Die SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phase, welche für **I/12,6** gefunden wurde, wird bei **P/12,6** nicht beobachtet. Für Verbindung **P/12,14** wird außer der SmAP<sub>R</sub> Phase keine weitere Mesophase bei niedrigen Temperaturen gefunden.

Zusammenfassend kann bezüglich des Effektes der Fluorsubstituenten auf die Selbstorganisation von *bent-core* Mesogenen auf 4-Cyanresorcinolbasis folgendes konstatiert werden: Smektische Phasen werden gegenüber nematischen begünstigt. Hierbei ist eine erhöhte Tendenz zu orthogonalen SmA Phasen feststellbar. Wie schon in Abschnitt 5.2 gefunden wurde, übt zudem die Flügelgruppe auf der Seite der Cyangruppe einen maßgeblichen Einfluss auf die mesomorphen Eigenschaften aus. Leicht-geneigte SmC Phasen werden zumeist erst bei Temperaturniedrigung bzw. einer Kettenverlängerung ausgebildet. Polare Korrelationen werden durch die Fluorsubstituenten stabilisiert, aufgrund der lateralen polaren Wechselwirkungen zwischen den Mesogenen und höheren Packungsdichten. Hervorzuheben ist die neue CybAP<sub>A</sub> Phase, welche durch Anlegen eines elektrischen Feldes in eine SmAP<sub>F</sub> Struktur übergeht.

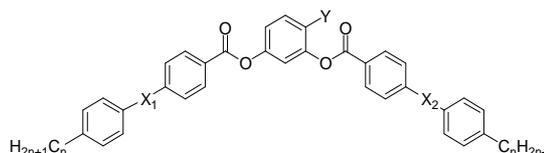
Mit einer steigenden Anzahl von Fluorsubstituenten in der Peripherie der Mesogene erhöhen sich die Umwandlungstemperaturen, was zu höheren Klärtemperaturen führt. Gleichzeitig steigt damit aber auch die Kristallisationstendenz, was für die Terephthalate **L/n** besonders ausgeprägt ist. Im Gegensatz dazu werden bei diesen Verbindungen geneigte Phasen vollkommen unterdrückt und polare SmAP<sub>R</sub> und SmAP<sub>A</sub> Phasen stabilisiert.

## 5.4 Substituentenvariation in der 4-Position des zentralen Rings

### Q/n; R/n

In diesem Abschnitt werden Strukturvariationen an der 4-Position des zentralen Resorcinolrings vorgestellt, um deren Einfluss auf die mesomorphen Eigenschaften der *bent-core* Mesogene zu untersuchen.

Tabelle 12: Struktur, Phasenumwandlungstemperaturen und Enthalpien der Verbindungen Q/n und R/n.



Verb.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y	n	Umwandlungstemperaturen T/ °C [ $\Delta H$ / kJ·mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
<u>Q/6</u>	COO Benz	OOC Benz	CH <sub>3</sub>	6	Cr 88 (B1 59) Iso <sup>b</sup>
<u>R/6</u>	OOC Ter	COO Ter	F	6	Cr 146 [38.8] (B6 132) Iso
<u>R/12</u>	CCO Ter	COO Ter	F	12	Cr 136 [78.0] (Col <sub>x</sub> 132 [14.6]) Iso

<sup>a</sup> Alle Werte sind der ersten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve (10 K/min) entnommen.

<sup>b</sup> Die Umwandlungstemperaturen wurden bei der polarisationsmikroskopischen Analyse festgestellt.

Bei dem 4-Methylresorcinolderivat Q/6<sup>66</sup> ist die Cyangruppe durch einen Methylsubstituenten ersetzt. Mit zwei Phenylbenzoatflügeln und terminalen Hexylketten weist die Verbindung eine analoge Struktur wie die von KEÍTH et al. beschriebenen 4-Cyanresorcinol-bisbenzoate auf, sodass auch ein direkter Vergleich mit den Phenylbenzoaten A/n,m gestattet ist. Die Methylgruppe wurde gewählt, da diese ein annähernd gleiches Volumen von 31 Å<sup>3</sup> wie die Cyangruppe einnimmt.<sup>137</sup>

Verbindung Q/6 bildet eine monotrope Mesophase aus, die anhand der Textur charakterisiert wird. Beim Aufheizen einer Probe von Q/6 wird bei 88 °C der Übergang vom kristallinen Feststoff in den isotropen Zustand beobachtet. Beim Kühlen wachsen bei 59 °C dendritische Domänen zu einer mosaikförmigen Textur, wobei vereinzelte Domänen eine hohe Doppelbrechung zeigen. Das Wachstum und die Textur lassen auf eine kolumnar, rechtwinklige Mesophase vom Typ B1 schließen.<sup>93,138</sup> Die Rekristallisation setzt unmittelbar nach dem Eintritt in die Mesophase ein.

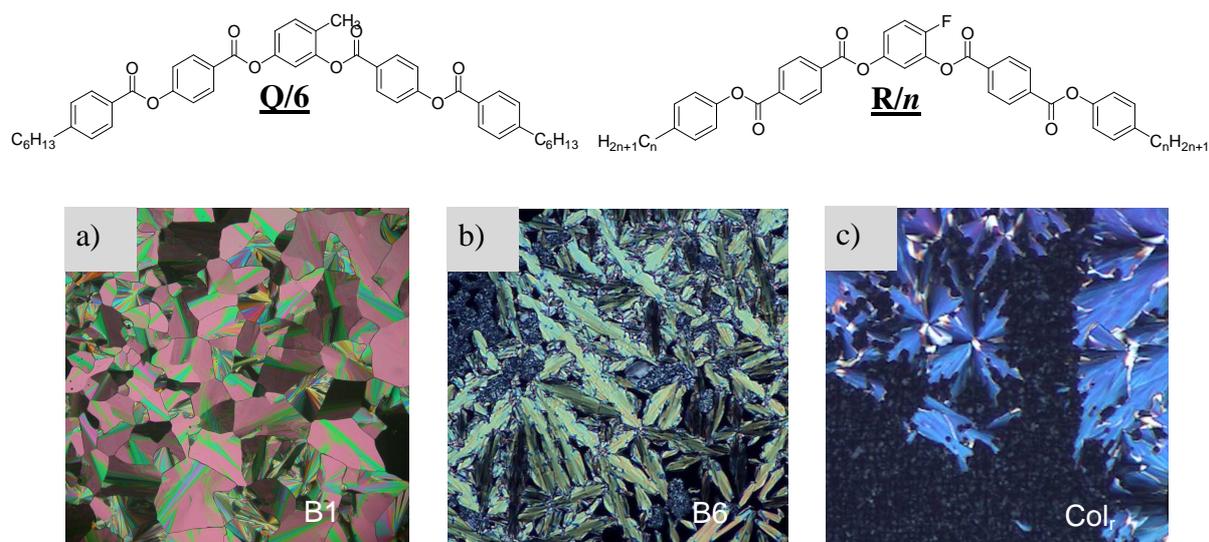


Abb. 5-57: Strukturen sowie Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren der Verbindungen: a) B1 Phase von **Q/6** bei 54 °C, b) B6 Phase von **R/6** bei 132 °C, c) Col<sub>x</sub> Phase von **R/12** bei 132 °C.

Mit einer Methylgruppe in der 4-Position des zentralen Resorcinolrings wird die Mesophasenstabilität herabgesetzt und eine schnelle Rekristallisation begünstigt. Im Vergleich zu den 4-Cyanresorcinol-bisbenzoaten **A/4,8**, **A/8,4** (Abschnitt 0) und **A/6,6**<sup>66</sup> mit der gleichen Gesamtkettenlänge geht das cybotaktisch nematische Phasenverhalten vollständig verloren zu Gunsten einer kolumnaren B1 Phase.

Die Verbindungen **R/n** tragen Terephthalat-Flügel mit terminalen Alkylketten analog zu den Homologen **C/n,m**. Die Cyangruppe in der 4-Position des zentralen Resorcinolrings wurde durch einen ebenfalls polaren Fluorsubstituenten<sup>131</sup> ausgetauscht. Anhand der differentialkalorimetrischen und polarisationsmikroskopischen Analyse wird für die Verbindungen **R/6** und **R/12** jeweils eine monotrope Mesophase gefunden. Die Rekristallisationstendenz ist in beiden Fällen hoch und die Phasen treten in einem entsprechend kleinen Temperaturbereich auf.

Für **R/6** wird beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze bei 132 °C ein batonneteförmiges Domänenwachstum beobachtet, wobei eine Fächertextur entsteht. Bereits bei 130 °C setzt die Rekristallisation ein. Bei homöotroper Probenorientierung werden keine isotropen Bereiche beobachtet, was für eine optisch biaxiale B6 Phase spricht. Es handelt sich hierbei um eine interkalierte Schichtstruktur.<sup>139-140</sup>

---

Verbindung **R/12** mit terminalen Dodecylketten zeigt ebenfalls monotropes Phasenverhalten, mit einer rasch einsetzenden Rekristallisation bei 125 °C. Zwischen gekreuzten Polarisatoren präsentiert sich die Textur mit stark doppelbrechenden Domänen, welche sphärolitisch heranwachsen. Bei homöotroper Probenorientierung werden keine isotropen Bereiche beobachtet, was auf eine optisch biaxiale Phase hinweist. Verbindung **R/12** bildet eine kolumnare Col<sub>x</sub> Phase aus.

Im Vergleich zu den Homologen **C/n,m** wird deutlich, dass durch einen Fluorsubstituenten anstelle einer Cyangruppe die Mesophasenstabilität stark herabsetzt und Kristallisation begünstigt wird. Die Ausbildung von smektischen Phasen wird vollständig unterdrückt und kolumnare Mesophasen werden begünstigt.

## 6 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger *bent-core* Mesogene, die potentiell zur Ausbildung von cybotaktisch nematischen und biaxial nematischen sowie polaren, smektischen Phasen befähigt sind.

Als zentrales, den Biegungswinkel  $\alpha$  vorgebendes, Segment wurde 4-Cyanresorcinol gewählt.<sup>61</sup> Durch systematische Variationen in den Flügelgruppen wurde der Struktureinfluss auf die mesomorphen Eigenschaften studiert, wobei die Verknüpfungseinheiten zwischen den Benzenringen in den Flügeln im Fokus standen. Es wurden zumeist Phenylbenzoat- und Terephthalatgruppen eingesetzt, welche sich in der Richtung der Carboxylgruppen unterscheiden. Kurze rigide Flügelgruppen wurden mit Biphenyleinheiten realisiert; für längere wurden Tolaneinheiten mit Dreifachbindungen zwischen den Benzenringen eingesetzt.

Die Synthese erfolgte durch Veresterung der als Flügelgruppen fungierenden Benzoesäuren mit 4-substituierten Resorcinolen. Hierbei führt im Falle der 4-Cyanresorcinole nur die Veresterung über die Säurechloride unter Verwendung von Pyridin zu guten Ausbeuten und stabilen Produkten. Die Carbodiimidmethode stellte sich als ungeeignet heraus, da diese zu signifikanten Umesterungen und damit zu Produktgemischen sowie geringen Ausbeuten führte. Zudem sind die so erhaltenen Produkte aufgrund langsamer Umacylierung (katalysiert durch *DMAP*-Spuren) nicht langzeitstabil.

Zur Darstellung der „unsymmetrischen“ *bent-core* Mesogene wurde 4-Benzyloxy-2-hydroxybenzonnitril gewählt, welches nach der Veresterung mit dem ersten Flügel hydrogenolytisch gespalten wurde. Im Anschluss wurde die zweite Flügelgruppe eingeführt.

Bei den Verbindungen *A/n,m* mit Phenylbenzoatflügeln dominieren nematische und unpolare SmC Phasen. So bilden die kurzkettigen Homologen monotrope, nematische Phasen, welche lediglich eine Nahordnung der Molekülpositionen aufweisen.

Eine Verlängerung der terminalen Alkylketten führt zu größeren Korrelationslängen, sodass ein Übergang zu cybotaktisch nematischen Phasen erfolgt. In diesen  $N_{\text{cybC}}$  Phasen liegen SmC-Cluster mit einer lokalen Schichtstruktur vor. Die Clustergröße ist kettenlängen- und temperaturabhängig.

Die längerkettigen Homologen bilden bei Temperaturniedrigung eine CybC und eine SmC Phase aus. Hierbei stellt die CybC Phase mit größeren Schichtfragmenten das Bindeglied zwischen der  $N_{\text{cybC}}$  Phase und der Schichtstruktur der SmC Phase dar.

Die SmC-Cluster in den  $N_{\text{cybC}}$  Phasen können prinzipiell zu biaxial nematischen Phasen führen. Aufgrund der Neigung sind die Cluster biaxial, wobei jedoch Uniaxialität auf makroskopischer Ebene vorliegt. Es gibt jedoch Hinweise auf eine induzierte Biaxialität unter einem elektrischen Feld.<sup>109</sup>

Die Verbindungen der Serie C/n,m tragen Terephthalat-Flügelgruppen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine homologe Reihe mit terminalen Alkylketten synthetisiert, wobei die Gesamtkettenlänge zwischen 4 – 36 Kohlenstoffatomen variiert.

Im Vergleich zu den Phenylbenzoaten A/n,m erfolgt durch die Invertierung der Estergruppen eine Verdrängung der nematischen Phasen zugunsten von smektischen Phasen. Zudem werden verstärkt polar geordnete Phasen ausgebildet. Gleichzeitig werden stark geneigte SmC Phasen durch verschiedene orthogonale smektische Phasen ( $\text{SmA}$ ,  $\text{SmAP}_R$ ) und durch leicht-geneigte SmC Phasen ersetzt ( $\text{SmC}'\text{P}_A$ ,  $\text{SmCP}_A$ ,  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$ ). Der Neigungswinkel in den SmC Phasen wurde anhand von optischen Beobachtungen nachgewiesen und lag stets mit  $\beta \leq 10^\circ$  unterhalb der Nachweisgrenze der zur Verfügung stehenden röntgenografischen Methoden. Die gefundene Polymorphie zeigt eine starke Temperatur- und Kettenlängenabhängigkeit.

Alle Verbindungen mit  $(n+m) = 8 - 36$  bilden bei niedrigen Temperaturen eine antiferroelektrisch schaltende  $\text{SmCP}_A$  Phase aus, die gekennzeichnet ist durch synklinale SmC-Domänen mit einer hohen Dichte antikliner Defekte, welche optisch schwer von  $\text{SmAP}_A$  und  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  Phasen zu unterscheiden sind. Bei den kurzen Homologen mit  $(n+m) = 8 - 22$  liegt zudem vermutlich eine Koexistenz mit  $\text{SmAP}_R$ -Domänen vor, sodass die Tieftemperaturphase als  $\text{SmC}'\text{P}_A$  Phase bezeichnet wird.

Alle Verbindungen mit  $(n+m) = 8 - 36$  bilden  $\text{SmA}$  Phasen mit lokalen polaren Domänen aus, deren Korrelationslängen mit sinkender Temperatur zunehmen. Bei hohen Temperaturen ist die Korrelationslänge nur gering, sodass im elektrischen Feld keine makroskopische Polarisation erfolgt und diese Phasen kein oder nur paraelektrisches Schalten aufweisen.<sup>120</sup> Für die Homologen mit  $(n+m) = 20 - 28$  wachsen jedoch mit Temperaturniedrigung die Domänen mit lokaler, ferroelektrischer Korrelation entsprechend an, woraufhin  $\text{SmAP}_R$  Phasen ausgebildet werden. Diese konnten durch induzierte Biaxialität unter einem In-plane

Feld in homötrop orientierten Zellen nachgewiesen werden.<sup>114</sup> Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Tendenz zur Neigung der Moleküle kontinuierlich zu. Für Homologe mit  $(n+m) \geq 32$  wird daher anstelle der  $\text{SmAP}_R$  Phase eine optisch biaxiale  $\text{SmCP}_R$  Phase gefunden, deren Biaxialität auf eine Neigung der Moleküle in den Domänen zurückgeführt wird.<sup>120</sup>

Eine neue, nur geringfügig geneigte, uniaxiale und antiferroelektrisch schaltende, smektische Phase ( $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$ ) wird von den Homologen mit  $(n+m) = 24 - 32$  zwischen der  $\text{SmAP}_R$  bzw.  $\text{SmCP}_R$  Phase und den polaren  $\text{SmCP}_A$  Phasen ausgebildet. Diese resultiert aus der Konkurrenz zwischen der einsetzenden makroskopisch polaren Ordnung und der nur sehr schwachen Tiltkorrelation zwischen den nur geringfügig geneigten Schichten. In der Schichtanordnung weist die Schichtpolarisation von Lamelle zu Lamelle eine helikoidale Modulation auf.<sup>56</sup> Der Schaltprozess in der  $\text{SmC}_\alpha\text{P}_A$  Phase erlaubt schnelle Schaltzeiten von  $< 10 \mu\text{s}$ , welche für Displayanwendungen interessant sind.<sup>114</sup> Es scheint, dass in dieser Substanzklasse eine nichtgeneigte Organisation der Moleküle begünstigt ist, aber die Ausbildung der Schichtpolarisation zu einer Neigung der Moleküle führt.

Die Tendenz zu Schichtpolarisationen und die Neigungswinkel nehmen mit zunehmender Kettenlänge und sinkender Temperatur zu. Deshalb erfolgt für die langen Homologen mit  $(n+m) \geq 32$  der Neigungseintritt bereits vor dem Einsetzen der polaren Schichtkorrelation, was zu  $\text{SmCP}_R$  und  $\text{SmC}_s\text{P}_R[*]$  Phasen führt. Die  $\text{SmC}_s\text{P}_R[*]$  Phase weist hierbei eine synklinale Korrelation von  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  Domänen auf, welche zur spontanen Bildung chiraler Domänen führt.

Die Verbindungen **B/(O)n** tragen kurze und rigide Biphenyl-Flügelgruppen. Analog zu den Phenylbenzoaten **A/n,m** bilden die kurzen, terminal alkylkettensubstituierten Homologen **B/n** nematische N Phasen aus, die lediglich eine Nahordnung der Molekülpositionen aufweisen.

Eine Kettenverlängerung führt zum Übergang zu  $\text{N}_{\text{cybA}}$  Phasen, in denen  $\text{SmA}$ -Cluster vorliegen. Die nematischen Phasen werden bei Kettenverlängerung und Temperaturenniedrigung von  $\text{SmA}$  Phasen mit weitreichenden Schichtstrukturen verdrängt.

Der Übergang von terminal alkyl- zu alkoxy-substituierten Verbindungen erhöht die Mesophasenstabilität und fördert zusätzlich die Ausbildung einer kolumnaren Tieftemperaturphase. Biphenyl-Flügelgruppen in den synthetisierten *bent-core* Mesogenen **B/(O)n** begünstigen eine orthogonal ausgerichtete Mesogenorganisation.

Verbindung **D/(O)6**, ebenfalls mit rigiden aber längeren Tolan-Flügeln, bildet eine  $N_{cybC}$  Phase und eine rechtwinklig kolumnare  $Col_r$  Phase aus. Im Vergleich zu **B/(O)6** mit Biphenyl-Flügelgruppen findet man für **D/(O)6** mit gleicher Alkylkettenlänge eine deutlich erhöhte Stabilität der nematischen Phase. Allerdings wird durch die Tolaneinheiten die Ausbildung einer smektischen Phase unterdrückt und eine relativ starke Neigung der Mesogene in der cybotaktisch nematischen Phase induziert.

Es wurden weitere Strukturvariationen an den 4-Cyanresorcinolbasierten *bent-core* Mesogenen vorgenommen, indem verschiedene Flügelgruppen miteinander kombiniert wurden. Hierfür wurden Phenylbenzoat-, Terephthalat- und Biphenylsegmente gewählt. Es hat sich gezeigt, dass stets die Flügelgruppe, welche sich auf der Seite der Cyangruppe befindet, ausschlaggebend für die gebildeten Mesophasen ist.

Phenylbenzoate in dieser Position begünstigen weiterhin geneigte, nematische und smektische Phasen ( $N_{cybC}$ , SmC), wohingegen Biphenylgruppen überwiegend SmA Phasen fördern. Dies spiegelt sich in den kombinierten Verbindungen **E/n,m** und **F/n,m** wider, die entsprechend Eigenschaften der Phenylbenzoate **A/n,m** und Biphenyle **B/(O)n** zeigen.

Terephthalat-Flügel begünstigen SmA Phasen sowie leicht geneigte SmC Phasen bei niedrigen Temperaturen. Zudem wird eine polare Ordnung der Mesogene begünstigt. Entsprechend bilden die Verbindungen **G/n,m** und **H/n,m**, welche Biphenyl- und Terephthalat-Flügel kombinieren, ausschließlich smektische Phasen aus. Es werden SmA Phasen bei hohen sowie SmC Phasen bei niedrigen Temperaturen gefunden. Hervorzuheben ist die Verbindung **H/14,6**, welche mit einer Biphenyleinheit auf der Seite der Cyangruppe eine  $SmAP_R$  und eine echte  $SmAP_A$  Phase über einen weiten Temperaturbereich ausbildet. Diese Kombinationsvariante wirkt sich offensichtlich stabilisierend auf ungeneigte SmA Phasen aus und die nichtgeneigte Anordnung bleibt in diesem Fall auch nach der Ausbildung der Schichtpolarisation erhalten.

Für die Verbindungen **I/12,6** und **J/12,6**, die je einen Phenylbenzoat- und Terephthalat-Flügel tragen, werden überwiegend polare, SmA und SmC Phasen gefunden. Für diese Kombination wurde gefunden, dass je mehr Carboxylgruppen im Molekül parallel zur Cyangruppe orientiert

sind, umso mehr werden die polaren SmA Phasen begünstigt und der Tilt in den SmC Phasen verringert. Dies ist der Fall, wenn die Terephthalat-Flügelgruppe auf der Seite der Cyangruppe lokalisiert ist.

Mit Fluorsubstituenten in der Peripherie der 4-Cyanresorcinolbasierten *bent-core* Mesogene werden smektische Phasen gegenüber nematischen begünstigt, wobei eine erhöhte Tendenz zur Bildung von orthogonalen SmA Phasen feststellbar ist. Weiterhin übt die Flügelgruppe auf der Seite der Cyangruppe einen maßgeblichen Einfluss auf die mesomorphen Eigenschaften aus. Leicht-geneigte SmC Phasen werden zumeist erst bei Temperaturniedrigung bzw. einer Kettenverlängerung ausgebildet. Weiterhin werden durch die Fluorsubstituenten polare Phasen begünstigt. Hervorzuheben ist eine neue CybAP<sub>A</sub> Phase, die durch Anlegen eines elektrischen Feldes in eine SmAP<sub>F</sub> Struktur übergeht. Darüber hinaus sind die Terephthalate *L/n* zu erwähnen, bei denen durch zwei Fluorsubstituenten in der Peripherie geneigte Phasen unterdrückt und polare SmAP<sub>R</sub> und SmAP<sub>A</sub> Phasen stabilisiert werden. Mit einer steigenden Anzahl von Fluorsubstituenten erhöhen sich jedoch auch die Umwandlungstemperaturen und die Kristallisationstendenz.

Eine Substituentenvariation in der 4-Position des zentralen Resorcinolrings belegt den entscheidenden Einfluss der Cyangruppe auf die mesomorphen Eigenschaften der *bent-core* Mesogene. So geht der Austausch der Cyan- gegen eine Methylgruppe bzw. einen Fluorsubstituenten mit einer starken Phasendestabilisierung einher. Die nematischen und smektischen Phasen werden von kolumnaren verdrängt.

Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche neue *bent-core* Mesogene auf 4-Cyanresorcinolbasis dargestellt. Es wurden cybotaktisch nematische Phasen (N<sub>cybC</sub>, N<sub>cybA</sub>) gefunden, die teilweise bis Raumtemperatur unterkühlbar sind. Die zugrunde liegenden cybotaktischen Clusterstrukturen stellen eine mögliche Basis für Biaxialität dar und es gibt erste Hinweise auf induzierbare Phasenbiaxialität im elektrischen Feld.<sup>109</sup>

Weiterhin hervorzuheben sind die beobachteten polaren SmA Phasen der *bent-core* Mesogene. Hierbei wurde eine neue CybAP<sub>A</sub> Phase gefunden. Durch geeignete Strukturvariationen konnten SmAP<sub>R</sub> und SmAP<sub>A</sub> Phasen erhalten werden.

---

Eine beachtliche Vielfalt an geringfügig geneigten SmC Phasen mit unterschiedlichen Korrelationslängen der polaren Ordnung und unterschiedlichen Korrelationen der Neigungsrichtung in benachbarten Schichten wurde für die homologe Reihe der Terephthalate gefunden. Hierbei sollen die SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub>, SmCP<sub>A</sub>, SmCP<sub>R</sub>, SmC<sub>s</sub>P<sub>R</sub>[\*] und insbesondere die neuen SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> Phasen nochmals erwähnt werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass diese unter anderen schnelle Schaltzeiten von  $< 10 \mu\text{s}$  ermöglichen.<sup>114</sup>

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeine Betrachtungen

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur beschriebenen standardisierten Verfahren gereinigt und getrocknet.<sup>80</sup>

Für die flash-Chromatographie und Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40-63  $\mu\text{m}$  bzw. 63-200  $\mu\text{m}$ , Fa. MERCK) bzw. YMC-Gel (Korngröße 6 nm) verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (Kieselgel 60, F<sub>254</sub>, Fa. MERCK) verwendet. Zur Detektion wurde UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$  bzw.  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) bzw. das Einwirken von Ioddämpfen genutzt. Hydrogenolysen mit Wasserstoff wurden mit einer Hydrierapparatur (Fa. PARR INSTRUMENTS) durchgeführt.

Die Identität und Reinheit der synthetisierten Verbindungen wurde mittels <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie an den Geräten Gemini 200, Unity 500 und VRX 400 der Firma VARIAN sowie durch Elementaranalyse (Erba-CHNO-Analyzer 1102, Fa. CARLO ERBA) nachgewiesen. Die chemischen Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten, nach den angegebenen Methoden gereinigten, erhaltenen Produkte.

Schmelzpunkte wurden an einem BOËTIUS-Heiztischmikroskop ermittelt und sind ebenso wie Umwandlungstemperaturen in °C angegeben. An einem DSC-7 der Firma PERKIN-ELMER wurden DSC-Messungen mit Heiz- und Kühlraten von 10 K/min durchgeführt.

Für polarisationsmikroskopische Untersuchungen standen die Polarisationsmikroskope NIKON Optiphot 2 sowie ein ZEISS Jenapol interphako zur Verfügung, welche in Verbindung mit einem METTLER Heiztisch FP 82 HT bzw. einem LINKHAM TP 92 verwendet wurden. Die Dokumentation von Texturen erfolgte mit einer Coolpix 995-Digitalcamera der Firma NIKON oder mit einer MOTIC Moticam 2300.

Gesondert in Abschnitt 4.5 ist der experimentelle Aufbau der elektrooptischen Untersuchungen beschrieben.

Röntgenografische Untersuchungen wurden mit Hilfe von Herrn Dr. M. PREHM am Institut für Physikalische Chemie der Marin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt. Die methodische Beschreibung der Röntgenanalyse ist in Abschnitt 4.3 aufgeführt.

Weiterführende elektrooptische und dielektrische Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. K. VIJ und Dr. Y. K. PANARIN am Trinity College in Dublin, Irland durchgeführt.

## 7.2 Chemikalien

Die folgenden Substanzen wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

Acetanhydrid (*Sigma Aldrich*)

Aliquat 336 (*Sigma Aldrich*)

4-Benzyloxy-2-hydroxybenzaldehyd (*ABCR*)

Bortribromid (*Sigma Aldrich*)

Borsäuretrimethylester (*Merck*)

4-Bromanisol (*Lancaster*)

4-Brombenzoesäuremethylester (*Alfa Aesar*)

4-Brom-2-fluorphenol (*Acros Organics*)

1-Brom-4-methoxybenzen (*Sigma Aldrich*)

4-Bromphenol (*Sigma Aldrich*)

4'-Butylbiphenyl-4-carbonsäure (*Synthon*)

1-Bromtetradecan (*Sigma Aldrich*)

2,4-Dihydroxybenzaldehyd (*Alfa Aesar*)

Dimethylaminopyridin (*Merck*)

Ethynyltrimethylsilan (*ABCR*)

4'-Ethylbiphenyl-4-carbonsäure (*Synthon*)

4-Formylbenzoesäure (*Merck*)

4-Fluorresorcinol (*Sigma Aldrich*)

4-Hexadecylphenol (*Sigma Aldrich*)

4'-Hexylbiphenyl-4-carbonsäure (*Synthon*)

4-Hydroxybenzaldehyd (*Acros Organics*)

4-Methylresorcinol (*Sigma Aldrich*)

*n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) (*Acros Organics*)

*N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (*Acros Organics*)

Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) (*Sigma Aldrich*)

[1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlor-palladium(II) (PdCl<sub>2</sub>(dppf)) (*Sigma Aldrich*)

Piperidin (*Sigma Aldrich*)

4'-Propylbiphenyl-4-carbonsäure (*Synthon*)

Pyridin (*Acros Organics*)

Resorcinol (*Lancaster*)

Thionylchlorid (*Acros Organics*)

Triethylamin (*Acros Organics*)

Die folgenden Substanzen waren in der Arbeitsgruppe vorhanden:

1-Brombutan

1-Bromhexan

1-Bromoctadecan

4-Butylphenol

4-Decylphenol

4-Dodecylphenol

4-Ethylbenzoesäure

4-Ethylphenol

4-Hexylphenol

4-Octylphenol

Die folgenden Substanzen wurden im Rahmen anderer Projekte synthetisiert:

4-(4-Butylbenzoyloxy)benzoesäure

2-[4-(4-Dodecylphenoxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril

4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzaldehyd

4-Dodecyloxy-3-Fluorbenzoesäure

4-(3-Fluor-4-octylbenzoyloxy)benzoesäure

4-(4-Hexylbenzoyloxy)benzoesäure

4'-Hexyloxybiphenyl-4-carbonsäure

4-Hexyloxyphenylacetylen

4-[2-(4-Hexyloxyphenyl)ethinyl]benzoesäureethylester

Kupfer(I)-iodid

4-(4-Octylbenzoyloxy)benzoesäure

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )

## 7.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 7.3.1 Umsetzung des Aldehyds zum Nitril via des Oxims

Eine Lösung des entsprechenden Aldehyds (1 eq) in Ethanol (5 ml pro 1 mmol Aldehyd) wird mit einer konz. wässrigen Lösung von Hydroxylamin-Hydrochlorid (1.5 eq) versetzt. Nach der langsamen Zugabe einer konz. wässrigen Lösung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1.5 eq) wird die Reaktionsmischung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen sowie über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

Das erhaltene Oxim wird nach dem Abdampfen des Lösungsmittels in Acetanhydrid (4 ml pro 1 mmol Aldehyd) suspendiert und für drei Stunden am Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mehrfach mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtbar ist. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel abgedampft.

Der Rückstand wird in Ethanol (8 ml pro 1 mmol Rohprodukt) suspendiert und mit einer konz. wässrigen Lösung von  $\text{KOH}$  (4 mmol pro 1 mmol Rohprodukt) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für drei Stunden am Rückfluss gerührt und im Anschluss eingeeengt. Wasser wird hinzugegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden unter Rühren mit verd.  $\text{HCl}$  angesäuert, bis der pH-Wert 3 erreicht ist. Nachdem die etherische Phase mit verd.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (5 %), Wasser und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen wurde, wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt chromatographisch.

### 7.3.2 Oxidation der Aldehyde mit $\text{NaClO}_2$

Zu einer Lösung des entsprechenden Aldehyds (1 eq) und Resorcinol (1.3 eq) in *t*-Butanol (10 ml pro 1 mmol Aldehyd) wird unter Rühren eine Lösung von  $\text{NaClO}_2$  (80 %, 5.8 eq) und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (3 eq) in  $\text{H}_2\text{O}$  (1 ml pro 1 mmol  $\text{NaClO}_2$ ) getropft. Die Suspension wird für 12-48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Nach dem Ansäuern mit verd.

HCl-Lösung (10 %) auf pH = 2 wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser sowie *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation gereinigt.

### 7.3.3 Veresterung nach der Carbodiimid-Methode mit DCC

Eine Suspension aus dem entsprechenden Phenol (1 eq) und der Carbonsäure (1.05 eq) in Dichlormethan wird mit einer katalytischen Menge DMAP versetzt, bis eine klare Lösung resultiert. Nach der Zugabe von DCC (1.5 eq) wird für 0.5-12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Reaktionsfortschritt via Dünnschichtchromatographie verfolgt wird. Der entstandene Harnstoff wird abfiltriert und das Filtrat mit verd. HCl-Lösung (5 %), verd. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt chromatographisch und mittels Umkristallisation gereinigt.

### 7.3.4 Veresterung via des Säurechlorids mit Thionylchlorid

Eine Suspension aus der entsprechenden Benzoesäure (1 eq) und Thionylchlorid (3 eq) wird bei 60 °C gerührt bis eine klare Lösung resultiert. Das überschüssige Thionylchlorid wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird mit dem Phenol (1.05 eq), Triethylamin (1.3 eq) sowie katalytischen Mengen Pyridin versetzt und für 3 Stunden am Rückfluss gerührt. Nach der Zugabe von Wasser wird mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit verd. HCl-Lösung (5 %), ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Rohprodukt wird nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels chromatographisch sowie durch Umkristallisation gereinigt.

### 7.3.5 WILLIAMSON Ethersynthese

Eine Suspension aus (1 eq) des entsprechenden Phenols, (1.1 eq) des Alkylbromids sowie (2 eq) Kaliumcarbonat in absolutem Ethanol wird für 6-24 Stunden am Rückfluss gerührt. Das Fortschreiten der Reaktion wird via Dünnschichtchromatographie verfolgt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Nach der dreimaligen Extraktion mit Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen

mit Wasser sowie gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Rohprodukt wird unter vermindertem Druck eingedampft und durch Destillation, Umkristallisation oder auf chromatographischem Wege gereinigt.

### 7.3.6 Halogen-Metall-Austausch zur Synthese von Benzoesäuren

Unter einer Argonatmosphäre wird eine Suspension des entsprechenden Bromids (1 eq) in trockenem THF auf -78 °C abgekühlt. Eine 1.6 M Lösung *n*-Buthyllithium in Hexan (1.3 eq) wird zugetropft, wobei die Reaktionslösung im Anschluss eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt wird. Wasserfreies CO<sub>2</sub>, ausgehend von (10 eq) Trockeneis, wird durch konz. Schwefelsäure eingeleitet. Danach lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Nachdem der Rückstand in Wasser aufgenommen wurde, erfolgt das Ansäuern mit verd. HCl-Lösung (5 %) bis zu einem pH-Wert von 2. Die Suspension wird mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mittels Umkristallisation gereinigt.

### 7.3.7 KUMADA Kupplung

Eine Suspension von 4-Bromanisol (1 eq) und PdCl<sub>2</sub>(dppf) (1 mol%) in trockenem THF wird unter einer Argonatmosphäre auf 0 °C abgekühlt und mit dem entsprechenden frisch hergestellten Alkyl-Grignard-Reagenz (2 eq) versetzt. Nachdem sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird für 3-10 Stunden am Rückfluss gerührt. Unter Kühlung wird vorsichtig verd. HCl-Lösung (10 %) zugegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt chromatographisch sowie durch Umkristallisation gereinigt.

### 7.3.8 Etherspaltung mit BBr<sub>3</sub>

Zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung des entsprechenden Methylethers (1 eq) in trockenem Dichlormethan wird Bortribromid (1.15 eq) getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 1-12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter Kühlung wird vorsichtig Wasser zugegeben und

mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit verd. NaOH-Lösung und verd. HCl-Lösung (10 %) bis pH = 7 neutralisiert, sowie mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel abdestilliert.

### 7.3.9 Hydrogenolytische Spaltung der Benzylether

Eine Lösung des entsprechenden Benzylethers in THF bzw. 1,4-Dioxan (10 ml pro 1 mmol Benzylether) wird unter einer Argonatmosphäre mit Hydrierkatalysator (Pd/C, 10 % Pd, 10 mg pro 1 mmol Benzylether) versetzt. Nach dem Spülen mit Wasserstoff wird die Suspension für 12-48 Stunden bei 45 °C unter 3 bar Wasserstoffüberdruck geschüttelt. Der Katalysator wird abfiltriert und das eingedampfte Filtrat chromatographisch sowie durch Umkristallisation gereinigt.

### 7.3.10 Synthese von Benzolboronsäuren

Zu einer auf -78 °C abgekühlten Lösung des entsprechenden Arylbromids (1 eq) in trockenem THF wird unter einer Argonatmosphäre portionsweise *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan, 1.6 eq) getropft und 20 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach der Zugabe von Borsäuretrimethylester (3 eq) wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt, wobei diese langsam Raumtemperatur erreicht. Die Lösung wird mit verd. HCl-Lösung (10 %) bis pH = 2 angesäuert und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt mittels Umkristallisation gereinigt.

### 7.3.11 Oxidation von Benzolboronsäuren zu Phenolen

Eine Suspension der entsprechenden Benzolboronsäure (1 eq) in Wasser und Methanol wird mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung (35 %, 1 eq) versetzt und für 8-12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt bzw. im Ultraschallbad beschallt. Nach vollständiger Umsetzung wird Wasser zugegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit FeSO<sub>4</sub>-Lösung, Wasser sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen und

---

über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung umgesetzt.

### **7.3.12 Basische Hydrolyse von Benzoessäureestern**

Eine Suspension aus dem entsprechenden Benzoessäureester (1 eq) und KOH (4 eq) in Methanol wird für 3-5 Stunden am Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Nach dem Ansäuern mit verd. HCl-Lösung (10 %) auf  $\text{pH} = 2$  wird die Suspension für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser sowie Petrolether gewaschen. Das Rohprodukt wird mittels Umkristallisation gereinigt.

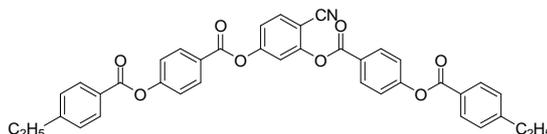
### **7.3.13 SONOGASHIRA Kupplung**

Unter einer Argonatmosphäre wird zu einer Suspension des entsprechenden Bromids (1 eq), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (3 mol%) sowie Kupfer(I)-iodid (2 mol%) in Triethylamin (1 ml pro 1 mmol Bromid) eine Lösung des substituierten Acetylens (1 eq) in trockenem THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 3-24 Stunden am Rückfluss gerührt und im Anschluss unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt chromatographisch sowie durch Umkristallisation gereinigt.

## 7.4 Synthese und analytische Daten der *bent-core* Mesogene mit Phenylbenzoat-Flügelgruppen A/n,m

### 7.4.1 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-ethylbenzoyloxy)benzoat]<sup>66</sup> A/2,2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 1.05 g (3.89 mmol) 4-(4-Ethylbenzoyloxy)benzoesäure  
 250 mg (1.85 mmol) 4-Cyanresorcinol  
 840 mg (4.07 mmol) DCC  
 14 mg DMAP  
 50 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Umkristallisation aus Ethanol/Dichlormethan (9:1 V/V)

Ausbeute: 600 mg (51 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{NO}_8$  M = 639.65 g/mol  
 Cr 127 (N 123) Iso

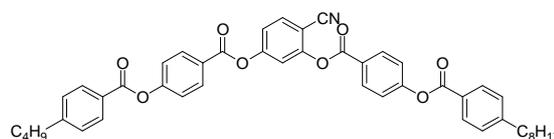
<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  8.32 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 7.40 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 2.75 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.28 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

<sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  164.49, 163.24, 162.86, 155.97, 155.83, 154.78, 153.47, 151.15, 151.09, 133.95, 132.28, 132.03, 130.48, 130.46, 128.26, 128.24, 126.42, 125.86, 125.47, 122.37, 122.32, 120.02, 117.40, 114.75, 104.31, 29.14, 15.23.

EA: ber. C 73.23, H 4.57, N 2.19, gef. C 72.68, H 4.37, N 2.14.

### 7.4.2 4-Cyan-3-[4-(4-octylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-butylbenzoyloxy)-benzoat A/4,8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 170 mg (0.57 mmol) 4-(4-Butylbenzoyloxy)benzoesäure  
 262 mg (0.6 mmol) 2-[4-(4-Octylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 20 ml Thionylchlorid  
 0.1 ml (0.74 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (YMC-gel, 6 nm, Eluent CHCl<sub>3</sub>) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 287 mg (67 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>47</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>8</sub> M = 751.86 g/mol  
 Cr 106 (N 97) Iso

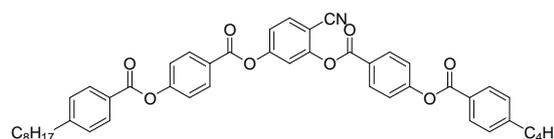
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.40 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.35-7.29 (m, 5H, Ar-H), 2.74-2.66 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.70-1.59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.20 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.42, 164.38, 163.15, 162.78, 155.92, 155.77, 154.72, 153.41, 149.84, 149.82, 133.90, 132.24, 131.99, 130.35, 130.33, 128.77, 128.75, 126.35, 126.32, 125.83, 125.44, 122.34, 122.29, 119.99, 117.37, 114.73, 104.31, 36.26, 35.95, 33.35, 31.99, 31.23, 29.56, 29.40, 29.36, 22.80, 22.47, 14.24, 14.05.

EA: ber. C 75.08, H 6.03, N 1.86, gef. C 74.81, H 6.14, N 1.75.

### 7.4.3 4-Cyan-3-[4-(4-butylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-octylbenzoyloxy)-benzoat A/8,4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 270 mg (0.76 mmol) 4-(4-Octylbenzoyloxy)benzoesäure  
 300 mg (0.72 mmol) 2-[4-(4-Butylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 400 mg (1.94 mmol) DCC  
 5 mg DMAP

30 ml Dichlormethan

Reinigung: flash- und Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluenten jeweils *n*-Hexan/Essigester, 9:1 V/V) sowie Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 189 mg (35 % d. Th.), farbloser Feststoff

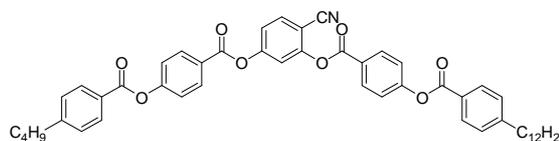
Analytik:  $\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{NO}_8$   $M = 751.86 \text{ g/mol}$   
Cr 88  $N_{\text{CybC}}$  96 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.32 (d,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 8.25 (d,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 8.11 (d,  $^3J = 8.3 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 8.10 (d,  $^3J = 8.3 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.78 (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.53 (d,  $^4J = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.39 (d,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.38 (d,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.35-7.29 (m, 5H, Ar-H), 2.76-2.65 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.71-1.58 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.29 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94 (t,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (t,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).

EA: ber. C 75.08, H 6.03, N 1.86, gef. C 75.44, H 5.69, N 1.86.

#### 7.4.4 4-Cyan-3-[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-butylbenzoyloxy)-benzoat A/4,12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 178 mg (0.60 mmol) 4-(4-Butylbenzoyloxy)benzoesäure  
300 mg (0.57 mmol) 2-[4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
250 mg (1.2 mmol) DCC  
4 mg DMAP  
20 ml Dichlormethan

Reinigung: flash- und Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluenten jeweils *n*-Hexan/Essigester, 9:1 V/V) sowie Umkristallisation aus Ethanol/Dichlormethan (9:1 V/V)

Ausbeute: 290 mg (63 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{51}\text{H}_{53}\text{NO}_8$   $807.97 \text{ g/mol}$   
Cr 88 (SmC 39  $\text{CybC}$  67)  $N_{\text{CybC}}$  104 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.32 (d,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 8.25 (d,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 8.10 (d,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 8.10 (d,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.78 (d,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.52 (d,  $^4J = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.39 (d,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.38 (d,

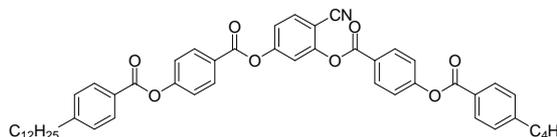
$^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4H, Ar-H), 7.31 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 2.74-2.65 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.28-1.17 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  164.43, 164.38, 163.16, 162.78, 155.91, 155.77, 154.72, 153.41, 149.90, 149.83, 133.91, 132.24, 131.99, 130.35, 130.33, 128.77, 128.75, 126.34, 126.30, 125.82, 125.44, 122.34, 122.29, 120.00, 117.38, 114.74, 104.31, 36.26, 35.95, 33.36, 32.06, 31.23, 29.80, 29.77, 29.70, 29.59, 29.48, 29.39, 22.84, 22.47, 14.27, 14.05.

EA: ber. C 75.81, H 6.61, N 1.73, gef. C 75.83, H 6.76, N 1.77.

#### 7.4.5 4-Cyan-3-[4-(4-butylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecylbenzoyloxy)-benzoat A/12,4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 234 mg (0.57 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure  
 249 mg (0.6 mmol) 2-[4-(4-Butylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 20 ml Thionylchlorid  
 0.1 ml (0.74 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (YMC-gel, 6 nm, Eluent CHCl<sub>3</sub>) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 350 mg (76 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>51</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>8</sub> M = 807.97 g/mol  
 Cr 110 (SmC 33 CybC 73 N<sub>CybC</sub> 103) Iso

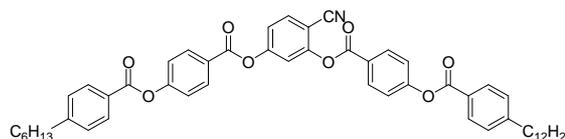
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.34 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.55 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.42 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.36-7.33 (m, 4H, Ar-H), 7.33 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 2.77-2.69 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.70-1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.23 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.51, 164.46, 163.23, 162.85, 155.94, 155.80, 154.75, 153.43, 149.94, 149.83, 133.93, 132.25, 132.00, 130.36, 130.34, 128.77, 128.76, 126.32, 126.26, 125.80, 125.41, 122.34, 122.29, 120.00, 117.37, 114.73, 104.25, 36.09, 35.78, 33.20, 31.88, 31.07, 29.62, 29.60, 29.52, 29.42, 29.31, 29.21, 22.65, 22.28, 14.08, 13.86.

**EA:** ber. C 75.81, H 6.61, N 1.73, gef. C 75.73, H 6.39, N 1.64.

#### 7.4.6 4-Cyan-3-[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-hexylbenzoyloxy)-benzoat<sup>66</sup> A/6,12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



**Ansatz:** 88 mg (0.27 mmol) 4-(4-Hexylbenzoyloxy)benzoesäure  
 150 mg (0.28 mmol) 2-[4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 20 ml Thionylchlorid  
 0.03 ml (0.35 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 20 ml Dichlormethan

**Reinigung:** Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

**Ausbeute:** 167 mg (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:**  $\text{C}_{53}\text{H}_{57}\text{NO}_8$  M = 836.02 g/mol  
 Cr 86 (SmC 43 CybC 59) N<sub>CybC</sub> 103 Iso

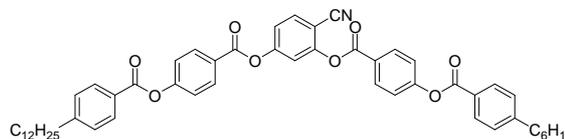
**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.32 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.52 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 7.39 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.33-7.30 (m, 5H, Ar-H), 2.69 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.65-1.62 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.31-1.25 (m, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.45, 164.40, 163.18, 162.80, 155.93, 155.79, 154.74, 153.43, 149.90, 149.84, 133.92, 132.25, 132.00, 130.37, 130.34, 128.78, 128.76, 126.36, 126.31, 125.83, 125.45, 122.35, 122.30, 120.00, 117.39, 114.74, 104.32, 36.26, 32.10, 31.79, 31.23, 31.19, 29.80, 29.77, 29.70, 29.59, 29.48, 29.39, 29.05, 22.84, 22.72, 14.26, 14.21.

**EA:** ber. C 76.14, H 6.87, N 1.68, gef. C 76.20, H 6.99, N 1.74.

### 7.4.7 4-Cyan-3-[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecylbenzoyloxy)-benzoat A/12,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



- Ansatz: 250 mg (0.61 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure  
 284 mg (0.64 mmol) 2-[4-(4-Hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 20 ml Thionylchlorid  
 0.11 ml (0.8 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 25 ml Dichlormethan
- Reinigung: Säulenchromatographie (YMC-gel, 6 nm, Eluent CHCl<sub>3</sub>) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)
- Ausbeute: 331 mg (65 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik: C<sub>53</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>8</sub> M = 836.02 g/mol  
 Cr 94 (SmC 48 CybC 81) N<sub>CybC</sub> 106 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.40 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.31 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 2.70 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.70-1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.21 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.42, 164.37, 163.15, 162.77, 155.92, 155.78, 154.72, 153.42, 149.89, 149.81, 133.90, 132.23, 131.98, 130.35, 130.33, 128.76, 128.74, 126.36, 126.31, 125.83, 125.44, 122.33, 122.28, 119.98, 117.37, 114.72, 104.31, 36.26, 32.05, 31.79, 31.22, 31.19, 29.79, 29.77, 29.69, 29.59, 29.48, 29.39, 29.05, 22.83, 22.72, 14.26, 14.21.

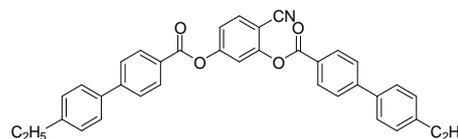
EA: ber. C 76.14, H 6.87, N 1.68, gef. C 75.79, H 6.78, 1.59.

## 7.5 *Bent-core* Mesogene mit Biphenyl-Flügelgruppen B/(O)n

### 7.5.1 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4'-ethylbiphenyl)carboxylat] B/2

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.4.



- Ansatz: 124 mg (0.55 mmol) 4'-Ethylbiphenyl-4-carbonsäure  
 41 mg (0.303 mmol) 4-Cyanresorcinol  
 25 ml Thionylchlorid  
 0.4 ml (2.8 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan
- Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und  
 Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)
- Ausbeute: 126 mg (83 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik:  $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{NO}_4$  M = 551.63 g/mol  
 Cr 140 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.31 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.75 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.75 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4H, Ar-H), 7.57 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (m, 5H, Ar-H), 2.73 (q,  $^3J = 7.6$  Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.30 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

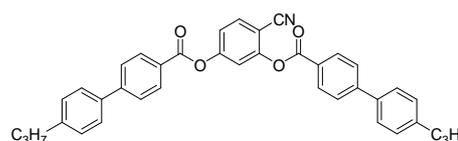
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.91, 163.53, 154.91, 153.61, 147.13, 146.97, 144.90, 144.84, 136.97, 136.88, 133.88, 131.08, 130.85, 128.55, 128.54, 127.27, 127.23, 127.22, 127.14, 126.74, 126.37, 119.93, 117.42, 114.86, 104.13, 28.56, 15.48.

EA: ber: C 80.56, H 5.30, N 2.54, gef. C 80.42, H 5.04, 2.46.

### 7.5.2 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4'-propylbiphenyl)carboxylat] B/3

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.4.



- Ansatz: 132 mg (0.55 mmol) 4'-Propylbiphenyl-4-carbonsäure  
 41 mg (0.303 mmol) 4-Cyanresorcinol

25 ml Thionylchlorid  
 0.1 ml (0.72 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 25 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und  
 Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 123 mg (77 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{NO}_4$  M = 579.68 g/mol  
 Cr 132 (N 84) Iso

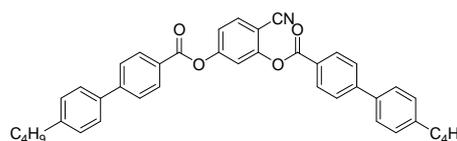
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.29 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.74 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 4H, Ar-H), 7.55 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.29 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4H, Ar-H), 2.64 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.71-1.66 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.97 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.93, 163.56, 154.93, 153.63, 147.15, 146.99, 143.38, 143.32, 136.97, 136.88, 133.90, 131.09, 130.85, 129.16, 129.14, 127.22, 127.18, 127.14, 126.74, 126.36, 119.94, 117.44, 114.87, 104.14, 37.71, 24.46, 13.82, 13.81.

EA: ber. C 80.81, H 5.74, N 2.42, gef. C 80.81, H 5.57, N 2.44.

### 7.5.3 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4'-butylbiphenyl)carboxylat] B/4

Die Darstellung erfolgte  
 nach AAV7.3.4.



Ansatz: 140 mg (0.55 mmol) 4'-Butylbiphenyl-4-carbonsäure  
 41 mg (0.303 mmol) 4-Cyanresorcinol  
 25 ml Thionylchlorid  
 0.1 ml (0.72 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und  
 Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 130 mg (78 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{41}H_{37}NO_4$   $M = 607.74$  g/mol  
Cr 107 (N 73) Iso

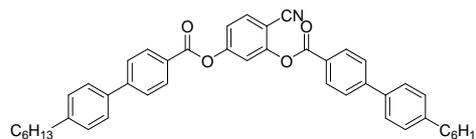
$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.30 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.75 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.74 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 4H, Ar-H), 7.56 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.30 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 4H, Ar-H), 2.68 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 4H, Ar- $CH_2$ ), 1.67-1.64 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.42-1.39 (m, 4H,  $CH_2$ ), 0.96 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  163.93, 163.55, 154.93, 153.63, 147.16, 146.99, 143.61, 143.55, 136.92, 136.83, 133.90, 131.09, 130.85, 129.11, 129.09, 127.22, 127.19, 127.15, 127.14, 126.73, 126.35, 119.94, 117.43, 114.87, 104.14, 35.32, 33.53, 22.35, 13.92.

EA: ber. C 81.03, H 6.14, N 2.30, gef. C 81.28, H 6.07, N 2.37.

#### 7.5.4 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4'-hexylbiphenyl)carboxylat] B/6

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 1.1 g (3.9 mmol) 4'-Hexylbiphenyl-4-carbonsäure  
0.25 g (1.9 mmol) 4-Cyanresorcinol  
1.15 g (4.84 mmol) DCC  
0.2 mg DMAP  
15 ml Dichlormethan  
10 ml THF

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu$ m, Eluent *n*-Hexan/Essigester, 9:1 V/V) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 1.05 g (85 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{45}H_{45}NO_4$   $M = 663.84$  g/mol  
Cr 100 (SmA 86 N<sub>cybA</sub> 89) Iso

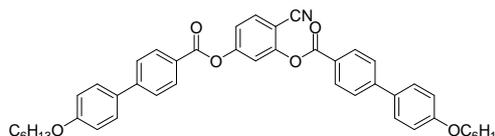
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.28 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.73 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4H, Ar-H), 7.55 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.29 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4H, Ar-H), 2.69-2.62 (m, 4H, Ar- $CH_2$ ), 1.69-1.60 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.40-1.26 (m, 12H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.87, 163.51, 154.91, 153.62, 147.14, 146.98, 143.63, 143.57, 136.91, 136.82, 133.86, 131.07, 130.83, 129.08, 129.06, 127.20, 127.17, 127.14, 127.12, 126.75, 126.38, 119.91, 117.42, 114.85, 104.16, 35.70, 31.76, 31.41, 29.04, 22.65, 14.13.

**EA:** ber. C 81.42, H 6.83, N 2.11, gef. C 81.43, H 6.77, N 2.19.

### 7.5.5 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4'-hexyloxybiphenyl)carboxylat] **B/(O)6**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.3.



**Ansatz:** 3.25 g (10.88 mmol) 4'-Hexyloxybiphenyl-4-carbonsäure  
0.7 g (5.18 mmol) 4-Cyanresorcinol  
2.65 g (12.84 mmol) DCC  
15 mg DMAP  
15 ml Dichlormethan

**Reinigung:** flash- und Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluenten jeweils  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sowie Umkristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan (4:1 V/V)

**Ausbeute:** 0.71 g (20 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:**  $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{NO}_6$  M = 695.84 g/mol  
Cr 121 (Col<sub>r</sub> 82 SmA 116) N<sub>cybA</sub> 131 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.29 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.72 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.71 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 4H, Ar-H), 7.56 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 4H, Ar-H), 4.03 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.89-1.74 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.31 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

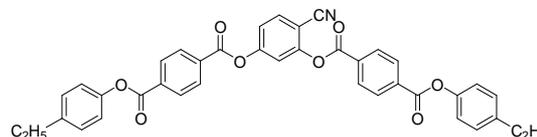
$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.94, 163.56, 159.74, 159.72, 154.94, 153.64, 146.82, 146.65, 133.88, 131.75, 131.65, 131.11, 130.88, 128.43, 128.40, 126.80, 126.72, 126.29, 125.92, 119.92, 117.44, 115.03, 114.89, 104.11, 68.18, 31.57, 29.20, 25.71, 22.59, 14.02.

**EA:** ber. C 77.67, H 6.52, N 2.01, gef. C 77.86, H 6.67, N 1.98.

## 7.6 *Bent-core* Mesogene mit Terephthalat-Flügelgruppen C/n,m

### 7.6.1 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-ethylphenoxy-carbonyl)benzoat] C/2,2

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 135 mg (0.5 mmol) 4-(4-Ethylphenoxy-carbonyl)benzoesäure  
37 mg (0.275 mmol) 4-Cyanresorcinol  
25 ml Thionylchlorid  
0.09 ml (0.65 mmol) Triethylamin  
5 mg DMAP  
30 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) und  
Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 131 mg (82 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{NO}_8$  M = 639.65 g/mol  
Cr 117 ( $\text{N}_{\text{cybA}}$  117) Iso

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.39-8.28 (m, 8H, Ar-H), 7.82 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.59 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.36 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.27-7.22 (m, 4H, Ar-H), 7.14 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 2.68 (q,  $^3J = 7.6$  Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.25 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

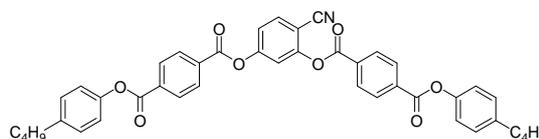
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.20, 163.11, 162.79, 154.54, 153.22, 148.56, 148.53, 142.23, 142.18, 134.86, 134.74, 134.10, 132.53, 132.13, 130.61, 130.47, 130.41, 130.39, 128.90, 128.88, 121.18, 121.15, 120.12, 117.24, 114.52, 104.49, 28.29, 15.52.

EA: ber. C 73.23, H 4.57, N 2.19, gef. C 72.87, H 4.43, N 2.36.

### 7.6.2 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-butylphenoxy-carbonyl)benzoat] C/4,4

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 401 mg (1.35 mmol) 4-(4-Butylphenoxy-carbonyl)benzoesäure

100 mg (0.74 mmol) 4-Cyanresorcinol

25 ml Thionylchlorid

0.25 ml (1.7 mmol) Triethylamin

0.1 ml Pyridin

35 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) und

Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 301 mg (64 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{NO}_8$  M = 695.76 g/mol

Cr 153 (SmC<sub>P</sub>A 90 SmA 126 N<sub>CybA</sub> 128) Iso

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.34-8.22 (m, 8H, Ar-H), 7.76 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.30 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.21-7.14 (m, 4H, Ar-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 2.61-2.53 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.59-1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.26 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

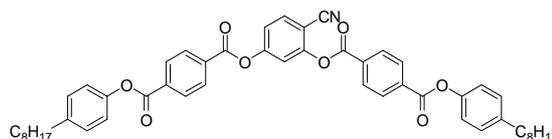
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.18, 163.11, 162.78, 154.54, 153.22, 148.56, 148.53, 140.92, 140.87, 134.87, 134.75, 134.10, 132.53, 132.13, 130.61, 130.46, 130.40, 130.40, 129.43, 129.41, 121.10, 121.06, 120.12, 117.24, 114.52, 104.49, 35.04, 33.56, 22.28, 13.90, 13.57.

EA: ber. C 74.23, H 5.36, N 2.01, gef. C 74.15, H 5.33, N 2.17.

### 7.6.3 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-octylphenoxy-carbonyl)benzoat] C/8,8

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 213 mg (0.6 mmol) 4-(4-Octylphenoxy-carbonyl)benzoesäure

45 mg (0.33 mmol) 4-Cyanresorcinol

20 ml Thionylchlorid

0.11 ml (0.78 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan  
 Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) und  
 Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)  
 Ausbeute: 165 mg (68 % d. Th.), farbloser Feststoff  
 Analytik:  $\text{C}_{51}\text{H}_{53}\text{NO}_8$  M = 807.97 g/mol  
 Cr 125 (SmC<sub>P</sub>A 116) SmA 161 Iso

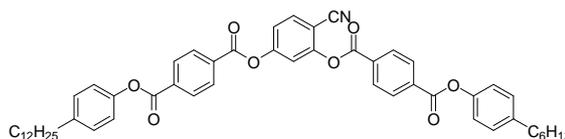
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.42-8.28 (m, 8H, Ar-H), 7.84 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.61 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.28-7.21 (m, 4H, Ar-H), 7.15 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 2.68-2.60 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.68-1.59 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40-1.20 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.08, 163.04, 162.72, 154.52, 153.21, 148.56, 148.53, 140.94, 140.88, 134.90, 134.78, 134.06, 132.55, 132.15, 130.60, 130.44, 130.38, 129.39, 129.37, 121.09, 121.06, 120.09, 117.23, 114.51, 104.56, 35.53, 32.02, 31.58, 29.60, 29.43, 29.39, 22.81, 14.24.

EA: ber. C 75.81, H 6.61, N 1.73, gef. C 75.91, H 6.28, N 1.68.

#### 7.6.4 4-Cyan-3-[4-(4-hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecylphenoxy-carbonyl)benzoat C/12,6

Die Darstellung erfolgte  
 nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 113 mg (0.28 mmol) 4-(4-Dodecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure  
 117 mg (0.26 mmol) 2-[4-(4-Hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitril  
 25 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.342 mmol) Triethylamin  
 0.03 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan  
 Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether, 95:5 V/V) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)  
 Ausbeute: 154 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{53}H_{57}NO_8$   $M = 836.02$  g/mol  
Cr 117 (SmC<sub>P</sub>A 113) SmA 164 Iso

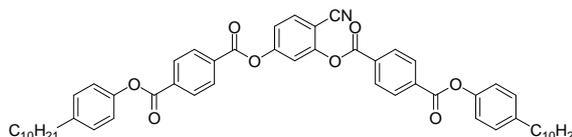
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.47-8.31 (m, 8H, Ar-H), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.64 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.41 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4H, Ar-H), 7.18 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 2.73-2.61 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.73-1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.23 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.12, 163.17, 162.80, 154.55, 153.21, 148.56, 140.93, 134.93, 134.76, 134.06, 132.49, 132.12, 130.63, 130.47, 130.42, 130.41, 129.43, 129.41, 121.10, 121.06, 120.14, 117.25, 114.53, 104.50, 35.38, 31.90, 31.69, 31.44, 31.40, 29.65, 29.64, 29.62, 29.57, 29.48, 29.33, 29.27, 28.93, 22.67, 22.59, 14.09, 14.07.

EA: ber. C 76.14, H 6.87, N 1.68, gef. C 76.02, H 6.74, N 1.64.

### 7.6.5 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-decylphenoxy-carbonyl)benzoat] C/10,10

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 230 mg (0.6 mmol) 4-(4-Decylphenoxy-carbonyl)benzoesäure  
45 mg (0.33 mmol) 4-Cyanresorcinol  
20 ml Thionylchlorid  
0.11 ml (0.78 mmol) Triethylamin  
0.05 ml Pyridin  
30 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200 μm, Eluent CHCl<sub>3</sub>) und  
Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 218 mg (84 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{55}H_{65}NO_8$   $M = 868.11$  g/mol  
Cr 112 (SmC<sub>P</sub>A 114) SmAP<sub>R</sub> ~ 125 SmA 165 Iso

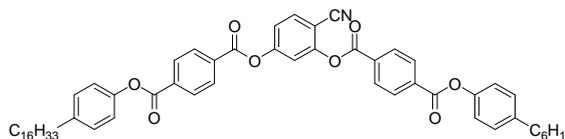
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.42-8.27 (m, 8H, Ar-H), 7.84 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.61 (d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.27-7.22 (m, 4H, Ar-H), 7.15 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 2.68-2.59 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.67-1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.21 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.08, 163.04, 162.71, 154.52, 153.21, 148.56, 148.53, 140.94, 140.89, 134.90, 134.78, 134.06, 132.55, 132.16, 130.60, 130.45, 130.38, 129.39, 129.38, 121.09, 121.06, 120.10, 117.24, 114.51, 104.56, 35.54, 32.04, 31.58, 29.76, 29.74, 29.64, 29.47, 29.43, 22.83, 14.26.

**EA:** ber. C 76.10, H 7.55, N 1.61, gef. C 76.28, H 6.88, N 1.58.

### 7.6.6 4-Cyan-3-[4-(4-hexylphenoxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-hexadecylphen-oxycarbonyl)benzoat C/16,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



**Ansatz:** 98 mg (0.21 mmol) 4-(4-Hexadecylphenoxy)benzoesäure  
 89 mg (0.2 mmol) 2-[4-(4-Hexylphenoxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitril  
 10 ml Thionylchlorid  
 0.04 ml (0.26 mmol) Triethylamin  
 0.03 ml Pyridin  
 25 ml Dichlormethan

**Reinigung:** Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent *n*-Hexan/Essigester, 9:1 V/V) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

**Ausbeute:** 120 mg (67 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:**  $\text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{NO}_8$  M = 892.13 g/mol  
 Cr 110 (SmCP<sub>A</sub> 109) SmA 164 Iso

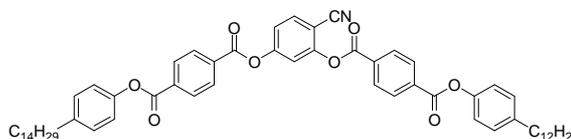
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.34-8.22 (m, 8H, Ar-H), 7.77 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.20-7.15 (m, 4H, Ar-H), 7.07 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 2.57 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.63-1.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.31-1.16 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.86-0.76 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.19, 163.12, 162.79, 154.54, 153.23, 148.55, 148.52, 140.99, 140.92, 134.88, 134.76, 134.10, 132.53, 132.14, 130.62, 130.47, 130.41, 129.42, 129.40, 121.10, 121.06, 120.12, 117.24, 114.52, 104.49, 35.37, 31.90, 31.69, 31.44, 31.40, 29.67, 29.65, 29.65, 29.64, 29.57, 29.48, 29.33, 29.27, 28.92, 22.66, 22.58, 14.09, 14.06.

**EA:** ber. C 76.74, H 7.34, N 1.57, gef. C 76.42, H 7.32, N 1.57.

### 7.6.7 4-Cyan-3-[4-(4-dodecylphenoxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-tetradecylphenoxy)benzoat C/14,12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



- Ansatz: 90 mg (0.20 mmol) 4-(4-Tetradecylphenoxy)benzoesäure  
 100 mg (0.19 mmol) 2-[4-(4-Dodecylphenoxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 15 ml Thionylchlorid  
 0.04 ml (0.25 mmol) Triethylamin  
 0.03 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan
- Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)
- Ausbeute: 148 mg (82 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik:  $\text{C}_{61}\text{H}_{73}\text{NO}_8$  M = 948.23 g/mol  
 Cr 113 (SmCP<sub>A</sub> 96 SmC<sub>a</sub>P<sub>A</sub> 108 SmCP<sub>R</sub> 112) SmAP<sub>R</sub> 135 SmA 166 Iso

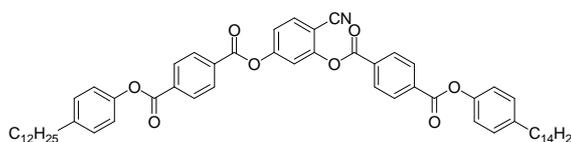
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.35-8.22 (m, 8H, Ar-H), 7.77 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (dd, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.22-7.15 (m, 4H, Ar-H), 7.08 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 2.60-2.53 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.63-1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.23 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.81 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.19, 163.13, 162.80, 154.55, 153.23, 148.55, 148.53, 141.00, 140.94, 134.88, 134.76, 134.11, 132.54, 132.14, 130.63, 130.48, 130.42, 129.43, 129.41, 121.10, 121.07, 120.13, 117.25, 114.53, 104.50, 35.38, 31.90, 31.44, 29.68, 29.65, 29.64, 29.62, 29.57, 29.48, 29.34, 29.27, 22.67, 14.09.

EA: ber. C 77.26, H 7.76, N 1.48, gef. C 77.06, H 7.78, N 1.63.

### 7.6.8 4-Cyan-3-[4-(4-tetradecylphenoxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecylphenoxy)benzoat C/12,14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



**Ansatz:** 114 mg (0.28 mmol) 4-(4-Dodecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure  
 147 mg (0.26 mmol) 2-[4-(4-Tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 15 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.34 mmol) Triethylamin  
 0.03 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan

**Reinigung:** flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

**Ausbeute:** 187 mg (76 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:**  $\text{C}_{61}\text{H}_{73}\text{NO}_8$   $M = 948.23 \text{ g/mol}$   
 Cr 113 (SmCP<sub>A</sub> 100 SmC <sub>$\alpha$</sub> P<sub>A</sub> 113) SmAP<sub>R</sub> ~ 120 SmA 166 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.34-8.23 (m, 8H, Ar-H), 7.77 (d,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.54 (d,  $^4J = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.31 (dd,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.19-7.17 (m, 4H, Ar-H), 7.08 (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.07 (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 2.61-2.53 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.61-1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.32-1.15 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.81 (t,  $^3J = 6.7 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>3</sub>).

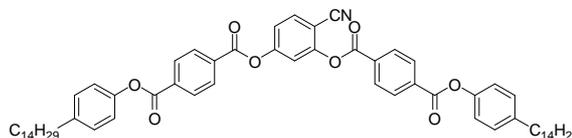
<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.19, 163.12, 162.80, 154.55, 153.23, 148.56, 148.53, 140.99, 140.94, 134.88, 134.76, 134.11, 132.54, 132.14, 130.63, 130.47, 130.42, 129.43, 129.41, 121.10, 121.07, 120.13, 117.25, 114.53, 104.50, 35.38, 31.90, 31.44, 29.68, 29.65, 29.64, 29.62, 29.57, 29.48, 29.33, 29.27, 22.67, 14.09.

**EA:** ber. C 77.26, H 7.76, N 1.48, gef. C 77.12, H 7.78, N 1.54.

### 7.6.9 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoat]

#### C/14,14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



**Ansatz:** 400 mg (0.912 mmol) 4-(4-Tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure  
 68 mg (0.50 mmol) 4-Cyanresorcinol  
 25 ml Thionylchlorid  
 0.17 ml (1.2 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan

Reinigung: zweimalige Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent jeweils  $\text{CHCl}_3$ ) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 366 mg (75 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{63}\text{H}_{77}\text{NO}_8$   $M = 976.29 \text{ g/mol}$   
Cr 113 ( $\text{SmCP}_A$  91  $\text{SmC}_a\text{P}_A$  111)  $\text{SmAP}_R \sim 120$   $\text{SmA}$  165 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.40-8.30 (m, 8H, Ar-H), 7.84 (d,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.60 (d,  $^4J = 2.1 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.38 (dd,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.27-7.21 (m, 4H, Ar-H), 7.15 (d,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.14 (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 2.66-2.60 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.66-1.60 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37-1.21 (m, 44H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ).

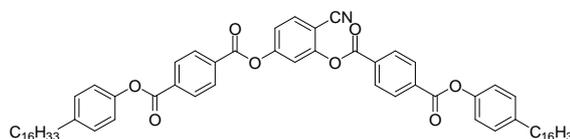
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.17, 163.13, 162.78, 154.54, 153.22, 148.54, 140.93, 134.87, 134.75, 134.09, 132.59, 132.07, 130.61, 130.46, 130.39, 129.41, 129.40, 121.08, 121.05, 120.18, 117.24, 114.46, 104.49, 35.37, 31.89, 31.43, 29.66, 29.64, 29.56, 29.47, 29.32, 29.26, 22.66, 14.08.

EA: ber. C 77.51, H 7.95, N 1.43, gef. C 77.32, H 7.72, N 1.45.

### 7.6.10 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-hexadecylphenoxy-carbonyl)benzoat]

#### C/16,16

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 233 mg (0.5 mmol) 4-(4-Hexadecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure  
37 mg (0.28 mmol) 4-Cyanresorcinol  
20 ml Thionylchlorid  
0.09 ml (0.65 mmol) Triethylamin  
0.03 ml Pyridin  
25 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 214 mg (83 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{67}\text{H}_{85}\text{NO}_8$   $M = 1032.4 \text{ g/mol}$   
Cr 110 ( $\text{SmCP}_A$  89  $\text{SmC}_a\text{P}_A$  107)  $\text{SmCP}_R$  125  $\text{SmA}$  162 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.40-8.30 (m, 8H, Ar-H), 7.84 (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.61 (d,  $^4J = 2.1 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.38 (dd,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.1 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.27-7.21 (m,

4H, Ar-H), 7.15 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 2.67-2.60 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.67-1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.22 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  164.08, 163.04, 162.72, 154.52, 153.22, 148.56, 148.53, 140.95, 140.89, 134.91, 134.79, 134.06, 132.55, 132.16, 130.60, 130.45, 130.38, 129.39, 129.37, 121.09, 121.06, 120.09, 117.23, 114.51, 104.57, 35.53, 32.06, 31.58, 29.83, 29.81, 29.73, 29.64, 29.49, 29.43, 22.83, 14.25.

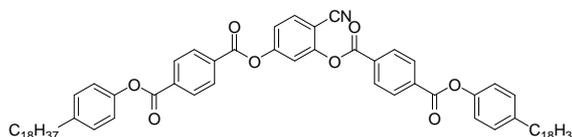
**EA:** ber. C 77.95, H 8.30, N 1.36, gef. C 77.72, H 8.13, N 1.38.

### 7.6.11 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-octadecylphenoxy-carbonyl)benzoat]

#### C/18,18

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.4.



**Ansatz:** 396 mg (0.8 mmol) 4-(4-Octadecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure

54 mg (0.4 mmol) 4-Cyanresorcinol

25 ml Thionylchlorid

0.07 ml (0.52 mmol) Triethylamin

0.05 ml Pyridin

30 ml Dichlormethan

**Reinigung:** Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 9:1 V/V) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

**Ausbeute:** 251 mg (58 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:** C<sub>71</sub>H<sub>93</sub>NO<sub>8</sub> M = 1088.5 g/mol

Cr 114 (SmCP<sub>A</sub> 108) SmC<sub>s</sub>P<sub>R</sub>[\*] 134 SmA 160 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.40-8.25 (m, 8H, Ar-H), 7.82 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.59 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.36 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 4H, Ar-H), 7.13 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 2.67-2.54 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.71-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.18 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  164.20, 163.13, 162.81, 154.56, 153.24, 148.57, 148.54, 141.01, 140.95, 134.89, 134.77, 134.12, 132.54, 132.15, 130.63, 130.48, 130.42, 130.42,

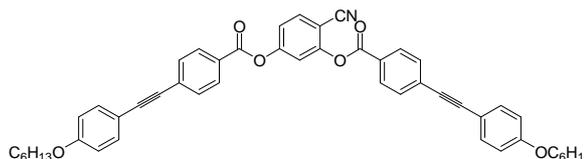
129.44, 129.42, 121.11, 121.08, 120.14, 117.26, 114.54, 104.51, 77.24, 35.39, 31.91, 31.46, 29.69, 29.67, 29.66, 29.59, 29.50, 29.35, 29.28, 22.68, 14.10.

EA: ber. C 78.34, H 8.61, N 1.29, gef. C 78.20, 8.57, N 1.28.

## 7.7 Synthese und analytische Daten von 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-hexyloxyphenylethynyl)benzoat] D/(O)6

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 2.5 g (7.77 mmol) 4-[2-(4-Hexyloxyphenyl)ethynyl]benzoesäure  
 0.5 g (3.70 mmol) 4-Cyanresorcinol  
 1.7 g (8.14 mmol) DCC  
 15 mg DMAP  
 80 ml Dichlormethan

Reinigung: Das Rohprodukt wurde mittels flash- und Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluenten jeweils  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sowie Säulenchromatographie (YMC-gel, 6 nm, Eluent  $\text{CHCl}_3/n\text{-Pentan}$ , 95:5 V/V) gereinigt. Zum Entfernen von farbigen Verunreinigungen wurde das in Butanon gelöste Produkt mit Aktivkohle versetzt, zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Abschließend wurde aus *n*-Hexan/Dichlormethan (9:1 V/V) sowie aus *n*-Pentan/Dichlormethan (9:1 V/V) umkristallisiert

Ausbeute: 1.18g (43 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{49}\text{H}_{45}\text{NO}_6$  M = 743.88 g/mol

Cr 98 (Col<sub>r</sub> 84) N<sub>cybC</sub> 145 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.19 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.63 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.48 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 6.87 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 4H, Ar-H), 3.97 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 4H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.83-1.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.28 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

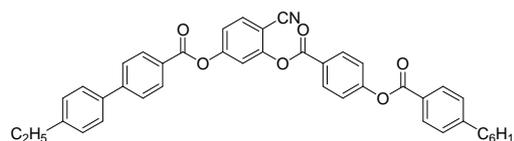
$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.49, 163.12, 159.82, 159.79, 154.78, 153.46, 133.94, 133.33, 133.31, 131.62, 131.57, 130.44, 130.21, 130.15, 129.99, 127.12, 126.74, 119.93, 117.31, 114.76, 114.66, 114.64, 114.25, 114.18, 104.17, 93.96, 87.30, 87.23, 68.14, 31.54, 29.12, 25.67, 22.57, 14.00.

**EA:** ber. C 79.11, H 6.10, N 1.88, gef. C 79.16, H 6.18, N 1.91.

## 7.8 Synthese und analytische Daten der *bent-core* Mesogene mit verschiedenen Flügelgruppen E/n,m; F/n,m; G/n,m; H/n,m; I/n,m; J/n,m

### 7.8.1 4-Cyan-3-[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4'-ethylbiphenyl)-carboxylat E/2,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



**Ansatz:** 68 mg (0.30 mmol) 4'-Ethylbiphenyl-4-carbonsäure  
 140 mg (0.32 mmol) 2-[4-(4-Hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 15 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.39 mmol) Triethylamin  
 0.03 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan

**Reinigung:** Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Umkristallisation aus Ethanol/Dichlormethan (9:1 V/V)

**Ausbeute:** 166 mg (85 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{NO}_6$  M = 651.75 g/mol  
 Cr 97 N 102 Iso

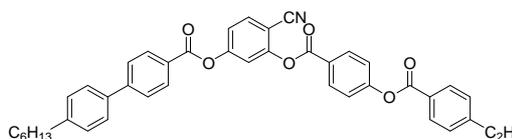
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.34 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.75 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.42 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (m, 3H, Ar-H), 7.33 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, Ar-H), 2.78-2.63 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.72-1.61 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.31 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.30 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.90 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.47, 163.89, 162.87, 155.93, 154.92, 153.42, 149.87, 146.98, 144.90, 136.88, 133.90, 132.25, 130.85, 130.36, 128.76, 128.55, 127.23, 127.14, 126.71, 126.31, 125.44, 122.34, 120.05, 117.39, 114.78, 104.11, 36.09, 31.62, 31.04, 28.88, 28.56, 22.54, 15.48, 14.04.

**EA:** ber. C 77.40, H 5.72, N 2.15, gef. C 77.29, H 5.32, N 2.08.

### 7.8.2 2-Cyan-5-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(4-ethylbenzoyloxy)-benzoat E/6,2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



**Ansatz:** 85 mg (0.30 mmol) 4'-Hexylbiphenyl-4-carbonsäure  
 122 mg (0.32 mmol) 2-[4-(4-Ethylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitril  
 15 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.39 mmol) Triethylamin  
 0.03 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan

**Reinigung:** Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Umkristallisation aus Ethanol/Dichlormethan (9:1 V/V)

**Ausbeute:** 158 mg (81 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{NO}_6$  M = 651.75 g/mol  
 Cr 94 N 101 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.32 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.72 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.40 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.28 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 2.75 (q,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 2.69-2.61 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.68-1.58 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40-1.31 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.28 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  190.19, 164.36, 163.81, 162.79, 155.90, 154.91, 153.41, 151.01, 146.98, 143.60, 136.81, 133.86, 132.22, 130.82, 130.43, 129.07, 128.20, 127.13,

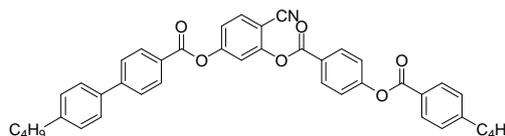
126.74, 126.42, 125.48, 122.32, 120.02, 117.38, 114.76, 104.17, 35.79, 31.85, 31.49, 29.22, 29.13, 22.75, 15.31, 14.22.

**EA:** ber. C 77.40, H 5.72, N 2.15, gef. C 77.36, H 5.57, N 2.24.

### 7.8.3 2-Cyan-5-(4'-butylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(4-butylbenzoyloxy)-benzoat E/4,4

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.4.



**Ansatz:** 76 mg (0.30 mmol) 4'-Butylbiphenyl-4-carbonsäure  
 131 mg (0.32 mmol) 2-[4-(4-Butylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 15 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.39 mmol) Triethylamin  
 0.03 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan

**Reinigung:** Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und  
 Umkristallisation aus Ethanol/Dichlormethan (9:1 V/V)

**Ausbeute:** 160 mg (82 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{NO}_6$  M = 651.75 g/mol  
 Cr 114 (N 93) Iso

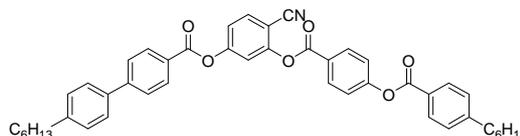
**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.34 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.74 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.41 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 3H, Ar-H), 7.30 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 2.72 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 2.68 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.67-1.64 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.36 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.48, 163.91, 162.88, 155.95, 154.94, 153.44, 149.85, 147.01, 143.61, 136.83, 133.91, 132.26, 130.86, 130.37, 129.11, 128.77, 127.15, 127.14, 126.71, 126.33, 125.45, 122.35, 120.05, 117.40, 114.79, 104.12, 35.79, 35.31, 33.53, 33.20, 22.34, 22.28, 13.91, 13.86.

**EA:** ber. C 77.40, H 5.72, N 2.15, gef. C 76.92, H 5.56, N 2.21.

### 7.8.4 2-Cyan-5-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(4-hexylbenzoyloxy)-benzoat E/6,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



- Ansatz: 161 mg (0.57 mmol) 4'-Hexylbiphenyl-4-carbonsäure  
 266 mg (0.60 mmol) 2-[4-(4-Hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 20 ml Thionylchlorid  
 0.1 ml (0.74 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan
- Reinigung: Säulenchromatographie (YMC-gel, 6 nm, Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)
- Ausbeute: 318 mg (79 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik:  $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{NO}_6$  M = 707.85 g/mol  
 Cr 73 N<sub>CybC</sub> 92 Iso

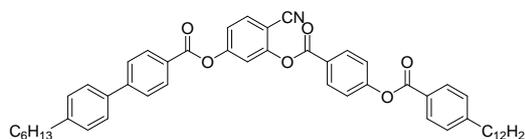
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.32 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.73 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.40 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 3H, Ar-H), 7.29 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, Ar-H), 2.74-2.62 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.71-1.59 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41-1.24 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.38, 163.81, 162.80, 155.91, 154.90, 153.40, 149.81, 146.97, 143.61, 136.81, 133.87, 132.23, 130.83, 130.35, 129.08, 128.74, 127.14, 127.13, 126.73, 126.37, 125.47, 122.33, 120.03, 117.39, 114.78, 104.17, 36.26, 35.80, 31.86, 31.79, 31.50, 31.19, 29.15, 29.05, 22.76, 22.72, 14.24, 14.21.

EA: ber. C 78.05, H 6.41, N 1.98, gef. C 78.08, H 6.31, N 1.96.

### 7.8.5 2-Cyan-5-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(4-dodecylbenzoyloxy)-benzoat E/6,12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 120 mg (0.43 mmol) 4'-Hexylbiphenyl-4-carbonsäure  
 235 mg (0.45 mmol) 2-[4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 20 ml Thionylchlorid  
 0.08 ml (0.55 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (YMC-gel, 6 nm, Eluent CHCl<sub>3</sub>) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 276 mg (81 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>6</sub> M = 792.01 g/mol  
 Cr 98 (N<sub>Cybc</sub> 92) Iso

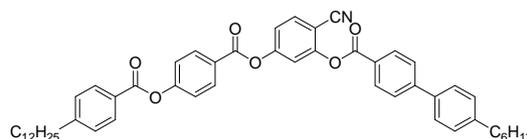
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.75 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.41 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 3H, Ar-H), 7.31 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 2.74-2.69 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.69-2.64 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.74-1.59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.22 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.47, 163.89, 162.87, 155.93, 154.93, 153.42, 149.88, 146.99, 143.64, 136.81, 133.90, 132.25, 130.84, 130.36, 129.08, 128.75, 127.14, 127.13, 126.69, 126.31, 125.44, 122.34, 120.04, 117.39, 114.78, 104.11, 36.09, 35.63, 31.88, 31.69, 31.36, 31.08, 29.63, 29.60, 29.52, 29.42, 29.31, 29.22, 28.97, 22.65, 22.58, 14.08, 14.06.

EA: ber. C 78.86, H 7.25, N 1.77, gef. C 78.69, H 6.97, N 1.73.

### 7.8.6 4-Cyan-3-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(4-dodecylbenzoyloxy)-benzoat F/12,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 108 mg (0.26 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure  
 100 mg (0.25 mmol) 2-(4'-Hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)-4-hydroxybenzonnitril  
 10 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.4 mmol) Triethylamin

0.03 ml Pyridin

25 ml Dichlormethan

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{Petrolether}$ , 98:2 V/V) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 121 mg (61 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{52}\text{H}_{57}\text{NO}_6$  M = 792.01 g/mol

Cr 87 (SmC 86) SmA 112 Iso

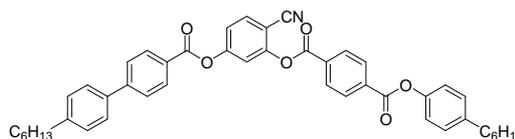
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.30-8.25 (m, 4H, Ar-H), 8.10 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.74 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.39 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.33-7.28 (m, 5H, Ar-H), 2.70-2.64 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.66-1.63 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.34-1.25 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90-0.85 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.55, 163.56, 163.28, 155.83, 154.77, 153.66, 149.98, 147.19, 143.62, 136.93, 133.95, 132.03, 131.11, 130.37, 129.10, 128.81, 127.24, 127.21, 126.35, 126.30, 125.86, 122.32, 119.91, 117.44, 114.85, 104.30, 36.12, 35.67, 31.91, 31.72, 31.38, 31.10, 29.65, 29.63, 29.55, 29.44, 29.34, 29.24, 29.01, 22.68, 22.60, 14.11, 14.10.

EA: ber. C 78.86, H 7.25, N 1.77, gef. C 78.93, H 6.82, N 1.85.

### 7.8.7 2-Cyan-5-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(hexylphenoxy)benzoat G/6,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 99 mg (0.35 mmol) 4'-Hexylbiphenyl-4-carbonsäure  
 155 mg (0.37 mmol) 2-[4-(4-Hexylphenoxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 25 ml Thionylchlorid  
 0.06 ml (0.45 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan

Reinigung: mittels Säulenchromatographie (YMC-gel, 6 nm, Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 166 mg (67 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{46}H_{45}NO_6$  707.85 g/mol  
Cr 101 (SmC 89) SmA 115 Iso

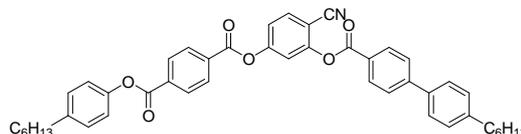
$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.42-8.33 (m, 4H, Ar-H), 8.24 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.82 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.75 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, Ar-H), 7.36 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 2.72-2.60 (m, 4H, Ar- $CH_2$ ), 1.72-1.58 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.44-1.27 (m, 12H,  $CH_2$ ), 0.90 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  164.21, 163.87, 162.81, 154.99, 153.17, 148.56, 147.06, 143.68, 140.90, 136.77, 134.80, 133.98, 132.23, 130.84, 130.61, 130.44, 129.39, 129.09, 127.14, 126.61, 121.10, 120.27, 117.33, 114.66, 104.08, 35.63, 35.37, 31.69, 31.68, 31.39, 31.35, 28.97, 28.92, 22.57, 14.06.

EA: ber. C 78.05, H 6.41, N 1.98, gef. C 77.91, H 6.30, N 2.05.

### 7.8.8 4-Cyan-3-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(hexylphenoxy)carbonyl-benzoat H/6,6

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 107 mg (0.326 mmol) 4-(4-Hexylphenoxy)carbonylbenzoesäure  
124 mg (0.311 mmol) 2-(4'-Hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)-4-hydroxybenzonnitril  
25 ml Thionylchlorid  
0.06 ml (0.404 mmol) Triethylamin  
0.05 ml Pyridin  
30 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu m$ , Eluent  $CHCl_3$ /Petrolether, 97:3 V/V) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 170 mg (73 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{46}H_{45}NO_6$  M = 707.85 g/mol  
Cr 122 (SmCP<sub>A</sub> 81) SmA 126 Iso

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.36-8.27 (m, 6H, Ar-H), 7.80 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.74 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.57 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H,

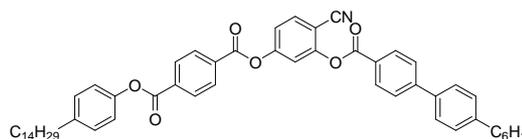
Ar-H), 7.33 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.29 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 2.69-2.59 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.26 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.23, 163.53, 163.17, 154.49, 153.68, 148.56, 147.24, 143.65, 140.98, 136.88, 134.70, 134.02, 132.65, 131.10, 130.41, 129.43, 129.12, 127.25, 127.19, 126.26, 121.10, 119.77, 117.34, 114.74, 104.54, 35.66, 35.38, 31.71, 31.69, 31.41, 31.37, 29.00, 28.94, 22.59, 14.10.

**EA:** ber. C 78.05, H 6.41, N 1.98, gef. C 78.09, H 6.20, N 1.91.

### 7.8.9 4-Cyan-3-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoat H/14,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



**Ansatz:** 110 mg (0.25 mmol) 4-(4-Tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure  
 105 mg (0.26 mmol) 2-(4'-Hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)-4-hydroxybenzonnitril  
 20 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.33 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan

**Reinigung:** Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63 μm, Eluent *n*-Hexan/Essigester, 9:1 V/V) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

**Ausbeute:** 154 mg (75 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:** C<sub>54</sub>H<sub>61</sub>NO<sub>6</sub> M = 820.07 g/mol  
 Cr 102 (SmCP<sub>A</sub> ~ 63 SmAP<sub>A</sub> 83) SmAP<sub>R</sub> 145 Iso

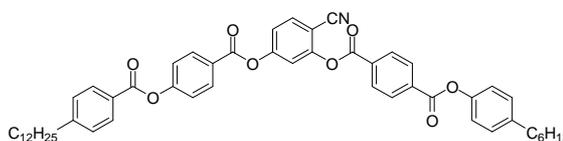
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.31-8.24 (m, 4H, Ar-H), 8.23 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.75 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.69 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.51 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.24 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 2.64-2.53 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.65-1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.15 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.81 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.23, 163.53, 163.18, 154.49, 153.69, 148.55, 147.25, 143.65, 140.99, 136.88, 134.71, 134.02, 132.65, 131.11, 130.41, 129.44, 129.11, 127.26, 127.20, 126.26, 121.09, 119.77, 117.35, 114.74, 104.54, 35.66, 35.39, 31.91, 31.71, 31.45, 31.37, 29.68, 29.66, 29.65, 29.64, 29.58, 29.49, 29.34, 29.28, 29.00, 22.67, 22.59, 14.10, 14.08.

**EA:** ber. C 79.09, H 7.50, N 1.71, gef. C 79.32, H 7.40, N 1.71.

### 7.8.10 4-Cyan-3-[4-(4-hexylphenoxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecylbenzoyl-oxy)benzoat I/12,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



**Ansatz:** 113 mg (0.275 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure  
 111 mg (0.25 mmol) 2-[4-(4-Hexylphenoxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 15 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.342 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 25 ml Dichlormethan

**Reinigung:** Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63 μm, Eluent CHCl<sub>3</sub>) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

**Ausbeute:** 150 mg (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:** C<sub>53</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>8</sub> M = 836.02 g/mol  
 Cr 83 (SmCP<sub>A</sub> 55 SmC<sub>α</sub>P<sub>A</sub> 81) SmAP<sub>R</sub> 134 Iso

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.45-8.37 (m, 4H, Ar-H), 8.31 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.60 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.44 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 2.79-2.71 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.70-2.64 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.74-1.62 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.42-1.24 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.96-0.87 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

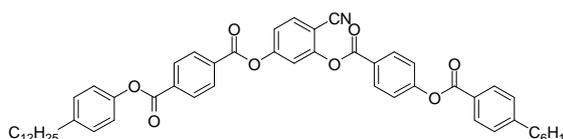
**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.52, 164.21, 163.22, 162.81, 155.86, 154.82, 153.20, 149.98, 148.57, 140.91, 134.82, 134.03, 132.21, 132.02, 130.62, 130.46, 130.35, 129.40,

128.79, 126.24, 125.74, 122.33, 121.11, 120.25, 117.33, 114.63, 104.24, 36.11, 35.38, 31.89, 31.69, 31.40, 31.08, 29.63, 29.61, 29.53, 29.43, 29.32, 29.22, 28.93, 22.66, 22.59, 14.09, 14.07.

**EA:** ber. C 76.14, H 6.87, N 1.68, gef. C 76.23, H 6.67, N 1.77.

### 7.8.11 4-Cyan-3-[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecylphenoxy-carbonyl)benzoat J/12,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



**Ansatz:** 145 mg (0.35 mmol) 4-(4-Dodecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure  
 163 mg (0.37 mmol) 2-[4-(4-Hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitril  
 20 ml Thionylchlorid  
 0.06 ml (0.45 mmol) Triethylamin  
 0.05 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan

**Reinigung:** Säulenchromatographie (YMC-gel, 6 nm, Eluent CHCl<sub>3</sub>) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

**Ausbeute:** 190 mg (65 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:** C<sub>53</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>8</sub> M = 836.02 g/mol  
 Cr 87 (SmC<sub>d</sub>P<sub>A</sub> 71) SmC<sub>s</sub>P<sub>R</sub>[\*] 111 SmA 126 Iso

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.35-8.26 (m, 6H, Ar-H), 8.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.40 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.25-7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.12 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 2.69 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.65-2.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.72-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.21 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

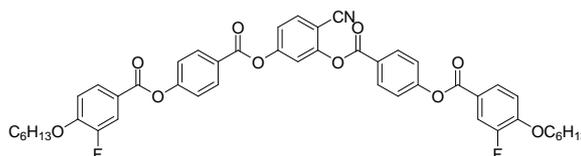
**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.37, 164.10, 163.05, 162.76, 155.97, 154.46, 153.46, 149.84, 148.54, 140.92, 134.72, 133.98, 132.62, 132.24, 130.37, 130.35, 129.39, 128.75, 126.34, 125.38, 122.37, 121.07, 119.86, 117.29, 114.63, 104.57, 36.26, 35.53, 32.06, 31.79, 31.58, 31.18, 29.81, 29.80, 29.78, 29.73, 29.64, 29.49, 29.43, 29.05, 22.84, 22.72, 14.26, 14.21.

**EA:** ber. C 76.14, H 6.87, N 1.68, gef. C 75.83, H 6.76, N 1.77.

## 7.9 Synthese und analytische Daten der *bent-core* Mesogene mit peripheren Fluorsubstituenten K/n; L/n; M/n,m; N/n,m; O/n,m; P/n,m

### 7.9.1 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(3-fluor-4-hexyloxybenzoyloxy)benzoat] K/6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 200 mg (0.55 mmol) 4-(3-Fluor-4-hexyloxybenzoyloxy)benzoesäure  
 35 mg (0.26 mmol) 4-Cyanresorcinol  
 140 mg (0.68 mmol) DCC  
 0.02 mg DMAP  
 15 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Umkristallisation aus  $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$  (1:9 V/V)

Ausbeute: 130 mg (61 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{F}_2\text{NO}_{10}$  M = 819.84 g/mol  
 Cr 130 ( $\text{N}_{\text{cybA}}$  112) Iso

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.34 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.91 (m, 2H, Ar-H), 7.80 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.41 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.05 (m, 2H, Ar-H), 4.14 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 4H, Ar- $\text{OCH}_2$ ), 1.94-1.82 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52-1.44 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41-1.32 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

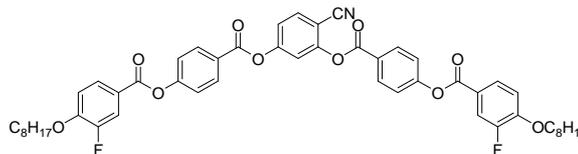
$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.21, 162.83, 155.77, 155.63, 154.76, 153.45, 153.17, 150.70, 133.97, 132.30, 132.05, 127.60, 127.56, 125.93, 125.54, 122.29, 122.24, 121.11, 120.03, 117.99, 117.79, 117.77, 117.38, 113.50, 104.28, 69.52, 31.47, 28.93, 25.52, 22.54, 13.98.

$^{19}\text{F-NMR}$  (188 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -133.71 (d,  $^3J = 9.2$  Hz).

EA: ber. C 68.86, H 5.29, F 4.63, N 1.71, gef. C 68.89, H 5.01, N 2.18.

### 7.9.2 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(3-fluor-4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] K/8

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 150 mg (0.386 mmol) 4-(3-Fluor-4-octyloxybenzoyloxy)benzoesäure

30 mg (0.212 mmol) 4-Cyanresorcinol

10 ml Thionylchlorid

0.07 ml (0.501 mmol) Triethylamin

0.05 ml Pyridin

20 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (YMC-gel, 6 nm, Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 117 mg (69 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{51}\text{H}_{51}\text{F}_2\text{NO}_{10}$  M = 875.95 g/mol

Cr 108 (M 96 CybAP<sub>A</sub> 100) SmA 112 N<sub>CybA</sub> 118) Iso

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.27 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.90 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (m, 2H, Ar-H), 7.73 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.47 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.34 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (m, 2H, Ar-H), 4.06 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 4H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.38 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.17 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.83 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.35, 163.33, 163.31, 163.29, 163.18, 162.80, 155.74, 155.60, 154.73, 153.41, 152.89, 152.36, 152.32, 152.28, 152.24, 150.92, 133.94, 132.27, 132.02, 127.56, 127.54, 125.90, 125.52, 122.26, 122.21, 121.14, 121.08, 121.07, 121.02, 120.00, 117.94, 117.92, 117.78, 117.76, 117.35, 114.71, 113.48, 104.25, 69.50, 31.75, 29.24, 29.15, 28.95, 25.83, 22.61, 14.05.

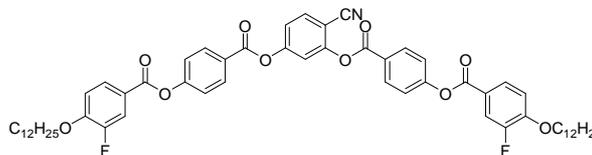
**<sup>19</sup>F-NMR** (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -133.67 (m).

**EA:** ber. C 69.93, H 5.87, F 4.34, N 1.60, gef. C 69.71, H 5.82, N 1.55.

### 7.9.3 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat]

#### K/12

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4



- Ansatz: 267 mg (0.6 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure  
45 mg (0.33 mmol) 4-Cyanresorcinol  
15 ml Thionylchlorid  
0.11 ml (0.78 mmol) Triethylamin  
0.05 ml Pyridin  
30 ml Dichlormethan
- Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) und Umkristallisation  
aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)
- Ausbeute: 187 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik:  $\text{C}_{59}\text{H}_{67}\text{F}_2\text{NO}_{10}$  M = 988.16 g/mol  
Cr 102 SmC<sub>8</sub>P<sub>A</sub> 110 SmC 114 SmC̄ 134 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.34 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.97 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.91 (m, 2H, Ar-H), 7.80 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.41 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.05 (m, 2H, Ar-H), 4.13 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 4H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.92-1.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.21 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.35, 163.33, 163.31, 163.29, 163.18, 162.80, 155.74, 155.60, 154.73, 153.41, 152.88, 152.36, 152.32, 152.28, 152.24, 150.91, 133.94, 132.27, 132.02, 127.56, 127.54, 125.90, 125.51, 122.26, 122.20, 121.13, 121.08, 121.01, 120.01, 117.94, 117.91, 117.78, 117.75, 117.35, 114.71, 113.48, 104.25, 69.49, 31.88, 29.61, 29.59, 29.53, 29.48, 29.31, 29.28, 28.94, 25.82, 22.65, 14.08.

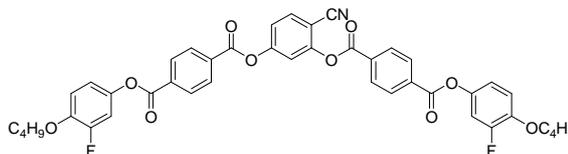
$^{19}\text{F-NMR}$  (188 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -133.70 (d,  $^3J = 8.4$  Hz).

EA: ber. C 71.71, H 6.83, F 3.85, N 1.42, gef. C 71.00, H 6.18, N 1.40.

### 7.9.4 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(4-butyloxy-3-fluorphenoxycarbonyl)benzoat]

#### L/4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 126 mg (0.38 mmol) 4-[(4-Butyloxy-3-fluorphenoxy)carbonyl]benzoesäure  
 26 mg (0.19 mmol) 4-Cyanresorcinol  
 83 mg (0.4 mmol) DCC  
 0.02 mg DMAP  
 15 ml Dichlormethan

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) sowie Umkristallisaton aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 115 mg (79 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{F}_2\text{NO}_{10}$  M = 763.74 g/mol  
 Cr 151 SmAP<sub>A</sub> 157 SmAP<sub>R</sub> 171 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.39 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 8.34 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 8.33-8.30 (m, 4H, Ar-H), 7.84 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.60 (d,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 1H, Ar-H), 7.08-6.94 (m, 6H, Ar-H), 4.06 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.89-1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60-1.47 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.99 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

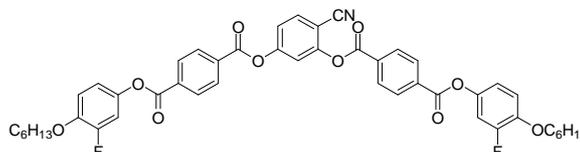
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.01, 163.04, 162.71, 154.51, 153.38, 153.19, 151.40, 145.54, 145.51, 145.45, 145.42, 143.54, 143.50, 143.47, 143.42, 134.41, 134.29, 134.11, 132.71, 132.31, 130.65, 130.48, 130.43, 120.12, 117.21, 116.87, 116.84, 116.81, 114.96, 114.49, 110.63, 110.61, 110.46, 110.43, 104.50, 69.62, 31.22, 19.11, 13.77.

$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -130.87- -131.03 (m).

EA: ber. C 67.62, H 4.62, F 4.98, N 1.83, gef. C 67.55, H 4.34, N 1.70.

### 7.9.5 4-Cyan-1,3-phenylen bis[4-(3-fluor-4-hexyloxyphenoxy)carbonyl]benzoat] L/6

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.3.



- Ansatz: 160 mg (0.44 mmol) 4-[(3-Fluor-4-hexyloxyphenoxy)carbonyl]benzoesäure  
30 mg (0.22 mmol) 4-Cyanresorcinol  
83 mg (0.4 mmol) DCC  
0.02 mg DMAP  
15 ml Dichlormethan
- Reinigung: flash- und Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent jeweils  $\text{CHCl}_3$ )  
sowie Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)
- Ausbeute: 148 mg (82 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik:  $\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{F}_2\text{NO}_{10}$  M = 819.84 g/mol  
Cr 140 SmAP<sub>A</sub> 159 SmAP<sub>R</sub> 186 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.39-8.30 (m, 8H, Ar-H), 7.83 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.59 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.36 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.08-6.90 (m, 6H, Ar-H), 4.04 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.91-1.74 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50-1.41 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38-1.28 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

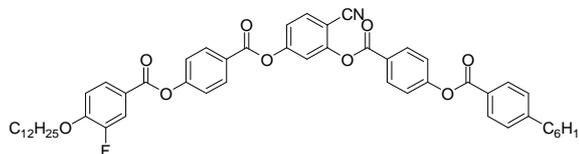
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.01, 163.04, 162.71, 154.51, 153.38, 153.19, 151.40, 145.54, 145.50, 145.42, 143.54, 143.50, 143.47, 143.42, 134.41, 134.29, 134.11, 132.71, 132.31, 130.65, 130.48, 130.43, 120.12, 117.21, 116.87, 116.84, 116.81, 114.97, 114.49, 110.63, 110.61, 110.46, 110.43, 104.50, 69.95, 31.50, 29.15, 25.55, 22.55, 13.98.

$^{19}\text{F-NMR}$  (188 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -131.32 (d,  $^3J = 7.5$  Hz).

EA: ber. C 68.86, H 5.29, F 4.63, N 1.71, gef: C 69.14, H 5.08, N 1.87.

### 7.9.6 4-Cyan-3-[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecyloxy-3-fluor-benzoyloxy)benzoat M/12,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



- Ansatz: 124 mg (0.28 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure  
 130 mg (0.294 mmol) 2-[4-(4-Hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitril  
 15 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.36 mmol) Triethylamin  
 0.03 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan
- Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und  
 Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)
- Ausbeute: 156 mg (64 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik:  $\text{C}_{53}\text{H}_{56}\text{FNO}_9$  M = 870.01 g/mol  
 Cr 87 (SmC<sub>5</sub>P<sub>A</sub> 94) SmC 103 CybC 108 N<sub>cybC</sub> 115 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.34 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.97 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1H, Ar-H), 7.90 (dd,  $^3J = 11.4$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.55 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.41 (m, 4H, Ar-H), 7.34 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 7.05 (m, 1H, Ar-H), 4.13 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 2.80-2.64 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.94-1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.54-1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.17 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

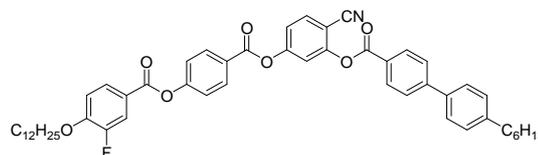
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.46, 163.35, 163.33, 163.18, 162.84, 155.95, 155.60, 154.72, 153.44, 152.89, 152.36, 152.28, 150.91, 149.87, 133.94, 132.25, 132.02, 130.36, 128.75, 127.56, 127.53, 126.31, 125.91, 125.40, 122.34, 122.20, 121.07, 121.02, 119.99, 117.92, 117.75, 117.36, 114.72, 113.49, 113.48, 104.26, 69.50, 36.09, 31.88, 31.62, 31.03, 29.61, 29.59, 29.54, 29.49, 29.31, 29.28, 28.95, 28.87, 25.83, 22.65, 22.54, 14.08, 14.03.

$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -133.63- -133.76 (m).

EA: ber. C 73.17, H 6.49, F 2.18, N 1.61, gef. C 73.49, H 6.19, N 1.60.

### 7.9.7 4-Cyan-3-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(4-dodecyloxy-3-fluor-benzoyloxy)benzoat N/12,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



- Ansatz: 140 mg (0.32 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure  
 120 mg (0.3 mmol) 2-(4'-Hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)-4-hydroxybenzonnitril  
 20 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.4 mmol) Triethylamin  
 0.03 ml Pyridin  
 25 ml Dichlormethan
- Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) und Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent *n*-Hexan/Essigester, 9:1 V/V) sowie Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)
- Ausbeute: 158 mg (64 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik:  $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{FNO}_7$  M = 826.0 g/mol  
 Cr 105 (SmC<sub>a</sub>P<sub>A</sub> 57 SmC<sub>s</sub>P<sub>A</sub> 90) SmAP<sub>R</sub> 131 Iso

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.28 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.89 (dd,  $^3J = 11.4$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.78 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.73 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (dd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.29 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (m, 1H, Ar-H), 4.11 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 2.71-2.60 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.92-1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.71-1.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.17 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.93-0.82 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

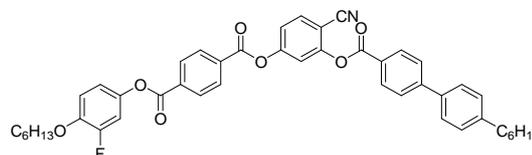
**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.52, 163.37, 163.34, 163.21, 155.60, 154.72, 153.64, 153.14, 152.39, 152.28, 150.68, 147.17, 143.60, 136.89, 133.93, 132.03, 131.09, 129.08, 127.58, 127.54, 127.22, 127.18, 126.32, 125.95, 122.21, 121.09, 121.03, 119.88, 117.95, 117.75, 117.40, 114.82, 113.51, 113.49, 104.29, 69.51, 35.65, 31.90, 31.71, 31.37, 29.63, 29.61, 29.55, 29.50, 29.32, 29.29, 29.00, 28.96, 25.84, 22.67, 22.60, 14.10, 14.08.

**<sup>19</sup>F-NMR** (188 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -133.64 (dd,  $^3J = 10.8$  Hz,  $^4J = 8.4$  Hz).

**EA:** ber. C 75.61, H 6.83, F 2.30, N 1.70, gef. C 75.68, H 6.58, N 1.74.

### 7.9.8 4-Cyan-3-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)phenyl 4-(3-fluor-4-hexyloxyphenoxy)benzoat O/6,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



- Ansatz: 108 mg (0.30 mmol) 4-[(3-Fluor-4-hexyloxyphenoxy)carbonyl]benzoesäure  
 126 mg (0.32 mmol) 2-(4'-Hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)-4-hydroxybenzonnitril  
 20 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.4 mmol) Triethylamin  
 0.03 ml Pyridin  
 25 ml Dichlormethan
- Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63 nm, Eluent *n*-Hexan/Essigester, 85:15 V/V) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)
- Ausbeute: 151 mg (68 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>FNO<sub>7</sub> M = 741.84 g/mol  
 Cr 112 (SmCP<sub>A</sub> 109) SmAP<sub>R</sub> 151 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.31 (s, 4H, Ar-H), 8.28 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.74 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (dd, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.06-6.92 (m, 3H, Ar-H), 4.03 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 2.69-2.59 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.87-1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.71-1.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.55-1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.26 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.96-0.80 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

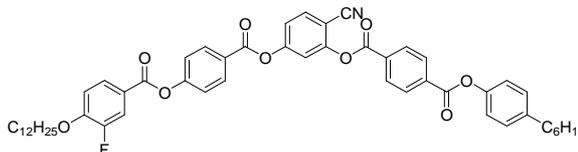
<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.03, 163.50, 163.07, 154.42, 153.66, 153.62, 151.15, 147.22, 145.53, 145.43, 143.63, 143.53, 143.44, 136.84, 134.21, 134.00, 132.82, 131.08, 130.43, 130.40, 129.08, 127.22, 127.17, 126.23, 119.73, 117.30, 116.86, 116.83, 114.97, 114.95, 114.70, 110.64, 110.42, 104.53, 69.94, 35.64, 31.70, 31.50, 31.36, 29.16, 28.98, 25.56, 22.58, 22.55, 14.07, 13.99.

<sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -130.87- -130.97 (m).

EA: ber. C 74.48, H 5.98, F 2.56, N 1.89, gef. C 74.43, H 5.82, N 1.96.

### 7.9.9 4-Cyan-3-[4-(4-hexylphenoxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat P/12,6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



- Ansatz: 118 mg (0.27 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure  
 112 mg (0.25 mmol) 2-[4-(4-Hexylphenoxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 14 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.4 mmol) Triethylamin  
 0.03 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan
- Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether, 97:3 V/V) und Umkristallisation aus  $\text{CHCl}_3$ / EtOH (1:9 V/V)
- Ausbeute: 154 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik:  $\text{C}_{53}\text{H}_{56}\text{FNO}_9$  M = 870.01 g/mol  
 Cr 105 (SmCP<sub>A</sub> 98) SmAP<sub>R</sub> 153 Iso

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.44-8.36 (m, 4H, Ar-H), 8.30 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (m, 1H, Ar-H), 7.93 (dd,  $^3J = 11.4$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.85 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.60 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.28 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (m, 1H, Ar-H), 4.16 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 2.72-2.62 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.96-1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.72-1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.56-1.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

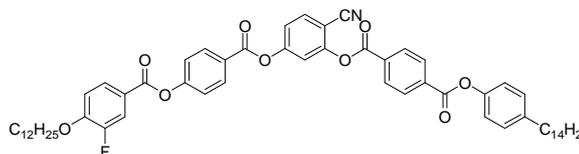
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.25, 163.40, 163.38, 163.21, 162.84, 155.68, 154.83, 153.23, 152.93, 152.42, 152.34, 150.96, 148.60, 140.94, 134.86, 134.06, 132.23, 132.07, 130.65, 130.49, 129.43, 127.61, 127.58, 125.88, 122.28, 121.14, 120.27, 117.96, 117.79, 117.35, 114.65, 113.52, 104.28, 69.54, 35.41, 31.92, 31.72, 31.43, 29.65, 29.63, 29.58, 29.53, 29.35, 29.31, 28.98, 28.96, 25.87, 22.69, 22.62, 14.12, 14.10.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -133.25 (m).

**EA:** ber. C 73.17, H 6.49, F 2.18, N 1.61, gef. C 73.39, H 6.42, N 1.61.

### 7.9.10 4-Cyan-3-[4-(4-tetradecylphenoxy)benzoyloxy]phenyl 4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat P/12,14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



- Ansatz: 117 mg (0.26 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure  
 141 mg (0.26 mmol) 2-[4-(4-Tetradecylphenoxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
 15 ml Thionylchlorid  
 0.05 ml (0.4 mmol) Triethylamin  
 0.03 ml Pyridin  
 30 ml Dichlormethan
- Reinigung: automatisierte Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$ , 95:5 V/V) und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)
- Ausbeute: 194 mg (76 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik:  $\text{C}_{61}\text{H}_{72}\text{FNO}_9$  M = 982.22 g/mol  
 Cr 111 SmAP<sub>R</sub> 161 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.41-8.31 (m, 4H, Ar-H), 8.26 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (m, 1H, Ar-H), 7.89 (dd,  $^3J = 11.4$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.55 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.26-7.20 (m, 2H, Ar-H), 7.13 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (m, 1H, Ar-H), 4.11 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 2.65-2.56 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.91-1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.67-1.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.43 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.16 (m, 38H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.81 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.23, 163.37, 163.20, 162.83, 155.68, 154.82, 153.23, 153.17, 150.71, 148.59, 140.95, 134.86, 134.06, 132.23, 132.06, 130.65, 130.48, 129.43, 127.60, 127.57, 125.87, 122.27, 121.13, 121.09, 121.02, 120.26, 117.97, 117.77, 117.34, 114.64, 113.54, 104.28, 69.53, 35.40, 31.92, 31.91, 31.46, 29.70, 29.67, 29.65, 29.64, 29.62, 29.59, 29.56, 29.51, 29.50, 29.35, 29.34, 29.30, 29.30, 28.97, 25.85, 22.68, 14.12.

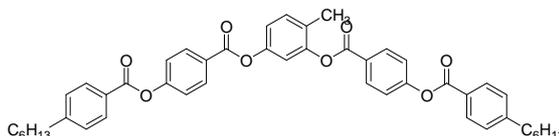
$^{19}\text{F-NMR}$  (188 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -133.58- -133.69 (m).

EA: ber. C 74.59, H 7.39, N 1.43, gef. C 74.69, H 7.09, N 1.27.

## 7.10 Synthese und analytische Daten der 4-Methyl- sowie 4-Fluorresorcinolderivate Q/n; R/n

### 7.10.1 4-Methyl-1,3-phenylen bis[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoat] Q/6

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 450 mg (1.52 mmol) 4-(4-Hexylbenzoyloxy)benzoesäure

90 mg (0.725 mmol) 4-Methylresorcinol

330 mg (1.60 mmol) DCC

15 mg DMAP

40 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und  
Umkristallisation aus Ethanol/Dichlormethan (9:1 V/V)

Ausbeute: 242 mg (45 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{O}_8$  M = 740.88 g/mol

Cr 88 (B1 59) Iso

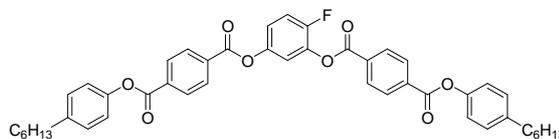
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.28 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H Ar-H), 8.11 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, Ar-H), 7.38-7.31 (m, 9H, Ar-H), 7.12 (d,  $^4J = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.09 (dd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 2.70 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 2.25 (s, 3H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 1.65 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.31 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.64, 164.61, 164.22, 163.75, 155.39, 155.32, 149.85, 149.81, 149.57, 149.25, 131.87, 131.83, 131.37, 130.36, 130.34, 128.76, 128.76, 128.03, 126.85, 126.66, 126.43, 126.41, 122.14, 122.05, 119.33, 115.91, 36.11, 31.64, 31.06, 28.90, 22.56, 15.92, 14.05.

**7.10.2 4-Fluor-1,3-phenylen bis[4-(4-hexylphenoxy)carbonyl]benzoat] R/6**

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 134 mg (0.41 mmol) 4-(4-Hexylphenoxy)carbonyl)benzoesäure

25 mg (0.20 mmol) 4-Fluorresorcinol

100 mg (0.485 mmol) DCC

5 mg DMAP

20 ml Dichlormethan

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether, 97:3 V/V) und Umkristallisation aus  $\text{CHCl}_3$ / EtOH (1:9 V/V)

Ausbeute: 107 mg (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{FO}_8$  M = 744.84 g/mol

Cr 146 (B6 132) Iso

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  8.47-8.39 (m, 8H, Ar-H), 7.63 (dd,  $^3J = 6.5$  Hz,  $^4J = 2.8$  Hz, 1H, Ar-H), 7.58-7.53 (m, 1H, Ar-H), 7.46 (m, 1H, Ar-H), 7.38-7.33 (m, 4H, Ar-H), 7.27 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 2.75-2.65 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.75-1.61 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45-1.29 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.32, 164.30, 163.93, 162.92, 148.56, 140.92, 134.50, 134.37, 133.19, 132.59, 130.48, 130.32, 130.27, 129.41, 121.10, 117.67, 117.20, 116.99, 35.38, 31.69, 31.40, 28.93, 22.58, 14.07.

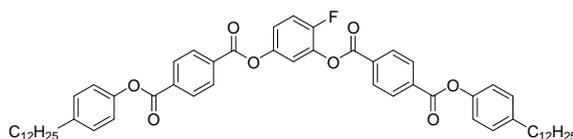
$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -130.54- -130.61 (m).

EA: ber. C 74.18, H 6.09, F 2.55, gef: C 74.30, H 5.90.

**7.10.3 4-Fluor-1,3-phenylen bis[4-(4-dodecylphenoxy)carbonyl]benzoat] R/12**

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 217 mg (0.53 mmol) 4-(4-Dodecylphenoxy)carbonyl)benzoesäure

32 mg (0.25 mmol) 4-Fluorresorcinol

150 mg (0.727 mmol) DCC

0.02 mg DMAP

25 ml Dichlormethan

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether, 97:3 V/V)  
und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

Ausbeute: 169 mg (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{58}\text{H}_{69}\text{FO}_8$  M = 913.16 g/mol

Cr 136 (Col<sub>x</sub> 132) Iso

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.34 (m, 8H, Ar-H), 7.32 (m, 2H, Ar-H), 7.24 (m, 5H, Ar-H), 7.14 (m, 4H, Ar-H), 2.64 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.64 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.53-1.27 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.31, 164.29, 163.92, 162.92, 150.79, 148.57, 146.37, 146.34, 140.93, 140.92, 138.24, 134.50, 134.38, 133.19, 132.59, 130.48, 130.33, 130.31, 130.27, 129.41, 121.10, 117.67, 116.99, 35.38, 35.38, 31.90, 31.90, 31.44, 31.44, 29.65, 29.65, 29.64, 29.62, 29.62, 29.57, 29.57, 29.48, 29.48, 29.33, 29.33, 29.27, 29.27, 22.67, 22.67, 14.09, 14.09.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -130.54- -130.62 (m).

**EA:** ber. C 76.29, H 7.62, F 2.08, gef. C 76.42, H 7.56.

## 8 Literaturverzeichnis

- (1) <http://innovate360.de/2011/03/18/trends-touchscreen-und-tablet-boom-beflugelt-lcd-branche/> **2011**.
- (2) Pauluth, D.; Tarumi, K. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1219.
- (3) Collings, P. J.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals - Chemistry and Physics*; Taylor and Francis: London, **1997**.
- (4) Tschierske, C.; Pelzl, G.; Diele, S. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6340.
- (5) Tschierske, C. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1930.
- (6) Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485.
- (7) Guillevic, M.-A.; Bruce, D. W. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 153.
- (8) Lose, D.; Diele, S.; Pelzl, G.; Dietzmann, E.; Weissflog, W. *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 707.
- (9) Berardi, R.; Muccioli, L.; Zannoni, C. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 024905.
- (10) Tschierske, C.; Photinos, D. J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4263.
- (11) Bautsch, H.-J.; Bohm, J.; Kleber, I. *Einführung in die Kristallographie*; 17 ed.; Verlag Technik: Berlin, **1990**.
- (12) Lagerwall, J. In *Vorlesungsmanuskript* Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2008**.
- (13) Bergmann, L.; Schäfer, C. *Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 3, Optik, Wellen- und Teilchenoptik*; 10 ed.; Walter de Gruyter: Berlin, **2004**.
- (14) Figueirinhas, J. L.; Cruz, C.; Filip, D.; Feio, G.; Ribeiro, A. C.; Frère, Y.; Meyer, T.; Mehl, G. H. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 107802.
- (15) Freiser, M. J. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 1041.
- (16) Alben, R. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 4299.
- (17) Alben, R. *Phys. Rev. Lett.* **1973**, *30*, 778.
- (18) Straley, J. P. *Phys. Rev. A* **1974**, *10*, 1881.
- (19) Yu, L. J.; Saupe, A. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1000.
- (20) Malthete, J.; Tinh, N. H.; Levelut, A. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1548.
- (21) Bruce, D. W. *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 10.
- (22) Praefcke, K.; Kohne, B.; Singer, D.; Demus, D.; Pelzl, G.; Diele, S. *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 589.

- 
- (23) Chandrasekhar, S.; Nair, G. G.; Praefcke, K.; Singer, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 288, 7.
- (24) Chandrasekhar, S.; Nair, G. G.; Rao, D. S. S.; Prasad, S. K.; Praefcke, K.; Blunk, D. *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 67.
- (25) Chandrasekhar, S.; Nair, G. G.; Rao, D. S. S.; Prasad, S. K.; Praefcke, K.; Blunk, D. *Curr. Sci.* **1998**, 75, 1042.
- (26) Wurthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.
- (27) Neupane, K.; Kang, S. W.; Sharma, S.; Carney, D.; Meyer, T.; Mehl, G. H.; Allender, D. W.; Kumar, S.; Sprunt, S. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 207802.
- (28) Cardoso, M.; Figueirinhas, J. L.; Cruz, C.; Van-Quynh, A.; Ribeiro, A. C.; Feio, G.; Apreutesei, D.; Mehl, G. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2008**, 495, 348.
- (29) Cruz, C.; Figueirinhas, J. L.; Filip, D.; Feio, G.; Ribeiro, A. C.; Frère, Y.; Meyer, T.; Mehl, G. H. *Phys. Rev. E* **2008**, 78, 051702.
- (30) Merkel, K.; Kocot, A.; Vij, J. K.; Korlacki, R.; Mehl, G. H.; Meyer, T. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 237801.
- (31) Cordoyiannis, G.; Apreutesei, D.; Mehl, G. H.; Glorieux, C.; Thoen, J. *Phys. Rev. E* **2008**, 78, 011708.
- (32) Filip, D.; Cruz, C.; Sebastião, P. J.; Cardoso, M.; Ribeiro, A. C.; Vilfan, M.; Meyer, T.; Kouwer, P. H. J.; Mehl, G. H. *Phys. Rev. E* **2010**, 81, 011702.
- (33) Leube, H. F.; Finkelmann, H. *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 1317.
- (34) Storz, R.; Komp, A.; Hoffmann, A.; Finkelmann, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 615.
- (35) Severing, K.; Saalwaechter, K. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 125501.
- (36) Severing, K.; Stibal-Fischer, E.; Hasenhindl, A.; Finkelmann, H.; Saalwaechter, K. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 15680.
- (37) Ebert, M.; Herrmann-Schönherr, O.; Wendorff, J. H.; Ringsdorf, H.; Tschirner, P. *Liq. Cryst.* **1990**, 7, 63.
- (38) Voigt-Martin, I. G.; Simon, P.; Bauer, S.; Ringsdorf, H. *Macromolecules* **1995**, 28, 236.
- (39) Vanakaras, A. G.; Photinos, D. J. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 154512.
- (40) Peroukidis, S. D.; Karahaliou, P. K.; Vanakaras, A. G.; Photinos, D. J. *Liq. Cryst.* **2009**, 36, 727.

- 
- (41) Stewart, G. W.; Morrow, R. M. *Phys. Rev.* **1927**, *30*, 232.
- (42) Photinos, D. J.; Bos, P. J.; Neubert, M. E.; Doane, J. W. *Phys. Rev. A* **1981**, *23*, 3346.
- (43) Reddy, R. A.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 907.
- (44) Amaranatha Reddy, R.; Baumeister, U.; Keith, C.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. *Soft Matter* **2007**, *3*, 558.
- (45) Keith, C.; Dantlgraber, G.; Reddy, R. A.; Baumeister, U.; Tschierske, C. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 694.
- (46) Semmler, K. J. K.; Dingemans, T. J.; Samulski, E. T. *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 799.
- (47) Chattham, N.; Korblova, E.; Shao, R.; Walba, D. M.; MacLennan, J. E.; Clark, N. A. *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 1309.
- (48) Shreenivasa Murthy, H. N.; Bodyagin, M.; Diele, S.; Baumeister, U.; Pelzl, G.; Weissflog, W. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1634.
- (49) Reddy, R. A.; Zhu, C.; Shao, R.; Korblova, E.; Gong, T.; Shen, Y.; Garcia, E.; Glaser, M. A.; MacLennan, J. E.; Walba, D. M.; Clark, N. A. *Science* **2011**, *332*, 72.
- (50) Pocięcha, D.; Cepic, M.; Gorecka, E.; Mieczkowski, J. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 185501.
- (51) Shimbo, Y.; Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Araoka, F.; Goto, M.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Mieczkowski, J.; Gomola, K.; Takezoe, H. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 113901.
- (52) Keith, C.; Prehm, M.; Panarin, Y. P.; Vij, J. K.; Tschierske, C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3702.
- (53) Gomola, K.; Guo, L.; Dhara, S.; Shimbo, Y.; Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Mieczkowski, J.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4240.
- (54) Guo, L.; Gomola, K.; Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Dhara, S.; Araoka, F.; Ishikawa, K.; Takezoe, H. *Soft Matter* **2011**, *7*, 2895.
- (55) Gomola, K.; Guo, L.; Pocięcha, D.; Araoka, F.; Ishikawa, K.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7944.
- (56) Panarin, Y. P.; Nagaraj, M.; Sreenilayam, S.; Vij, J. K.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 247801.
- (57) Weissflog, W.; Sokolowski, S.; Dehne, H.; Das, B.; Grande, S.; Schroeder, M. W.; Eremin, A.; Diele, S.; Pelzl, G.; Kresse, H. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 923.

- 
- (58) Pelzl, G.; Schröder, M.; Eremin, A.; Diele, S.; Das, B.; Grande, S.; Kresse, H.; Weissflog, W. *Eur. Phys. J. E* **2006**, *21*, 293.
- (59) Pelzl, G.; Eremin, A.; Diele, S.; Kresse, H.; Weissflog, W. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2591.
- (60) Pelzl, G. *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 401.
- (61) Kovalenko, L.; Schroeder, M. W.; Reddy, R. A.; Diele, S.; Pelzl, G.; Weissflog, W. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 857.
- (62) Dunemann, U.; Schroeder, M. W.; Reddy, R. A.; Pelzl, G.; Siegmar, D.; Weissflog, W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4051.
- (63) Weissflog, W.; Murthy, H. N. S.; Diele, S.; Pelzl, G. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2006**, *364*, 2657.
- (64) Wirth, I.; Diele, S.; Eremin, A.; Pelzl, G.; Grande, S.; Kovalenko, L.; Pancenko, N.; Weissflog, W. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1642.
- (65) Weissflog, W.; Nadasi, H.; Dunemann, U.; Pelzl, G.; Diele, S.; Eremin, A.; Kresse, H. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2748.
- (66) Keith, C.; Lehmann, A.; Baumeister, U.; Prehm, M.; Tschierske, C. *Soft Matter* **2010**, *6*, 1704.
- (67) Sreenilayam, S.; Nagaraj, M.; Panarin, Y. P.; Vij, J. K.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, *553*, 140.
- (68) Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522.
- (69) Steglich, W.; Höfle, G. *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1001.
- (70) Steglich, W.; Höfle, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 981.
- (71) Steglich, W.; Höfle, G. *Synthesis* **1972**, 619.
- (72) Steglich, W.; Höfle, G.; Vorbrüggen, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 569.
- (73) Steglich, W.; Höfle, G.; Vorbrüggen, H. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602.
- (74) Tschierske, C.; Zschke, H. *J. Prakt. Chem.* **1989**, *331*, 365.
- (75) Serrano, J. L.; Sierra, T.; Gonzalez, Y.; Bolm, C.; Weickhardt, K.; Magnus, A.; Moll, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8312.
- (76) Kosata, B.; Tamba, M. G.; Baumeister, U.; Pelz, K.; Diele, S.; Pelzl, G.; Galli, G.; Samaritani, S.; Agina, E. V.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P.; Weissflog, W. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 691.

- (77) Achten, R.; Cuypers, R.; Giesbers, M.; Koudijs, A.; Marcelis, A.; Sudholter, E. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1167.
- (78) Achten, R.; Koudijs, A.; Giesbers, M.; Marcelis, A. T. M.; Sudhölter, E. J. R. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 277.
- (79) Lee, G. S.; Lee, Y.-J.; Choi, S. Y.; Park, Y. S.; Yoon, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12151.
- (80) Autorenkollektiv *Organikum*; 23 ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, **2009**.
- (81) Kumada, M. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669.
- (82) Hayashi, T.; Konishi, M.; Kobori, Y.; Kumada, M.; Higuchi, T.; Hirotsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158.
- (83) McOmie, J. F. W.; West, D. E. *Org. Synth.* **1973**, *5*, 412.
- (84) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- (85) Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46.
- (86) Thorand, S.; Krause, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551.
- (87) Doucet, H.; Hierso, J.-C. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 850.
- (88) Achten, R.; Smits, E. A.; Reddy, R. A.; Giesbers, M.; Marcelis, A. T. M.; Sudhölzer, E. J. R. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 57.
- (89) Yang, C.; Edsall Jr, R.; Harris, H. A.; Zhang, X.; Manas, E. S.; Mewshaw, R. *E. Biorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 2553.
- (90) Hawthorne, M. F. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1001.
- (91) Simon, J.; Salzbrunn, S.; Prakash, G. K. S.; Petasis, N. A.; Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 633.
- (92) Xu, J.; Wang, X.; Shao, C.; Su, D.; Cheng, G.; Hu, Y. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1964.
- (93) Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2003**.
- (94) Immirizi, A.; Perini, B. *Acta Cryst.* **1977**, *A33*, 216.
- (95) Kitaigorodski, A. I. *Molekülkristalle*; Akademie-Verlag: Berlin, **1979**.
- (96) Guinier, A. *X-Ray Diffraction*; Freeman: San Francisco, **1963**.
- (97) Francescangeli, O.; Laus, M.; Galli, G. *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 481.

- 
- (98) Miyasato, K.; Abe, S.; Takezoe, H.; Fukuda, A.; Kuze, E. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, *22*, 661.
- (99) De Vries, A. *Pramana* **1975**, *1*, 93.
- (100) De Vries, A. *J. Mol. Liq.* **1986**, *31*, 193.
- (101) Sarkar, P.; Sarkar, P. K.; Paul, S.; Mandal, P. *Phase Transitions* **2000**, *71*, 1.
- (102) Shanker, G.; Prehm, M.; Nagaraj, M.; Vij, J. K.; Weyland, M.; Eremin, A.; Tschierske, C. *in Press* **2013**.
- (103) Acharya, B. R.; Kang, S. W.; Kumar, S. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 109.
- (104) Acharya, B. R.; Kang, S.-W.; Prasad, V.; Kumar, S. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3845.
- (105) Prasad, V.; Kang, S.-W.; Suresh, K. A.; Joshi, L.; Wang, Q.; Kumar, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17224.
- (106) Acharya, B. R.; Primak, A.; Kumar, S. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 145506.
- (107) Vaupotič, N.; Szydłowska, J.; Salamonczyk, M.; Kovarova, A.; Svoboda, J.; Osipov, M.; Pocięcha, D.; Gorecka, E. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 030701.
- (108) Lagerwall, J. P. F.; Giesselmann, F.; Radcliffe, M. D. *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 031703.
- (109) Jang, Y.; Panov, V. P.; Kocot, A.; Vij, J. K.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 183304.
- (110) Das, B.; Grande, S.; Weissflog, W.; Eremin, A.; Schröder, M. W.; Pelzl, G.; Diele, S.; Kresse, H. *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 529.
- (111) Schroder, M. W.; Diele, S.; Pancenko, N.; Weissflog, W.; Pelzl, G. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1331.
- (112) Pocięcha, D.; Gorecka, E.; Čepič, M.; Vaupotič, N.; Weissflog, W. *Phys. Rev. E* **2006**, *74*, 021702.
- (113) Nagaraj, M.; Tschierske, C.; Lehmann, A., Personal Communication to the Investigation of compound **C/10,10** (PAL 32), **2013**.
- (114) Panarin, Y. P.; Nagaraj, M.; Vij, J. K.; Keith, C.; Tschierske, C. *EPL* **2010**, *92*, 26002.
- (115) Eremin, A.; Diele, S.; Pelzl, G.; Nádasi, H.; Weissflog, W.; Salfetnikova, J.; Kresse, H. *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 051707.
- (116) Laux, V.; Isaert, N.; Faye, V.; Nguyen, H. T. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 81.

- 
- (117) Lagerwall, J. P. F. *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 051703.
- (118) Panarin, Y. P.; Sreenilayam, S.; Nagaraj, M.; Vij, J. K.; Lehmann, A.; Tschierske, C. In *BIND meeting* Halle, Germany, **2011**.
- (119) Nagaraj, M.; Panarin, Y. P.; Vij, J. K. *Unpublished* **2012**.
- (120) Alaasar, M.; Prehm, M.; Nagaraj, M.; Vij, J. K.; Tschierske, C. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2186.
- (121) Ostapenko, T.; Wiant, D. B.; Sprunt, S. N.; Jákli, A.; Gleeson, J. T. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 247801.
- (122) Kang, S.; Tokita, M.; Takanishi, Y.; Takezoe, H.; Watanabe, J. *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 042701.
- (123) Murthy, H. N. S.; Bodyagin, M.; Diele, S.; Baumeister, U.; Pelzl, G.; Weissflog, W. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1634.
- (124) De Vries, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *41*, 27.
- (125) De Vries, A.; Ekachai, A.; Spielberg, N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1979**, *49*, 143.
- (126) Giesselmann, F.; Zugenmaier, P.; Dierking, I.; Lagerwall, S. T.; Stebler, B.; Kašpar, M.; Hamplová, V.; Glogarová, M. *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 598.
- (127) Lagerwall, J. P. F.; Giesselmann, F. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 20.
- (128) Pocięcha, D.; Gorecka, E.; Čepič, M.; Vaupotič, N.; Gomola, K.; Mieczkowski, J. *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 060701 (R).
- (129) Nagaraj, M.; Panarin, Y. P.; Vij, J. K. *Unpublished* **2012**.
- (130) Alaasar, M.; Prehm, M.; May, K.; Eremin, A.; Tschierske, C. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1703.
- (131) Hird, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 2070.
- (132) Reddy, R. A.; Raghunathan, V. A.; Sadashiva, B. K. *Chem. Mater.* **2004**, *17*, 274.
- (133) Nagaraj, M.; Lehmann, A.; Prehm, M.; Tschierske, C.; Vij, J. K. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17098.
- (134) Hegmann, T.; Kain, J.; Diele, S.; Pelzl, G.; Tschierske, C. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 911.
- (135) Hegmann, T.; Kain, J.; Diele, S.; Pelzl, G.; Tschierske, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 887.
- (136) Shreenivasa Murthy, H. N.; Sadashiva, B. K. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 567.

- 
- (137) Galerne, Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, 323, 211.
- (138) Pelz, K.; Weissflog, W.; Baumeister, U.; Diele, S. *Liq. Cryst.* **2003**, 30, 1151.
- (139) Reddy, R. A.; Sadashiva, B. K. *Liq. Cryst.* **2004**, 31, 1069.
- (140) Shen, D.; Diele, S.; Pelzl, G.; Wirth, I.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 661.

# Anhang

## Inhaltsverzeichnis Anhang

A-1.	Synthese der 2-[4-(4- <i>n</i> -Alkylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitrile .....	IV
	2-[4-(4-Ethylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril .....	IV
	2-[4-(4-Butylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril .....	IV
	2-[4-(4-Hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril .....	V
	2-[4-(4-Octylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril .....	V
	2-[4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril .....	VI
A-2.	Synthese von 2-(4'-Hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)-4-hydroxybenzonnitril .....	VI
A-3.	Synthese der 2-[4-(4- <i>n</i> -Alkylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitrile .....	VII
	2-[4-(4-Hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril .....	VII
	2-[4-(4-Tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril .....	VII
A-4.	Synthese der 4-Benzoyloxy-2-[4-(4- <i>n</i> -alkylbenzoyloxy)benzoyloxy]-benzonnitrile .....	VIII
	4-Benzoyloxy-2-[4-(4-ethylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonnitril .....	VIII
	4-Benzoyloxy-2-[4-(4-butylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonnitril .....	IX
	4-Benzoyloxy-2-[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonnitril .....	IX
	4-Benzoyloxy-2-[4-(4-octylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonnitril .....	X
	4-Benzoyloxy-2-[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonnitril .....	X
A-5.	Synthese von 4-Benzoyloxy-2-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)benzonnitril .....	XI
A-6.	Synthese der 4-Benzoyloxy-2-[4-(4- <i>n</i> -alkylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzonnitrile ...	XII
	4-Benzoyloxy-2-[4-(4-hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzonnitril .....	XII
	4-Benzoyloxy-2-[4-(4-tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzonnitril .....	XII
A-7.	Synthese der als Flügelgruppen verwendeten Benzoesäurederivate .....	XIII
	4-(4-Ethylbenzoyloxy)benzoesäure .....	XIII
	4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure .....	XIII
	4-(4-Ethylphenoxy-carbonyl)benzoesäure .....	XIV
	4-(4-Butylphenoxy-carbonyl)benzoesäure .....	XIV

---

	4-(4-Hexylphenoxy-carbonyl)benzoesäure <sup>3</sup> .....	XV
	4-(4-Octylphenoxy-carbonyl)benzoesäure.....	XV
	4-(4-Decylphenoxy-carbonyl)benzoesäure.....	XVI
	4-(4-Tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure.....	XVII
	4-(4-Hexadecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure.....	XVII
	4-(4-Octadecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure.....	XVIII
	4-[2-(4-Hexyloxyphenyl)ethinyl]benzoesäure.....	XVIII
	4-(4-Butyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure.....	XIX
	4-(3-Fluor-4-hexyloxybenzoyloxy)benzoesäure.....	XIX
	4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure.....	XX
	4-(4-Butyloxy-3-fluorphenoxy-carbonyl)benzoesäure.....	XX
	4-(3-Fluor-4-hexyloxyphenoxy-carbonyl)benzoesäure.....	XXI
A-8.	Synthese von 4-(4-Ethylbenzoyloxy)benzaldehyd.....	XXI
A-9.	Synthese der 4-(4- <i>n</i> -Alkylphenoxy-carbonyl)benzaldehyde.....	XXII
	4-(4-Ethylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd.....	XXII
	4-(4-Butylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd.....	XXII
	4-(4-Hexylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd.....	XXIII
	4-(4-Octylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd.....	XXIII
	4-(4-Decylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd.....	XXIV
	4-(4-Tetradecylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd.....	XXV
	4-(4-Hexadecylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd.....	XXV
	4-(4-Octadecylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd.....	XXVI
A-10.	Synthese der 4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzaldehyde.....	XXVI
	4-(4-Butyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzaldehyd.....	XXVI
	4-(3-Fluor-4-hexyloxybenzoyloxy)benzaldehyd.....	XXVII
	4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzaldehyd.....	XXVII
A-11.	Synthese der 4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-3-fluorphenoxy-carbonyl)benzaldehyde.....	XXVIII
	4-(4-Butyloxy-3-fluorphenoxy-carbonyl)benzaldehyd.....	XXVIII

---

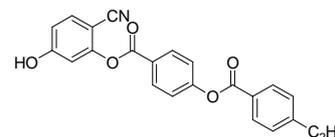
	4-(3-Fluor-4-hexyloxyphenoxy-carbonyl)benzaldehyd .....	XXIX
A-12.	Synthese von 4-[2-(4-Hexyloxyphenyl)ethinyl]benzoesäuremethylester .....	XXIX
A-13.	Synthese der 4- <i>n</i> -Alkyloxy-3-fluorbenzoesäuren .....	XXX
	4-Butyloxy-3-fluorbenzoesäure .....	XXX
	3-Fluor-4-hexyloxybenzoesäure .....	XXX
A-14.	Synthese der 4- <i>n</i> -Alkylphenole .....	XXXI
	4-Tetradecylphenol .....	XXXI
	4-Octadecylphenol .....	XXXI
A-15.	Synthese der 4- <i>n</i> -Alkyloxy-3-fluorphenole .....	XXXII
	4-Butyloxy-3-fluorphenol .....	XXXII
	3-Fluor-4-hexyloxyphenol .....	XXXII
A-16.	Synthese der <i>n</i> -Alkyloxy-4-brom-2-fluorbenzene .....	XXXIII
	4-Brom-2-fluor-butyl-oxybenzen .....	XXXIII
	4-Brom-2-fluor-hexyl-oxybenzen .....	XXXIII
A-17.	Synthese der 4- <i>n</i> -Alkyloxy-3-fluorphenylboronsäuren .....	XXXIV
	4-Butyloxy-3-fluorphenylboronsäure .....	XXXIV
	3-Fluor-4-hexyloxyphenylboronsäure .....	XXXIV
A-18.	Synthese der 4- <i>n</i> -Alkyl-1-methoxybenzene .....	XXXV
	1-Methoxy-4-tetradecylbenzen .....	XXXV
	1-Methoxy-4-octadecylbenzen .....	XXXV
A-19.	Synthese der 4-Cyanresorcinolderivate .....	XXXVI
	4-Cyanresorcinol .....	XXXVI
	4-Benzyl-oxy-2-hydroxybenzonnitril .....	XXXVI
A-20.	Liste der verwendeten Volumeninkremente nach Immirizi <sup>13</sup> .....	XXXVII
A-21.	Literaturverzeichnis zum Anhang .....	XXXVIII

## A-1. Synthese der 2-[4-(4-*n*-Alkylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitrile

### 2-[4-(4-Ethylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitril

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.9.



Ansatz: 2.3 g (0.0048 mol) 4-Benzyloxy-2-[4-(4-ethylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonitril

150 mg Pd/C (10 %)

50 ml THF

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluenten:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Diethylether) und Umkristallisation aus *n*-Hexan/Chloroform (4:1 V/V)

Ausbeute: 1.54 g (83 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_5$  M = 387.38 g/mol

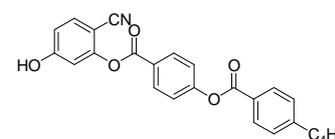
Smp.: 154-155 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.30 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 6.80 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.51 (s, 1H, Ar-OH), 2.80-2.69 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.28 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### 2-[4-(4-Butylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitril

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.9.



Ansatz: 0.9 g (0.0018 mol) 4-Benzyloxy-2-[4-(4-butylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonitril

200 mg Pd/C (10 %)

70 ml THF

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluenten:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Diethylether) und Umkristallisation aus *n*-Hexan/THF (4:1 V/V)

Ausbeute: 0.57 g (76 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_5$  M = 415.44 g/mol

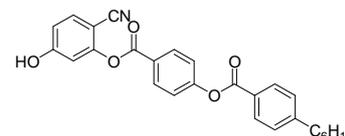
Smp.: 155-156 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.29 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.37 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d,  $^3J = 8.2$  Hz,

2H, Ar-H), 6.96 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 6.77 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.87 (s, 1H, Ar-OH), 2.74-2.67 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.70-1.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.31 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.94 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

## 2-[4-(4-Hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.9.



Ansatz: 8.9 g (0.0016 mol) 4-Benzoyloxy-2-[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonnitril  
400 mg Pd/C (10 %)  
50 ml THF

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu$ m, Eluenten: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Diethylether) und  
Umkristallisation aus Petrolether/Chloroform (9:1 V/V)

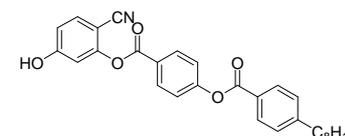
Ausbeute: 5.5 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub> M = 443.49 g/mol  
Smp.: 168-169 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.28 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.37 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 6.95 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 6.76 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.18 (s, 1H, Ar-OH), 2.74-2.65 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.67-1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.24 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

## 2-[4-(4-Octylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.9.



Ansatz: 0.94 g (0.0017 mol) 4-Benzoyloxy-2-[4-(4-octylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonnitril  
200 mg Pd/C (10 %)  
50 ml THF

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu$ m, Eluenten: CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9:1  
V/V) und Umkristallisation aus Essigester

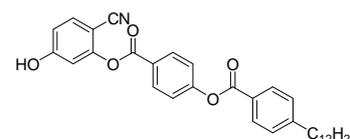
Ausbeute: 0.7 g (87 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>5</sub> M = 471.54 g/mol  
Smp.: 173-175 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.28 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.76 (dd, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.15 (s, 1H, Ar-OH), 2.75-2.65 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.71-1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.19 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

## 2-[4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.9.



Ansatz: 2.15 g (0.0035 mol) 4-Benzyloxy-2-[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonitril  
250 mg Pd/C (10 %)  
50 ml THF

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63 μm, Eluenten: CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9:1 V/V) und Umkristallisation aus Essigester

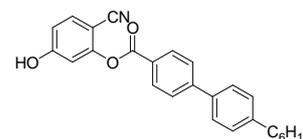
Ausbeute: 1.8 g (97 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>5</sub> M = 527.65 g/mol  
Smp.: 185-187 °C Lit: 185-187 °C<sup>1</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.28 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.76 (dd, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 2.75-2.63 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.70-1.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.17 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

## A-2. Synthese von 2-(4'-Hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)-4-hydroxybenzonitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.9.



Ansatz: 3.0 g (0.00613 mol) 4-Benzyloxy-2-(4'-Hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)benzonitril  
200 mg Pd/C (10 %)  
20 ml THF

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63 μm, Eluent CHCl<sub>3</sub>) und Umkristallisation aus Petrolether/Chloroform (4:1 V/V)

Ausbeute: 2.1 g (86 % d. Th.), farbloser Feststoff

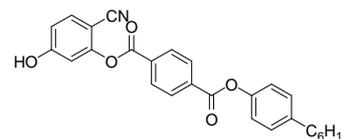
Analytik:  $C_{26}H_{25}NO_3$   $M = 399.48$  g/mol  
Smp.: 173-174 °C

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.21 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.67 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.55-7.48 (m, 3H, Ar-H), 7.23 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 6.95 (d,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.74 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.51 (s, 1H, Ar-OH), 2.65-2.55 (m, 2H, Ar- $CH_2$ ), 1.64-1.53 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.35-1.20 (m, 6H,  $CH_2$ ), 0.87-0.77 (m, 3H,  $CH_3$ ).

### A-3. Synthese der 2-[4-(4-*n*-Alkylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitrile

#### 2-[4-(4-Hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.9.



Ansatz: 2.8 g (0.0052 mol) 4-Benzoyloxy-2-[4-(4-hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]-benzonitril  
250 mg Pd/C (10 %)  
30 ml THF

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu$ m, Eluent  $CHCl_3$ /Petrolether, 97:3 V/V) und Umkristallisation aus Petrolether/Chloroform (2:3 V/V)

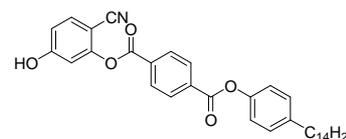
Ausbeute: 1.88 g (81 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{27}H_{25}NO_5$  443.49 g/mol  
Smp.: 143-144 °C

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.34-8.24 (m, 4H, Ar-H), 7.54 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.77 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.57 (s, 1H, Ar-OH), 2.64-2.46 (m, 2H, Ar- $CH_2$ ), 1.63-1.50 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.35-1.15 (m, 6H,  $CH_2$ ), 0.83 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 3H,  $CH_3$ ).

#### 2-[4-(4-Tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.9.



Ansatz: 1.19 g (0.00184 mol) 4-Benzoyloxy-2-[4-(4-tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]-benzonitril  
200 mg Pd/C (10 %)

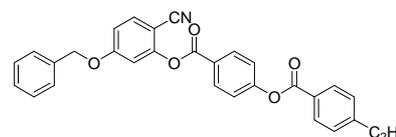
25 ml THF  
Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether, 9:1 V/V)  
und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (4:1 V/V)  
Ausbeute: 1.2 g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff  
Analytik:  $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{NO}_5$  M = 555.7 g/mol  
Smp.: 196 °C

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.38-8.29 (m, 4H, Ar-H), 7.58 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.00 (d,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.81 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.78 (s, 1H, Ar-OH), 2.65-2.57 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.66-1.58 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.36-1.20 (m, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### A-4. Synthese der 4-Benzoyloxy-2-[4-(4-*n*-alkylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonitrile

##### 4-Benzoyloxy-2-[4-(4-ethylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4.

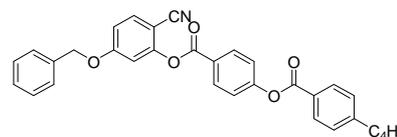


Ansatz: 1.53 g (0.006 mol) 4-(4-Ethylbenzoyloxy)benzoesäure  
1.34 g (0.006 mol) 4-Benzoyloxy-2-hydroxybenzonitril  
15 ml Thionylchlorid  
1.0 ml (0.0074 mol) Triethylamin  
0.1 ml Pyridin  
50 ml Dichlormethan  
30 ml THF  
Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  
Ausbeute: 2.3g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff  
Analytik:  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{NO}_5$  M = 477.51 g/mol  
Smp.: 148 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.30 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.43-7.36 (m, 7H, Ar-H), 7.34 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, Ar-H), 7.09 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 6.93 (dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.12 (s, 2H, Ar- $\text{OCH}_2$ ), 2.75 (q,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.28 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### 4-Benzyloxy-2-[4-(4-butylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.3.

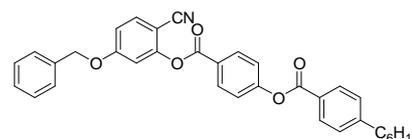


- Ansatz: 1.17 g (0.004 mol) 4-(4-Butylbenzoyloxy)benzoesäure  
0.8 g (0.0036 mol) 4-Benzyloxy-2-hydroxybenzonitril  
0.8 g (0.004 mol) DCC  
0.1 mg DMAP  
50 ml Dichlormethan
- Reinigung: flash- und Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluenten jeweils  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
- Ausbeute: 1.5 g (82 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik:  $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{NO}_5$  M = 505.56 g/mol  
Smp.: 114-115 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.30 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.42-7.34 (m, 7H, Ar-H), 7.32 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.09 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 6.93 (dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.12 (s, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 2.77-2.65 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.72-1.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.30 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.94 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 4-Benzyloxy-2-[4-(4-hexylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4.

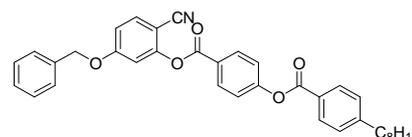


- Ansatz: 5.69 g (0.017 mol) 4-(4-Hexylbenzoyloxy)benzoesäure  
4.12 g (0.018 mol) 4-Benzyloxy-2-hydroxybenzonitril  
100 ml Thionylchlorid  
3.2 ml (0.023 mol) Triethylamin  
0.1 ml Pyridin  
200 ml Dichlormethan
- Reinigung: flash- und Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluenten jeweils  $\text{CHCl}_3$ )
- Ausbeute: 8.9 g (95 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik:  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{NO}_5$  M = 533.61 g/mol  
Smp.: 106-107 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.30 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.43-7.34 (m, 7H, Ar-H), 7.32 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 6.93 (dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.12 (s, 2H, Ar- $\text{OCH}_2$ ), 2.78-2.64 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.73-1.59 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41-1.22 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-Benzyloxy-2-[4-(4-octylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 1.4 g (0.004 mol) 4-(4-Octylbenzoyloxy)benzoesäure  
0.8 g (0.0036 mol) 4-Benzyloxy-2-hydroxybenzonitril  
0.8 g (0.004 mol) DCC  
0.1 mg DMAP  
50 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Umkristallisation aus Essigester

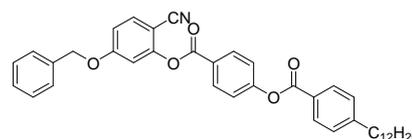
Ausbeute: 1.6 g (79 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{NO}_5$   $M = 561.67$  g/mol  
Smp.: 97-98  $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.30 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.43-7.34 (m, 7H, Ar-H), 7.32 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, Ar-H), 7.09 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 6.93 (dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz, 1H, Ar-H), 5.12 (s, 2H, Ar- $\text{OCH}_2$ ), 2.77-2.63 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.72-1.57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.28 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-Benzyloxy-2-[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoyloxy]benzonitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 2.0 g (0.005 mol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure  
1.0 g (0.004 mol) 4-Benzyloxy-2-hydroxybenzonitril  
1.1 g (0.005 mol) DCC  
0.1 mg DMAP  
50 ml Dichlormethan

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Umkristallisation aus Essigester

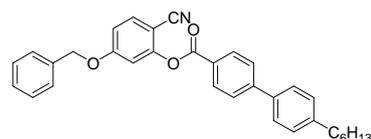
Ausbeute: 2.15 g (87 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{NO}_5$  M = 617.77 g/mol  
Smp.: 81-83  $^\circ\text{C}$  Lit: 81-83  $^\circ\text{C}^1$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.30 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.42-7.34 (m, 7H, Ar-H), 7.32 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.09 (d,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.93 (dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.12 (s, 2H, Ar- $\text{OCH}_2$ ), 2.78-2.60 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.73-1.57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38-1.17 (m, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

## A-5. Synthese von 4-Benzoyloxy-2-(4'-hexylbiphenyl-4-ylcarbonyloxy)benzonitril

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 1.97 g (0.007 mol) 4'-Hexylbiphenyl-4-carbonsäure  
1.5 g (0.0067 mol) 4-Benzoyloxy-2-hydroxybenzonitril  
15 ml Thionylchlorid  
1.2 ml (0.0087 mol) Triethylamin  
0.1 ml Pyridin  
80 ml Dichlormethan

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether, 9:1 V/V)

Ausbeute: 3.06g (94 % d. Th.), farbloser Feststoff

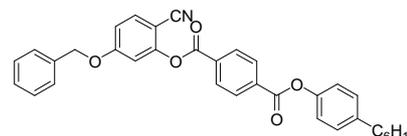
Analytik:  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NO}_3$  M = 489.6 g/mol  
Smp.: 126-127  $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.27 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.45-7.31 (m, 5H, Ar-H), 7.28 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (s, 1H, Ar-H), 6.93 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H, Ar-H), 5.12 (s, 2H, Ar- $\text{OCH}_2$ ), 2.65 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.72-1.56 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44-1.21 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

## A-6. Synthese der 4-Benzyloxy-2-[4-(4-*n*-alkylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzonnitrile

### 4-Benzyloxy-2-[4-(4-hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzonnitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4.

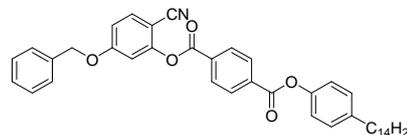


- Ansatz: 2.3 g (0.007 mol) 4-(4-Hexylphenoxy-carbonyl)benzoesäure  
1.5 g (0.0067 mol) 4-Benzyloxy-2-hydroxybenzonnitril  
15 ml Thionylchlorid  
1.2 ml (0.0087 mol) Triethylamin  
0.08 ml Pyridin  
75 ml Dichlormethan
- Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether, 97:3 V/V)
- Ausbeute: 2.8g (79 % d. Th.), farbloser Feststoff
- Analytik:  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{NO}_5$  M = 533.61 g/mol  
Smp.: 98-99 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.38-8.30 (m, 4H, Ar-H), 7.62 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.42-7.39 (m, 4H, Ar-H), 7.39-7.34 (m, 1H, Ar-H), 7.23 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.95 (dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.13 (s, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 2.69-2.52 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.69-1.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37-1.25 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### 4-Benzyloxy-2-[4-(4-tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzonnitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4.



- Ansatz: 1.06 g (0.0024 mol) 4-(4-Tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure  
0.52 g (0.0023 mol) 4-Benzyloxy-2-hydroxybenzonnitril  
15 ml Thionylchlorid  
0.42 ml (0.0030 mol) Triethylamin  
0.06 ml Pyridin  
50 ml Dichlormethan
- Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluenten  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether 1:1, 7:3, 9:1 V/V)

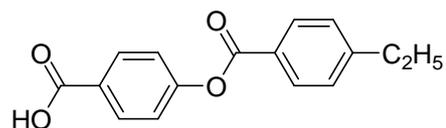
Ausbeute: 1.19g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff  
Analytik:  $C_{42}H_{47}NO_5$  M = 645.83 g/mol  
Smp.: 82-83 °C

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.34-8.23 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.37-7.33 (m, 4H, Ar-H), 7.33-7.28 (m, 1H, Ar-H), 7.18 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.06 (d,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.90 (dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.08 (s, 2H, Ar- $CH_2$ ), 2.61-2.51 (m, 2H, Ar- $CH_2$ ), 1.61-1.51 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.31-1.14 (m, 22H,  $CH_2$ ), 0.81 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H,  $CH_3$ ).

## A-7. Synthese der als Flügelgruppen verwendeten Benzoessäurederivate

### 4-(4-Ethylbenzoyloxy)benzoessäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 4.9 g (0.019 mol) 4-(4-Ethylbenzoyloxy)benzaldehyd  
2.75 g (0.025 mol) Resorcinol  
9.95 g (0.110 mol) Natriumchlorit  
8.9 g (0.057 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
200 ml *t*-Butanol  
110 ml Wasser

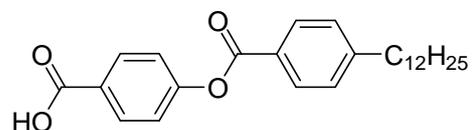
Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol

Ausbeute: 4.1 g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff  
Analytik:  $C_{16}H_{14}O_4$  M = 270.28 g/mol  
Cr 206 N 264 Iso

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.18 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 2.74 (q,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, Ar- $CH_2$ ), 1.28 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 3H,  $CH_3$ ).

### 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoessäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 4.0 g (0.01 mol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzaldehyd

1.5 g (0.013 mol) Resorcinol  
5.24 g (0.058 mol) Natriumchlorit  
4.68 g (0.03 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
180 ml *t*-Butanol  
70 ml Wasser

Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol

Ausbeute: 3.5 g (85 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{26}H_{34}O_4$  M = 410.55 g/mol

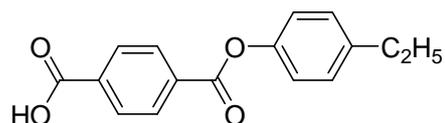
Cr 173 N 235 Iso Lit: 142-222 °C<sup>2</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.18 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 2.75-2.63 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.71-1.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.19 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Ethylphenoxy-carbonyl)benzoesäure

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 3.12 g (0.0123 mol) 4-(4-Ethylphenoxy)benzaldehyd

1.76 g (0.016 mol) Resorcinol

6.44 g (0.0712 mol) Natriumchlorit

5.74 g (0.037 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat

120 ml *t*-Butanol

70 ml Wasser

Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol

Ausbeute: 2.88 g (87 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{16}H_{14}O_4$  M = 270.28 g/mol

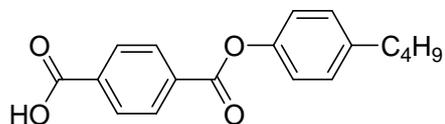
Cr 205 N 245 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.19 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 2.61 (q, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.17 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Butylphenoxy)benzoesäure

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 4 g (0.0142 mol) 4-(4-Butylphenoxy)benzaldehyd

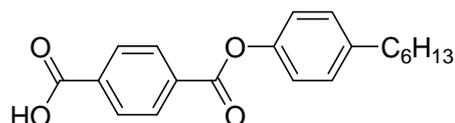
2.03 g (0.018 mol) Resorcinol  
7.43 g (0.082 mol) Natriumchlorit  
6.63 g (0.043 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
150 ml *t*-Butanol  
80 ml Wasser

Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol  
Ausbeute: 3.5 g (83 % d. Th.), farbloser Feststoff  
Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> M = 298.33 g/mol  
Cr 183 N 251 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.21 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 2.64-2.56 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.63-1.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.24 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 4-(4-Hexylphenoxy-carbonyl)benzoesäure<sup>3</sup>

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.2.



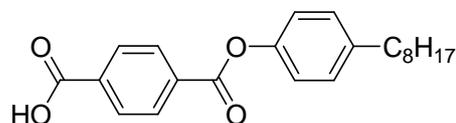
Ansatz: 10.3 g (0.033 mol) 4-(4-Hexylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd  
4.75 g (0.043 mol) Resorcinol  
17.31 g (0.191 mol) Natriumchlorit  
15.44 g (0.10 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
400 ml *t*-Butanol  
150 ml Wasser

Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol  
Ausbeute: 9.1 g (85 % d. Th.), farbloser Feststoff  
Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> M = 326.39 g/mol  
Cr 135 N 209 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 2.74-2.59 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.72-1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.28 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 4-(4-Octylphenoxy-carbonyl)benzoesäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 4.2 g (0.0124 mol) 4-(4-Octylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd

1.8 g (0.016 mol) Resorcinol  
 6.5 g (0.072 mol) Natriumchlorit  
 5.8 g (0.037 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
 150 ml *t*-Butanol  
 70 ml Wasser

Reinigung: Umkristallisation aus Eisessig und anschließendes Waschen mit Ethanol

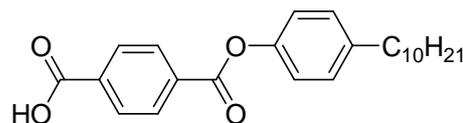
Ausbeute: 3.3 g (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{22}H_{26}O_4$   $M = 354.44$  g/mol  
 Cr 161 N 223 Iso Lit: Cr 155 N 230 Iso<sup>4</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  8.21 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 2.58 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.62-1.51 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.17 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.84 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Decylphenoxy-carbonyl)benzoesäure

Die Darstellung erfolgte  
 nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 4.4 g (0.0115 mol) 4-(4-Decylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd  
 1.64 g (0.015 mol) Resorcinol  
 6.0 g (0.07 mol) Natriumchlorit  
 5.4 g (0.035 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
 160 ml *t*-Butanol  
 75 ml Wasser

Reinigung: Umkristallisation aus Eisessig und anschließendes Waschen mit Ethanol

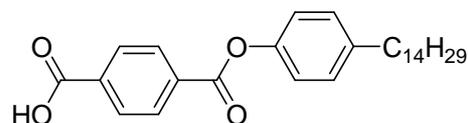
Ausbeute: 3.2 g (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{24}H_{30}O_4$   $M = 382.49$  g/mol  
 Cr 164 SmA 221 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  8.27 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 2.66 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.71-1.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.24 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Tetradecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 1.8 g (0.0043 mol) 4-(4-Tetradecylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd  
0.61 g (0.0055 mol) Resorcinol  
2.23 g (0.025 mol) Natriumchlorid  
2.0 g (0.013 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
60 ml *t*-Butanol  
25 ml Wasser

Reinigung: Suspension in Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

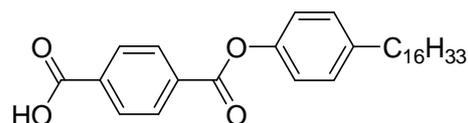
Ausbeute: 1.73 g (93 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> M = 438.6 g/mol  
Cr 197 SmA 218

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 2.60 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.65-1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.16 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Hexadecylphenoxy-carbonyl)benzoesäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 1.2 g (0.0027 mol) 4-(4-Hexadecylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd  
0.38 g (0.0035 mol) Resorcinol  
1.4 g (0.015 mol) Natriumchlorid  
1.24 g (0.008 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
50 ml *t*-Butanol  
20 ml Wasser

Reinigung: Suspension in Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

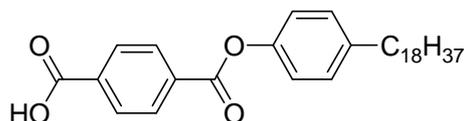
Ausbeute: 1.0 g (79 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> M = 466.65 g/mol  
Cr 194 SmA 217

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  8.20 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 2.61-2.55 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.61-1.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32-1.16 (m, 26H,  $\text{CH}_2$ ), 0.83 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-(4-Octadecylphenoxy)benzoesäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 1.9 g (0.0039 mol) 4-(4-Octadecylphenoxy)benzaldehyd  
0.56 g (0.005 mol) Resorcinol  
2.05 g (0.023 mol) Natriumchlorit  
1.83 g (0.012 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
50 ml *t*-Butanol  
40 ml Wasser  
200 ml Chloroform  
0.3 g Aliquat 336

Reinigung: Suspension in Ethanol/Chloroform (9:1 V/V)

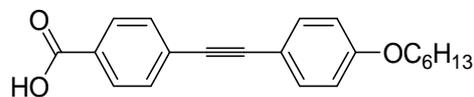
Ausbeute: 1.37 g (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_4$  M = 494.71 g/mol  
Smp.: 179 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  8.20 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 4.35-4.31 (m, 2H, Ar-O $\text{CH}_2$ ), 1.61-1.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32-1.17 (m, 30H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87-0.80 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-[2-(4-Hexyloxyphenyl)ethinyl]benzoesäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.12.



Ansatz: 2.7 g (0.008 mol) 4-[2-(4-Hexyloxyphenyl)ethinyl]benzoesäuremethylester  
1.8 g (0.032 mol) Kaliumhydroxid  
100 ml Methanol  
25 ml THF

Reinigung: Suspension in Toluol

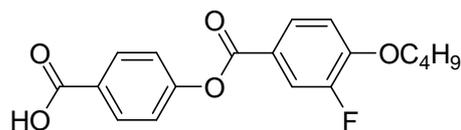
Ausbeute: 2.4 g (93 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3$  M = 322.4 g/mol  
Zersetzung: 238 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7.82 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 3.99 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.78-1.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.48-1.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.25 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Butyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 2.2 g (0.007 mol) 4-(4-Butyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzaldehyd  
1.0 g (0.009 mol) Resorcinol  
3.64 g (0.040 mol) Natriumchlorit  
3.25 g (0.021 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
100 ml *t*-Butanol  
80 ml Wasser

Reinigung: Umkristallisation aus Eisessig und Toluol

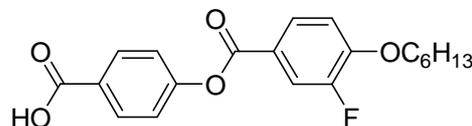
Ausbeute: 1.56 g (67 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>FO<sub>5</sub> M = 332.32 g/mol  
Cr 183 N 256 Iso

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.12 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.90 (m, 1H, Ar-H), 7.83 (dd, <sup>3</sup>J = 11.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.26 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.01-6.95 (m, 1H, Ar-H), 4.07 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(3-Fluor-4-hexyloxybenzoyloxy)benzoesäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 3.2 g (0.009 mol) 4-(3-Fluor-4-hexyloxybenzoyloxy)benzaldehyd  
1.33 g (0.012 mol) Resorcinol  
4.87 g (0.054 mol) Natriumchlorit  
4.35 g (0.028 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
90 ml *t*-Butanol  
55 ml Wasser

Reinigung: Umkristallisation aus Eisessig und Toluol

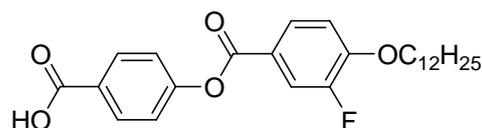
Ausbeute: 2.1 g (65 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{20}H_{21}FO_5$   $M = 360.38 \text{ g/mol}$   
Cr 173 N 191 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.17 (d,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.94 (d,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.88 (dd,  $^3J = 11.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.0 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.31 (d,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.06-6.98 (m, 1H, Ar-H), 4.11 (t,  $^3J = 6.6 \text{ Hz}$ , 2H, Ar- $OCH_2$ ), 1.92-1.78 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.56-1.39 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.41-1.29 (m, 4H,  $CH_2$ ), 0.90 (t,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 3H,  $CH_3$ ).

#### 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 5.5 g (0.013 mol) 4-(Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzaldehyd  
1.87 g (0.017 mol) Resorcinol  
6.78 g (0.075 mol) Natriumchlorit  
6.1 g (0.039 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
150 ml *t*-Butanol  
90 ml Wasser

Reinigung: Waschen mit Methanol und *n*-Pentan

Ausbeute: 5.7 g (98 % d. Th.), farbloser Feststoff

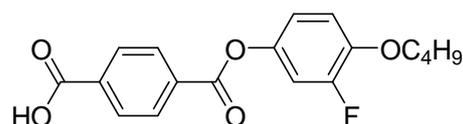
Analytik:  $C_{26}H_{33}FO_5$   $M = 444.54 \text{ g/mol}$   
Cr 142 SmC 214 N 215 Iso

Lit: Cr 142 SmC 214 N 215 Iso<sup>5</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7.98 (d,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.92 (d,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.84 (dd,  $^3J = 11.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.0 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.36-7.29 (m, 3H, Ar-H), 4.16 (t,  $^3J = 6.5 \text{ Hz}$ , 2H, Ar- $OCH_2$ ), 1.82-1.67 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.48-1.36 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.34-1.16 (m, 16H,  $CH_2$ ), 0.83 (t,  $^3J = 6.7 \text{ Hz}$ , 3H,  $CH_3$ ).

#### 4-(4-Butyloxy-3-fluorphenoxycarbonyl)benzoesäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 4.42 g (0.014 mol) 4-(4-Butyloxy-3-fluorphenoxycarbonyl)benzaldehyd  
2.0 g (0.018 mol) Resorcinol  
7.34 g (0.081 mol) Natriumchlorit  
6.55 g (0.042 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat  
150 ml *t*-Butanol

80 ml Wasser

Reinigung: Umkristallisation aus Eisessig und Toluol

Ausbeute: 3.2 g (69 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{18}H_{17}FO_5$   $M = 332.32 \text{ g/mol}$

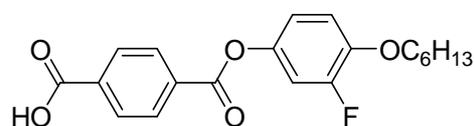
Cr 201 N 226 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.27 (d,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 8.22 (d,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.04-6.90 (m, 3H, Ar-H), 4.04 (t,  $^3J = 6.5 \text{ Hz}$ , 2H, Ar- $\text{OCH}_2$ ), 1.87-1.72 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57-1.43 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.97 (t,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-(3-Fluor-4-hexyloxyphenoxy)benzoesäure

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.2.



Ansatz: 3.25 g (0.009 mol) 4-(3-Fluor-4-hexyloxyphenoxy)benzaldehyd

1.35 g (0.012 mol) Resorcinol

4.95 g (0.055 mol) Natriumchlorit

4.42 g (0.028 mol) Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat

100 ml *t*-Butanol

60 ml Wasser

Reinigung: Umkristallisation aus Eisessig und Toluol

Ausbeute: 2.3 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{20}H_{21}FO_5$   $M = 360.38 \text{ g/mol}$

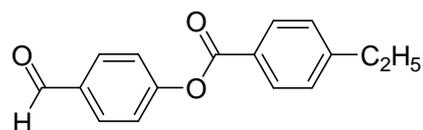
Cr 193 N 236 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.21 (d,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 8.17 (d,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 6.99-6.86 (m, 3H, Ar-H), 3.98 (t,  $^3J = 6.6 \text{ Hz}$ , 2H, Ar- $\text{OCH}_2$ ), 1.84-1.69 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48-1.35 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.33-1.24 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91-0.77 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### A-8. Synthese von 4-(4-Ethylbenzoyloxy)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte

nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 3.3 g (0.022 mol) 4-Ethylbenzoesäure

2.76 g (0.002 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd

4.5 g (0.022 mol) DCC

0.1 mg DMAP

50 ml Dichlormethan

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Ausbeute: 4.9 g (96 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$   $M = 254.28 \text{ g/mol}$

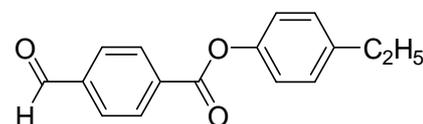
Smp.: 51  $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.01 (s, 1H, Ar-CHO), 8.10 (d,  $^3J = 8.3 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.95 (d,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.39 (d,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.34 (d,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 2.74 (q,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.28 (t,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).

## A-9. Synthese der 4-(4-*n*-Alkylphenoxy-carbonyl)benzaldehyde

### 4-(4-Ethylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 2.56 g (0.021 mol) 4-Ethylphenol  
3 g (0.02 mol) 4-Formylbenzoesäure  
30 ml Thionylchlorid  
2.9 ml (0.03 mol) Triethylamin  
0.08 ml Pyridin  
50 ml Dichlormethan

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ )

Ausbeute: 3.12 g (58 % d. Th.), farbloser Feststoff

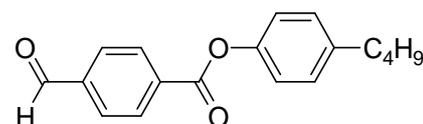
Analytik:  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$   $M = 254.28 \text{ g/mol}$

Smp.: 62  $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.13 (s, 1H, Ar-CHO), 8.34 (d,  $^3J = 8.3 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 8.00 (d,  $^3J = 8.3 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.25 (d,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.12 (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 2.67 (q,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.25 (t,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### 4-(4-Butylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 5 g (0.033 mol) 4-Butylphenol  
5.25 g (0.035 mol) 4-Formylbenzoesäure  
7.55 g (0.037 mol) DCC

0.1 ml Pyridin

0.2 mg DMAP

30 ml Dichlormethan

50 ml THF

Reinigung: Zweimalige flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent jeweils  $\text{CHCl}_3$ )

Ausbeute: 4 g (43 % d. Th.), farbloser Feststoff

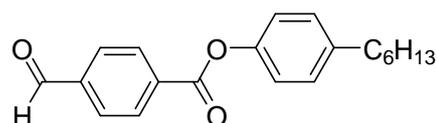
Analytik:  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$  M = 282.33 g/mol

Smp.: 86 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.12 (s, 1H, Ar-CHO), 8.34 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 2.67-2.58 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.66-1.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.30 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-(4-Hexylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 7 g (0.039 mol) 4-Hexylphenol

6.5 g (0.043 mol) 4-Formylbenzoesäure

12.2 g (0.06 mol) DCC

0.2 mg DMAP

75 ml THF

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluenten PE, PE/ $\text{CHCl}_3$  1:1 V/V,  $\text{CHCl}_3$ ) und Umkristallisation aus Ethanol

Ausbeute: 10.32 g (85 % d. Th.), farbloser Feststoff

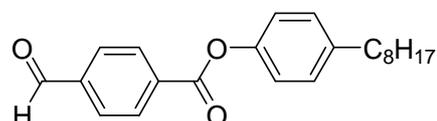
Analytik:  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3$  M = 310.39 g/mol

Smp.: 104 °C Lit: Öl (ohne Reinigung)<sup>6</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.18 (s, 1H, Ar-CHO), 8.39 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 2.76-2.55 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.79-1.59 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48-1.26 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-(4-Octylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 5.77 g (0.028 mol) 4-Octylphenol  
4 g (0.026 mol) 4-Formylbenzoesäure  
30 ml Thionylchlorid  
4.8 ml (0.0346 mol) Triethylamin  
0.1 ml Pyridin  
60 ml Dichlormethan

Reinigung: Zweimalige flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluenten  
*n*-Hexan/Essigester 95:5 V/V,  $\text{CHCl}_3$ )

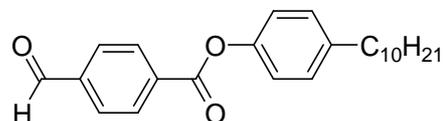
Ausbeute: 4.2 g (48 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_3$  M = 338.44 g/mol  
Smp.: 125 °C Lit: Smp.: 127 °C<sup>4</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.13 (s, 1H, Ar-CHO), 8.34 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 2.69-2.56 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.72-1.57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38-1.18 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-(4-Decylphenoxy-carbonyl)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 6.56 g (0.028 mol) 4-Decylphenol  
4 g (0.026 mol) 4-Formylbenzoesäure  
35 ml Thionylchlorid  
4.8 ml (0.0346 mol) Triethylamin  
0.1 ml Pyridin  
60 ml Dichlormethan

Reinigung: Zweimalige flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluenten  
*n*-Hexan/Essigester 95:5 V/V,  $\text{CHCl}_3$ )

Ausbeute: 4.4 g (46 % d. Th.), farbloser Feststoff

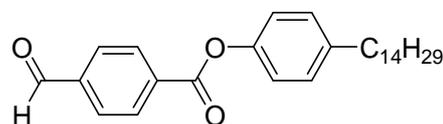
Analytik:  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_3$  M = 366.49 g/mol  
Smp.: 132 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.12 (s, 1H, Ar-CHO), 8.34 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H),

2.66-2.56 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.64-1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.20 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Tetradecylphenoxy)carbonylbenzaldehyd

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 2.28 g (0.008 mol) 4-Tetradecylphenol  
1.13 g (0.008 mol) 4-Formylbenzoesäure  
15 ml Thionylchlorid  
1.4 ml (0.01 mol) Triethylamin  
0.08 ml Pyridin  
40 ml Dichlormethan  
20 ml THF

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200 μm, Eluent CHCl<sub>3</sub>)

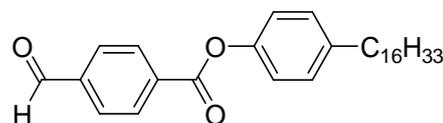
Ausbeute: 1.8 g (53 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub> M = 422.6 g/mol  
Smp.: 145 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.12 (s, 1H, Ar-CHO), 8.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 2.65-2.57 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.65-1.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.21 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Hexadecylphenoxy)carbonylbenzaldehyd

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 3.34 g (0.011 mol) 4-Hexadecylphenol  
1.5 g (0.01 mol) 4-Formylbenzoesäure  
20 ml Thionylchlorid  
1.8 ml (0.013 mol) Triethylamin  
0.1 ml Pyridin  
40 ml THF

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200 μm, Eluent CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 1.2 g (27 % d. Th.), farbloser Feststoff

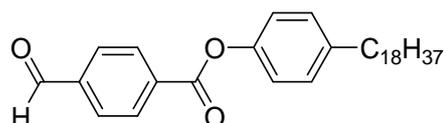
Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub> M = 450.65 g/mol

Smp.: 157 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.12 (s, 1H, Ar-CHO), 8.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 2.64-2.57 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.66-1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.19 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Octadecylphenoxy)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 1.37 g (0.004 mol) 4-Octadecylphenol  
0.8 g (0.0048 mol) 4-Formylbenzoesäure  
1.8 g (0.007 mol) DCC  
0.1 mg DMAP  
30 ml THF

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63 μm, Eluent CHCl<sub>3</sub>/Petrolether 4:1 V/V)

Ausbeute: 1.9 g (99 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub> M = 478.71 g/mol

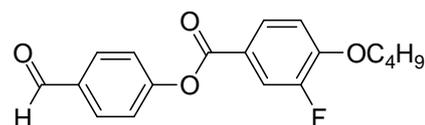
Smp.: 164 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.13 (s, 1H, Ar-CHO), 8.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 2.66-2.56 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.66-1.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.17 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

### A-10. Synthese der 4-(4-*n*-Alkyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzaldehyde

#### 4-(4-Butyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 2.46 g (0.0116 mol) 4-Butyloxy-3-fluorbenzoesäure  
1.76 g (0.0128 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd  
30 ml Thionylchlorid  
2.1 ml (0.015 mol) Triethylamin  
0.08 ml Pyridin  
40 ml Dichlormethan

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether 1:1 V/V)

Ausbeute: 2.21 g (60 % d. Th.), farbloser Feststoff

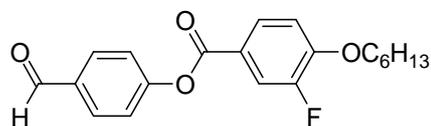
Analytik:  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{FO}_4$   $M = 316.32 \text{ g/mol}$

Smp.: 91  $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.03 (s, 1H, Ar-CHO), 7.99-7.94 (m, 3H, Ar-H), 7.89 (dd,  $^3J = 11.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.1 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.40 (d,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.09-7.01 (m, 1H, Ar-H), 4.14 (t,  $^3J = 6.5 \text{ Hz}$ , 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.93-1.78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60-1.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.01 (t,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-(3-Fluor-4-hexyloxybenzoyloxy)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.4.



Ansatz: 3.22 g (0.0134 mol) 3-Fluor-4-hexyloxybenzoesäure

1.8 g (0.0147 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd

30 ml Thionylchlorid

2.4 ml (0.017 mol) Triethylamin

0.08 ml Pyridin

50 ml Dichlormethan

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ )

Ausbeute: 3.2 g (70 % d. Th.), farbloser Feststoff

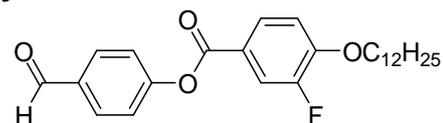
Analytik:  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{FO}_4$   $M = 344.38 \text{ g/mol}$

Smp.: 71-72  $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.00 (s, 1H, Ar-CHO), 7.95 (d,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 3H, Ar-H), 7.87 (dd,  $^3J = 11.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.1 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.38 (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.07-6.97 (m, 1H, Ar-H), 4.11 (t,  $^3J = 6.6 \text{ Hz}$ , 2H, Ar- $\text{OCH}_2$ ), 1.93-1.76 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57-1.41 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.28 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 5 g (0.015 mol) 4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoesäure

1.94 g (0.014 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd

3.2 g (0.016 mol) DCC

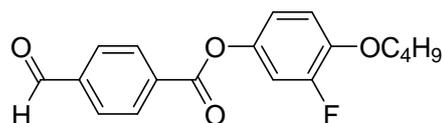
0.1 mg DMAP  
50 ml Dichlormethan  
Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  
Ausbeute: 5.6 g (93 % d. Th.), farbloser Feststoff  
Analytik:  $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{FO}_4$  M = 428.54 g/mol  
Smp.: 79-80 °C Lit. 79-80 °C<sup>5</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.01 (s, 1H, Ar-CHO), 7.98-7.92 (m, 3H, Ar-H), 7.87 (dd, <sup>3</sup>J = 11.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.06-6.99 (m, 1H, Ar-H), 4.11 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.92-1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.19 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

## A-11. Synthese der 4-(4-*n*-Alkyloxy-3-fluorphenoxycarbonyl)benzaldehyde

### 4-(4-Butyloxy-3-fluorphenoxycarbonyl)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.3.4.

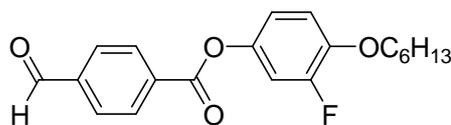


Ansatz: 4 g (0.022 mol) 4-Butyloxy-3-fluorphenol  
3.6 g (0.024 mol) 4-Formylbenzoesäure  
40 ml Thionylchlorid  
4 ml (0.028 mol) Triethylamin  
0.08 ml Pyridin  
60 ml Dichlormethan  
Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ )  
Ausbeute: 4.42 g (64 % d. Th.), farbloser Feststoff  
Analytik:  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{FO}_4$  M = 316.32 g/mol  
Smp.: 74-75 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.12 (s, 1H, Ar-CHO), 8.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.03-6.90 (m, 3H, Ar-H), 4.04 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.58-1.43 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.98 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 4-(3-Fluor-4-hexyloxyphenoxycarbonyl)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.3.



Ansatz: 2 g (0.0094 mol) 3-Fluor-4-hexyloxyphenol  
1.55 g (0.01 mol) 4-Formylbenzoesäure  
3.3 g (0.016 mol) DCC  
0.2 mg DMAP  
15 ml Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 63-200  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ ) und  
flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether 4:1 V/V)

Ausbeute: 2.46 g (76 % d. Th.), farbloser Feststoff

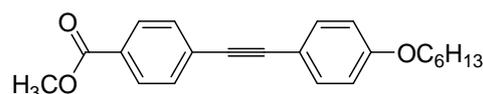
Analytik:  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{FO}_4$  M = 344.38 g/mol  
Smp.: 103 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.13 (s, 1H, Ar-CHO), 8.32 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.03-6.91 (m, 3H, Ar-H), 4.03 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.30 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.93-0.86 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

### A-12. Synthese von 4-[2-(4-

### Hexyloxyphenyl)ethinyl]benzoesäuremethylester

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.13.



Ansatz: 6.5 g (0.032 mol) 4-Hexyloxyphenylacetylen  
5.75 g (0.027 mol) 4-Brombenzoesäuremethylester  
0.93 g (0.80 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
0.10 g (0.54 mmol) Kupfer(I)-iodid  
35 ml Triethylamin  
40 ml THF

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluenten PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2:1, 1:1 V/V)  
und Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 3.1 g (29 % d. Th.), farbloser Feststoff

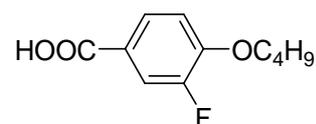
Analytik:  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3$  336.42 g/mol  
Smp.: 118 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.98 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 6.86 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 3.96 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, Ar- $\text{OCH}_2$ ), 3.91 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.83-1.71 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49-1.41 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38-1.28 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

## A-13. Synthese der 4-*n*-Alkyloxy-3-fluorbenzoesäuren

### 4-Butyloxy-3-fluorbenzoesäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.6.



Ansatz: 9.0 g (0.036 mol) 4-Brom-2-fluor-butyloxybenzen  
30 ml (0.04 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan)  
16.0 g (0.36 mol)  $\text{CO}_2$ , fest  
100 ml THF

Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol und Eisessig

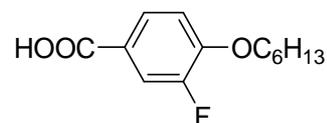
Ausbeute: 3.97 g (52 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik:  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{FO}_3$  M = 212.22 g/mol  
Smp.: 139 °C Lit: 143.5 °C<sup>7</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.79 (m, 1H, Ar-H), 7.72 (dd,  $^3J = 11.6$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 6.92 (m, 1H, Ar-H), 4.04 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H, Ar- $\text{OCH}_2$ ), 1.85-1.70 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52-1.38 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.93 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### 3-Fluor-4-hexyloxybenzoesäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.6.



Ansatz: 13.54 g (0.05 mol) 4-Brom-2-fluor-hexyloxybenzen  
40 ml (0.064 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan)  
22.0 g (0.5 mol)  $\text{CO}_2$ , fest  
150 ml THF

Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol und Eisessig

Ausbeute: 7.2 g (60 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

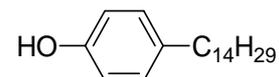
Analytik:  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{FO}_3$  M = 240.27 g/mol  
Smp.: 126 °C Lit: 129.5 °C<sup>7</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.84 (m, 1H, Ar-H), 7.77 (dd,  $^3J = 11.5$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, Ar-H), 7.01-6.94 (m, 1H, Ar-H), 4.08 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.90-1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.54-1.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

## A-14. Synthese der 4-*n*-Alkylphenole

### 4-Tetradecylphenol

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.8.



Ansatz: 3.57 g (0.012 mol) 1-Methoxy-4-tetradecylbenzen  
6.91 g (0.027 mol) Bortribromid  
60 ml Dichlormethan

Reinigung: nicht notwendig

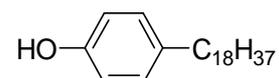
Ausbeute: 3.3 g (95 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$  M = 290.48 g/mol  
Smp.: 68-69 °C Lit: 70-71 °C<sup>8</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.02 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 6.72 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 4.48 (s, 1H, Ar-OH), 2.55-2.46 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.58-1.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.24 (s, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 4-Octadecylphenol

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.8.



Ansatz: 1.6 g (0.0044 mol) 1-Methoxy-4-octadecylbenzen  
1.33 g (0.0053 mol) Bortribromid  
40 ml Dichlormethan

Reinigung: nicht notwendig

Ausbeute: 1.37 g (90 % d. Th.), farbloser Feststoff

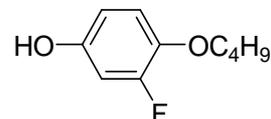
Analytik:  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}$  M = 346.59 g/mol  
Smp.: 86 °C Lit: 83-84 °C<sup>9</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.02 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 6.72 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 4.50 (s, 1H, Ar-OH), 2.62-2.37 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.58-1.51 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.31-1.20 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

## A-15. Synthese der 4-*n*-Alkyloxy-3-fluorphenole

### 4-Butyloxy-3-fluorphenol

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.11.

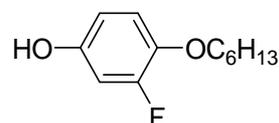


Ansatz: 9.5 g (0.045 mol) 4-Butyloxy-3-fluorphenylboronsäure  
12 ml Wasserstoffperoxid  
20 ml Wasser  
15 ml Methanol  
Reinigung: nicht notwendig  
Ausbeute: 5.8 g (70 % d. Th.), braune Flüssigkeit  
Analytik: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>FO<sub>2</sub> M = 184.21 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.85-6.79 (m, 1H, Ar-H), 6.60 (dd, <sup>3</sup>J = 12.0 Hz, <sup>4</sup>J = 2.9 Hz, 1H, Ar-H), 6.48 (m, 1H, Ar-H), 4.59 (s, 1H, Ar-OH), 3.95 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.84-1.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.57-1.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 3-Fluor-4-hexyloxyphenol

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.11.



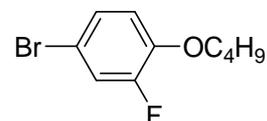
Ansatz: 5.6 g (0.023 mol) 3-Fluor-4-hexyloxyphenylboronsäure  
15 ml Wasserstoffperoxid  
30 ml Wasser  
20 ml Methanol  
Reinigung: nicht notwendig  
Ausbeute: 4.34 g (90 % d. Th.), braune Flüssigkeit  
Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>FO<sub>2</sub> M = 212.26 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.85-6.78 (m, 1H, Ar-H), 6.60 (dd, <sup>3</sup>J = 12.0 Hz, <sup>4</sup>J = 2.9 Hz, 1H, Ar-H), 6.48 (m, 1H, Ar-H), 4.80-4.36 (m, 1H, Ar-OH), 3.94 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.81-1.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

## A-16. Synthese der *n*-Alkyloxy-4-brom-2-fluorbenzene

### 4-Brom-2-fluor-butyloxybenzen

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.5.



Ansatz: 40 g (0.21 mol) 4-Brom-2-fluorphenol  
30.1 g (0.22 mol) 1-Brombutan  
14 g (0.25 mol) Kaliumhydroxid  
250 ml Ethanol

Reinigung: Hochvakuumdestillation

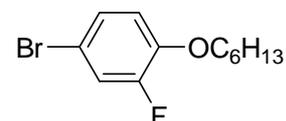
Ausbeute: 45.5 g (88 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik:  $C_{10}H_{12}BrFO$   $M = 247.1$  g/mol  
Sdp.: 85-92 °C ( $1 \cdot 10^{-1}$  mbar)

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.22 (dd,  $^3J = 10.6$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (m, 1H, Ar-H), 6.86-6.80 (m, 1H, Ar-H), 4.00 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.85-1.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.54-1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.97 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 4-Brom-2-fluor-hexyloxybenzen

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.5.



Ansatz: 34.3 g (0.18 mol) 4-Brom-2-fluorphenol  
32 g (0.2 mol) 1-Bromhexan  
12 g (0.25 mol) Kaliumhydroxid  
250 ml Ethanol

Reinigung: Hochvakuumdestillation

Ausbeute: 43 g (87 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

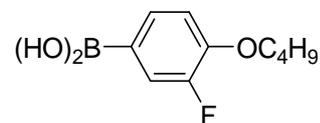
Analytik:  $C_{12}H_{16}BrFO$   $M = 275.16$  g/mol  
Sdp.: 105-110 °C ( $1 \cdot 10^{-1}$  mbar) Lit: 110-112 °C (0.1 Torr)<sup>10</sup>

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.20 (dd,  $^3J = 10.6$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 7.17-7.11 (m, 1H, Ar-H), 6.85-6.77 (m, 1H, Ar-H), 3.98 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.85-1.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

## A-17. Synthese der 4-*n*-Alkyloxy-3-fluorphenylboronsäuren

### 4-Butyloxy-3-fluorphenylboronsäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.10.



Ansatz: 12.4 g (0.05 mol) 4-Brom-2-fluor-butyloxybenzen  
50 ml (0.08 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan)  
150 ml THF  
15.6 g (0.15 mol) Borsäuretrimethylester  
60 ml HCl (10 %)

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluenten  $\text{CHCl}_3$ , Methanol)

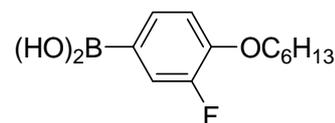
Ausbeute: 9.54 g (90 % d. Th.), rosafarbener Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BFO}_3$  M = 212.03 g/mol  
Smp.: 94 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.50-7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.06-6.95 (m, 1H, Ar-H), 4.04 (t,  $^3J = 6.3$  Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.82-1.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.57-1.44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.98 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 3-Fluor-4-hexyloxyphenylboronsäure

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.10.



Ansatz: 13.8 g (0.05 mol) 4-Brom-2-fluor-hexyloxybenzen  
50 ml (0.08 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan)  
150 ml THF  
15.6 g (0.15 mol) Borsäuretrimethylester  
60 ml HCl (10 %)

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluenten  $\text{CHCl}_3$ , Methanol)

Ausbeute: 6.21 g (75 % d. Th.), orange farbener Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BFO}_3$  M = 240.08 g/mol  
Smp.: 78 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.49-7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.06-6.94 (m, 1H, Ar-H), 4.02 (t,  $^3J = 6.3$  Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 1.84-1.69 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.24 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

## A-18. Synthese der 4-*n*-Alkyl-1-methoxybenzene

### 1-Methoxy-4-tetradecylbenzen

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.7.



Ansatz: 6.1 g (0.25 mol) Magnesium  
55.5 g (0.2 mol) 1-Bromtetradecan  
150 ml Diethylether  
23.4 g (0.125 mol) 1-Brom-4-methoxybenzen  
0.1 g (0.1 mmol) Pd(dppf)  
150 ml THF

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluenten PE, PE/ $\text{CHCl}_3$  1:1 V/V,  $\text{CHCl}_3$ ) und Umkristallisation aus Diethylether/Methanol

Ausbeute: 3.6 g (10 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}$  M = 304.51 g/mol  
Smp.: 37-38 °C Lit: 38 °C<sup>8</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.07 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 3.77 (s, 3H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 2.55-2.47 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.59-1.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.24 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 1-Methoxy-4-octadecylbenzen

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.7.



Ansatz: 0.6 g (0.023 mol) Magnesium  
6.7 g (0.02 mol) 1-Bromoctadecan  
100 ml Diethylether  
2.5 g (0.013 mol) 1-Brom-4-methoxybenzen  
0.1 g (0.1 mmol) Pd(dppf)  
120 ml THF

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent *n*-Hexan) und Umkristallisation aus Diethylether/Methanol

Ausbeute: 1.6 g (35 % d. Th.), farbloser Feststoff

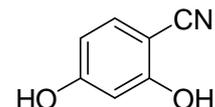
Analytik:  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}$  M = 360.62 g/mol  
Smp.: 53 °C Lit: 51 °C<sup>11</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.07 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 3.77 (s, 3H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 2.56-2.46 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.58-1.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.31-1.20 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

## A-19. Synthese der 4-Cyanresorcinolderivate

### 4-Cyanresorcinol

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.1.



Ansatz: 10 g (0.07 mol) 2,4-Dihydroxybenzaldehyd  
7.7 g (0.11 mol) Hydroxylamin Hydrochlorid  
11.7 g (0.11 mol) Natriumcarbonat  
200 ml Ethanol  
150 ml Acetanhydrid  
9 g (0.16 mol) Kaliumhydroxid  
100 ml Ethanol  
30 ml Wasser

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent Diethylether)

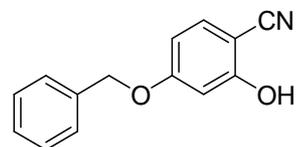
Ausbeute: 6.53 g (69 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$  M = 135.12 g/mol  
Sublimation: 158 °C Lit: Sublimation 152 °C<sup>12</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 7.19 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1H, Ar-H), 6.47 (dd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H), 6.38 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, Ar-H).

### 4-Benzyloxy-2-hydroxybenzonitril

Die Darstellung erfolgte  
nach AAV 7.3.1.



Ansatz: 18.5 g (0.08 mol) 4-Benzyloxy-2-hydroxybenzaldehyd  
8.4 g (0.12 mol) Hydroxylamin Hydrochlorid  
12.7 g (0.12 mol) Natriumcarbonat  
400 ml Ethanol  
150 ml Acetanhydrid  
6.5 g (0.12 mol) Kaliumhydroxid  
250 ml Ethanol

25 ml Wasser

Reinigung: flash-Chromatographie (Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ , Eluent  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether 9:1 V/V)

Ausbeute: 12 g (67 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$   $M = 225.24 \text{ g/mol}$

Smp.: 143  $^\circ\text{C}$  Lit: 141-143  $^\circ\text{C}^1$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.42-7.26 (m, 6H, Ar-H), 6.56 (dd,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.3 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 6.50 (d,  $^4J = 2.3 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 5.08 (s, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>).

## A-20. Liste der verwendeten Volumeninkremente nach Immirizi<sup>13</sup>

Atomgruppe	Volumeninkrement [ $\text{\AA}^3$ ]
-H	6.9
-C $\equiv$	15.3
>C<	11.0
>C=	13.7
=O	14
-O-	9.2
-F	12.8
$\equiv\text{N}$	16
<b>Benzolring (nur C-Atome)</b>	<b>75.2</b>

## A-21. Literaturverzeichnis zum Anhang

- (1) Keith, C.; Lehmann, A.; Baumeister, U.; Prehm, M.; Tschierske, C. *Soft Matter* **2010**, *6*, 1704.
- (2) Kozmik, V.; Polasek, P.; Seidler, A.; Kohout, M.; Svoboda, J.; Novotna, V.; Glogarova, M.; Pociеча, D. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7430.
- (3) Keith, C.; Prehm, M.; Panarin, Y. P.; Vij, J. K.; Tschierske, C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3702.
- (4) Geese, K. *Ph.D. Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2012**.
- (5) Keith, C.; Dantlgraber, G.; Reddy, R. A.; Baumeister, U.; Tschierske, C. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 694.
- (6) Tschierske, C.; Zschke, H. *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330*, 1.
- (7) Gray, G. W.; Jones, B. *J. Chem. Soc.* **1954**, 2556.
- (8) Wissner, A.; Sum, P. E.; Schaub, R. E.; Kohler, C. A.; Goldstein, B. M. *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 1174.
- (9) Bell, H. E.; Driver, J. E. *J. Chem. Soc.* **1940**, 835.
- (10) Gray, G. W.; Hird, M.; Toyne, K. J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *195*, 221.
- (11) Adam, N. K. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1923**, *103*, 676.
- (12) Serrano, J. L.; Sierra, T.; Gonzalez, Y.; Bolm, C.; Weickhardt, K.; Magnus, A.; Moll, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8312.
- (13) Immirizi, A.; Perini, B. *Acta Cryst.* **1977**, *A33*, 216.

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich den Menschen Dank aussprechen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. C. TSCHERSKE für die Überlassung des interessanten Forschungsthemas, die Diskussionsbereitschaft sowie die stets gewährte Unterstützung.

Bei Herrn Dr. M. PREHM und Frau Dr. U. BAUMEISTER bedanke ich mich für die Unterweisung in die röntgenografischen Untersuchungsmethoden, zahlreiche Messungen sowie die geduldigen Hilfestellungen bei der Auswertung der erhaltenen Ergebnisse.

Dem Arbeitskreis um Prof. J. K. VIJ und Dr. Y. P. PANARIN am Trinity College Dublin, Irland danke ich für die Durchführung von dielektrischen und elektrooptischen Untersuchungen.

Für die Durchführung der vielen differentialkalorimetrischen Untersuchungen danke ich Frau E. NEUBAUER. Bei den Mitarbeitern um Herrn Dr. D. STRÖHL bedanke ich mich für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren. Weiterhin danke ich Frau R. ZIEHN, Frau GALERT und Frau E. NEUBAUER für die Durchführung der Elementaranalysen.

Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe TSCHERSKE bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima sowie für die vielen Ratschläge im Rahmen von fachlichen und nichtfachlichen Diskussionen.

Bei meinen lieben Kollegen und guten Freunden MARTIN und BIANKA bedanke ich mich für die schöne Zeit während der Promotion und die gegenseitige Unterstützung, auf die immer Verlass war.

Meinen Eltern und meiner ganzen Familie danke ich für die großartige Unterstützung während des Studiums, des Diploms und der Promotionszeit.

## **Lebenslauf**

### **■ Persönliche Daten**

Name: Anne Lehmann  
Geburtsdatum: 16.01.1985  
Geburtsort: Suhl  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

### **■ Schulausbildung**

09/1991 – 06/1995 Grundschule „Staatliche Grundschule“ in Viernau  
08/1995 – 06/2003 Gymnasium „Heinrich-Ehrhardt“ in Zella-Mehlis  
06/2003 Abitur, „gut“

### **■ Akademische Ausbildung**

10/2003 – 09/2006 Grundstudium der Chemie an der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg  
09/2005 Vordiplom, „gut“  
09/2006 Abschlussprüfung des Basisstudiums Chemie, „gut“  
10/2006 – 08/2008 Hauptstudium der Chemie an der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg  
11/2007 – 08/2008 Diplomarbeit: „Strukturvariationen an Bolaamphiphilen“  
Arbeitskreis Prof. Dr. C. Tschierske  
08/2008 Diplom, „sehr gut“  
Seit 09/2008 Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Institut für Organische Chemie; Arbeitskreis Prof. Dr. C.  
Tschierske

### **■ Praktika**

08/2003 – 09/2003 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für  
Organische Chemie; Arbeitskreis Prof. Dr. R. Csuk  
Tätigkeitsschwerpunkt: Naturstoffchemie  
08/2005 – 09/2005 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für  
Anorganische Chemie; Arbeitskreis Prof. Dr. D. Steinborn  
Tätigkeitsschwerpunkt: Katalysatorforschung  
02/2007 – 03/2007 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für  
Organische Chemie; Arbeitskreis Prof. Dr. C. Tschierske  
Tätigkeitsschwerpunkt: Flüssigkristallforschung

### **■ Berufstätigkeit**

Seit 01/2013 Merz Pharma GmbH & Co. KGaA

## Konferenzbeiträge

### Poster Präsentationen

„Polar order in orthogonal phases formed by 4-cyanoresorcinol derived bent-core mesogens“, A. Lehmann, C. Keith, M. Prehm, J. K. Vij, Y. P. Panarin, C. Tschierske, Poster 345, *43<sup>rd</sup> IUPAC World Chemistry Congress*, San Juan (Puerto Rico), **2011**, 30<sup>th</sup> July – 05<sup>th</sup> August.

„Polar order in orthogonal phases formed by 4-cyanoresorcinol derived bent-core mesogens“, A. Lehmann, C. Keith, M. Prehm, J. K. Vij, Y. P. Panarin, C. Tschierske, *39. Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Hamburg (Germany), **2011**, 30<sup>th</sup> March – 01<sup>st</sup> April.

„Nematic phases of bent-core molecules derived from 4-cyanoresorcinol“, A. Lehmann, C. Keith, U. Baumeister, M. Prehm, C. Tschierske, *18<sup>th</sup> IUPAC International Conference on Organic Synthesis*, Bergen (Norway), **2010**, 01<sup>st</sup> – 06<sup>th</sup> August.

„Biaxiale, nematische Flüssigkristalle für schneller schaltende Displays“, A. Lehmann, C. Tschierske, *Europawoche 2010*, Halle (Germany), **2010**, 02<sup>nd</sup> – 10<sup>th</sup> May.

„Self-assembly of bolaamphiphilic terphenyl derivatives into complex LC phases“, A. Lehmann, M. Prehm, F. Liu, X. B. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *38. Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Mainz (Germany), **2010**, 10<sup>th</sup> – 12<sup>th</sup> March.

„Nematic phases of bent-core molecules derived from 4-cyanoresorcinol“, A. Lehmann, C. Keith, U. Baumeister, M. Prehm, C. Tschierske, *38. Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Mainz (Germany), **2010**, 10<sup>th</sup> – 12<sup>th</sup> March.

„Self-assembly of T-shaped bolaamphiphilic terphenyl derivatives into complex LC phases“, A. Lehmann, M. Prehm, F. Liu, G. Ungar, C. Tschierske, *37. Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Stuttgart (Germany), **2009**, 01<sup>st</sup> – 03<sup>rd</sup> April.

„Novel complex mesophases by bolaamphiphilic terphenyl derivatives“, A. Lehmann, M. Prehm, F. Liu, G. Ungar, C. Tschierske, *International School of Liquid Crystals, 15<sup>th</sup> Workshop*, Erice (Italy), **2008**, 27<sup>th</sup> October – 01<sup>st</sup> November.

### Vorträge

„Structural variations on 4-cyanoresorcinol derived bent-core molecules“, A. Lehmann, M. Poppe, M. Prehm, C. Tschierske, *8<sup>th</sup> BIND-Project meeting*, Dublin (Ireland), **2011**, 24<sup>th</sup> - 27<sup>th</sup> October.

„Structural variations on nematic bent-core molecules“, A. Lehmann, M. Prehm, C. Tschierske, *6<sup>th</sup> BIND-Project meeting*, Freiburg (Germany), **2010**, 06<sup>th</sup> - 08<sup>th</sup> September.

„Structural variations on nematic bent-core molecules“, A. Lehmann, M. Prehm, C. Tschierske, *5<sup>th</sup> BIND-Project meeting*, Hull (UK), **2010**, 25<sup>th</sup> – 27<sup>th</sup> March.

„Structural variations on nematic bent-core molecules“, A. Lehmann, M. Prehm, C. Tschierske, *4<sup>th</sup> BIND-Project meeting*, Aegina (Greece), **2009**, 16<sup>th</sup> – 19<sup>th</sup> September.

„Structural variations on nematic bent-core molecules“, A. Lehmann, K. Geese, C. Keith, M. Prehm, C. Tschierske, 3<sup>rd</sup> BIND-Project meeting, Dublin (Ireland), 2009, 04<sup>th</sup> – 07<sup>th</sup> February.

## Publikationen

Paczesny, J.; Wójcik, M.; Sozański, K.; Nikiforov, K.; Tschierske, C.; Lehmann, A.; Górecka, E.; Mieczkowski, J.; Hołyst, R. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24056.

Sreenilayam, S.; Panarin, Y. P.; Vij, J. K.; Osipov, M.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Phys. Rev. E* **2013**, *88*, 012504.

Chakraborty, A.; Das, M. K.; Das, B.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Soft Matter* **2013**, *9*, 4273.

Jang, Y.; Balachadran, R.; Keith, C.; Lehmann, A.; Tschierske, C.; Vij, J. K. *Soft Matter* **2012**, *8*, 10479.

Sreenilayam, S.; Panarin, Y. P.; Vij, J. K.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Ferroelectrics* **2012**, *431*, 190.

Sreenilayam, S.; Panarin, Y. P.; Vij, J. K.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Ferroelectrics* **2012**, *431*, 196.

Sreenilayam, S.; Nagaraj, M.; Panarin, Y. P.; Vij, J. K.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, *553*, 140.

Sreenilayam, S.; Nagaraj, M.; Panarin, Y. P.; Vij, J. K.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, *553*, 133.

Panarin, Y. P.; Nagaraj, M.; Sreenilayam, S.; Vij, J. K.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 247801.

Jang, Y.; Panov, V. P.; Kocot, A.; Lehmann, A.; Tschierske, C.; Vij, J. K. *Phys. Rev. E* **2011**, *84*, 060701.

Nagaraj, M.; Lehmann, A.; Prehm, M.; Tschierske, C.; Vij, J. K. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17098.

Keith, C.; Lehmann, A.; Baumeister, U.; Prehm, M.; Tschierske, C. *Soft Matter* **2010**, *6*, 1704.

Jang, Y.; Panov, V. P.; Kocot, A.; Vij, J. K.; Lehmann, A.; Tschierske, C. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 183304.

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Es wurden keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Entsprechende bildlich, wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen aus benutzten Werken wurden als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle/Saale, den

Anne Lehmann