

Nachweis der re-entrant nematischen Phase an verschiedenen homologen biaromatischen Flüssigkristallen durch Untersuchung binärer Mischsysteme

A. Göbl-Wunsch, G. Heppke und R. Hopf

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

Z. Naturforsch. **36a**, 213–221 (1981); eingegangen am 20. Dezember 1980

Re-entrant Nematic Phase Established for Several Homologous Biaromatic Liquid Crystals by Investigation of Binary Mixed Systems

Several homologous series of biaromatic liquid crystals with structure type $C_nH_{2n+1}O \cdot C_6H_4 \cdot M \cdot C_6H_4 \cdot CN$ are investigated. By studying the phase transition temperatures in binary mixed systems a "re-entrant" nematic phase $N^{(re)}$ is established for all compounds exhibiting smectic A phases. The virtual transition temperatures $N^{(re)} - S_A$ are found to decrease with increasing chain length of the alkyloxy group. The influence of the middle group M on the re-entrant behaviour can be attributed mainly to its dipole moment. The temperature range of the smectic A phase decreases when the middle group dipole moment is additive to that of the nitrile group. To summarize it can be said that the "re-entrant" behaviour of biaromatic liquid crystals is found to be very similar to that of triaromatic systems reported recently.

1. Einleitung

Im Widerspruch zur klassischen Temperaturfolge der verschiedenen flüssigkristallinen Phasen steht das Auftreten einer sogenannten „re-entrant“ nematischen Phase bei Temperaturen unterhalb des Bereichs einer smektischen Phase. Dieses wurde erstmals von Cladis [1] an einem binären flüssigkristallinen Mischsystem beobachtet.

An Einzelverbindungen konnte eine „re-entrant“ nematische Phase $N^{(re)}$ unter Normaldruck bisher nur bei triaromatischen (drei aromatische Ringe enthaltenden) Flüssigkristallen direkt nachgewiesen werden, wobei in einigen Fällen sogar eine enantiotrope Umwandlung gefunden wurde [2–5]. An biaromatischen (zweikernigen) Verbindungen konnte die Phasenfolge $N^{(re)} - S_A$ [6,7] lediglich unter hohem Druck für die Verbindungen 4-Cyanobenzyliden-4'-n-octyloxyanilin (CBOOA) und 4-n-Octyloxy-4'-cyanobiphenyl ($\bar{3}$ CBP) direkt beobachtet werden. Ein indirekter Nachweis der $N^{(re)}$ Phase an diesen Verbindungen gelang dagegen auch bei Normaldruck über die Bestimmung der virtuellen Phasenumwandlungstemperaturen $N^{(re)} - S_A$ durch Extrapolation der in binären Mi-

schungen direkt zu beobachtenden Phasenumwandlungstemperaturen [8].

Die beiden aufgeführten Verbindungen CBOOA und $\bar{3}$ CBP weisen den allgemeinen Strukturtyp $C_nH_{2n+1}O \cdot C_6H_4 \cdot M \cdot C_6H_4 \cdot CN$ auf und sind in den entsprechenden homologen Reihen ($M = -N=CH-$ bzw. $-$) die jeweils kurz-kettigsten Vertreter, die eine smektische Phase besitzen. Es erschien daher von Interesse zu untersuchen, wie weit auch die höheren Homologen das „re-entrant“ Verhalten zeigen und ob durch Variation der Mittelgruppe M ($M = -N=CH-$, $-CH=N-$, $COO-$, $-OCO-$ bzw. $-$) prinzipielle Veränderungen bewirkt werden. Zum Nachweis der $N^{(re)}$ Phase wird in dieser Arbeit die experimentell einfache Methode der Bestimmung der virtuellen Phasenumwandlungstemperaturen verwendet.

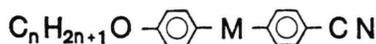
2. Experimentelles

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen vom Strukturtyp $C_nH_{2n+1}O \cdot C_6H_4 \cdot M \cdot C_6H_4 \cdot CN$ sind in Tab. 1 aufgeführt.

Die 4-n-Alkyloxy-4'-cyanobiphenyle sowie die 4-n-Alkyl-4'-cyanobiphenyle 7 CBP und 8 CBP (siehe 3.1 bzw. 3.4) wurden von BDH, England, das CBOOA von Eastman Kodak (Serva, Heidelberg) bezogen. Die Darstellung der restlichen Azomethine erfolgte nach Standardmethode durch Kondensation von 4-Cyanobenzaldehyd (Aldrich-Europe) mit

Sonderdruckanforderungen an: Prof. Dr. G. Heppke, Sekr. C2, Technische Universität Berlin, Straße d. 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, Germany.

0340-4811 / 81 / 0300-0213 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.

Tab. 1. Phasenumwandlungstemperaturen^a der Verbindungen vom Strukturtyp

M	n	Kurz- bezeichnung	K	S _A	N	I
—	7	7 CBP ^b	54 ^c	—	—	74,3
	8	8 CBP ^b	54,5 ^c	67,0	—	80,2
	9	9 CBP ^b	64 ^c	78,0	—	80,2
	10	10 CBP ^b	59,5 ^c	—	—	84,3
	11	11 CBP ^b	71,5 ^c	—	—	86,5
	12	12 CBP ^b	70 ^c	—	—	89,3
—N=CH—	7	CN · 7 ^d	64,8	—	—	105,0
	8	CN · 8 ^e	73,1	82,8	—	107,5
	9	CN · 9	72,2	99,4	—	105,3
	10	CN · 10	77,3	—	—	105,7
—CH=N—	7	7 · CN ^{d, f}	58,1	—	—	95,7
	8	8 · CN ^{f, g}	79,6	(66,2)	—	99,2
	9	9 · CN	59,1	86,0	—	94,5
	10	10 · CN ^g	64,3	98,6	—	100,2
—COO—	8	8 · O · CN ^h	74,3	—	—	84,0
	9	9 · O · CN ^h	77,5	(59,3)	—	83,0
	10	10 · O · CN ^h	78,1	79,2	—	86,0
	11	11 · O · CN	80,6	85,8	—	86,1
12	12 · O · CN ⁱ	71,8	—	—	87,2	
—OCO—	8	CN · O · 8 ^k	62,0	91,7	—	96,0

^a Temperaturangaben in °C, ermittelt auf Mettler Mikroskop-
heiztisch FP 2. Werte in ()
beziehen sich auf Phasenum-
wandlungen unterhalb der
Schmelzpunkte.

^b bezogen von BDH, Poole,
England.

^c Katalogwerte, BDH.

^d vgl. Lit. [10].

^e bezogen von Eastman Kodak
(Serva, Heidelberg);

^f vgl. Lit. [11].

^g vgl. Lit. [12];

^h vgl. Lit. [14];

ⁱ vgl. Lit. [13];

^k bei (52,5) S_X.

den entsprechenden 4-*n*-Alkyloxyanilinen (Frinton Labs., USA) bzw. des 4-Cyanoanilins (Aldrich-Europe) mit den entsprechenden 4-*n*-Alkyloxybenzaldehyden (Frinton Labs., USA) in Benzol bzw. Toluol als Lösungsmittel. Die 4-*n*-Alkyloxybenzoesäure-4'-cyanophenylester ($\bar{n} \cdot O \cdot CN$) wurden durch Veresterung der 4-*n*-Alkyloxybenzoylchloride, die durch Umsetzung der entsprechenden 4-*n*-Alkyloxybenzoesäuren (Frinton Labs., USA) mit Thionylchlorid gewonnen wurden, mit 4-Cyanophenol (Aldrich-Europe) in absolutem Ether unter Verwendung von Pyridin synthetisiert. Der 4-Cyanobenzoessäure-4'-*n*-octyloxyphenylester (CN · O · 8) wurde durch Veresterung des 4-Cyanobenzoylchlorids (Aldrich-Europe) mit 4-*n*-Octyloxyphenol dargestellt. 4-*n*-Octyloxyphenol wurde nach einer Vorschrift von Neubert [9] durch Zusatz von KOH zu einer Lösung von äquimolaren Mengen an Hydrochinon und 1-Bromoctan (Merck, Darmstadt) in Äthanol hergestellt. Die Nitro-Verbindungen (siehe 3.5) 4-*n*-Octyloxybenzoesäure-4'-nitrophenylester (8 · O · NO₂) und 4-Nitrobenzyliden-4'-*n*-octyloxyanilin (NO₂ · 8) wurden analog den entsprechenden Cyanoverbindungen dargestellt. Alle dargestellten Verbindungen wurden durch Umkristallisieren aus geeigneten Lösungs-

mitteln bis zur Konstanz der Klärpunkte gereinigt.

Zur Ermittlung der Phasenumwandlungstemperaturen diente ein mit einem Mettler FP 2 Heiztisch ausgerüstetes Polarisationsmikroskop. Bei den kommerziell bezogenen Verbindungen stimmen die Temperaturen (Tab. 1) auf $\pm 0,3$ K mit den Katalogwerten überein. Soweit Literaturangaben bei den weiteren Verbindungen zur Verfügung standen [10–14], lagen hier die Abweichungen im Bereich von ± 1 K. Ausnahmen bilden die Verbindung 7 · CN, für die einerseits ein Klärpunkt von 89 °C [10], andererseits in Übereinstimmung mit dieser Arbeit ein Wert von 95 °C [11] angegeben wurde, weiterhin die Verbindung 8 · CN, für die ebenfalls niedrigere Werte für den Klärpunkt mit 94,5 °C [11] bzw. 97,0 °C [12] bestimmt wurden, während für 12 · O · CN mit 90 °C ein höherer Klärpunkt angegeben wurde [13].

Bei der Aufstellung der Phasendiagramme wurden in wenigen Fällen, i. a. bei Mischungen von Verbindungen sehr unterschiedlicher Alkylkettenlänge, Heterophasenbereiche an der S_A — N Phasengrenze beobachtet. In die Abbildungen wurden in diesen Fällen Mittelwerte der beiden Phasengrenztemperaturen eingezeichnet.

3. Ergebnisse

An den in dieser Arbeit untersuchten smektischen Flüssigkristallen vom Typ $C_nH_{2n+1}O \cdot C_6H_4 \cdot M \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (Tab. 1) konnte eine „re-entrant“ nematische Phase $N^{(re)}$ infolge vorzeitiger Kristallisation in keinem Falle direkt beobachtet werden. Daher wurden zu deren Nachweis in allen Fällen geeignete binäre Phasendiagramme untersucht, um durch Extrapolation die Bestimmung der virtuellen $N^{(re)} - S_A$ Phasenumwandlungstemperaturen der betreffenden reinen Verbindungen zu ermöglichen.

Die Vielzahl der hier untersuchten binären Mischsysteme kann in zwei Gruppen eingeteilt werden. Mischt man zwei Verbindungen mit smektischer A Phase, so läßt sich beim Abkühlen eine Umwandlung der smektischen A Phase in die $N^{(re)}$ Phase im allgemeinen im mittleren Konzentrationsbereich beobachten. Die Umwandlungstemperaturen liegen dabei näherungsweise auf Geraden, die durch Extrapolation die Ermittlung der virtuellen $N^{(re)} - S_A$ Umwandlungstemperaturen für beide Verbindungen ermöglichen. Auf diese Weise ergaben sich aus dem früher untersuchten System $\bar{8}$ CBP/CN· $\bar{8}$ (CBOOA) die Temperaturen für die Umwandlung in die $N^{(re)}$ Phase zu 8 °C bzw. 37,5 °C [8].

Mischt man dagegen eine der hier untersuchten Verbindungen mit smektischer Phase mit einem nicht smektischen Homologen der gleichen Reihe oder auch aus einer Reihe mit anderer Mittelgruppe M, so ergibt sich im Phasendiagramm ein näherungsweise parabelförmig durch die nematische Phase begrenzter smektischer Bereich. Die Anwendung der Mischbarkeitsauswahlregel [15] auf Phasendiagramme dieses Typs zeigt für jeden Einzelfall erneut die Identität der N und der $N^{(re)}$ Phase, die auch durch die Untersuchung verschiedener physikalischer Eigenschaften bewiesen wurde [8, 16–21]. Insofern läßt sich das „re-entrant“ Verhalten besser durch die Annahme beschreiben, daß die nematische Phase in einem gewissen Temperaturbereich durch die thermische Stabilisierung einer smektischen Phase unterbrochen wird. Dieser Betrachtungsweise wird ein thermodynamisches Modell gerecht, mit dem der Verlauf der Phasengrenzen zwischen nematischer und smektischer Phase für die beiden Gruppen von Phasendiagrammen beschrieben werden kann [22].

Dementsprechend dient die gesonderte Kennzeichnung der nematischen Phase als $N^{(re)}$ nur der

besseren Unterscheidung und wird daher im Text in allen Fällen verwendet, in denen die nematische Phase „re-entrant“, also unterhalb des Temperaturbereichs einer smektischen (im allgemeinen S_A) Phase, auftritt. In den abgebildeten Phasendiagrammen erübrigt sich eine gesonderte Kennzeichnung.

3.1. Cyanobiphenyle

Als erste Substanzklasse wurde die Reihe der 4-*n*-Alkyloxy-4'-cyanobiphenyle (\bar{n} CBP) untersucht. Wie Abb. 1 zeigt, ergeben Mischungen des nicht smektischen Homologen $\bar{7}$ CBP mit den länger-kettigen Homologen \bar{n} CBP ($n \geq 8$) Phasendiagramme des zweiten beschriebenen Typs, bei dem die smektische Phase parabelförmig durch die nematische eingeschlossen wird. Die Umwandlungstemperaturen $N^{(re)} - S_A$ des Systems $\bar{7}$ CBP/ $\bar{8}$ CBP können mit guter Genauigkeit auf das reine $\bar{8}$ CBP extrapoliert werden, wobei sich in Übereinstimmung

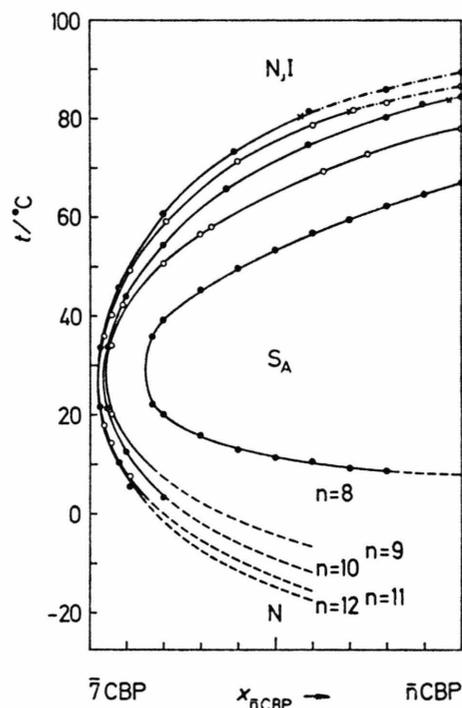


Abb. 1. Phasengrenzen der smektischen Phase S_A in binären Mischungen des nematischen 4-*n*-Heptyloxy-4'-cyanobiphenyls ($\bar{7}$ CBP) mit den länger-kettigen smektischen Homologen (\bar{n} CBP, $n = 8 - 12$). Die Meßwerte (● geradzahliges n bzw. ○ ungeradzahliges n) sind der besseren Übersicht wegen durch Ausgleichskurven verbunden (— Phasengrenzen $S_A - N$, - - - Phasengrenzen $S_A - I$, × Tripelpunkte $S_A - N - I$).

mit den früheren Untersuchungen ein Wert von 8 °C ergibt. (Bei den weiteren Untersuchungen wurden teilweise andere Chargen des $\bar{8}$ CBP verwendet, wodurch sich Abweichungen bis zu etwa ± 1 K in den extrapolierten Umwandlungstemperaturen erklären.)

Wie Abb. 1 zeigt, weisen die Mischungen des $\bar{7}$ CBP mit den länger-kettigen Cyanobiphenylen (\bar{n} CBP, $n=9-12$) sehr ähnlich verlaufende Phasengrenzen wie die Mischungen mit $\bar{8}$ CBP auf, nur daß sich der smektische Phasenbereich monoton mit der Alkylkettenlänge aufweitet. So genügt schließlich ein Zusatz von 0,05 Mol-% $\bar{12}$ CBP zum $\bar{7}$ CBP, um eine smektische Phase zwischen 15 °C und 40 °C zu erzeugen. Bei Mischungsverhältnissen in der Nähe der Parabelscheitel konnte für alle Homologen eine $N^{(re)}$ Phase nachgewiesen werden, jedoch erniedrigen sich die Umwandlungstemperaturen für den $N^{(re)}-S_A$ Phasenübergang bei höheren Konzentrationen an \bar{n} CBP so weit, daß Auskristallisation der Proben eine Beobachtung der Umwandlung verhinderte. Insofern ist eine Extrapolation auf die reinen Cyanobiphenyle (\bar{n} CBP) nicht in einfacher Weise möglich; die Systematik der gemessenen Teile der Phasengrenzen läßt jedoch annehmen, daß auch die höheren Homologen \bar{n} CBP ($n=9-12$) in Bereichen von etwa -10 °C bis -30 °C $N^{(re)}$ Phasen ausbilden, wobei sich die virtuellen Umwandlungstemperaturen monoton mit der Alkylkettenlänge erniedrigen (Tabelle 2).

Bei den höheren Homologen der Reihe der Cyanobiphenyle (\bar{n} CBP, $n=10-12$) geht die S_A Phase direkt in den isotropen Zustand über. Ein S_A-N Übergang tritt erst nach Zusatz einer bestimmten Menge an $\bar{7}$ CBP auf. Ausgehend von den somit entstehenden Tripelpunkten verläuft die Klärpunktskurve ($N-I$ Phasenübergang) — die

Tab. 2. Virtuelle Phasenumwandlungstemperaturen smektisch A — "re-entrant" nematisch der Verbindungen vom Typ

Mittelgruppe M	Kettenlänge n				
	8	9	10	11	12
—	8,0	~ -13	~ -20	~ -23	~ -25
-N=CH-	37,5	~ 5	~ 0	b	b
-CH=N-	~ 45	~ 13	~ 1	b	b
-COO-	a	38	25	~ 15	~ 12

a nur nematisch; b nicht untersucht.

der Übersichtlichkeit halber in Abb. 1 wie auch in allen anderen Abbildungen nicht eingezeichnet wurde — linear zum Klärpunkt des reinen $\bar{7}$ CBP. Bemerkenswerterweise zeigen sich an den Tripelpunkten keine Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Phasengrenze zur S_A Phase.

3.2. Azomethine

Wie die 4- n -Alkyloxy-4'-cyanobiphenyle (\bar{n} CBP) weisen auch die 4-Cyanobenzyliden-4'- n -alkyloxyaniline (CN· \bar{n}) vom C_8 -Homologen an eine S_A Phase auf (vgl. Tabelle 1). Mischungen der smektischen Verbindungen CN· \bar{n} ($n=8-10$) aus dieser Reihe mit dem nicht smektischen CN· $\bar{7}$ ergeben sehr ähnliche Phasendiagramme [22] wie die der Systeme $\bar{7}$ CBP/ \bar{n} CBP. Daraus läßt sich in analoger Weise durch Extrapolation folgern, daß CN· $\bar{8}$ bei 37,5 °C „re-entrant“ nematisch wird, während für CN· $\bar{9}$ und CN· $\bar{10}$ die entsprechenden Umwandlungstemperaturen bei 5 °C bzw. 0 °C liegen dürften.

Mischungen der smektischen Azomethine CN· \bar{n} ($n=8-10$) mit $\bar{8}$ CBP ergeben einen nahezu linearen Verlauf der $N^{(re)}-S_A$ Phasengrenze (Abb. 2) und entsprechen somit dem ersten be-

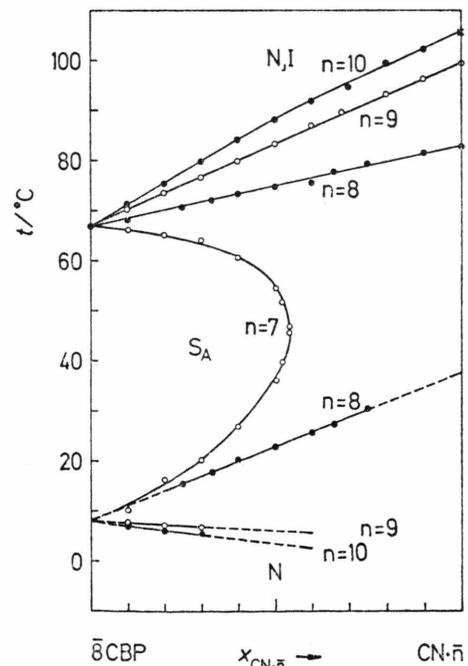


Abb. 2. 4-Cyanobenzyliden-4'- n -alkyloxyaniline (CN· \bar{n} , $n=7-10$): S_A-N bzw. S_A-I Phasengrenzen in Mischungen mit 4- n -Octyloxy-4'-cyanobiphenyl ($\bar{8}$ CBP).

beschriebenen Typ von Phasendiagrammen. Eine Extrapolation liefert die in Tab. 2 angegebenen Umwandlungstemperaturen. Die Übereinstimmung der aus den zwei verschiedenen Typen von Phasendiagrammen gewonnenen Werte läßt die Existenz der virtuellen Phasenumwandlung $S_A - N^{(re)}$ als gesichert erscheinen. Die 4-Cyanobenzyliden-4'-*n*-alkyloxyaniline ($CN \cdot \bar{n}$) verhalten sich also trotz der durch die Einführung der $-CH=N-$ Mittelgruppe geänderten Molekülstruktur ähnlich wie die 4-*n*-Alkyloxy-4'-cyanobiphenyle (\bar{n} CBP).

Abbildung 2 zeigt weiterhin, daß auch Mischungen des Azomethins $CN \cdot \bar{7}$ mit dem Cyanobiphenyl $\bar{8}$ CBP wieder einen parabelförmigen Verlauf der Phasengrenze $S_A - N$ liefern, wobei der Parabelbereich im Vergleich zum Phasendiagramm $\bar{7}$ CBP/ $\bar{8}$ CBP (Abb. 1) jedoch angehoben ist. Dies dürfte den Einfluß der (in Abb. 2 nicht eingezeichneten) Klärpunkte widerspiegeln, die sich im Phasendiagramm $\bar{8}$ CBP/ $CN \cdot \bar{7}$ von 80,2 °C auf 105,0 °C linear erhöhen.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, verhalten sich die Mischungen des $\bar{8}$ CBP mit den 4-*n*-Alkyloxybenzyliden-4'-cyanoanilinen ($\bar{n} \cdot CN$; $n = 7-10$) analog zu den beschriebenen Mischungen mit den

4-Cyanobenzyliden-4'-*n*-alkyloxyanilinen ($CN \cdot \bar{n}$). Offensichtlich bedingt durch die vergleichsweise niedrigeren Schmelzpunkte der Einzelkomponenten (Tab. 1) lassen sich die $N^{(re)} - S_A$ Temperaturen bis hin zu hohen $\bar{n} \cdot CN$ -Konzentrationen verfolgen, so daß selbst bei dem langkettigsten Homologen $\bar{10} \cdot CN$ die virtuelle Umwandlungstemperatur mit guter Genauigkeit extrapoliert werden kann (Tab. 2) und damit die Existenz einer $N^{(re)}$ Phase auch bei diesen Verbindungen ($\bar{n} \cdot CN$) sicherstellt.

3.3. Ester

Eine wesentlich stärkere Änderung der Molekülstruktur stellt die Einführung der Estergruppe $-COO-$ dar, die unter anderem gegenüber der $-CH=N-$ Gruppe ein erheblich höheres Dipolmoment besitzt [10]. In der Reihe der 4-*n*-Alkyloxybenzoesäure-4'-cyanophenylester ($\bar{n} \cdot O \cdot CN$; $n = 8-12$) weist im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verbindungen (\bar{n} CBP, $CN \cdot \bar{n}$, $\bar{n} \cdot CN$) erst das C_9 -Homologe eine smektische Phase auf (vgl. Tabelle 1). Davon abgesehen ergeben sich wieder weitgehend ähnliche Formen der Phasengrenze $S_A - N$ bei den Mischungen des nicht smektischen Esters $\bar{8} \cdot O \cdot CN$ (Abb. 4) sowie des smektischen

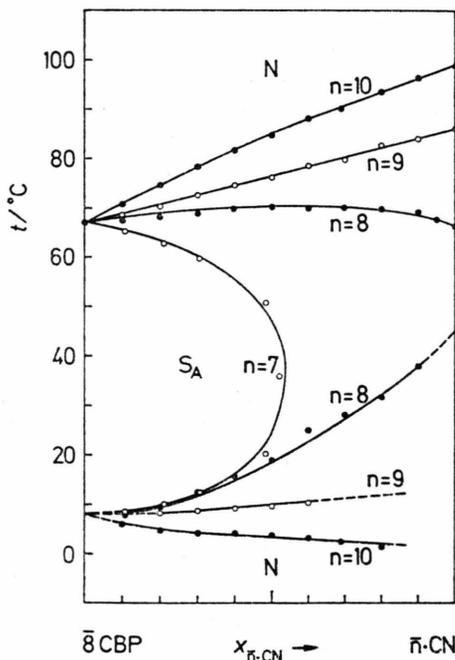


Abb. 3. 4-*n*-Alkyloxybenzyliden-4'-cyanoaniline ($\bar{n} \cdot CN$, $n = 7-10$): $S_A - N$ Phasengrenzen in Mischungen mit $\bar{8}$ CBP.

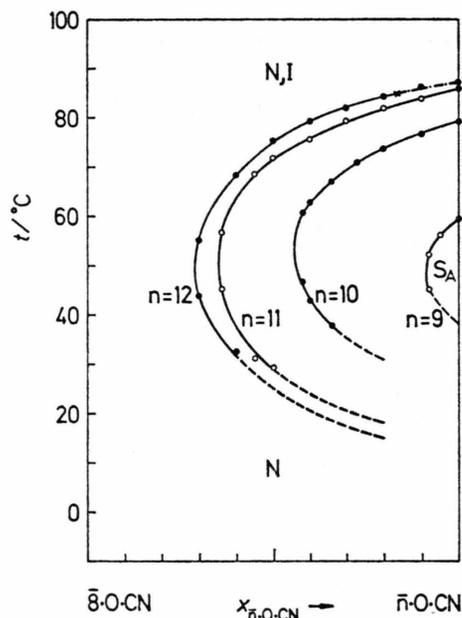


Abb. 4. 4-*n*-Alkyloxybenzoesäure-4'-cyanophenylester ($\bar{n} \cdot O \cdot CN$): "Re-entrant" Verhalten in binären Mischungen des nicht smektischen $\bar{8} \cdot O \cdot CN$ mit den längerkettigen smektischen Homologen $\bar{n} \cdot O \cdot CN$ ($n = 9-12$).

$\bar{8}$ CBP (Abb. 5) mit den länger-kettigen Estern ($n = 9-12$). Allerdings sind die Phasengrenzlinien $N^{(re)} - S_A$ für die Systeme $\bar{8}$ CBP/ \bar{n} -O-CN (Abb. 5) stark gekrümmt, wodurch eine Extrapolation bei den höheren Homologen $n = 11$ und $n = 12$ kaum durchzuführen ist. Bei den in Tab. 2 für diese beiden Verbindungen angegebenen virtuellen Umwandlungstemperaturen handelt es sich daher um Schätzwerte, die einem plausiblen Verlauf der Phasengrenzen beider Diagrammtypen (Abb. 4 und 5) genügen.

Von der Reihe der zu den \bar{n} -O-CN isomeren 4-Cyanobenzoesäure-4'- n -alkyloxyphenylester (CN·O· \bar{n}) wurde bislang nur das C_8 -Homologe untersucht. Dieses weist nicht nur im Gegensatz zum isomeren $\bar{8}$ -O-CN eine thermisch sehr stabile S_A Phase auf (Tab. 1), sondern darüber hinaus als einzige aller untersuchten Verbindungen monotrop noch eine zusätzliche smektische Phase S_x , die bisher nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Das nach der Kontaktmethode sowie anhand verschiedener singulärer Mischungen untersuchte Phasendiagramm des Systems CN·O· $\bar{8}$ /7 CBP zeigt, daß die S_A Phase auch hier parabolisch von der nematischen Phase begrenzt ist und eine $N^{(re)}$ Phase ausgebildet wird. Der Verlauf der Phasengrenze, der

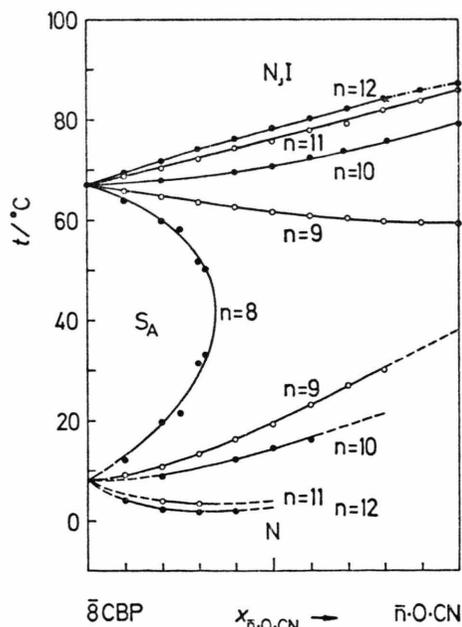


Abb. 5. 4- n -Alkyloxybenzoesäure-4'-cyanophenylester (\bar{n} -O-CN, $n = 8-12$): $S_A - N$ bzw. $S_A - I$ Phasengrenzen in binären Mischungen mit $\bar{8}$ CBP.

bei hohen CN·O· $\bar{8}$ -Konzentrationen allerdings nicht mehr verfolgt werden konnte, läßt vermuten, daß die reine Verbindung CN·O· $\bar{8}$ bei Temperaturen um etwa 30 °C eine virtuelle Phasenumwandlung $S_x - N^{(re)}$ aufweist. Eine vergleichbare Phasenfolge wurde kürzlich an der dreikernigen Verbindung 4 (4- n -Decyloxybenzoyloxy)-benzyliden-4'-cyanoanilin mit den Umwandlungstemperaturen K 100 $N^{(re)}$ (66) S_c (79) S_A 232 N 242 I gefunden [4]. Damit dürfte der Ester CN·O· $\bar{8}$ das zweite Beispiel für einen Polymorphismus $N^{(re)} - S_x - S_A$ darstellen und darüber hinaus die erste zweikernige aromatische Verbindung mit einer derartigen Phasenfolge sein.

3.4. Terminale Alkylgruppe

Untersuchungen an dreikernigen aromatischen Estern haben weiterhin gezeigt [5, 23], daß der Ersatz der Alkyloxy-Gruppe durch eine Alkyl-Gruppe ebenfalls zu „re-entrant“ Verbindungen führt. Bei Druckuntersuchungen an den zweikernigen Alkylverbindungen 4-Cyanobenzyliden-4'- n -octylanilin 4-Cyanobenzyliden-4'- n -nonylanilin und 4- n -Octyl-4'-cyanobiphenyl (8 CBP) konnte dagegen keine $N^{(re)}$ Phase beobachtet werden [6, 7]. Wahrscheinlich kann daraus jedoch nicht auf ein prinzipiell von den Alkyloxy-Verbindungen abweichendes „re-entrant“ Verhalten der Alkyl-Verbindungen geschlossen werden, wie das Beispiel des hier untersuchten 8 CBP (K 21,5 S 33,8 N 40,7 I) zeigt. Mischungen des 4-Cyano-4'- n -heptylbiphenyl (7 CBP; K 30 N 42,7 I) mit 8 CBP ergeben nämlich wie Mischungen mit $\bar{8}$ CBP den erwarteten parabolischen Verlauf der $S_A - N$ Phasengrenze (Abbildung 6). Wenngleich ein „re-entrant“ Verhalten nur in einem kleinen Konzentrationsbereich beobachtet wurde, dürfte der Analogieschluß zulässig sein, daß auch die Alkylverbindung 8 CBP monotrop über eine $N^{(re)}$ Phase verfügt, wobei sich für die virtuelle Umwandlungstemperatur ein Wert von -30 °C abschätzen läßt.

3.5. Terminale Nitrogruppe

Im Vergleich zum eingangs aufgeführten allgemeinen Strukturtyp $C_nH_{2n+1}O \cdot C_6H_4 \cdot M \cdot C_6H_4 \cdot CN$ erscheint eine Variation der unpolaren Flügelgruppe also nicht von entscheidender Bedeutung bezüglich des „re-entrant“ Phänomens zu sein.

Dagegen haben die beim Ersatz der Cyano-Flügelgruppe durch die ähnlich polare Nitro-

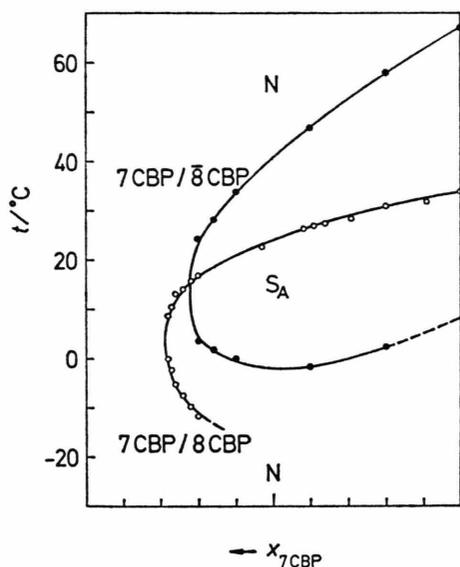


Abb. 6. Vergleich des „re-entrant“ Verhaltens des 4-*n*-Octyl-4'-cyanobiphenyls (8 CBP; ○) und des 4-*n*-Octyloxy-4'-cyanobiphenyls (8 CBP; ●) in binären Mischungen mit 4-*n*-Heptyl-4'-cyanobiphenyl (7 CBP).

Flügelgruppe bisher gewonnenen Ergebnisse [24, 25] zu dem Schluß geführt, daß diese Gruppe keine $N^{(re)}$ Phase zuläßt. So ergaben Hochdruckuntersuchungen an zweikernigen Verbindungen der Reihe der 4-*n*-Alkyloxybenzoesäure-4'-nitrophenylester ($\bar{n} \cdot O \cdot NO_2$; $n = 8, 10, 12$) [24] keinen Hinweis auf das Vorhandensein einer $N^{(re)}$ Phase. In diesem Zusammenhang wurde sogar ein spezielles Strukturmodell vorgeschlagen, um das abweichende Verhalten Nitro-substituierter Verbindungen zu erklären. Auch an dreikernigen Verbindungen mit terminaler Nitro-Gruppe konnte bisher keine $N^{(re)}$ Phase festgestellt werden [25]. Als Ursache hierfür wurde der erhöhte Raumbedarf der Nitro-Gruppe vermutet.

Hier durchgeführte Messungen an einer der auch unter hohem Druck untersuchten zweikernigen Verbindungen, dem 4-*n*-Octyloxybenzoesäure-4'-nitrophenylester ($\bar{8} \cdot O \cdot NO_2$; $K 49,3 S 61,3 N 67,9 I$) zeigen jedoch das Auftreten einer $N^{(re)}$ Phase in Mischungen. Im System $\bar{8} \cdot O \cdot NO_2 / \bar{8} CBP$ konnte diese über einen großen Konzentrationsbereich beobachtet und für die virtuelle Umwandlungstemperatur der reinen Verbindung $\bar{8} \cdot O \cdot NO_2$ ein Wert von -20 bis -25 °C extrapoliert werden. Für eine weitere Nitro-substituierte Verbindung, dem 4-Nitrobenzyliden-4'-*n*-octyloxyani-

lin ($NO_2 \cdot \bar{8}$; $K 62,1 S 76,0 N 85,0$) konnte aus entsprechenden Mischungen die $N^{(re)}$ Phase nur bei kleinen Konzentrationen an $NO_2 \cdot \bar{8}$ nachgewiesen werden. Insofern muß es weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, ob der Ester $\bar{8} \cdot O \cdot NO_2$ nur einen Einzelfall darstellt oder ob das „re-entrant“ Verhalten bei Verbindungen mit terminaler Nitro-Gruppe nur durch die stärkere Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen im allgemeinen verborgen bleibt.

4. Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß bei den untersuchten zweikernigen Verbindungen vom Typ $C_n H_{2n+1} O \cdot C_6 H_4 \cdot M \cdot C_6 H_4 \cdot CN$ das Auftreten einer $N^{(re)}$ Phase nicht an die jeweils ersten smektischen Vertreter der entsprechenden homologen Reihen gebunden ist, sondern auch bei den länger-kettigen Homologen auftritt. Allerdings bewirkt die Alkylkettenverlängerung eine thermische Stabilisierung der smektischen Phase, wobei sich die Umwandlungstemperaturen $N^{(re)} - S_A$ monoton erniedrigen. Selbst an Verbindungen, bei denen aufgrund der thermischen Stabilisierung der S_A Phase keine nematische Phase N mehr ausgebildet wird, sondern die smektische Phase sich direkt in die isotrope Phase umwandelt, konnte noch eine $N^{(re)}$ Phase nachgewiesen werden.

Weiterhin läßt sich folgern, daß das „re-entrant“ Verhalten nicht Phasenumwandlungen $S_A - N$ von (nahezu) zweiter Ordnung zur Voraussetzung hat, wie sie bei $\bar{8} CBP$ [26, 27] und CBOOA [28] vorliegen, sondern auch bei Verbindungen auftritt, die Phasenumwandlungen erster Ordnung aufweisen, wie es bei den länger-kettigen Homologen der Fall ist [29, 30].

Die bisher untersuchten dreikernigen Verbindungen mit „re-entrant“ Verhalten unterscheiden sich von den in dieser Arbeit untersuchten zweikernigen Verbindungen im wesentlichen durch die Einführung eines zusätzlichen Benzolkernes einschließlich einer weiteren Mittelgruppe. Bemerkenswerterweise bewirkt diese Verlängerung des aromatischen Molekülteils keine wesentliche Veränderung bezüglich des Auftretens der $N^{(re)}$ Phase, obwohl der Klärpunkt sehr stark ansteigt, so daß trotz ebenfalls erhöhten Schmelzpunktes ein sehr viel größerer flüssigkristalliner Phasenbereich zu beobachten ist. Für Alkyloxy-Flügelgruppen wird

eine $S_A - N^{(re)}$ Phasenumwandlung bei den zwei- und dreikernigen Verbindungen gleichermaßen ab Alkylkettenlängen von $n = 8-9$ beobachtet.

Weiterhin zeigt das hier untersuchte Beispiel des 8 CBP, daß mit Alkyl-Flügelgruppen wie bei den dreikernigen Verbindungen [5, 23] auch bei zweikernigen Verbindungen ein „re-entrant“ Verhalten auftritt. In diesem Zusammenhang dürfte es von Interesse sein, zweikernige Verbindungen mit Acyloxy-Flügelgruppen darzustellen, die sich bei den dreikernigen Verbindungen als besonders günstige Flügelgruppe im Hinblick auf die Ausbildung der $N^{(re)}$ Phase erwiesen haben [5].

Das entscheidende gemeinsame Strukturmerkmal ist ganz offensichtlich die polare Nitril-Flügelgruppe. Röntgen-Messungen haben ergeben, daß biaromatische Flüssigkristalle mit einer Cyano-Flügelgruppe eine Doppelschichtstruktur aufweisen, die sich durch eine paarweise antiparallele Einstellung benachbarter Moleküle beschreiben läßt [u.a. 31]. Diese führt dazu, daß sich die aromatischen Molekülteile einschließlich der Cyano-Gruppe weitgehend überlappen. Diese Doppelschichtstruktur unterscheidet sich in der nematischen und smektischen Phase fast nicht, so daß verständlich wird, daß bei Temperaturniedrigung die S_A Phase gegenüber der nematischen Phase thermodynamisch instabil werden kann, wodurch diese als $N^{(re)}$ Phase wieder in Erscheinung tritt.

Die hier an zweikernigen Verbindungen durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß Mittelgruppen, deren Dipolmomentkomponenten parallel zur Moleküllängsachse sich zum Dipolmoment der Cyano-Gruppe addieren, offensichtlich die Überlappung des aromatischen Molekülteils verstärken.

Dies wird besonders deutlich am Beispiel der isomeren Ester $\bar{8} \cdot O \cdot CN$ und $CN \cdot O \cdot \bar{8}$, für die Röntgen-Messungen Schichtabstände von 31,7 Å bzw. 37,5 Å ergeben haben, und am Beispiel der isomeren Azomethine $\bar{8} \cdot CN$ und $CN \cdot \bar{8}$ (CBOOA) mit Schichtabständen von 33,2 Å bzw. 35,2 Å [32]. Mit der Verringerung des Schichtabstandes ist eine thermische Destabilisierung der smektischen Phase verbunden (Tabelle 1), die bei den hier untersuchten Azomethinen jeweils gegenüber dem entsprechenden Isomeren eine Verringerung des von der N und der $N^{(re)}$ Phase eingeschlossenen Phasenbereichs bewirkt (Tabelle 2). Bei den Estern ist infolge des höheren Dipolmoments diese Destabilisierung offensichtlich so stark, daß in der Reihe der $\bar{n} \cdot O \cdot CN$ eine smektische Phase erst bei der Nonyloxy-Verbindung auftritt, während das aus der isomeren Reihe allein untersuchte $CN \cdot O \cdot \bar{8}$ bereits zwei smektische Phasen aufweist.

Übereinstimmend mit diesen Ergebnissen zeigen die an dreikernigen Verbindungen durchgeführten Untersuchungen ebenfalls die Bedeutung des Dipolmoments der Mittelgruppe bzw. der weniger polaren Flügelgruppe (Alkyl-, Alkyloxy- oder Acyloxy) [5]. Weitere Untersuchungen sollen daher die Frage klären, ob dreikernige Verbindungen beim Ersatz der stark polaren Flügelgruppe $-CN$ durch die ähnlich polare Nitro-Gruppe eine „re-entrant“ nematische Phase ausbilden können und ob auch bei anderen weniger polaren Flügelgruppen, z.B. $-CF_3$, ein „re-entrant“ Verhalten auftritt.

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin (ERP 2443).

- [1] P. E. Cladis, Phys. Rev. Letters **35**, 48 (1975).
- [2] F. Hardouin, G. Sigaud, M. F. Achard u. H. Gasparoux, Phys. Lett. **71A**, 347 (1979).
- [3] G. Heppke, R. Hopf, B. Kohne u. K. Praefcke, Z. Naturforsch. **35b**, 1384 (1980).
- [4] W. Weissflog, G. Pelzl, A. Wiegeleben u. D. Demus, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters) **56**, 295 (1980).
- [5] N. H. Tinh, M. Joussot-Dubien u. C. Destrade, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters) **56**, 257 (1980).
- [6] P. E. Cladis, R. K. Bogardus, W. B. Daniels u. G. N. Taylor, Phys. Rev. Letters **39**, 720 (1977).
- [7] P. E. Cladis, R. K. Bogardus u. D. Aadsen, Phys. Rev. A **18**, 2292 (1978).
- [8] B. Engelen, G. Heppke, R. Hopf u. F. Schneider, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters) **49**, 193 (1979).
- [9] M. E. Neubert, S. J. Laskos, jr., L. J. Maurer, L. T. Carlino u. J. P. Ferrato, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **44**, 197 (1978).
- [10] R. T. Klingbiel, D. J. Genova, T. R. Criswell u. J. P. Van Meter, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7651 (1974).
- [11] D. Demus, H. Demus u. H. Sackmann, Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974.
- [12] J. Billard, J. C. Dubois u. A. Zann, J. Physique Paris C1, 355 (1975).
- [13] G. N. Taylor u. F. J. Kahn, J. Appl. Phys. **45**, 4330 (1974).
- [14] A. P. Kovshik, Yu. I. Denite u. E. I. Ryumtsev, Sov. Phys. Crystallogr. **20**, 532 (1975).
- [15] H. Sackmann u. D. Demus, Mol. Cryst. **2**, 81 (1966).
- [16] E. P. Raynes, Seventh International Liquid Crystal Conference, Bordeaux (Frankreich), August 1978.
- [17] M. Bock u. G. Heppke, Third Liquid Crystal Conference of Socialist Countries, Budapest (Ungarn), August 1979, Proceedings, im Druck.

- [18] A. Göbl-Wunsch, G. Heppke u. F. Oestreicher, 9. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, April 1979.
- [19] F. Hardouin, G. Sigaud, M. F. Achard u. H. Gasparoux, *Solid State Comm.* **30**, 265 (1979).
- [20] B. R. Ratna, R. Shashidhar u. K. V. Rao, in *Liquid Crystals*, Herausgeber S. Chandrasekhar, S. 135, Heyden & Son, London 1980.
- [21] S. Bhattacharya u. S. V. Letcher, *Phys. Rev. Letters* **44**, 414 (1980).
- [22] G. Heppke u. F. Schneider, in *Liquid Crystals*, Herausgeber S. Chandrasekhar, S. 147, Heyden & Son, London 1980.
- [23] N. V. Madhusudana, B. K. Sadashiva u. K. P. L. Moodithaya, *Current Science* **48**, 613 (1979).
- [24] P. E. Cladis, D. Guillon, W. B. Daniels u. A. C. Griffin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters)* **56**, 89 (1979).
- [25] G. Sigaud, N. H. Tinh, F. Hardouin u. H. Gasparoux, in *Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order*, Herausgeber W. Helfrich u. G. Heppke, S. 155, Springer-Verlag, Berlin 1980.
- [26] D. L. Johnson, C. F. Hayes, R. J. deHoff u. C. A. Schantz, *Phys. Rev. B* **18**, 4902 (1978).
- [27] G. B. Kasting, K. J. Lushington u. C. W. Garland, *Phys. Rev. B* **22**, 321 (1980).
- [28] D. Djurek, J. Baturi \acute{c} -Rub \acute{c} i \acute{c} u. K. Franulovi \acute{c} , *Phys. Rev. Letters* **33**, 1126 (1974).
- [29] R. J. Cox, E. M. Barrall II, A. Doelman, N. J. Clecak, J. A. Logan, R. D. Diller u. A. R. Gregges, *Anal. Calorim.* **4**, 37 (1977).
- [30] A. Göbl-Wunsch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [31] A. J. Leadbetter, J. C. Frost, J. P. Gaughan, G. W. Gray u. A. Mosley, *J. Physique Paris* **40**, 375 (1979).
- [32] G. Heppke, R. Hopf u. F. Schneider, Eighth International Liquid Crystal Conference, Kyoto (Japan), Juli 1980, Veröffentlichung in Vorbereitung.