



**STRUKTUR-EIGENSCHAFTS-BEZIEHUNGEN
FLÜSSIGKRISTALLINER
HYPERVERZWEIGTER POLYMERE**

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Juana Kirsten
geboren in Mainz

Mainz 2005

*„Wir sehen nie, was wir getan haben,
wir können nur sehen, was noch zu tun bleibt.“*

Marie Curie

INHALTSVERZEICHNIS

I	EINLEITUNG.....	1
1.1	Flüssigkristalline Phasen.....	2
1.2	Lineare Flüssigkristalline Polymere.....	4
1.3	Dendritische Flüssigkristalline Polymere.....	6
1.3.1	Dendrimere.....	7
1.3.1.1	Flüssigkristalline Dendrimere des Typ I.....	8
1.3.1.2	Flüssigkristalline Dendrimere des Typ II.....	8
1.3.2	Hyperverzweigte Polymere.....	10
1.3.2.1	Hyperverzweigte Flüssigkristalline Polymere des Typ I.....	12
1.3.2.2	Hyperverzweigte Flüssigkristalline Polymere des Typ II.....	16
II	ZIELSETZUNG.....	20
III	FLÜSSIGKRISTALLINE HYPERVERZWEIGTE POLYMERE...23	
3.1	Thermotrope Flüssigkristalline Hyperverzweigte Polyglycerine.....	24
3.1.1	Terminale Anbindung.....	24
3.1.1.2	Synthese und Charakterisierung.....	24
3.1.1.3	Wärmeflusskalorimetrie.....	30
3.1.1.4	Polarisationsmikroskopie.....	33
3.1.1.5	Weit- und Kleinwinkelröntgenstreuung.....	34
3.1.2	Kern-Schale-Funktionalisierung.....	38
3.1.2.1	Synthese und Charakterisierung.....	38
3.1.3	Laterale Anbindung.....	42
3.1.3.1	Laterale Anbindung mit C ₁₁ -Spacer.....	42
3.1.3.2	Laterale Anbindung mit C ₁ -Spacer.....	45
3.2	Lyotrope Flüssigkristalline Hyperverzweigte Polyglycerine.....	47

4.	Hochgeordnete Flüssigkristalline Hyperverzweigte Polyglycerine.....	52
4.1	Synthese und Charakterisierung.....	52
4.2	Wärmeflusskalorimetrie.....	56
4.3	Polarisationsmikroskopie.....	58
4.4	Weit- und Kleinwinkelröntgenstreuung.....	59
4.5	Zusammenfassung.....	60
5.	Flüssigkristalline Hyperverzweigte Polyester.....	69
5.1	Synthese und Charakterisierung.....	69
5.2	Wärmeflusskalorimetrie.....	72
5.3	Polarisationsmikroskopie.....	73
5.4	Weit- und Kleinwinkelröntgenstreuung.....	74
5.5	Zusammenfassung.....	75
6.	Flüssigkristalline Hyperverzweigte Polyethylenimine.....	77
6.1	Synthese und Charakterisierung.....	77
6.2.	Wärmeflusskalorimetrie.....	80
6.3	Polarisationsmikroskopie.....	82
6.4	Weit- und Kleinwinkelröntgenstreuung.....	82
6.5	Zusammenfassung.....	83
IV	ZUSAMMENFASSUNG.....	85
V	EXPERIMENTELLER TEIL.....	90
5.1	Materialien und Messmethoden.....	90
5.2	Synthese der Mesogene.....	92
5.2.1	C ₅ -CB.....	92
5.2.2	C ₁₁ -CB.....	93
5.2.3	C ₁₁ -LM-1.....	94
5.2.4	C ₁₁ -LM-2.....	94
5.2.5	C ₁₁ -LM.....	95
5.2.6	C ₁ -LM.....	95

5.2.7	ST-1.....	96
5.2.8	ST-2.....	96
5.2.9	ST-3.....	97
5.2.10	C ₁ -ST.....	97
5.2.11	ST-4.....	98
5.2.12	ST-5.....	99
5.2.13	C ₁₁ -ST.....	99
5.3	Polymeranalogue Reaktionen.....	100
5.3.1	Veresterung von Hyperverzweigten Polyglycerinen mit Mesogenen.....	100
5.3.2	Kernmethylierung von Hyperverzweigten Polyglycerinen.....	102
5.3.3	Hyperverzweigte Flüssigkristalline Polyester.....	103
5.3.4	Nicht-Kovalente Anbindung von Mesogenen an Polyethylenimin.....	104

I EINLEITUNG

Bei der Untersuchung von Pflanzeninhaltsstoffen stieß der Botaniker Friedrich Reinitzer 1888 auf das Phänomen des „doppelten Schmelzens“. Beim Schmelzen des Cholesterylbenzoates beobachtete er zunächst den Übergang in eine milchig trübe und nach weiterer Temperaturerhöhung in eine klare Flüssigkeit.¹ Weitere Untersuchungen des Physikers Otto Lehmann führten zur Entdeckung des vierten Aggregatzustandes², den „flüssigen Krystallen“. Welche anwendungstechnische Bedeutung diese flüssigen Kristalle einmal haben könnten, ahnte um die Jahrhundertwende noch keiner der beteiligten Wissenschaftler.

Heute sind flüssigkristalline Materialien Bestandteil vielfältiger Gebrauchsgegenstände. Hauptanwendung finden sie auf dem Gebiet der Liquid Crystal Displays (LCD) in Mobiltelefonen, Taschenrechnern, Uhren, Notebooks und in zunehmendem Maße in großformatigen Bildschirmen, wo die LCD-Technologie sowohl konventionelle Bildröhren als auch andere Technologien verdrängt.

Herausragende Leistungen auf dem Gebiet der Flüssigkristallforschung wurden im Jahr 2003 mit dem Deutschen Zukunftspreis für hervorragende technische, ingenieur- und naturwissenschaftliche Innovationen ausgezeichnet. Der Preis wurde der Forschergruppe der Firma Merck KGaA in Darmstadt verliehen, für die Entwicklung eines neuen Displaytyps auf Basis der Vertical-Alignment-Technologie (VA) zur Anwendung in großformatigen LCD und Fernsehbildschirmen.

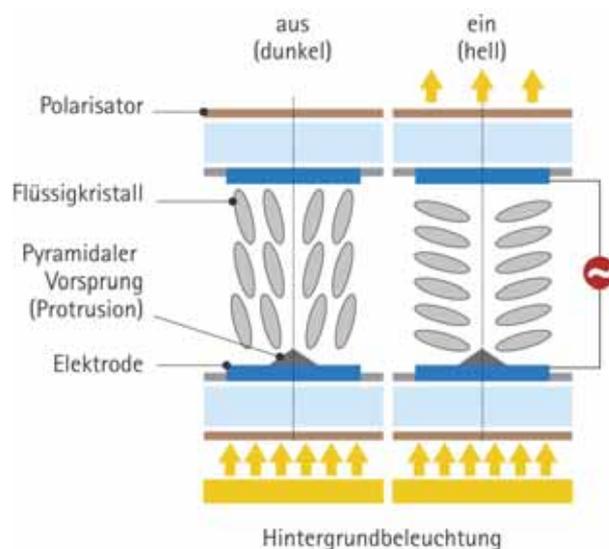


Abbildung 1: Aufbau eines LC-Displays auf Basis der Vertical-Alignment Technologie³

Die Flüssigkristalle in einem VA-LCD stehen ohne ein elektrisches Feld mit ihren Längsachsen senkrecht zu den Glasplatten, so dass kein Licht der Hintergrundbeleuchtung durchgelassen wird und der einzelne Bildpunkt dunkel erscheint.

Bei Anlegen einer elektrischen Spannung orientieren sich die Flüssigkristalle in die horizontale Richtung und das Hintergrundlicht wird durchgelassen (Abb.1). Der Vorteil der VA-Technologie besteht darin, dass ein schneller Bildaufbau aufgrund geringer Schaltzeiten der Flüssigkristalle und ein seitlicher Blickwinkel von bis zu 170° möglich sind.

1.1 Flüssigkristalline Phasen

Die flüssigkristalline Phase (Mesophase) ist zwischen der festen und der flüssigen Phase angesiedelt. Makroskopisch zeichnet sie sich durch eine hohe molekulare Beweglichkeit wie bei einer Flüssigkeit aus. Mikroskopisch ist eine Orientierungsfernordnung der Moleküle vorhanden, so dass Flüssigkristalle anisotrope physikalische Eigenschaften wie bei einem Festkörper aufweisen.

Flüssigkristalline Substanzen müssen eine formanisotrope Struktur aufweisen. Hierbei unterscheidet man zwischen kalamitischen (stäbchenförmigen) und diskotischen (scheibchenförmigen) Strukturen (Abb.2).

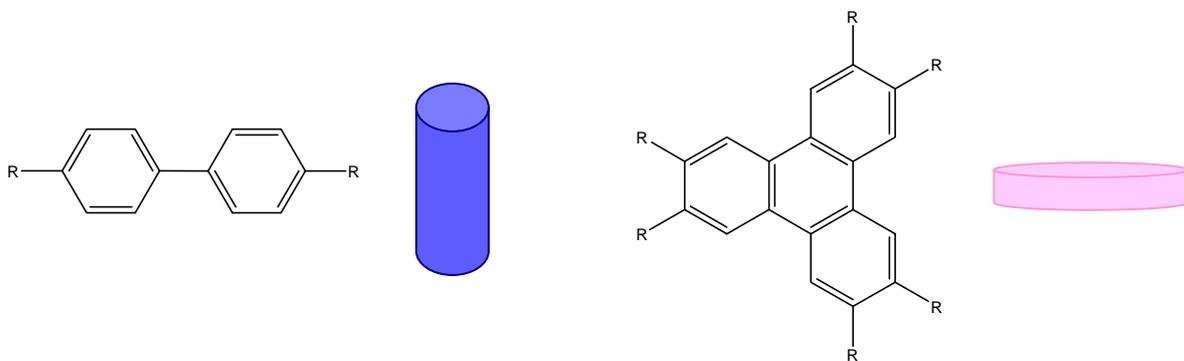


Abbildung 2: Struktur eines kalamitischen (links) und eines diskotischen (rechts) Mesogens.

Flüssigkristalle können verschiedene flüssigkristalline Phasen ausbilden, deren Einteilung in Abhängigkeit von ihrem Ordnungsgrad erfolgt. Die flüssigkristallinen Phasen zeigen charakteristische optische Texturen (Erscheinungsbild), welche mittels eines Polarisationsmikroskops zwischen gekreuzten Polarisatoren beobachtet werden können.

In der *nematischen* Phase (N) nehmen die Längsachsen der Moleküle innerhalb von Domänen eine Vorzugsrichtung ein. Die Molekülschwerpunkte sind wie in einer Flüssigkeit isotrop verteilt (Abb.3).

Charakteristisch für nematische Mesophasen sind Schlierentexturen, die aus einem Netzwerk schwarzer Streifen bestehen, die Punkt- und Defektzentren verbinden (Abb.3).

Nematische Flüssigkristalle besitzen niedrige Viskositäten und lassen sich durch ein elektrisches Feld reorientieren. Diese Eigenschaft wird in der Display-Technologie ausgenutzt.

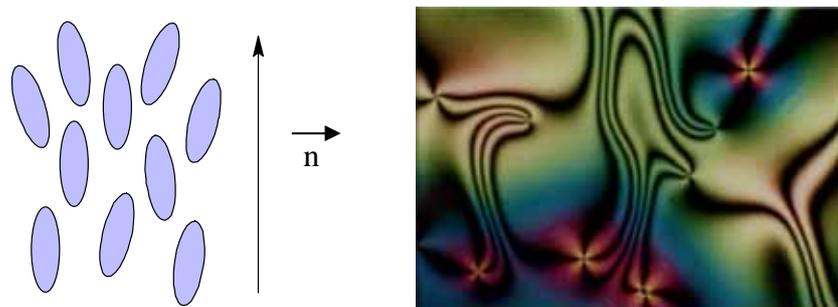


Abbildung 3: Schematische Darstellung der nematischen Phase und ihre charakteristische Textur⁴.

Liegt zusätzlich zu der Orientierungsfernordnung eine ein- oder höherdimensionale Positionsfernordnung und eine daraus resultierende Anordnung der Mesogene in Schichten vor, so handelt es sich um eine *smektische* Phase (Abb.4). Von den bis heute entdeckten zwölf smektischen Phasen, treten die smektische A-Phase (SmA) und die smektische C-Phase (SmC) am häufigsten auf⁵. Charakteristisch für eine smektische A-Phase ist die Ausbildung von sogenannten Bâtonnets oder Fächertexturen (Abb. 4).

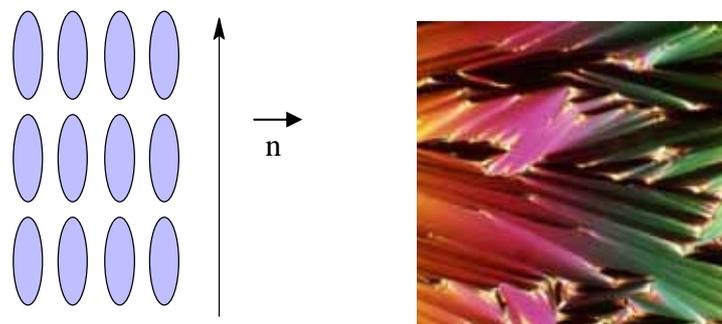


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer smektischen A-Phase und ihre charakteristische Textur.

Diskotische Systeme bilden *columnare* Mesophasen aus. In den columnaren Phasen sind die Moleküle in Säulen gestapelt. In der nematisch diskotischen Phase (N_D) liegt nur eine Orientierungsfernordnung vor. Besitzen die Säulen zusätzlich zu der Orientierungsfernordnung eine zweidimensionale Positionsfernordnung, so resultieren hexagonale (Col_h) oder rechtwinklige (Col_r) columnare Mesophasen (Abb.5).

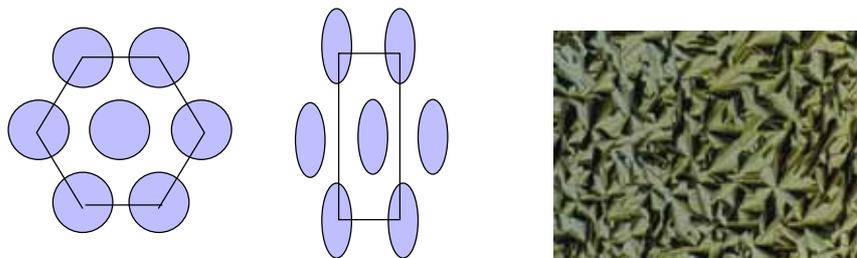


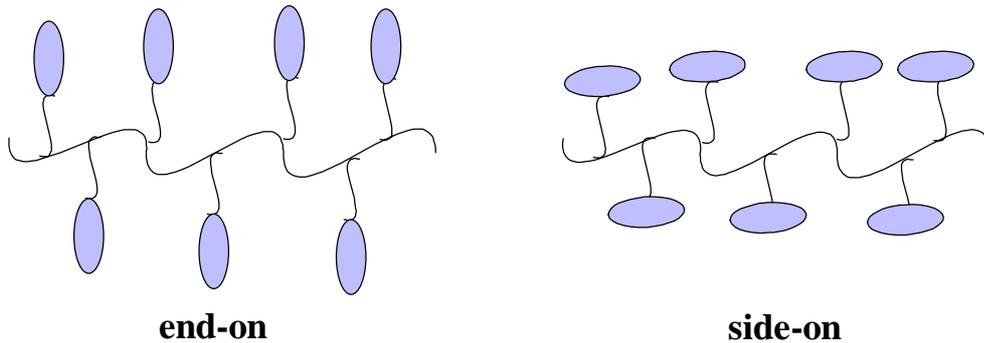
Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Col_h Phase (links), Col_r Phase (Mitte) und die charakteristische Textur einer Col_h Phase (rechts).

Substanzen, die durch Temperaturerhöhung einen Übergang in die flüssigkristalline Phase zeigen, werden als *thermotrop* bezeichnet. Wird die flüssigkristalline Phase durch Zusatz eines Lösungsmittels erreicht, so handelt es sich um *lyotrope* Flüssigkristalle. Beispielsweise werden Kevlar-Fasern aus Poly(p-phenylen-terephthalamid) aus der lyotropen nematischen Phase in konzentrierter Schwefelsäure versponnen.⁶

1.2 Lineare flüssigkristalline Polymere

Flüssigkristalline Polymere lassen sich nach der Art der Einbindung der Mesogene in ein Polymer klassifizieren. Sind die Mesogene zugleich die Monomereinheit der Hauptkette, spricht man von Hauptkettenpolymeren. Die Mesogene können über einen flexiblen Spacer oder direkt (rigid-rod) miteinander verknüpft werden. Wird das Mesogen als Seitengruppe über einen flexiblen Spacer an das Polymerrückgrat gebunden, so handelt es sich um Seitenkettenpolymere (Abb.6).⁷ Der flexible Spacer dient der Reduzierung der direkten Kopplung zwischen Haupt- und Seitenketten. Zusätzlich verringert er die sterische Hinderung benachbarter mesogener Gruppen und ermöglicht eine anisotrope Anordnung der Seitenketten⁸. Die Polymerhauptkette kann zum Beispiel aus Polyacrylaten, Polymethacrylaten oder Polysiloxanen bestehen.^{9,10,11}

Seitenkettenpolymere



Hauptkettenpolymere

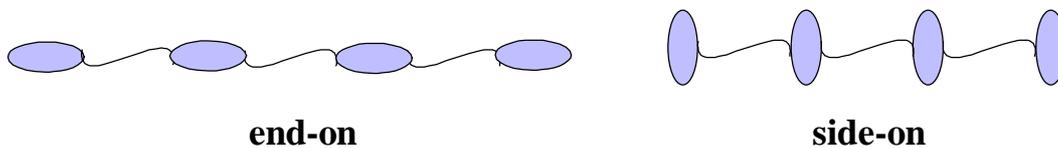


Abbildung 6: Klassifizierung von linearen flüssigkristallinen Polymeren

Ein weiteres Kriterium ist die Lage des Anbindungspunktes des Mesogens an das Polymer. Ist der Spacer an der Längsachse des Mesogens angebunden, so handelt es sich um eine „side-on“-Fixierung. Ist der Spacer dagegen mit einem Ende des Mesogens verbunden, spricht man von einer „end-on“-Fixierung.

Die Selbstorganisation von Seitenkettensystemen wird durch Mikrophasensegregation begünstigt, ähnlich wie die Ausbildung von Überstrukturen in Polymerblends oder amphiphilen Blockcopolymeren, die aus Molekülteilen mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften bestehen.¹² Dabei können Polymere beispielsweise aus einem isotropen und einem flüssigkristallinen Block bestehen.¹³

Die Synthese flüssigkristalliner Polymere bietet die Möglichkeit, die anisotropen Eigenschaften der flüssigkristallinen Einheiten mit der mechanischen Stabilität und Verformbarkeit von Polymeren zu kombinieren. Die besonderen Eigenschaften dieser Polymere und deren Anwendungen sind Thema zahlreicher Veröffentlichungen und Monographien der letzten Jahre.^{5,14,15,16}

1.3 Dendritische flüssigkristalline Polymere

Dendritische Polymere (von griech. dendron = Baum) unterscheiden sich von linearen Polymeren durch Folgeverzweigungen. Man unterscheidet zwei Klassen von dendritischen Polymeren, die strukturell perfekten Dendrimere und die hyperverzweigten Polymere. Verknüpft man lineare Kettenmoleküle über Kernbausteine, so erhält man verzweigte Polymere. Hierbei handelt es sich um Sternpolymere. Führt man in die einzelnen Zweige eines Sternpolymers statistisch Verzweigungszentren ein, so gelangt man zu hyperverzweigten Polymeren, die keine radiale Symmetrie besitzen. Sind die einzelnen Arme eines Sternpolymers über wohldefinierte Verzweigungspunkte verknüpft, erhält man eine perfekt verzweigte, zentrosymmetrische Architektur – die Dendrimere.

Unabhängig von strukturellen Unterschieden lassen sich durch Anbindung mesogener Einheiten an die verzweigte Struktur flüssigkristalline Phasen induzieren.

Analog der Klassifizierung von linearen Haupt- und Seitenkettenpolymeren, unterscheidet man zwei Typen folgeverzweigter LC-Polymere: In Typ I sind die formanisotropen Moleküleinheiten Bestandteil des Polymergerüsts und sind durch flexible Alkyleinheiten miteinander verknüpft. Dies entspricht im linearen Fall den Hauptkettenpolymeren.

Typ II stellt den verzweigten Fall der Seitenkettenpolymere dar, bei dem die Mesogene nicht Teil des Polymergerüsts sind, sondern terminal an die Kettenenden gebunden sind (Abb.7).

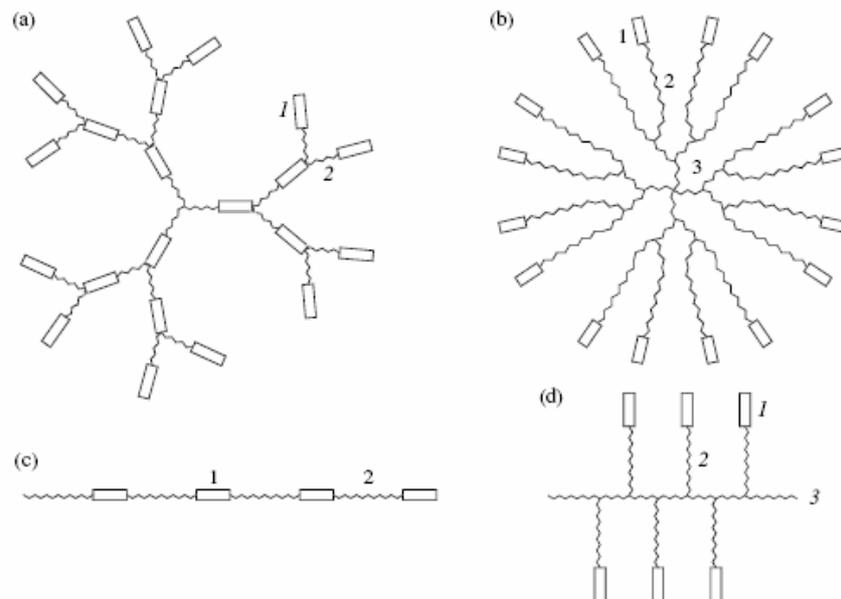


Abbildung 7: Schematische Darstellung dendritischer Haupt- (a) und Seitenketten (b) LC-Polymere und ihre linearen Analoga ((1) Mesogen, (2) Spacer, (3) Polymerkette)¹⁷

1.3.1 Dendrimere

Dendrimere zeichnen sich strukturell dadurch aus, dass jede Wiederholungseinheit zugleich eine Verzweigungseinheit oder eine Endgruppe darstellt. Dies führt zu einem folgeverzweigten Aufbau sogenannter Generationen. Die organische Chemie bietet verschiedene Synthesemöglichkeiten zur Kontrolle des Molekulargewichtes von Dendrimern.^{18,19,20}

Ein Beispiel für den Aufbau definierter Biopolymere in der Natur ist die RNA-Replikation.²¹ Der schrittweise Aufbau synthetischer Systeme ist jedoch mit einem hohen organisch-präparativen Aufwand verbunden.²² Um den für perfekte Dendrimere erforderlichen maximalen Verzweigungsgrad von $DB = 1$ (engl.: degree of branching) und somit eine charakteristische dreidimensionale Architektur zu erhalten, ist der Anspruch an Reaktionsausbeute und Reinheit der Produkte sehr hoch. Erwähnt seien an dieser Stelle als Alternative die sogenannten „Pseudo-Dendrimere“, bei denen der Verzweigungsgrad von 1 bei hypervverzweigten Polymeren dadurch erzwungen wird, in dem lineare Einheiten innerhalb der unregelmäßig verzweigten Polymerstruktur in einem letzten Schritt in verzweigte Einheiten umgewandelt werden.^{23,24}

Durch Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen in die Struktur eines Dendrimers oder durch Kopplung an seine terminalen Einheiten kann eine Vielfalt physikalischer Eigenschaften induziert werden. Photoisomerisierbare Azo-Gruppen können thermisch oder durch Lichtanregung zu Oberflächenveränderungen von Filmen führen,²⁵ so dass diese Moleküle neue holografische Materialien für die optische Datenspeicherung darstellen.²⁶ Führt die Isomerisierung zu einer reversiblen Veränderung der Gesamtstruktur des Moleküls, so können diese als schaltbare „dendritische Boxen“ für Gastmoleküle fungieren.²⁷ Arylacetylen-Dendrimere mit Lumineszenz-Eigenschaften wurden von Moore *et al.* synthetisiert.²⁸

Die Einführung chiraler Gruppen erlaubt die Anwendung als chirale chromatographische Materialien oder als Katalysatoren für die asymmetrische Synthese.^{29,30} Aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften und ihrer hohen Anzahl äquivalenter peripherer Gruppen eröffnen sich zudem viele Anwendungsmöglichkeiten in der Medizin.^{31,32}

1.3.1.1 Flüssigkristalline Dendrimere des Typ I

Dendrimere, die ausschließlich aus mesogenen Untereinheiten aufgebaut sind, wurden erstmals 1995 von Percec *et al.*³³ synthetisiert und auf ihr thermotropes Phasenverhalten untersucht. Diese folgeverzweigten LC-Hauptkettenpolymere bilden sowohl nematische als auch smektische flüssigkristalline Phasen aus. Die Bildung flüssigkristalliner Phasen ist von der Flexibilität des resultierenden Dendrimergerüsts abhängig.³⁴ Eine flüssigkristalline Ordnung kann nur dann zustande kommen, wenn die Mesogene durch Isomerisierung eine Konformation annehmen können, die zu Gunsten ihrer Vorzugsorientierung die Ausbildung einer sphärischen Gesamtstruktur des Dendrimers unterdrückt. LC-Dendrimere dieser Art sind im flüssigkristallinen Zustand niederviskos, und ihre Eigenschaften sind denen von niedermolekularen Flüssigkristallen ähnlich.³⁵

1.3.1.2 Flüssigkristalline Dendrimere des Typ II

Dendrimere des Typ II sind aus einem mesogenfreien Dendrimer-Gerüst und terminalen Mesogenen aufgebaut. Die ersten Strukturen dieser Art synthetisierten Shibaev *et al.* 1994.³⁶ Zeitgleich synthetisierten Tschierske *et al.* Verbindungen, die als erste Generation von Dendrimeren bezeichnet werden können. Einen aus aromatischen Einheiten bestehenden, scheibchenförmigen Kern verknüpften sie unter Variation der Spacerlänge mit kalamitischen Cyanobiphenyleinheiten. Es wurden lamellare LC-Phasen beobachtet, und darüber hinaus waren die Dendrimere aufgrund der diskotischen Form ihrer Kernmoleküle in der Lage, columnare Phasen auszubilden.^{37,38}

LC-Polycarbosilandendrimere bis zur vierten Generation wurden ab 1996 sowohl von den Gruppen Shibaev *et al.*^{39,40} als auch Frey *et al.*⁴¹ synthetisiert. Die Ausbildung flüssigkristalliner Systeme beruht bei diesen Systemen auf intramolekularer Mikrophasensegregation zwischen dem flexiblen Dendrimer-Gerüst und den kalamitischen, sterisch anspruchsvollen mesogenen Einheiten, wobei im Falle von end-on fixierten Mesogenen ausschließlich smektische Phasen gefunden wurden. Die Art der smektischen Phase hängt bei vergleichbarer Dendrimergeneration von der Struktur des Mesogens ab, wobei die Orientierung der Mesogene in eine bevorzugte Richtung an eine kooperative Deformation des Dendrimergerüsts gekoppelt ist.^{41,42}

Weitere smektische LC-Dendrimere erster bis vierter Generation, die auf weitere Gerüststrukturen basieren, wie beispielsweise Polypropylenimin- (PPI)⁴³ oder Polyamidoamindendrimere (PAMAM)⁴⁴, sind seitdem von vielen Gruppen bekannt. Mesogenfunktionalisierte käfigartige Kernmoleküle, wie Octasilsesquioxane, führten unabhängig von der Spacerlänge des Mesogens ebenfalls zu smektischen Phasen.^{45,46} Dieses Verhalten wurde auch von Hult *et al.* für aliphatische Polyesterdendrimere der ersten bis dritten Generation beobachtet, wobei ferroelektrische Eigenschaften induziert werden konnten.⁴⁷

Das Phasenverhalten von LC-Seitenkettendendrimern ist abhängig von der Generation des Gerüstmoleküls. Sowohl für flüssigkristalline Polysiloxan- als auch für PAMAM- oder PPI-Dendrimere werden ab höheren Generationen zusätzlich columnare Phasen ausgebildet. So erhöhte Shibaev *et al.* die Anzahl der Generationen und somit die Anzahl der terminalen Mesogruppen kontinuierlich und erhielten für Polysiloxan-Dendrimere der fünften Generation schließlich columnare Überstrukturen (Abb.8).⁴⁸ Dieses Phänomen wird mit dem sterischen Anspruch der großen Mesogenanzahl auf der Dendrimeroberfläche und der damit verbundenen Gesamtrigidität des Moleküls erklärt. Eine lamellare Struktur ist somit ungünstig für die sphärisch angeordneten Mesogene, so dass die dendritische Matrix aufgrund der Mikrophasensegregation eine kreisförmige, zweidimensionale Anordnung annehmen muss. Durch die Anlagerung von mehreren Dendrimern aneinander werden dreidimensionale rektangular oder hexagonal columnare Phasen erhalten.

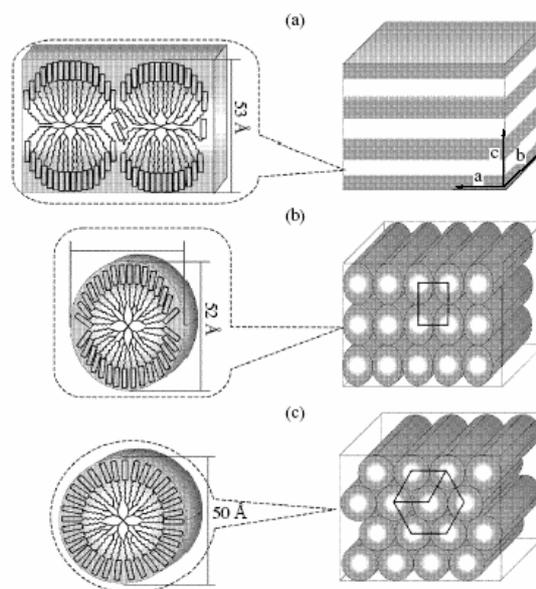


Abbildung 8: Schematische Darstellung a) lamellarer, b) rektangular-kolumnarer und c) hexagonal-kolumnarer LC-Dendrimer-Überstrukturen¹⁷

Diese These wird gestützt durch Arbeiten der Arbeitsgruppe Frey *et al.*, die durch Anbindung amphiphiler Perfluorhexylgruppen an Polycarbosilandendrimere der zweiten und dritten Generation kolumnare Überstrukturen beobachten konnten, wobei in diesem Fall Polycarbosilandendrimere mit der hohen Verzweigungsmultiplizität von drei verwendet wurden.^{49,50} Serrano *et al.* konnten columnare Phasen durch Einbau voluminöser, bialkylsubstituierter Mesogene sowohl in PAMAM- als auch in PPI-Dendrimern niedriger Generation (1-5) realisieren.^{51,52} Dies zeigt, dass das Phasenverhalten von LC-Seitenkettendendrimern zum einen von der Flexibilität des Polymergerüsts und zum anderen vom Assoziationsverhalten und dem sterischen Anspruch der Mesogene gesteuert wird. Die steigende Generationszahl ist bei Dendrimern automatisch mit einer steigenden Mesogendichte verbunden, so dass hieraus ein generationsabhängiges, thermisches Phasenverhalten resultiert. Somit ist allen LC-Seitenkettendendrimern gemeinsam, dass die Ausbildung flüssigkristalliner Mesophasen von der Flexibilität des Gerüsts, der Konzentration und chemischen Struktur der Mesogene und deren Entkopplung vom dendritischen Gerüst durch Spacer abhängig ist.

Die aufgrund ihrer Schalteigenschaften nematisch flüssigkristalline Phase wurde bei LC-Seitenkettendendrimern ausschließlich für Dendrimere gefunden, deren Mesogene side-on (lateral) fixiert an die höchste Generation des Dendrimers angebunden sind. Goodby *et al.* gelang nach diesem Prinzip erstmals die Synthese eines flüssigkristallinen Seitenkettendendrimers, welches eine nematische Mesophase ausbildet.^{53,54} Die Art der Fixierung des Mesogens an ein Dendrimer-Gerüst übernimmt somit die Schlüsselfunktion zur Ausbildung einer entsprechenden flüssigkristallinen Mesophase, wobei die laterale Aufhängung des Mesogens die Ausbildung nematischer Phasen begünstigt. Dies wird von Serrano *et al.* bestätigt, die sich mit der Synthese nematischer PPI-Dendrimere der ersten bis fünften Generation beschäftigten.⁵⁵

1.3.2 Hyperverzweigte Polymere

Die Abhängigkeit der Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen vom Umsatz wurden erstmals von 1953 von Flory systematisch abgeleitet.⁵⁶ Im Rahmen seiner theoretischen, durch Experimente verifizierten Untersuchungen, konnte er zeigen, dass die Polymerisation von reaktiven AB₂-Monomeren durch Verknüpfung der A-Funktion mit den

B-Funktionen nicht, wie man vorher angenommen hatte, zu vernetzten Architekturen führt, sondern zu statistisch folgeverzweigten Polymerstrukturen.

Im Vergleich zu Dendrimeren sind hyperverzweigte Polymere synthetisch leichter zugänglich, da sie in einem einzigen Reaktionsschritt, zum Beispiel durch Polykondensation multifunktionaler AB_m -Monomere, synthetisiert werden können. Ebenso wie Dendrimere tragen hyperverzweigte Polymere eine große Anzahl funktioneller Endgruppen.

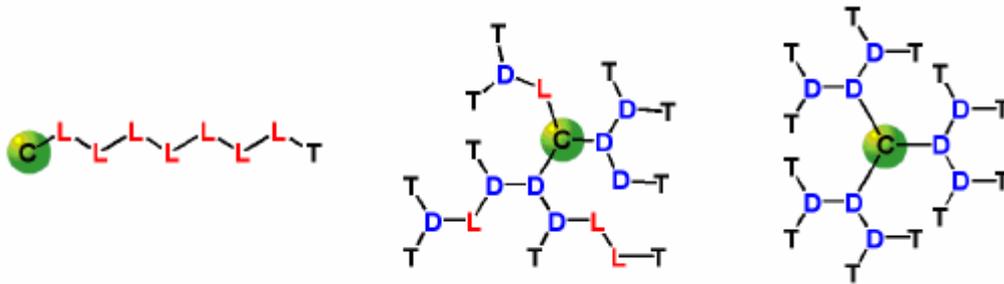


Abbildung 9: Schematische Darstellung linearer, hyperverzweigter und dendritischer Polymere (terminale (T), dendritische (D) und lineare (L) Einheiten)

Abbildung 9 zeigt schematisch den Aufbau eines hyperverzweigten Moleküls mit dendritischen, linearen und terminalen Einheiten. Diese unterschiedlichen Einheiten bilden die Grundlagen zur Kalkulation des Verzweigungsgrades ($DB = \text{degree of branching}$), welcher 1991 von Fréchet eingeführt wurde.⁵⁷ Für hyperverzweigte Polymere ist dabei im Vergleich zu Dendrimeren das Auftreten linearer Einheiten charakteristisch.

Hyperverzweigte Polymere weisen einen niedrigeren Verzweigungsgrad als Dendrimere auf.^{58,59} In einem Review 1988 charakterisierte Kim den Stand der Forschung bei den hyperverzweigten Polymeren noch als „infancy“ (engl. = in den Kinderschuhen steckend), weil der Reaktionsmechanismus zwar verstanden war, es sich jedoch bei den meisten bis zu diesem Zeitpunkt bekannten hyperverzweigten Polymeren um polydisperse, wenig definierte Systeme handelte.⁶⁰ In den letzten Jahren haben die Entwicklungen hin zur Darstellung engverteilter, hyperverzweigter Polymere mit definiertem Molekulargewicht stark zugenommen. Frey *et al.* entwickelten 1999 ein Verfahren, durch das Glycidol erstmals auf kontrollierte Weise mittels ROMBP (engl. = ring-opening multi-branching polymerisation) zu hyperverzweigten Polyetherpolyolen (Polyglycerin) enger Molekulargewichtsverteilung polymerisiert werden konnte (Abb.10).⁶¹

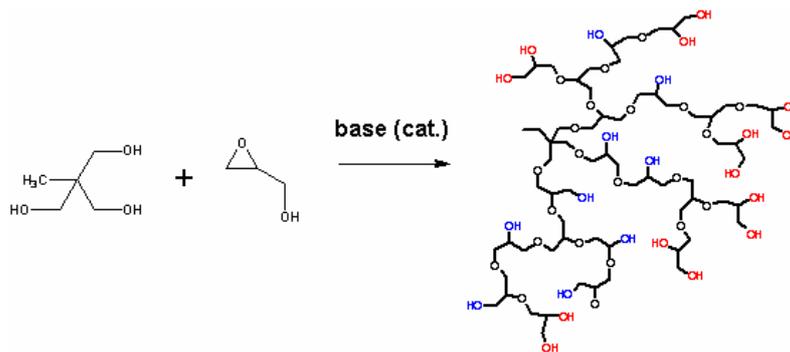


Abbildung 10: Synthese und Struktur des Polyglycerins

Sowohl der geringe synthetische Aufwand als auch die mit Dendrimeren vergleichbaren Eigenschaften machen hyperverzweigte Polymere zu vielversprechenden Kandidaten für zahlreiche Anwendungen wie zum Beispiel für Hydrogele⁶², photoschaltbare Materialien⁶³, Wirkstoffträger^{64,65} und leitende Polymere⁶⁶.

Die für die Polymerisation eingesetzten AB_m -Monomere können auch formanisotrope Moleküle sein, so dass sich die hyperverzweigten LC-Polymere analog den LC-Dendrimeren ebenfalls in zwei Klassen einteilen lassen.

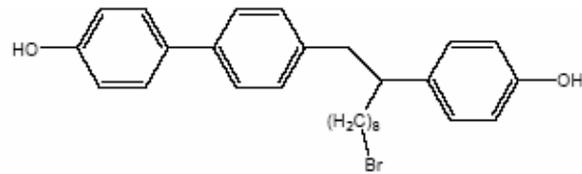
1.3.2.1 Hyperverzweigte flüssigkristalline Polymere des Typ I

Durch Polymerisation mesogener AB_m -Monomere lassen sich formanisotrope Moleküleinheiten, analog den linearen LC-Hauptkettenpolymeren, in die hyperverzweigte Polymerstruktur einbauen. Noch bevor LC-Dendrimere bekannt waren, copolymerisierten Percec *et al.* zwei aromatische, nicht mesogene Monomere erstmals zu hyperverzweigten LC-Hauptkettenpolymeren.⁶⁷ Dies führte zur Ausbildung columnarer Phasen, wie sie auch für konventionelle LC-Hauptkettenpolymere bekannt sind.⁶⁸ Erste nematische hyperverzweigte Polymere wurden 1992 von Percec und Kawasumi vorgestellt.⁶⁹ Durch Variation der Spacerlänge waren sie in der Lage, den kinetischen Einfluss des „Odd-Even-Effektes“ auf die Isotropisierungstemperatur, der für LSCPs charakteristisch ist, auch für verzweigte Systeme nachzuweisen.⁷⁰ Sie untersuchten ebenfalls den Einfluss der Länge der Alkylkettenenden auf die Mesophasenausbildung und stellten fest, dass Klärtemperaturen und Stabilität der Mesophase von der Länge der terminalen Alkylketten unabhängig sind.

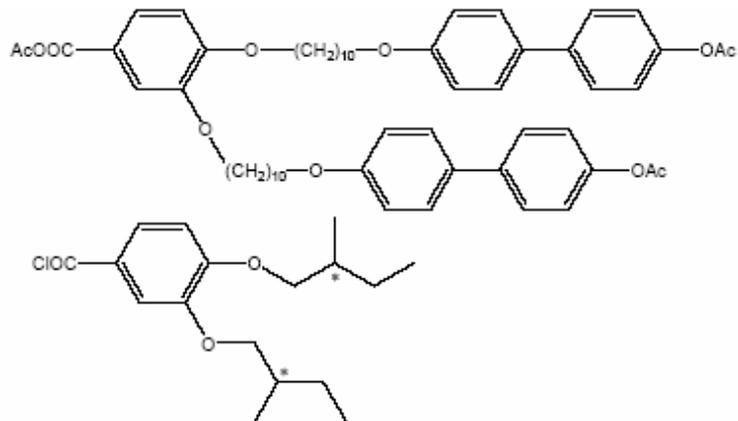
Dies zeigt, dass die thermodynamische Stabilität der Mesophase allein von der Spacerlänge zwischen den einzelnen Mesogenen abhängt, während die Alkylkettenenden ausschließlich den Glasübergang des Polymers beeinflussen.⁷¹ Die Fähigkeit eines Polymers, seine freie Energie durch Abnahme seines freien Volumens mittels Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase herabzusetzen, ist auch für lineare LC-Polymere bekannt.⁷² Für dendritische Polymere beschrieb Percec diesen Konformationsvorgang anschaulich als eine Strukturänderung von tree-like (Baum) zu willow-like (Trauerweide).⁷³ 1993 waren Ringsdorf *et al.* durch zusätzliche Kondensationsreaktionen eines hyperverzweigten Hauptkettenpolymers mit einer chiralen Endgruppe erstmals in der Lage, eine cholesterische Phase aus einer nematischen Phase zu erhalten.⁷⁴ Sie beobachteten dabei Ordnungsparameter, die mit denen sog. „kombinierter“ LC-Polymere vergleichbar sind.^{75,76} Dabei handelt es sich um eine strukturelle Kombination von LC-Hauptketten- und Seitenkettenpolymeren. Diese könnten als Modellsubstanzen für verzweigte LC-Polymere dienen, wobei die Endgruppen des hyperverzweigten LC-Polymers den Seitenketten der kombinierten LC-Polymere entsprechen. Dieses Modell würde auch erklären, dass bislang alle dendritischen LC-Hauptkettenpolymere bevorzugt nematische und keine smektischen flüssigkristallinen Phasen ausbilden. Die Änderung der Mesophase von nematisch zu cholesterisch durch den Einbau chiraler Endgruppen verdeutlicht ebenfalls den großen Einfluss der Endgruppenmesogene.

Kricheldorf *et al.* untersuchten den Einfluss des Verzweigungsgrades auf das flüssigkristalline Phasenverhalten hyperverzweigter Polymere, allerdings bei Polyester-Systemen mit hohen Übergangstemperaturen.⁷⁷ Dabei stellten sie fest, dass der Glasübergang mit abnehmendem Verzweigungsgrad zu niedrigeren Übergangstemperaturen verschoben wird. Dies beruht auf der höheren Flexibilität langer, nicht verzweigter Alkylketten innerhalb der verzweigten Struktur. Weniger verzweigte Strukturen sind in ihrem thermischen Verhalten dem der analogen linearen Verbindung ähnlich.⁷⁸ Die Einführung verzweigter Einheiten in die Polymerkette destabilisiert zwar in zunehmendem Maße die nematische Phase, zugleich wird jedoch der Kristallisationsgrad herabgesetzt.

1992 – Percec/Kawasumi



1993 – Ringsdorf



1999 – Kricheldorf

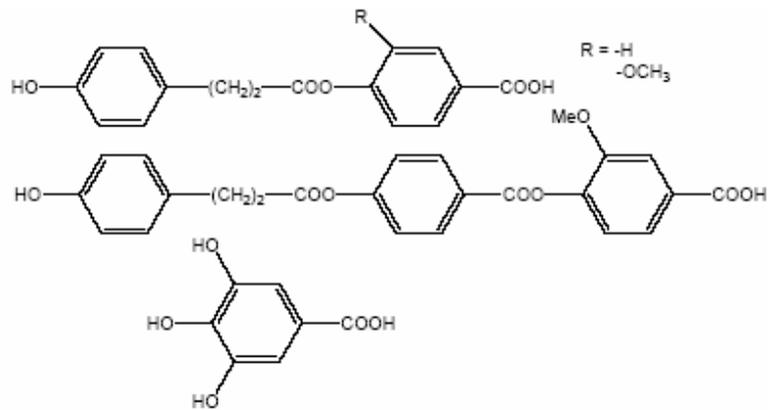


Abbildung 11.1: Monomere literaturbekannter, hyperverzweigter LC-Hauptkettenpolymere

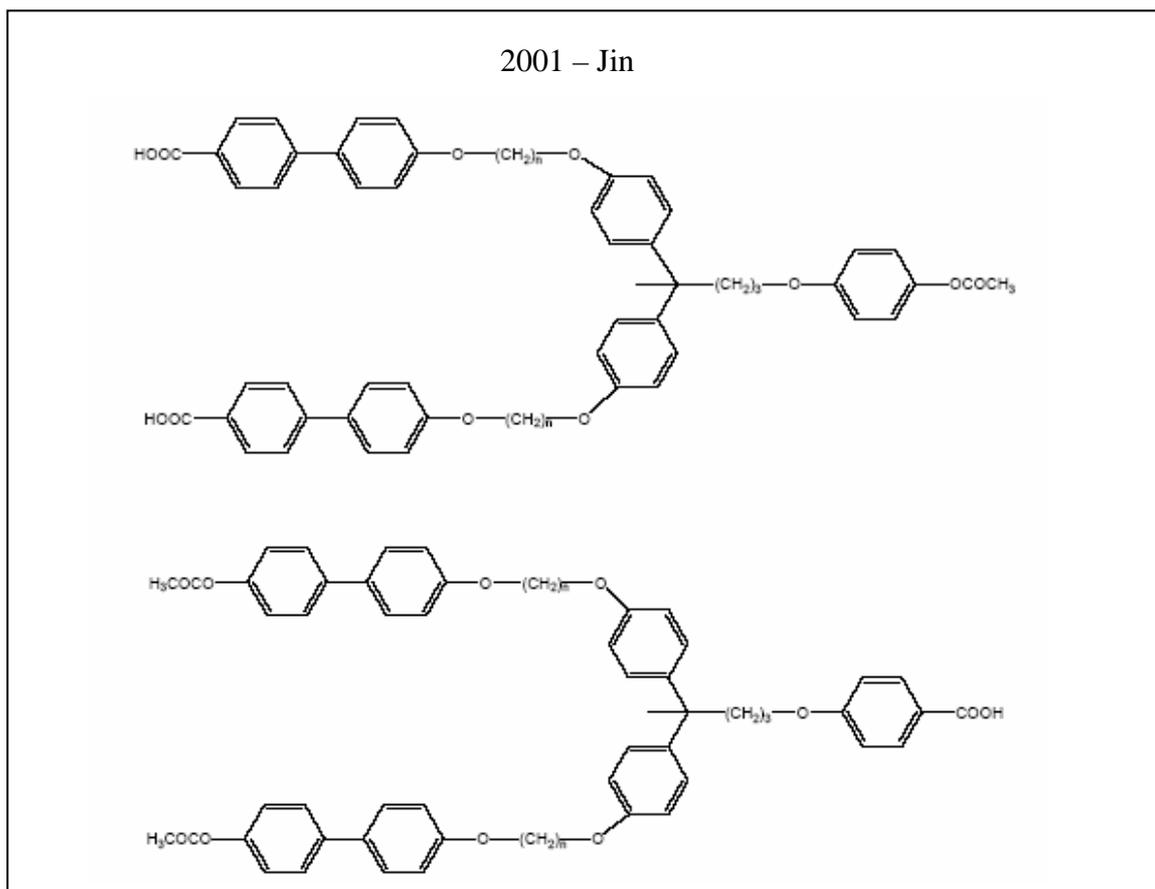


Abbildung 11.2: Monomere literaturbekannter, hyperverzweigter LC-Hauptkettenpolymere

Jin *et al.* untersuchten thermotrope hyperverzweigte Polymere, die sowohl Carboxyl- als auch Methylesterendgruppen trugen.⁷⁹ Flüssigkristallines Phasenverhalten konnte nur bei den nicht veresterten Polymeren beobachtet werden. Dies führten sie auf die Anwesenheit von durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten steifen cyclischen Dimeren zurück, deren Ausbildung nur im Falle von Carbonsäuregruppen, jedoch nicht bei veresterten Endgruppen möglich ist. Dies ist ein für niedermolekulare^{80,81}, aber auch für polymere Seitenketten-Flüssigkristalle bekanntes Phänomen.⁸² Für LC-Seitenkettenpolymere, die in der Lage sind, Wasserstoffbrückbindungen auszubilden, steigt zudem die Glasübergangstemperatur, da die Polymerketten an Flexibilität verlieren. Dies wurde auch für die hyperverzweigten LC-Polymere von Jin *et al.* gefunden.⁸³

1.3.2.2 Hyperverzweigte flüssigkristalline Polymere des Typ II

Während Polymerhauptketten einen entropisch möglichst günstigen Zustand, die statistisch unregelmäßige Knäuelkonformation, einzunehmen versuchen, ist für die mesogenen Endgruppen eine anisotrope Anordnung energetisch begünstigt. Die Art der Endgruppen hat dabei auf die Eigenschaften hochverzweigter Polymere aufgrund ihrer hohen Anzahl einen großen Einfluss.⁸⁴ Da bereits für Dendrimere bekannt war, dass die Einführung mesogener Endgruppen LC-Phasen induzieren kann, sollte dieses Strukturprinzip auch auf die synthetisch leichter zugänglichen, hyperverzweigten Polymere übertragen werden können. Kumar und Ramakrishnan copolymerisierten mit diesem Ziel 1996 aromatische AB₂-Monomere mit mesogenen Biphenyleinheiten zu Polyurethanen.⁸⁵ Diese Polymere bildeten jedoch keine LC-Phasen aus. Ebenso verhielt es sich mit aromatischen Copolyestern.⁸⁶ Dies ist sehr wahrscheinlich auf mangelnde Flexibilität des aromatischen Polymergerüsts zurückzuführen. 1999 gelang es Frey *et al.* hochflexibles, hyperverzweigtes Polyglycerin mit Cyanobiphenyl-Mesogenen zu funktionalisieren und thermotrope hyperverzweigte Polymere zu erhalten, die an den Endgruppen mit Mesogenen funktionalisiert waren.⁸⁷ Diese Ergebnisse stellen den Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit dar.

-
- ¹ F. Reinitzer, *Monatshefte Chemie* **9**, 421 (1888).
- ² O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 (1889).
- ³ www.merck.de.
- ⁴ Liquid Crystal Institute, Kent State University.
- ⁵ D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess (Hrsg.), *Handbook of Liquid Crystals* Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, New York (1998).
- ⁶ J. M. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg Verlag (1991).
- ⁷ H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.* **179**, 2723 (1978).
- ⁸ a) H. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.* **179**, 829 (1978); b) H. Finkelmann, G. Rehage, *Makromol. Chem., Rapid Commun* **1**, 733 (1980); c) H. Finkelmann, G. Rehage, *Makromol. Chem., Rapid Commun* **3**, 859 (1982).
- ⁹ C.B. Mc Ardle (Hrsg.), *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, Blackie, Glasgow (1989).
- ¹⁰ R. Zentel, *Liquid Crystalline Polymers* in: H. Stegemeyer (Hrsg.), *Topics in Physical Chemistry* Vol. 3: Liquid Crystals, Steinkopff Darmstadt, Springer New York (1994).
- ¹¹ J. C. Dubois, P. L. Barny, M. Mauzac, C. Noel, *Acta Polymer* **48**, 47 (1997).
- ¹² M. Muthukumar, C. K. Ober, E. L. Thomas, *Science* **277**, 1225 (1997).
- ¹³ G. Pelzl, S. Diele, D. Lose, B. I. Ostrovski, W. Weissflog, *Cryst. Res. Technol.* **32**, 99 (1997).
- ¹⁴ N. A. Platé, *Adv. Polymer Science*, Vol. 59-61, Springer Verlag Berlin (1984).
- ¹⁵ C. Noel, P. Navard, *Progr. Polym. Sci.* **16**, 55 (1991).
- ¹⁶ A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer, *Polymer Liquid Crystals*, Academic Press New York (1982).
- ¹⁷ S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Polymer Science Ser. C* **1**, 1 (2001).
- ¹⁸ D. A. Tomalia, A. Naylor, W. Goddard III, *Angew. Chem.* **102**, 119 (1990).
- ¹⁹ J. M. J. Fréchet, *Science* **263**, 1710 (1994).
- ²⁰ S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chemie* **111**, 1519 (1999).
- ²¹ D. A. Tomalia, H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.* **165**, 194 (1993).
- ²² J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, *Compr. Polym. Sci. 2nd Suppl.*, 71 (1996).
- ²³ J.-F. Stumbé, A. Sunder, R. Haag, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. PMSE Part 2* **221**, 567 (2001).
- ²⁴ L. J. Hobson, W. J. Feast, *Polymer* **40**, 1279 (1999).
- ²⁵ H.-B. Meikelburg, K. Rissanen, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **126**, 1161 (1993).
- ²⁶ A. Archut, F. Vögtle, L. De Cola, G. C. Azzellini, V. Balzani, P. S. Ramanujam et al., *Chem. Ber.* **4**, 699 (1998).
- ²⁷ A. Archut, G. C. Azzellini, V. Balzani, L. De Cola, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 187 (1998).
- ²⁸ C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **109**, 1706 (1997).
- ²⁹ H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **3**, 1563 (1997).
- ³⁰ C. W. Thomas, Y. Tor, *Chirality* **10**, 53 (1998).
- ³¹ R. Roy, D. Zanini, S. J. Meunier, A. Romanowska, *Chem. Commun.*, 1869 (1993).
- ³² R. Roy, J. M. Kim, *Angew. Chem.* **111**, 380 (1999).
- ³³ V. Percec, P. Chu, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11441 (1995).
- ³⁴ A. Morikawa, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules* **26**, 6324 (1993).
- ³⁵ J.-F. Li, K. A. Crandall, P. Chu, V. Percec, R. G. Petschek, C. Rosenblatt, *Macromolecules* **29**, 7813 (1996).

-
- ³⁶ S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, N. I. Boiko, N. G. Vasilenko, A. M. Muzafarov, Y. S. Freidzon, V. P. Shibaev, *Polymer Science Ser. A* **36**, 896 (1994).
- ³⁷ H. Budig, S. Diele, P. Göring, R. Paschke, C. Sauer, C. Tschierske, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2359 (1994).
- ³⁸ H. Budig, S. Diele, P. Göring, R. Paschke, C. Sauer, C. Tschierske, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 767 (1995).
- ³⁹ S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Y. Bobrovsky, N. I. Boiko, A. M. Muzafarov, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **21**, 1 (1996).
- ⁴⁰ S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, E. A. Rebrov, A. Muzafarov, I. Whitehouse, R. Richardson, V. P. Shibaev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **332**, 43 (1999).
- ⁴¹ a) K. Lorenz, D. Hölter, B. Stühn, R. Mülhaupt, H. Frey, *Adv. Mater.* **8**, 414 (1996); b) M. C. Coen, K. Lorenz, J. Kessler, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **29**, 8069 (1996); c) H. Frey, K. Lorenz, R. Mülhaupt, *Macromol. Symp.* **102**, 19 (1996).
- ⁴² H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.* **10**, 279 (1998).
- ⁴³ a) M. W. Baars, S. H. Söntjens, H. M. Fischer, H. W. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **4**, 2456 (1998); b) K. Yonetake, T. Masuko, T. Morishita, K. Suzuki, M. Ueda, R. Nagahata, *Macromolecules* **32**, 6578 (1999); c) O. Haba, K.-I. Okuyama, K. Yonetake, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **364**, 929 (2001); d) D. Tsiourvas, T. Felekis, Z. Sideratou, C. M. Paleos, *Macromolecules ASAP*, (2002).
- ⁴⁴ J. Baberá, M. Marcos, J. L. Serrano, *Chem. Eur. J.* **5**, 1834 (1999).
- ⁴⁵ I. Saez, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **26**, 1101 (1999).
- ⁴⁶ K. J. Shepperson, R. Elsässer, A. J. Thornton, G. H. Mehl, J. W. Goodby, *Phosphorus. Sulfur and Silicon* **169**, 101 (2001).
- ⁴⁷ a) J. Örtengren, J. Tidlund, M. Nykvist, P. Busson, A. Hult, S. Sen, R. H. Boyd, U. W. Gedde, *Polymer* **42**, 10027 (2001); b) P. Busson, H. Ihre, A. Hult, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9070 (1998).
- ⁴⁸ S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, R. M. Richardson, I. J. Whitehouse, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, *Macromolecules* **33**, 5549 (2000).
- ⁴⁹ K. Lorenz, H. Frey, B. Stühn, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **30**, 6860 (1997).
- ⁵⁰ B. Stark, B. Stühn, H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, B. Frick, *Macromolecules* **31**, 5415 (1998).
- ⁵¹ B. Donnio, J. Barberá, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, J. L. Serrano, *Macromolecules* **35**, 370 (2002).
- ⁵² J. Barberá, B. Donnio, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.* **11**, 2808 (2001).
- ⁵³ R. Elsässer, G. H. Mehl, J. W. Goodby, J. W. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2688 (2001).
- ⁵⁴ R. Elsässer, G. H. Mehl, J. W. Goodby, J. W. Veith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **364**, 219 (2001).
- ⁵⁵ J. Barberá, R. Giménez, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* **29**, 309 (2002).
- ⁵⁶ P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca & New York 1953.
- ⁵⁷ C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4583 (1991).
- ⁵⁸ D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polymer* **48**, 30 (1997).
- ⁵⁹ D. Hölter, H. Frey, *Acta Polymer* **48**, 298 (1997).
- ⁶⁰ Y. H. Kim, *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **36**, 1685 (1998).
- ⁶¹ A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **32**, 4240 (1999).

-
- ⁶² G. R. Newkome, G. R. Baker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, J. K. Theriot, C. N. Moorefield, L. E. Rogers, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. E. Murray, B. Phillips, L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8458 (1990).
- ⁶³ D. M. Junge, D. V. McGrath, *Chem. Comm.*, 857 (1997).
- ⁶⁴ A. Sunder, M. Krämer, R. Hanselmann, R. Mülhaupt, H. Frey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 3552 (1999).
- ⁶⁵ J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **106**, 2507 (1994).
- ⁶⁶ A. Archut, F. Vögtle, L. DeCola, G. C. Azzellini, V. Balzani, P. S. Ramanujam, R. H. Berg, *Chem. Eur. J.* **4**, 699 (1998).
- ⁶⁷ V. Percec, C. G. Cho, C. Pugh, D. Tomazos, *Macromolecules* **25**, 1164 (1992).
- ⁶⁸ W. Kranig, B. Huser, H. W. Spiess, W. Kreuder, H. Ringsdorf, H. Zimmermann, *Adv. Mater.* **2**, 36 (1990).
- ⁶⁹ V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules* **25**, 3842 (1992).
- ⁷⁰ A. Blumstein, O. Thomas, *Macromolecules* **15**, 1264 (1982).
- ⁷¹ D. Y. Yoon, P. Flory, *J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **134**, 11 (1989).
- ⁷² B. Hahn, V. Percec, *Macromolecules* **20**, 2961 (1987).
- ⁷³ V. Percec, P. Chu, M. Kawasumi, *Macromolecules* **27**, 4441 (1994).
- ⁷⁴ S. Bauer, H. Fischer, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* **105**, 1658 (1993).
- ⁷⁵ B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Comm.* **6**, 291 (1985).
- ⁷⁶ B. W. Enders, M. Ebert, J. H. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* **7**, 217 (1990).
- ⁷⁷ H. R. Kricheldorf, T. Stukenbrock, C. Friedrich, *J. Polym. Sci.* **36**, 1397 (1998).
- ⁷⁸ H. R. Kricheldorf, T. Stukenbrock, *Polymer* **38**, 3373 (1997).
- ⁷⁹ S.-W. Hahn, Y.-K. Yun, J.-I. Jin, *Macromolecules* **31**, 6417 (1998).
- ⁸⁰ D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 2033 (1908).
- ⁸¹ G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 4179 (1953).
- ⁸² a) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **22**, 3818 (1989), b) T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **33**, 1644 (1994), c) C. M. Paleos, C. Tsiourvas, *Angew. Chem.* **107**, 1839 (1995).
- ⁸³ S.-H. Choi, N.-H. Lee, S.-W. Cha, J.-I. Jin, *Macromolecules* **34**, 2138 (2001).
- ⁸⁴ Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules* **25**, 5560 (1992).
- ⁸⁵ A. Kumar, S. Ramakrishnan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **34**, 839 (1996).
- ⁸⁶ A. Kumar, S. Ramakrishnan, *Macromolecules* **29**, 2524 (1996).
- ⁸⁷ A. Sunder, M.-F. Quincy, R. Mülhaupt, H. Frey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2928 (1999).

II ZIELSETZUNG

Aufgrund der Tatsache, dass hyperverzweigte Materialien mit enger Molekulargewichtsverteilung lange Zeit nicht zur Verfügung standen, war es nicht möglich Struktur-Eigenschaftskorrelationen von hyperverzweigten LC-Polymeren zu untersuchen. Mit der Entwicklung der Synthese von hyperverzweigtem Polyglycerin enger Molekulargewichtsverteilung durch *Frey et al.* 1999 wurde der Grundstein für hyperverzweigte LC-Materialien gelegt.

Das Ziel der Dissertation war die Synthese hyperverzweigter LC-Materialien und die Untersuchung des Phasenverhaltens sowie der Überstrukturbildung von unterschiedlichen, hyperverzweigten Polymeren hoher Flexibilität in Abhängigkeit verschiedener Endgruppenfunktionalitäten. Der Einfluss verschiedener Parameter auf das thermische Verhalten, wie Mesogen- und Gerüststruktur sowie Molekulargewicht des Gerüsts und Anbindungsgrad der Mesogene, sollten untersucht werden.

1. Variation der Mesogene, des Funktionalisierungsgrades und der Art der Anbindung

Mesogene mit geeigneten funktionellen Gruppen und kalamitischer Geometrie sollten synthetisiert und unter Variation des Anbindungsgrades eingesetzt werden (Abb.13). Zusätzlich sollten Wege zur Darstellung eines dreikernigen, lateral funktionalisierten Mesogens zur Realisierung nematischer Phasen aufgezeigt werden (Abb. 12). Des Weiteren sollten Alternativen zur kovalenten Anbindung von Mesogenen an ein Polymergerüst gefunden werden und deren Einfluss auf das Phasenverhalten untersucht werden.

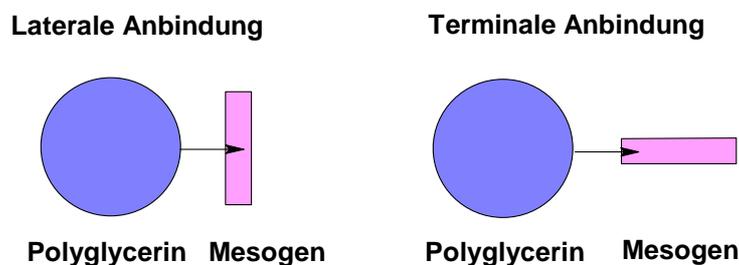


Abbildung 12: Schematische Darstellung der beiden Anbindungsarten für Mesogene

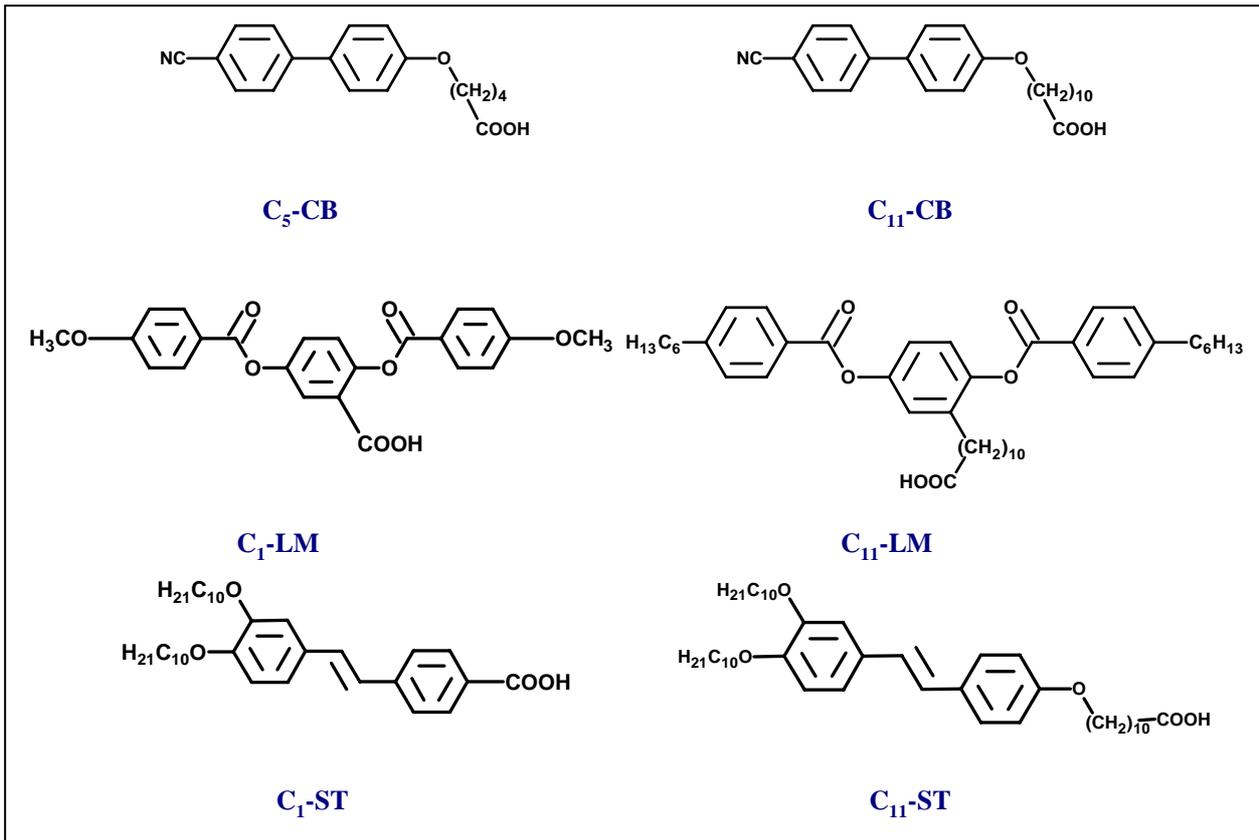


Abbildung 13: Mesogene, die hergestellt und mit Polyglycerin verknüpft werden sollten

2. Variation des Polymergerüsts

Durch die Anbindung mesogener Einheiten an weitere flexible Gerüstsysteme, wie hyperverzweigte Polyester und Polyethylenimine, sollte sowohl der Einfluss der chemischen Struktur als auch des Molekulargewichtes des Polymergerüsts auf die Mesophase untersucht werden.

3. Untersuchung des Phasenverhaltens

Das Phasenverhalten der synthetisierten Substanzen sollte untersucht und mit der jeweils vorliegenden Struktur korreliert werden. Zur strukturellen und thermischen Charakterisierung sollten folgende Methoden eingesetzt werden:

- Wärmeflusskalorimetrie (DSC - Differential Scanning Calorimetry)
- Polarisationsmikroskopie
- Weitwinkelstreuung (WAXS – Wide Angle X-ray Diffraction)
- Kleinwinkelstreuung (SAXS – Small Angle X-ray Diffraction)

Ziel sollte es sein, aus den Ergebnissen allgemeingültig das thermische Phasenverhalten mit den variierten strukturellen Parametern zu korrelieren und somit eine Grundlage für die gezielte Synthese von hyperverzweigten LC-Polymeren mit spezifischem LC-Phasenverhalten zu schaffen.

Des Weiteren sollten die synthetisierten hyperverzweigten flüssigkristallinen Systeme und ihr Mesophasenverhalten mit dem perfekter flüssigkristalliner Dendrimere verglichen werden, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede herauszuarbeiten.

III FLÜSSIGKRISTALLINE HYPERVERZWEIGTE POLYMERE

Makromoleküle weisen die Eigenschaft auf, in Lösung oder Schmelze die Konformation eines Knäuels einzunehmen. Dabei erreichen die Kettensegmente eine minimale Orientierungskorrelation (Entropiegewinn). Das Auftreten einer LC-Phase erfordert eine weitreichende Orientierungskorrelation der mesogenen Einheiten (Enthalpiegewinn). Bei dendritischen Polymeren scheinen sich diese beiden Eigenschaften zu widersprechen, da das verzweigte Gerüst einer solchen Ordnung der Mesogene entgegensteht. Dendritische Systeme eignen sich somit zur Untersuchung der Wechselwirkung von entropischen und enthalpischen Effekten in einem Molekül.

Im Falle des Polyglycerins handelt es sich um ein hochflexibles Polymergerüst, so dass man die flexiblen Kettenendsegmente, an die mesogene Einheiten angeknüpft werden, als Spacer definieren kann, die die Packung der Seitenketten und die Topologie der Hauptkette mechanisch entkoppeln. Phasenumwandlungen und Ordnungsprozesse im Bereich der Endgruppen können ungestört und trotz des Raumbedürfnisses der Segmente der hyperverzweigten Hauptkette ablaufen, vergleichbar zu linearen Seitenkettenpolymeren.

Die synthetisierten Materialien, deren Darstellung in den einzelnen Abschnitten beschrieben wird, wurden temperaturabhängig auf ihr anisotropes Phasenverhalten untersucht. Unterschiedliche Eigenschafts-Struktur-Parameter werden diskutiert und mit denen der literaturbekannten flüssigkristallinen Dendrimeren und linearen Seitenkettenpolymere verglichen.

Glasübergangs- und Phasenumwandlungstemperaturen wurden aus DSC-Messungen bestimmt. Die Charakterisierung der Mesophasen erfolgte mittels Polarisationsmikroskopie und Weit- und Kleinwinkelröntgenstreuung. Die methodischen Details sind im experimentellen Teil beschrieben.

Aufgrund ihrer anisotropen Polarisierbarkeit sind Flüssigkristalle doppelbrechend. Werden dünne Schichten zwischen gekreuzten Polarisatoren im Durchlichtmikroskop betrachtet, treten bei niedermolekularen Flüssigkristallen charakteristische Texturen für die verschiedenen LC-Phasen auf.^{1,2} Bei LC-Polymeren wird die Ausbildung charakteristischer Texturen oft durch die hohe Viskosität von Polymerstrukturen erschwert. So kann das

Auftreten einer charakteristischen Textur als Indiz für das Vorliegen der entsprechenden LC-Phase angesehen werden. Umgekehrt ist wegen der Viskositätsprobleme das Fehlen einer charakteristischen Textur jedoch kein Beweis für die Abwesenheit der entsprechenden LC-Phase. Dieses Prinzip liegt allen in dieser Arbeit diskutierten Systemen zugrunde.

3.1 Thermotrop Flüssigkristalline Hyperverzweigte Polyglycerine

3.1.1 Terminale Anbindung

Das Prinzip der terminalen Anbindung einer mesogenen Einheit an ein hyperverzweigtes Polymer von geeignet hoher Flexibilität zur Darstellung neuer flüssigkristalliner Materialien wurde erstmals 1999 von *Frey et al.* für Polyglycerine erfolgreich angewendet.³ Diese Arbeit zeigte, dass Polyglycerine insbesondere aufgrund ihrer hohen Gerüstflexibilität sowie ihrer recht definierten Molekulargewichtsverteilung für weitere Untersuchungen an hyperverzweigten LC-Materialien geeignet sind. Weitere spezifische Eigenschaften wie das Fehlen von Verschlaufungen sowie die hohe lokale Konzentration an Endgruppen sind ebenfalls vielversprechend im Hinblick auf die Herstellung flüssigkristalliner Materialien.

In den folgenden Abschnitten werden weitere Untersuchungen an flüssigkristallinen Polyglycerinen beschrieben, um detaillierte Informationen über Struktur-Eigenschaftskorrelationen zu erhalten. Cyanobiphenylmesogene wurden terminal an hyperverzweigtes Polyglycerin angebunden unter Variation der folgenden strukturellen Parameter, (i) Spacerlänge, (ii) Funktionalisierungsgrad und (iii) Molekulargewicht des Polymers.

3.1.1.2 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese der mesogenen Cyanobiphenylcarbonsäure (CB) ist aus der Literatur bekannt.⁴ Das Reaktionsschema ist in Abbildung 14 gezeigt. Die Veretherung in der ersten Stufe erfolgte nach Williamson mit $K_2CO_3/18\text{-Krone-6}$ als Base. Um den störenden Einfluss der sauren Carbonsäure bzw. nukleophilen Carboxylatgruppe der freien Säure zu verhindern, wurde der Methylester der Bromalkylsäure verwendet, der nach der Veretherung verseift wurde.

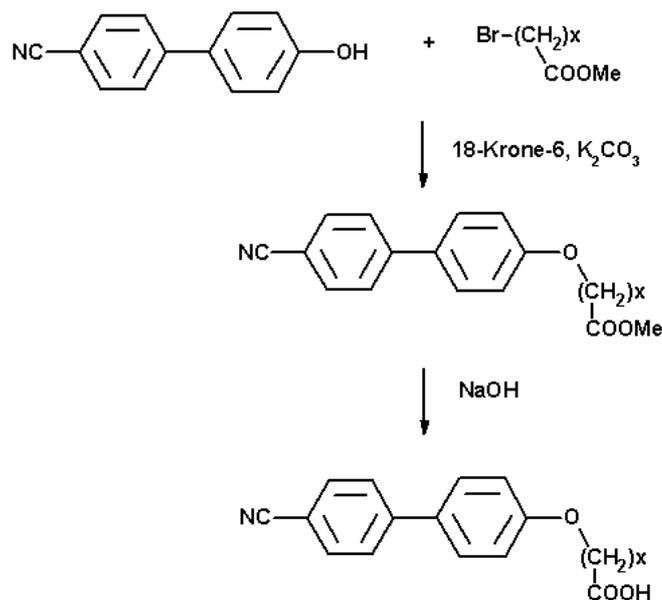


Abbildung 14: Synthese der mesogenen Cyanobiphenylsäure mit C_x -Alkylspacer

Zur weiteren polymeranalogen Umsetzung der Cyanobiphenylcarbonsäure wurden verschiedene Veresterungsmethoden systematisch bezüglich Reaktionsausbeute, Funktionalisierungsgrad und Reinheit des Produktes untersucht. Eine weitere Problematik, die die Wahl einer geeigneten Synthesemethode stark einschränkte, ist die unterschiedliche Löslichkeit des Eduktes, dem polaren Polyglycerin, und dem Produkt, dem abhängig vom Funktionalisierungsgrad apolaren Polyglycerin. Mit der ersten Variante über das Tosylat der Säure konnten nur Funktionalisierungsgrade kleiner als 50% erreicht werden. Eine weitere Variante ist die Veresterung nach der DCC- (N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid) bzw. DIPC- (N,N'-Diisopropylcarbodiimid) Methode unter Zusatz von DMAP, um die Entstehung eines nicht weiter umsetzbaren N-Acylharnstoffes zu verhindern. In diesem Fall konnten höhere Funktionalisierungsgrade erreicht werden, jedoch verlief die Reaktion nicht quantitativ und die vollständige Reinigung des Endproduktes war nicht möglich. Sowohl nicht umgesetzte Säure als auch geringe Mengen des während der Reaktion entstehenden Harnstoffderivates konnten mittels Dialyse nicht vollständig abgetrennt werden. Der Syntheseweg über eine Säurechloridveresterung lieferte die besten Ergebnisse bezüglich Funktionalisierungsgrad, Reaktionsausbeute und Reinheit des Produktes (Abbildung 15). Die Reaktion verlief quantitativ, und es konnten Funktionalisierungsgrade bis 90% erreicht werden.

Höhere Funktionalisierungsgrade sind aufgrund sterischer Hinderung zwischen den mesogenen Gruppen offensichtlich nicht möglich. Des Weiteren konnte das Polymer mittels Dialyse vollständig gereinigt werden.

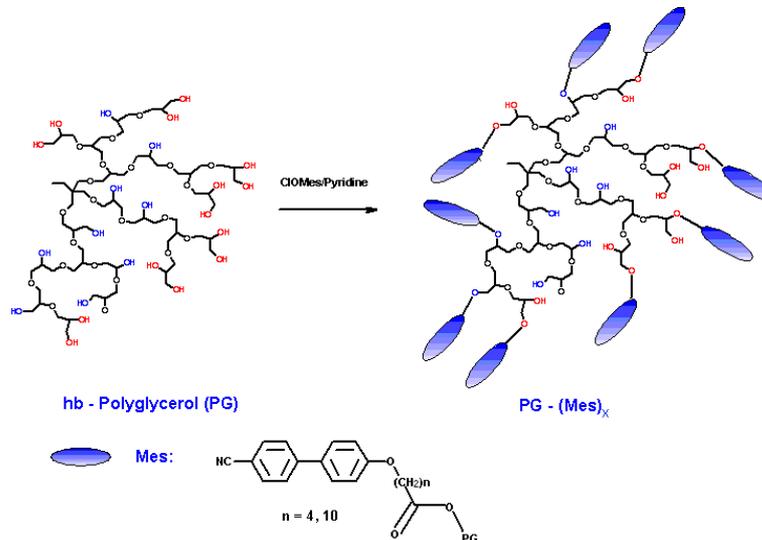
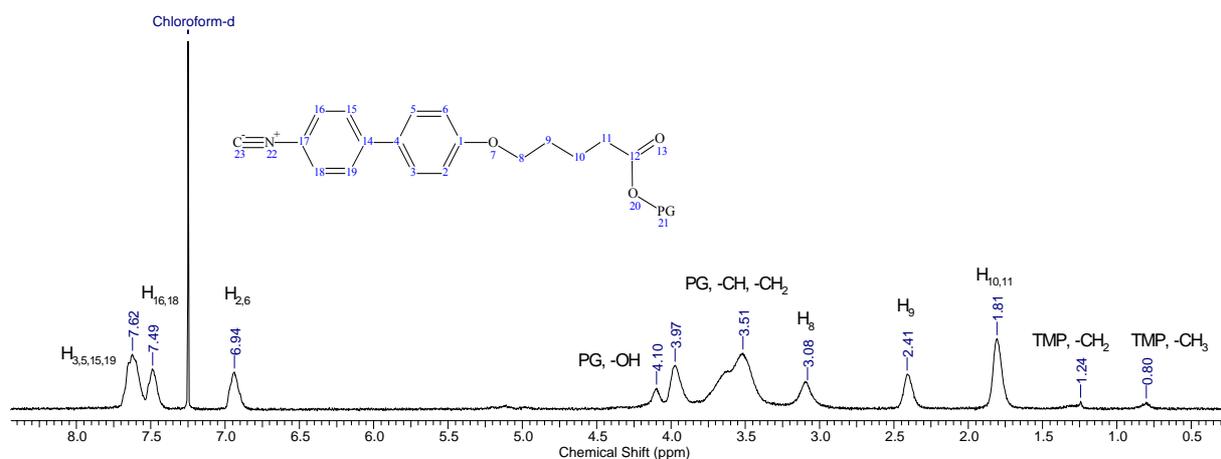


Abbildung 15: Veresterung des Polyglycerins mit Cyanobiphenylmesogenen

Zur Darstellung des Säurechlorids wurde die Säure direkt in einem Überschuss Oxalylchlorid in Chloroform als Lösungsmittel umgesetzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Oxalylchlorids wurde das Säurechlorid direkt ohne weitere Reinigung mit dem Polyglycerin umgesetzt. Die Reaktion wurde in Pyridin durchgeführt, welches zum Aktivester reagiert. Des Weiteren ist Pyridin ein gutes Lösungsmittel für polare und apolare Polymere. Die weitere Reinigung des Polymers erfolgte mittels Dialyse.



PG: Polyglycerin, TMP: 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan (Startermolekül des Polyglycerins)

Abbildung 16: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{PG}_{2600}(\text{C}_5\text{-CB})_{50}$

Die NMR-Spektren und die Elementaranalysen beweisen das Vorliegen der mesogenfunktionalisierten hyperverzweigten Polyglycerine und deren Reinheit. In Abbildung 16 ist das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{PG}_{2600}(\text{C}_5\text{-CB})_{50}$ dargestellt. Aus dem Verhältnis der Intensitäten der ^1H -Signale für die aromatischen Mesogen-Protonen (δ (ppm) = 7,7 – 6,8) und den Intensitäten der ^1H -Signale des Polyglycerin-Gerüsts (δ (ppm) = 3,7 – 3,2) kann der Funktionalisierungsgrad bestimmt werden, welcher in diesem Fall 50% beträgt. Die Molekulargewichte wurden aus ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen errechnet (Tabelle 1), da GPC-Messungen bei hyperverzweigten Polymeren oft fehlerhafte Ergebnisse liefern. Im Fall hyperverzweigter Polymere treten zwei gegenläufige Effekte auf. Einerseits ist das hydrodynamische Volumen hyperverzweigter Polymere aufgrund ihrer kompakteren Struktur geringer als das ihrer linearen Analoga, was in der GPC zu der Messung kleinerer Molekulargewichte führt. Andererseits kommt es bei Polymeren mit einer hohen Dichte polarer Gruppen, wie im Fall des Polyglycerins, durch Grenzflächeneffekte zwischen dem apolaren Säulenmaterial und dem polaren Polymer zur Messung größerer Molekulargewichte. Somit ist es schwer, eine verlässliche Kalibrationsmethode zu entwickeln. Da die GPC-Apparatur mit linearem Polystyrol kalibriert wird, ist die resultierende Kalibrierung nicht auf hyperverzweigte Polymere anwendbar. Die Polydispersitäten wurden mittels GPC bestimmt, wobei es sich hier aufgrund der hyperverzweigten Struktur der Moleküle um apparente Polydispersitäten handelt (Tabelle 1).

	$M_n^1 / \text{g mol}^{-1}$	M_w/M_n	F / %
PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₂₀	3.200	2,0	18
PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₅₀	6.500	1,8	45
PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₉₀	9.600	1,5	85
PG₂₆₀₀-(C₁₁-CB)₅₀	9.100	1,8	40
PG₂₆₀₀-(C₁₁-CB)₉₀	15.600	1,6	90
PG₅₀₀₀-(C₅-CB)₉₀	22.200	1,9	90
PG₅₀₀₀-(C₁₁-CB)₉₀	27.400	1,8	80

PG_{Molekulargewicht}(C_{Spacerlänge}-CB)_{Funktionalisierungsgrad}, M_n^1 : ¹H-NMR in CDCl₃, M_w/M_n : GPC in CHCl₃,
F (Funktionalisierungsgrad): ¹H-NMR in CDCl₃

Tabelle 1: Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen

Um eine möglichst verlässliche Bestimmung der Molekulargewichte der synthetisierten Systeme zu gewährleisten, wurden die Molekulargewichte mit verschiedenen Analysemethoden bestimmt. Hierbei wurden Bestimmungen mit einer Relativmethode, GPC, und zwei Absolutmethoden, ¹H-NMR und VPO (Vapour Pressure Osmometry /Dampfdruckosmometrie) durchgeführt und die Ergebnisse verglichen (Tabelle 2).

	$M_n^1 / \text{g mol}^{-1}$	$M_n^2 / \text{g mol}^{-1}$	$M_n^3 / \text{g mol}^{-1}$
PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₂₀	3.200	4.200	2.130
PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₅₀	6.500	2.000	3.420
PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₉₀	9.600	1.400	3.030

M_n^1 : ¹H-NMR in CDCl₃, M_n^2 : GPC in CHCl₃, M_n^3 : VPO

Tabelle 2: Vergleich der Molekulargewichte in Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad und der Bestimmungsmethode

Die graphische Darstellung der GPC und $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse aus Tabelle 2 zeigt sehr deutlich, die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Effekte (Abb. 17). Da die Ergebnisse aus den dampfdruckosmometrischen Messungen für hyperverzweigte Polymere in allen Fällen niedrigere Molekulargewichte ergeben, wurden diese nicht in die graphische Darstellung mit aufgenommen.

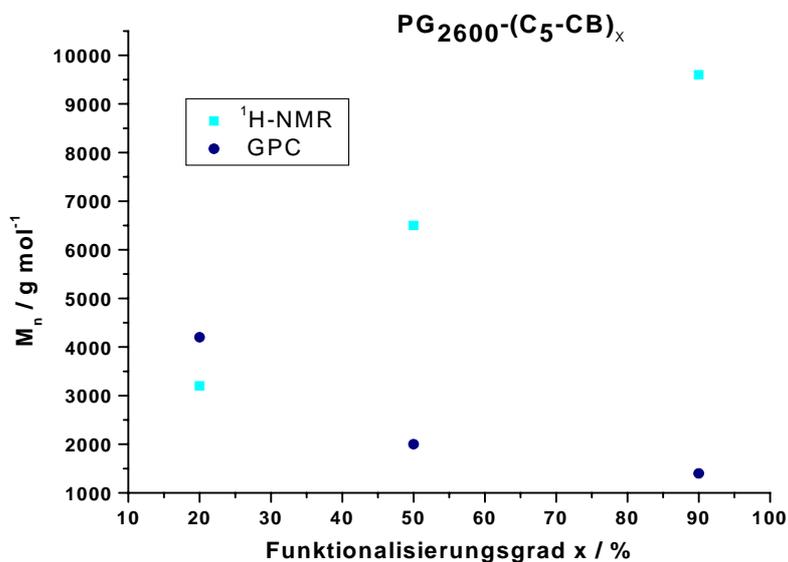


Abbildung 17: Graphische Darstellung der Molekulargewichte in Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad und der Bestimmungsmethode

Im Fall des zu 20% funktionalisierten Polyglycerins handelt es sich noch um ein relativ polares Molekül mit einer großen Anzahl freier OH-Gruppen. Hier führt der im vorherigen Abschnitt beschriebene zweite Effekt in der GPC zur Messung eines größeren Molekulargewichtes im Vergleich zu dem mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmten. Mit steigendem Funktionalisierungsgrad wird das Molekül apolarer und der Einfluss der OH-Gruppen nimmt ab. Nun überwiegt der erste Effekt, welcher in der GPC zur Messung niedrigerer Molekulargewichte führt im Vergleich zu den aus $^1\text{H-NMR}$ -Daten berechneten. Der Dipolcharakter der Nitrilgruppen der mesogenen Säure scheint in diesem Fall keinen Einfluss zu haben.

Eine relativ verlässliche Bestimmung der Molekulargewichte der synthetisierten Substanzen erfolgt demnach über die Berechnung aus $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten. Hierbei wird aus dem mittels GPC bestimmten Molekulargewicht des Polyglycerinkerns und des aus $^1\text{H-NMR}$ -Daten berechneten Funktionalisierungsgrades das Molekulargewicht des derivatisierten Polyglycerins bestimmt. Die gelpermeationschromatographische Bestimmung der

Molekulargewichte von hyperverzweigten Polyglycerinen bis zu einem Molekulargewicht von 5000 g/mol kann unter Verwendung von Polypropylenoxid-Standards bereits verlässlich durchgeführt werden.⁵

3.1.1.3 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Die synthetisierten Verbindungen wurden mittels DSC untersucht. Die Messungen wurden mit Heiz- und Kühlraten von 10 °C/min durchgeführt. Glasübergangs- und Phasenumwandlungstemperaturen wurden jeweils aus dem zweiten Heizzyklus bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Übergangsenthalpien wurden in J/g angegeben und zusätzlich über das Molekulargewicht der jeweiligen Substanz in kJ/mol umgerechnet. Dies ermöglicht eine Aussage über die Energien, die pro Molekül nötig sind, um die jeweilige LC-Ordnung auszubilden.

	Phasenübergangstemperaturen / °C
PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₂₀	g -22 i
PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₅₀	g 4 N (cybotaktisch) 70 (6,4 J/g; 41,6 kJ/mol) i
PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₉₀	g 19 N (cybotaktisch) 61 (2,1 J/g; 20,2 kJ/mol) i
PG₂₆₀₀-(C₁₁-CB)₅₀	g 12 SmA 90 (5,1 J/g; 46,4 kJ/mol) i
PG₂₆₀₀-(C₁₁-CB)₉₀	g 28 SmA 85 (2,5 J/g; 39,0 kJ/mol) i
PG₅₀₀₀-(C₅-CB)₅₀	g 54 i
PG₅₀₀₀-(C₁₁-CB)₅₀	g 59 i

g = Glasübergang, N = nematisch, SmA = smektisch A, i = isotrope Schmelze

Tabelle 2: DSC-Daten der synthetisierten Verbindungen

PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₂₀ zeigt beim Aufheizen einen Glasübergang bei -22 °C und einen direkten Übergang in die isotrope Schmelze. Der Glasübergang des Polyglycerin-Kerns erhöht sich nur geringfügig von -25 °C auf -22 °C. Ein Mesogenanteil von 20% ist offensichtlich nicht ausreichend für die Induktion einer flüssigkristallinen Phase.

Bei allen nachfolgend beschriebenen Proben liegt ein deutlich erhöhter T_g im Vergleich zum nicht funktionalisierten Polyglycerin vor. Dies ist in Übereinstimmung mit literaturbekannten Untersuchungen zum Einfluss von rigiden Einheiten auf das thermische Verhalten von hyperverzweigten Polymeren⁶ und kann durch zwei Effekte erklärt werden. Durch Anbindung rigider Gruppen werden Translations- und Rotationsbewegungen der Polymerketten eingeschränkt und zusätzlich führt der Übergang in eine Mesophase zu einer Verspannung des Polymergerüsts.

PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₅₀ zeigt beim Aufheizen einen Glasübergang bei 4°C und eine Phasenumwandlung in die isotrope Schmelze bei 70 °C. Die Probe liegt somit bei Raumtemperatur flüssigkristallin vor. In diesem Falle erhöht sich die Glas temperatur des Polyglycerins nach Anbindung anisotroper Einheiten um 29 °C. Die Enthalpie der Phasenumwandlung von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze ist charakteristisch für Flüssigkristalle, ermöglicht aber keine genaue Bestimmung der Art der Mesophase. Die eindeutige Identifizierung der Mesophase erfolgt mittels Röntgendiffraktion.

PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₉₀ zeigt beim Aufheizen einen Glasübergang bei 19 °C und eine Phasenumwandlung in die isotrope Schmelze bei 61 °C. Erhöhung des Funktionalisierungsgrades führt somit zu einer weiteren Erhöhung der Glas temperatur durch Herabsetzen von Translations- und Rotationsbewegungen der terminalen mesogenen Endgruppen. Des Weiteren bewirkt eine Erhöhung des Funktionalisierungsgrades eine Absenkung der Phasenübergangstemperatur der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze. Die Enthalpie der Phasenumwandlung von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze verringert sich im Vergleich zu **PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₅₀**, ist aber ebenfalls charakteristisch für Flüssigkristalle.

PG₂₆₀₀-(C₁₁-CB)₅₀ zeigt beim Aufheizen einen Glasübergang bei 12 °C und eine Phasenumwandlung in die isotrope Schmelze bei 90 °C. Die Übergangsenthalpie der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze ist höher als bei den Verbindungen mit C₅-Spacer. Dies könnte auf eine höher geordnete Mesophase hindeuten. Die Natur der Mesophase wird mittels Röntgenstreuung genau charakterisiert und in den folgenden Abschnitten beschrieben.

PG₂₆₀₀-(C₁₁-CB)₉₀ zeigt beim Aufheizen einen Glasübergang bei 28 °C und eine Phasenumwandlung in die isotrope Schmelze bei 85 °C. Vergleichbar zu den Proben mit

kürzerem Spacer führt auch hier eine Erhöhung des Funktionalisierungsgrades zu einer Erhöhung des Glasübergangs und zu einer Erniedrigung der Phasenumwandlungstemperatur von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze. Im Vergleich zu den Proben mit C₅-Spacer bewirkt eine Verlängerung des Spacers eine Erhöhung der Übergangstemperatur und somit eine weitere Stabilisierung der Mesophase.

Die Übergangsenthalpien pro Molekül von der LC-Phase in die isotrope Schmelze erniedrigen sich bei Erhöhung des Funktionalisierungsgrades für alle Substanzen unabhängig von der Mesophase. Dieser Effekt ist mit dem Auftreten von weniger geordneten Domänen innerhalb der Mesophase zu erklären. Diese entstehen durch die sterische Hinderung der mesogenen Gruppen und der daraus resultierenden geringeren Verspannung des Polymergerüsts.

Eine Erhöhung des Molekulargewichtes des Polymergerüsts führt sowohl bei der Probe mit C₅- als auch mit C₁₁-Spacer zu keiner flüssigkristallinen Phase. Eine Erhöhung des Molekulargewichtes des Polyglyceringerüsts impliziert eine Erhöhung der polaren Wechselwirkungen der OH-Gruppen und somit eine veränderte dreidimensionale Geometrie des Polymergerüsts, welches offensichtlich die Ausbildung einer Mesophase verhindert.

Beide Proben (**PG₅₀₀₀-(C₅-CB)₅₀** und **PG₅₀₀₀-(C₁₁-CB)₅₀**) zeigen jedoch ebenfalls eine im Vergleich zum Polyglycerin erhöhte Glasstemperatur durch Reduktion der Flexibilität des Polyglyceringerüsts durch terminale Anbindung rigider mesogener Gruppen.

Die Enthalpien der jeweiligen Phasenübergänge erlauben im Fall von polymeren Flüssigkristallen keine eindeutige Zuordnung der Art der Mesophase. Dies ist einerseits in Polydispersitäts- und Viskositätseffekten und andererseits in dem Auftreten von Mikrodomänen in der LC-Phase begründet, welche zu verbreiterten Phasenübergängen führen.⁷

Um weitere Aussagen über die Art der Mesophase der einzelnen synthetisierten Proben treffen zu können, wurden polarisationsmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

3.1.1.4 Polarisationsmikroskopie

Die Materialien wurden mit dem Polarisationsmikroskop unter langsamem Abkühlen aus der isotropen Schmelze untersucht. Die Phasenübergangstemperaturen der Übergänge aus der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze stimmen mit den Übergangstemperaturen überein, welche mittels DSC gemessen wurden.

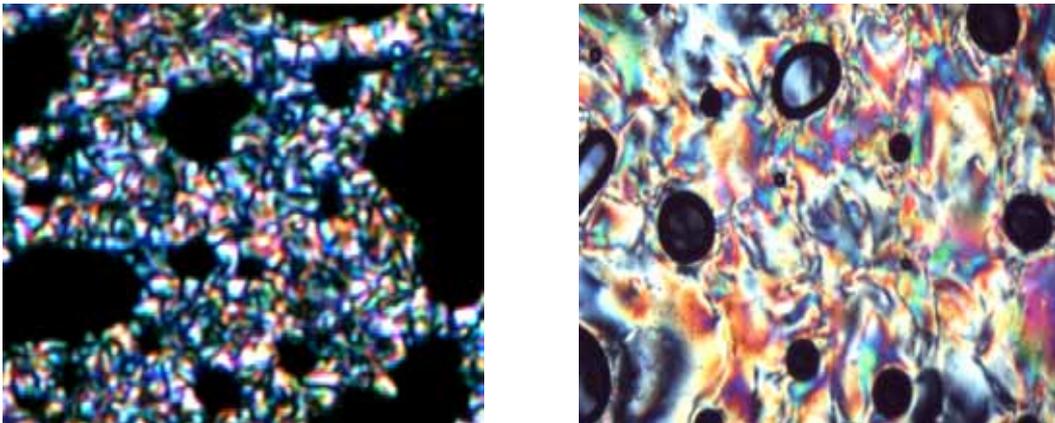


Abbildung 17: Textur von $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_5\text{-CB)}_{50}$ bei 60°C (links) und $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_5\text{-CB)}_{90}$ bei 54°C (rechts) zwischen gekreuzten Polarisatoren (Vergrößerung 250x)

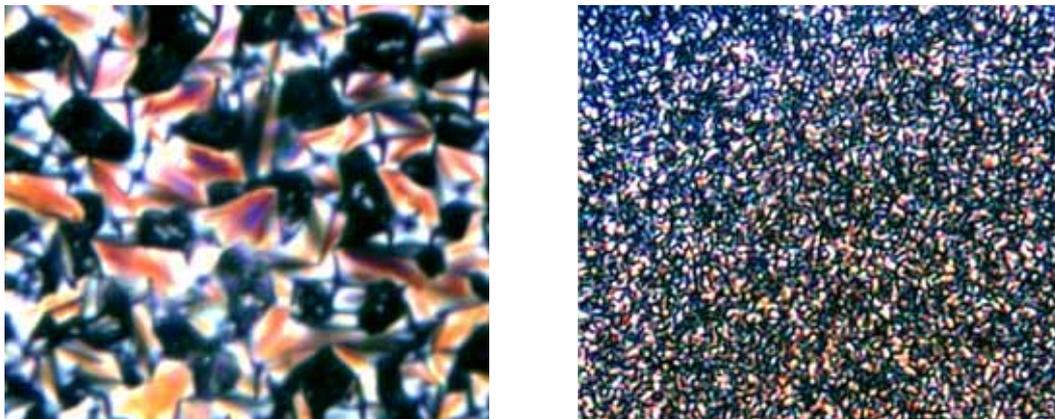


Abbildung 18: Textur von $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_{11}\text{-CB)}_{50}$ bei 85°C (links) und $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_{11}\text{-CB)}_{90}$ bei 80°C (rechts) zwischen gekreuzten Polarisatoren (Vergrößerung 250x)

Die Abbildungen 17 und 18 zeigen die Texturen der synthetisierten flüssigkristallinen Materialien. $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_5\text{-CB)}_{50}$, $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_5\text{-CB)}_{90}$ und $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_{11}\text{-CB)}_{90}$ zeigen keine typischen oder gar spezifischen Texturen für Mesophasen. Die genaue Bestimmung der Mesophase muss hier mittels Röntgenstreuung durchgeführt werden. $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_{11}\text{-CB)}_{50}$ zeigt eine für smektische Systeme typische Fächertextur. Das Vorliegen einer smektischen Mesophase muss jedoch zusätzlich durch Röntgenstreuung verifiziert werden.

3.1.1.5 Weit- und Kleinwinkelröntgenstreuung

Die flüssigkristallinen Materialien wurden röntgendiffraktometrisch untersucht, um die Art der jeweils vorliegenden Mesophase zu bestimmen. In Abbildung 19 sind die Röntgendiffraktogramme dargestellt. Zur Berechnung der Mesogen-Mesogen-Abstände bzw. der Schichtabstände aus den Streureflexen wurde die Braggsche Gleichung (1) angewandt.

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

$$(\lambda = 1,541 \text{ \AA}, \text{ Cu-K}\alpha\text{-Linie})$$

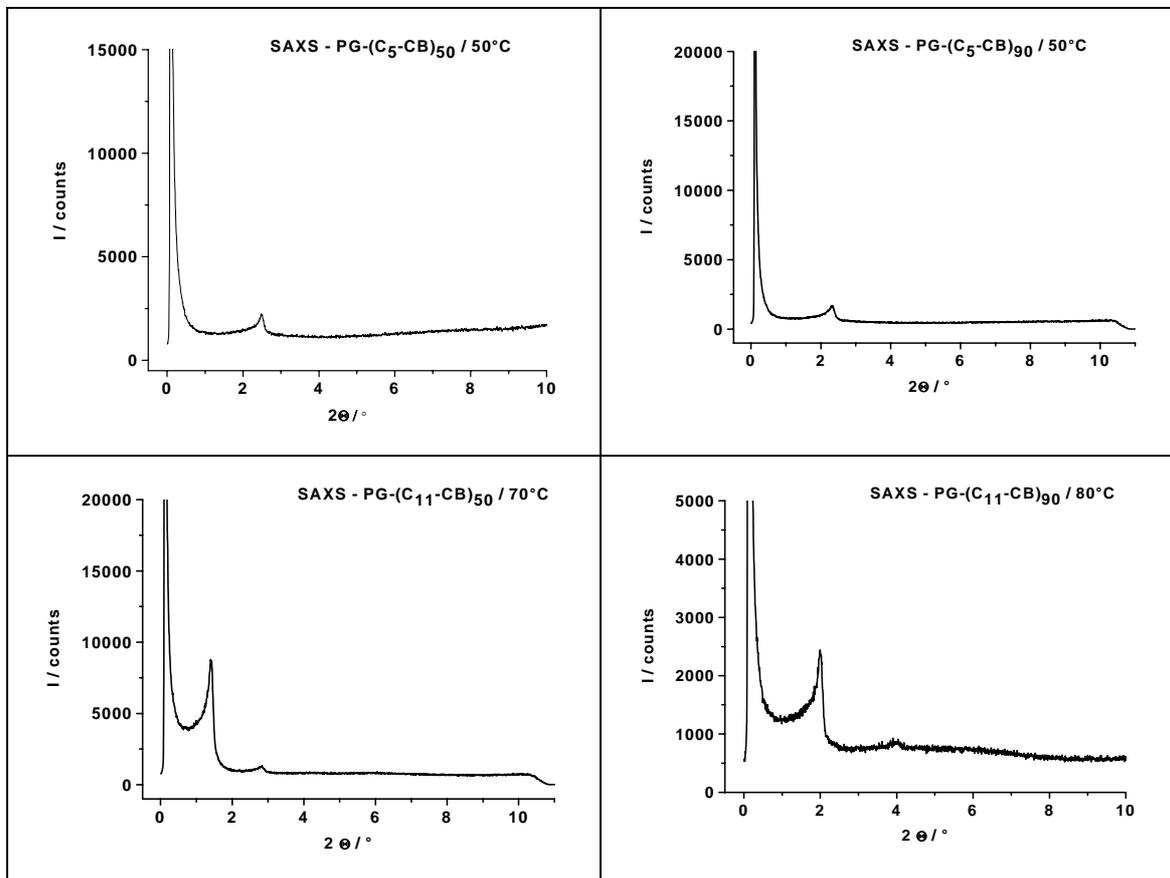


Abbildung 19: SAXS-Diffraktogramme der flüssigkristallinen Materialien (Molekulargewicht des Polyglycerinkerns = 2.600 g/mol)

Die Röntgenstreuexperimente ergaben für **PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₅₀** und **PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₉₀** einen für Flüssigkristalle charakteristischen diffusen Halo im Weitwinkelbereich und einen Reflex schwacher Intensität im Bereich kleiner Winkel. Der diffuse Halo bei 4,4 Å entspricht dem

durchschnittlichen lateralen Abstand der Mesogene. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit Literaturdaten für terminal cyanobiphenylfunktionalisierte Seitenkettenpolymere.⁸ Der Reflex im Kleinwinkelbereich gehört zu cybotaktischen Domänen in einer nematischen Phase. Cybotaktische Domänen sind Gebiete mit einer smektischen Nahordnung in einer nematischen Mesophase.⁹

Die Röntgenstreudiagramme der Proben **PG₂₆₀₀-(C₁₁-CB)₅₀** und **PG₂₆₀₀-(C₁₁-CB)₉₀** zeigen einen diffusen Halo im Weitwinkelbereich und zwei Reflexe im Kleinwinkelbereich mit abnehmender Intensität zu größeren Braggwinkeln. Die Abstände der Reflexe sind in einem Verhältnis von eins zu zwei, was charakteristisch für eine smektische A Phase ist. Mit steigendem Funktionalisierungsgrad nehmen die Schichtabstände ab. Dies ist offensichtlich mit der abnehmenden Flexibilität des Polymergerüsts zu begründen.

	Phasenübergänge T / °C	d_{mes} / Å	I	00l	d_{calc} / Å
PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₅₀	g 4 N (cb) 70 (41,6 kJ/mol) i	35,7 4,4	M br	-	-
PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₉₀	g 19 N (cb) 61 (20,2 kJ/mol) i	37,8 4,4	M br	-	-
PG₂₆₀₀-(C₁₁-CB)₅₀	g 12 SmA 90 (46,4 kJ/mol) i	62,6 31,2 4,4	VS S br	001 002	62,4 31,2
PG₂₆₀₀-(C₁₁-CB)₉₀	g 28 SmA 85 (39,0 kJ/mol) i	44,1 22,1 4,4	VS S br	001 002	44,2 22,1

cb: cybotaktisch, I: Intensität (VS = sehr intensiv, S = intensiv, M = mittel-stark, br = breit)

Tabelle 3: Charakterisierung der Mesophasen der flüssigkristallinen Polyglycerine

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass flüssigkristalline hyperverzweigte Polyglycerine in einer zweistufigen Synthese in hohen Ausbeuten dargestellt werden können. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten auf dem Gebiet der hyperverzweigten Polymere konnte ein flüssigkristallines Phasenverhalten durch terminale Anbindung mesogener Einheiten induziert werden.¹⁰ Untersuchungen des flüssigkristallinen Phasenverhaltens ergaben, dass für die synthetisierten Systeme ein Funktionalisierungsgrad von mindestens 50% für die Induktion flüssigkristalliner Phasen notwendig ist. Der Funktionalisierungsgrad hat keine Auswirkung auf die Art der Mesophase, aber auf die Stabilität der Mesophase. Eine Erhöhung des Funktionalisierungsgrades von 50% auf 90% führt in allen Fällen zu einer Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur von der Mesophase in die isotrope Schmelze und somit zu einer

Destabilisierung der flüssigkristallinen Phase. Im Fall der zu 50% funktionalisierten Polyglycerine ist der Anteil freier OH-Gruppen höher und somit die Wechselwirkung zwischen den freien OH-Gruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen wesentlich stärker. Die Anwesenheit freier OH-Gruppen im Kern hat offensichtlich eine stabilisierende Wirkung auf die Mesophase. Vergleichbare Eigenschaften wurden auch von *Meijer et al.* für Poly(propylenimine) gefunden. *Frey et al.* konnten zeigen, dass apolare dendritische Gerüste zu weniger definierten Mesophasen führten.¹² Des Weiteren bewirkt ein höherer Funktionalisierungsgrad bei den smektischen Systemen eine Verringerung der Schichtabstände aufgrund einer größeren „Verspannung“ des Polymergerüsts durch die geordnete LC-Struktur. Abbildung 20 zeigt schematisch den typischen Aufbau einer Monoschicht in einer smektischen A Phase. Für cyanobiphenylfunktionalisierte Polymere ist die Ausbildung von Monoschichten mit partiell überlappenden Mesogenen aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den CN-Dipolen und dem polarisierbaren aromatischen System der Biphenyle typisch. Der genaue Überlappungsgrad der Cyanobiphenyle ist schwierig zu bestimmen.¹¹ Ein Decyloxycyanobiphenyl-Molekül hat eine Länge von 25 Å. Bei einem Schichtabstand von 44 Å bzw. 62 Å inklusive der polymeren Schicht, müssen die Cyanobiphenyle eine relativ große Überlappung haben.

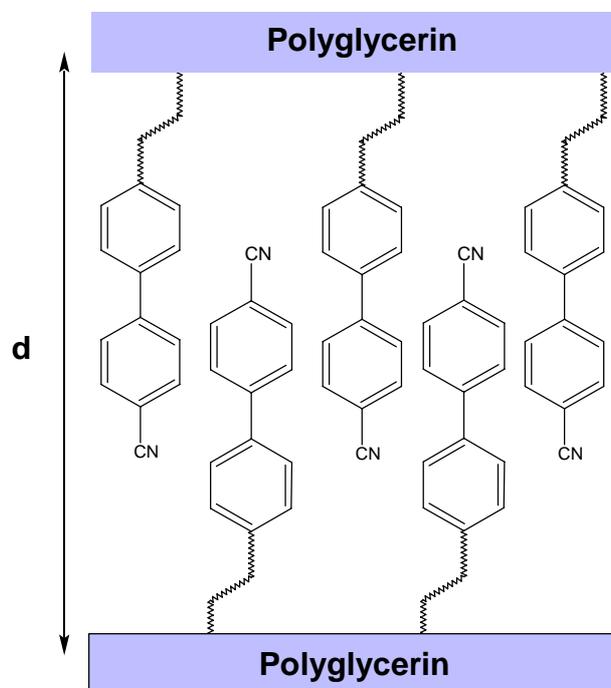


Abbildung 20: Schematische Darstellung der SmA-Phase für $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_{11}\text{-CB)}_{50}$ und $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_{11}\text{-CB)}_{90}$

Die Spacerlänge hat einen entscheidenden Einfluss auf die Art der Mesophase. Im Falle des C₅-Spacer kommt es zur Ausbildung nematisch cybotaktischer Phasen. Die Länge des Spacers ist somit nicht ausreichend für eine vollständige Entkopplung zwischen Mesogenteil und Polymergerüst. Ein C₁₁-Spacer begünstigt die Mikrophasenseparation zwischen apolarem Mesogenanteil und polarem Polymergerüst und somit die Ausbildung einer lamellaren Schichtstruktur (SmA). Vergleichbare Eigenschaften wurden von *Meijer et al.* für cyanobiphenylfunktionalisierte Poly(propylenimin)-Dendrimere und von *Frey et al.* für Carbosilan-Dendrimere¹² beschrieben.

Einen weiteren Einfluss hat das Molekulargewicht des Polymergerüsts. Eine Erhöhung des Molekulargewichtes führt zu einer veränderten dreidimensionalen Geometrie des Polymergerüsts, welches offensichtlich die Ausbildung einer Mesophase verhindert. Ab einem Molekulargewicht von 5000 g/mol liegt keine flüssigkristalline Phase mehr vor, unabhängig von der Spacerlänge zwischen Mesogenteil und Polymergerüst. Der stabilisierende Einfluss der OH-Gruppen wird offensichtlich durch die veränderten geometrischen Verhältnisse beeinflusst bzw. unterdrückt. Des Weiteren wäre es auch möglich, dass die Rigidität der Cyanobiphenylmesogene nicht ausreicht, um eine Mesophase zu induzieren. Zur weiteren Untersuchung des polaren Einflusses des Polymerkerns auf das Mesophasenverhalten wurde ein kernmethyliertes Polyglycerin synthetisiert und mit Cyanobiphenylmesogenen funktionalisiert. Die Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

Die hier dokumentierten Ergebnisse stimmen größtenteils mit vorhergehenden Arbeiten überein. In diesen wurde primär der Effekt der Spacerlänge auf die Art der Mesophase untersucht. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen bestätigen die vorangegangenen Ergebnisse teilweise. Im Fall der Polymere mit C₅-Spacer handelt es sich nicht um reine nematische Phasen, sondern es liegen cybotaktische Domänen in der nematischen Mesophase vor. Die durch Verlängerung des Spacers begünstigte Ausbildung lamellarer Systeme konnte bestätigt werden. Weitere Einflussgrößen auf die Mesophase, wie Funktionalisierungsgrad und Molekulargewicht, wurden erstmals detailliert in dieser Arbeit untersucht und beschrieben.

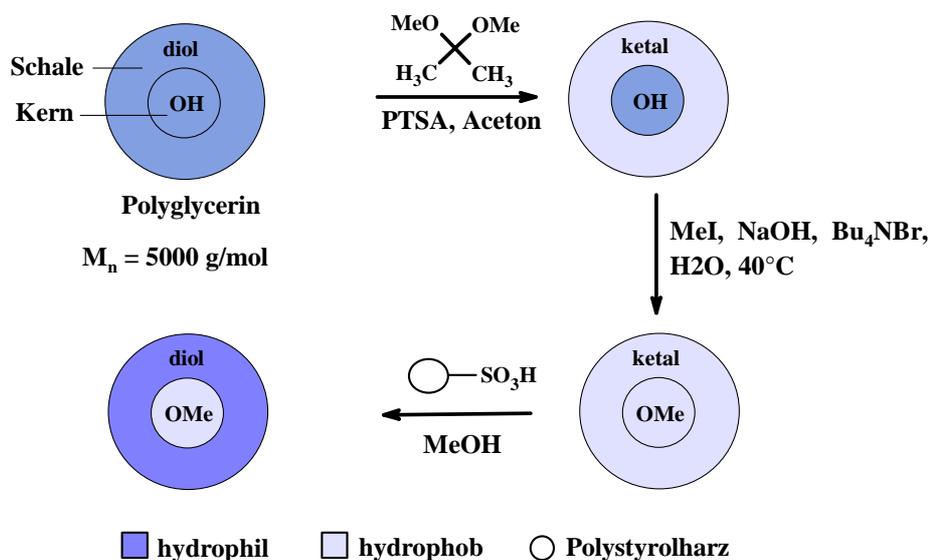
3.1.2 Kern-Schale-Funktionalisierung

In den vorhergehenden Abschnitten wurde der Einfluss verschiedener struktureller Parameter auf das Mesophasenverhalten hyperverzweigter LC-Polyglycerine beschrieben. Die Untersuchungen zeigen, dass Polyglycerin-Gerüste mit einem Molekulargewicht ≥ 5000 g/mol die Bildung einer Mesophase verhindern aufgrund des starken Einflusses des polaren Polymerkerns. Zur Untersuchung des Effektes des polaren Polymerkerns des Polyglycerins auf das Mesophasenverhalten, wurde ein kernmethyliertes Polyglycerin synthetisiert und mit mesogenen Einheiten terminal funktionalisiert. Durch die Kernmethylierung hat der Polyglycerinkern nun einen apolaren Charakter. Unter Variation der Spacerlänge wurde der Einfluss dieser strukturellen Änderung auf das Mesophasenverhalten untersucht.

3.1.2.1 Synthese und Charakterisierung

Hyperverzweigte Polyglycerine besitzen periphere Diolgruppen, welche leicht ketalisiert werden können. In einem zweiten Schritt können die noch freien Hydroxylgruppen im Kern, welche von den linearen Einheiten im Polyglyceringerüst herrühren, mittels Methyljodid methyliert werden. Anschließend können selektiv die Ketalgruppen wieder abgespalten werden, so dass man ein Kern-Schale-differenziertes Polymergerüst erhält.¹³ Dieses nun im Kern apolare Polyglycerin wird terminal mit Cyanobiphenyleinheiten funktionalisiert. Der Syntheseweg ist in Abbildung 21 dargestellt. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erläutert, wurde ein Polyglycerin mit einem Molekulargewicht von 5000 g/mol eingesetzt und zu 50% mit Cyanobiphenylmesogenen funktionalisiert. In diesem Fall bedeutet dies, dass 50% der noch freien OH-Gruppen funktionalisiert wurden.

1. Kern-Methylierung



2. Anbindung der mesogenen Gruppe

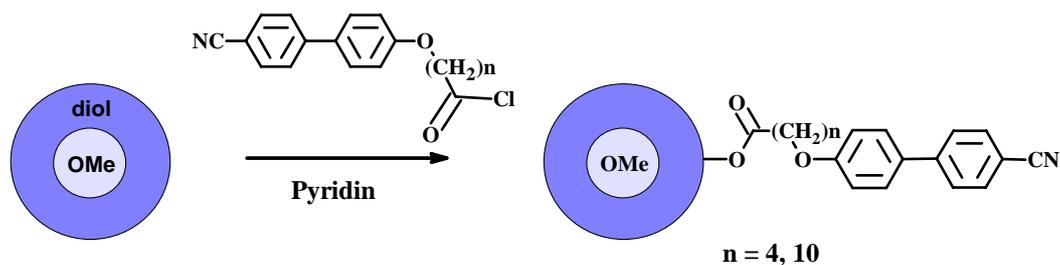


Abbildung 21: Synthese des kernmethylierten Polyglycerins und terminale Veresterung der peripheren Hydroxylgruppen mit Cyanobiphenyleinheiten

In Abbildung 22 ist das ^1H -NMR-Spektrum des ketalisierten Polyglycerins gezeigt. Hier sind die noch freien OH-Gruppen im Kern bei einer chemischen Verschiebung von 3,91 ppm deutlich zu sehen. Im nächsten Syntheseschritt werden diese methyliert. Die vollständige Methylierung wird im ^1H -NMR-Spektrum des ketalisierten kern-methylierten Polyglycerins (Abbildung 23) durch Verschwinden des Signals der OH-Gruppen bei 3,91 ppm ersichtlich. Nach selektiver Abspaltung der Ketalgruppen erhält man das kern-methylierte Polyglycerin (Abbildung 24). Abbildung 25 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des mesogen-funktionalisierten kern-methylierten Polyglycerins $\text{PG}_{5000\text{Me}}(\text{C}_5\text{-CB})_{50}$. Die NMR-Spektren und die Elementaranalysen beweisen das Vorliegen der mesogen-funktionalisierten hyperverzweigten Polyglycerine und deren Reinheit. Der Funktionalisierungsgrad wurde analog, wie in Kapitel 3.1.1.2 beschrieben, berechnet.

Im Gegensatz zu den synthetisierten Materialien aus Kapitel 3.1.1. liegt in diesem Fall ein im Kern und in der Peripherie polares Polymer vor.

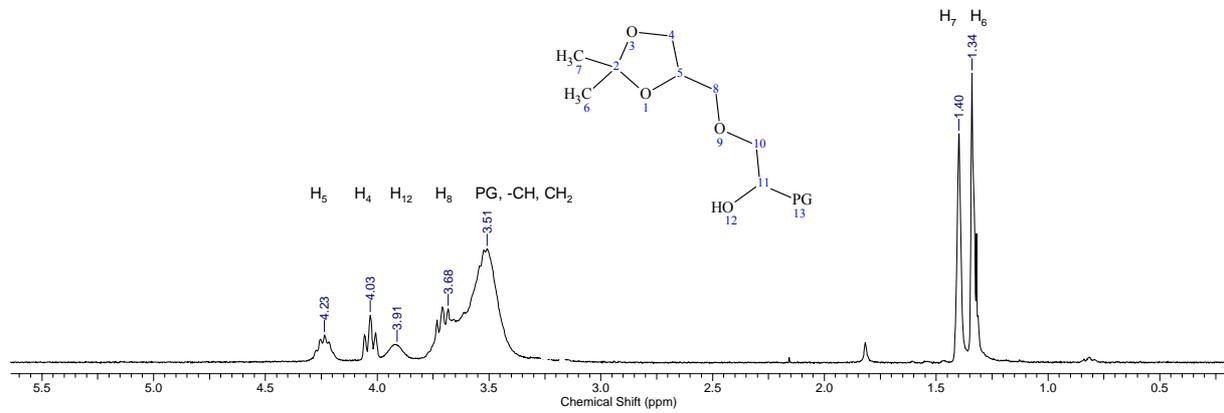


Abbildung 22: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des katalysierten Polyglycerins

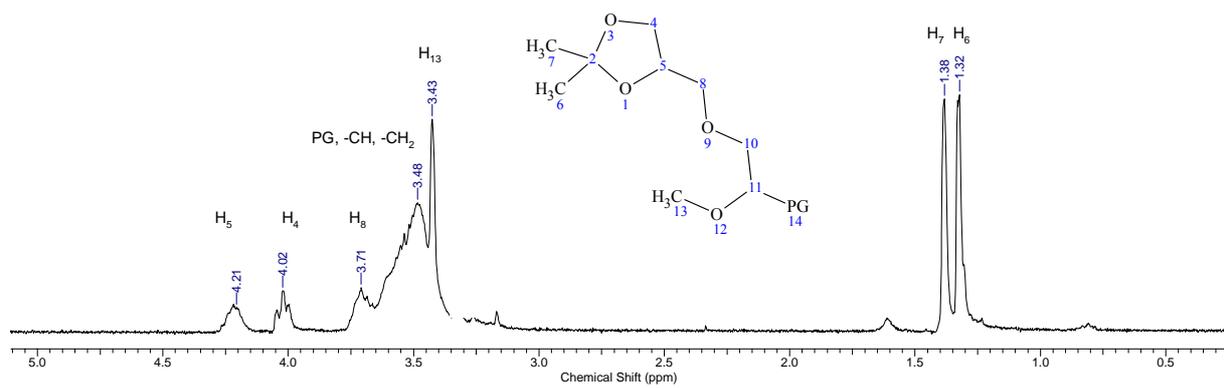


Abbildung 23: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des katalysierten kern-methylierten Polyglycerins

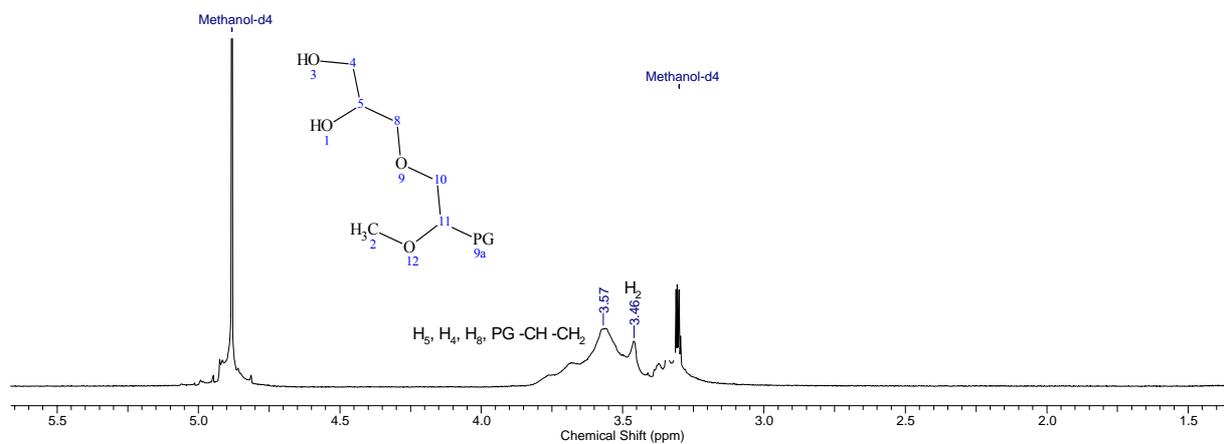


Abbildung 24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des kern-methylierten Polyglycerins

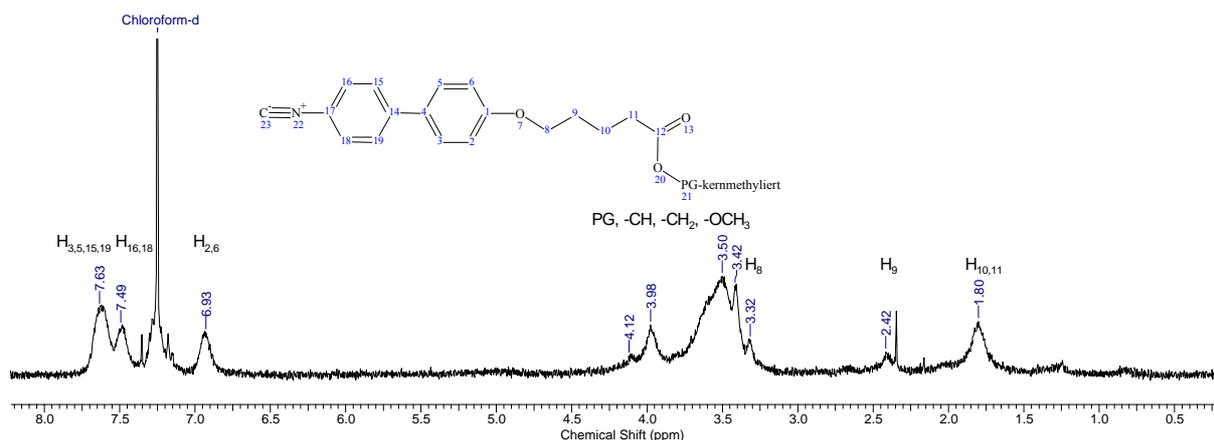


Abbildung 25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{PG}_{5000\text{Me}}(\text{C}_5\text{-CB})_{50}$

	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	M_w/M_n	F / %	DSC-Daten / °C
$\text{PG}_{5000\text{Me}}(\text{C}_5\text{-CB})_{50}$	10.200	2.0	48	g 17 i
$\text{PG}_{5000\text{Me}}(\text{C}_{11}\text{-CB})_{50}$	11.600	1.9	49	g 25 i

M_n : $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , M_w/M_n : GPC in CHCl_3 , F (Funktionalisierungsgrad): $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3

Tabelle 4: Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen

$\text{PG}_{5000\text{Me}}(\text{C}_5\text{-CB})_{50}$ und $\text{PG}_{5000\text{Me}}(\text{C}_{11}\text{-CB})_{50}$ wurden mittels DSC und polarisationsmikroskopisch untersucht. $\text{PG}_{5000\text{Me}}(\text{C}_5\text{-CB})_{50}$ zeigt beim Aufheizen einen Glasübergang bei 17 °C, $\text{PG}_{5000\text{Me}}(\text{C}_{11}\text{-CB})_{50}$ bei 25 °C und einen direkten Übergang in die isotrope Schmelze. Polarisationmikroskopische Untersuchungen mit gekreuzten Polarisatoren ergaben, dass beide Materialien keine doppelbrechenden Eigenschaften besitzen.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die OH-Gruppen einen stabilisierenden Einfluss auf die Ausbildung geordneter Überstrukturen haben. Die Problematik liegt hier wahrscheinlich auf der Seite der Mesogene. Die Cyanobiphenylmesogene scheinen nicht genügend Rigidität zu besitzen, um ohne weitere schichtstabilisierende Wechselwirkungen geordnete LC-Strukturen in größeren Polyglycerengerüsten zu induzieren.

3.1.3 Laterale Anbindung

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Struktur und die Geometrie der terminalen Mesogeneinheiten einen entscheidenden Einfluss auf die Art der Mesophase haben. Auch in der Literatur sind Beispiele bekannt, bei denen die mesogenen Endgruppen einen maßgeblichen Einfluss auf die ausgebildete Mesophase ausüben. So gelang es *Ringsdorf et al.*, durch Kopplung chiraler Endgruppen an ein hyperverzweigtes LC-Hauptkettenpolymer, die Ausbildung einer cholesterischen (chiral nematischen) Phase zu induzieren.¹⁴ Im Falle flüssigkristalliner Dendrimere gelang die Ausbildung einer nematischen Phase bei mesogen-terminierten Verbindungen ausschließlich durch Anbindung lateral verknüpfter Kalamiten.¹⁵

In den folgenden Abschnitten wird ein Ansatz zur Darstellung nematischer, hyperverzweigter Polymere aufgezeigt, der auf dem Prinzip der lateralen Anbindung von Mesogenen an die Endgruppen eines Polyglycerin-Systems beruht.

3.1.3.1 Laterale Anbindung mit C₁₁-Spacer

Für die laterale Anbindung eines Mesogens an die Endgruppen eines hyperverzweigten Gerüsts sollte ein dreikerniger Phenylester synthetisiert werden, der die Carbonylgruppe am mittleren aromatischen Kern trägt. Dabei stellt der dreikernige, aromatische Ester die stäbchenförmige Einheit des Mesogens dar (Abbildung 26).

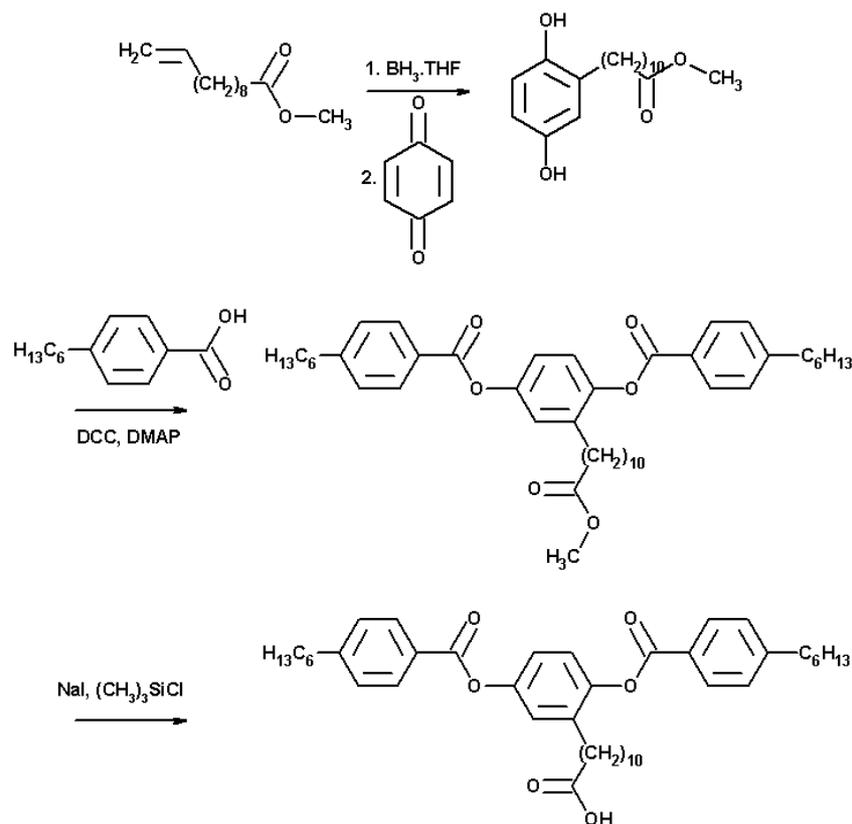


Abbildung 26: Syntheschema von C₁₁-LM

Die Reaktion wurde in drei Stufen durchgeführt, wobei in einer Eintopfreaktion unmittelbar nach der Hydroborierung des olefinischen Esters die Alkylierung von p-Benzochinon stattfand. Letztere lief über eine radikalische 1,4-Addition ab. Das intermediär gebildete, stabile Enolborinat wurde zu einem weniger stabilen Enol hydrolysiert, welches zum gewünschten Hydrochinonderivat tautomerisierte.¹⁶ Die anschließende selektive Verseifung des Alkylesters ergab die mesogene Säure C₁₁-LM.¹⁷

Die polymeranaloge Umsetzung des mesogenen Phenylesters C₁₁-LM erfolgte durch Säurechloridveresterung und anschließender Dialyse zur Reinigung des Polymers. Die NMR-Spektren und die Elementaranalysen beweisen das Vorliegen der mesogenfunktionalisierten hyperverzweigten Polyglycerine und deren Reinheit. In Abbildung 27 ist das ¹H-NMR-Spektrum von PG₂₆₀₀(C₁₁-LM)₉₀ dargestellt.

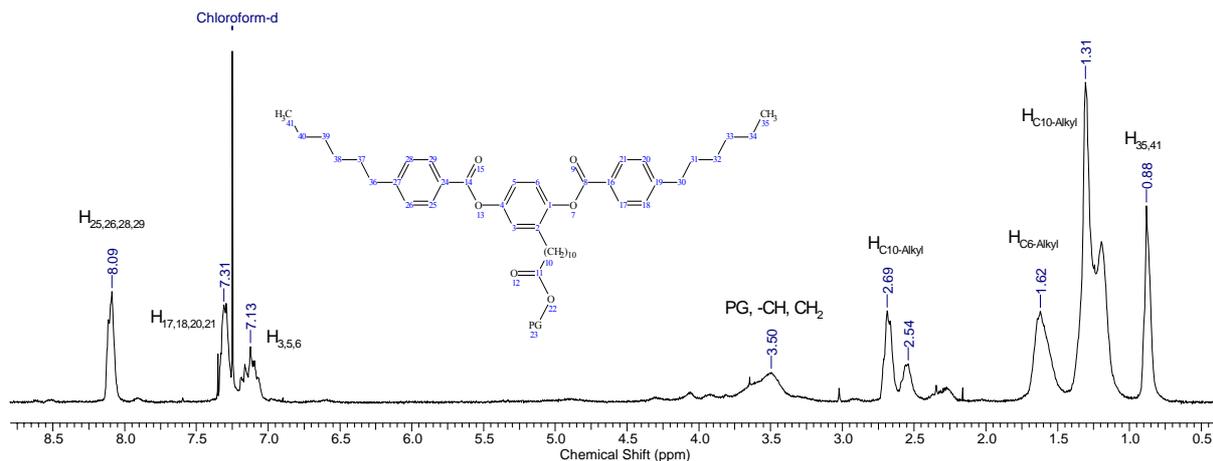


Abbildung 27: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{PG}_{2600}(\text{C}_{11}\text{-LM})_{90}$

Bei den mittels GPC bestimmten Polydispersitäten handelt es sich wiederum um apparente Polydispersitäten. Die Molekulargewichte wurden aus ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen errechnet.

	M_n / g mol^{-1}	M_w/M_n	F / %	DSC-Daten / $^{\circ}\text{C}$
$\text{PG}_{2600}(\text{C}_{11}\text{-LM})_{50}$	14.300	1.9	48	g -17 i
$\text{PG}_{2600}(\text{C}_{11}\text{-LM})_{90}$	23.500	1.5	87	g -10 i
$\text{PG}_{500}(\text{C}_{11}\text{-LM})_{50}$	3.100	1.4	45	g -9 i

M_n : ^1H -NMR in CDCl_3 , M_w/M_n : GPC in CHCl_3 , F (Funktionalisierungsgrad): ^1H -NMR in CDCl_3

Tabelle 5: Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen

Unter Variation des Funktionalisierungsgrades und des Molekulargewichtes des Polymers wurden die in Tabelle 5 aufgeführten Substanzen hergestellt. DSC-Untersuchungen ergaben, dass die Anbindung der Mesogene zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur des Polymergerüsts aufgrund starker Mesogen-Mesogen-Wechselwirkungen führt. Jedoch wies keines der Materialien flüssigkristalline Eigenschaften auf. Bislang sind in der Literatur der hochverzweigten Polymere ausschließlich Dendrimere niedriger Generation bekannt, die erfolgreich mit lateralen Mesogenen funktionalisiert werden konnten und bei denen die Ausbildung einer nematischen Phase realisiert wurde.

Jedoch blieb auch unter Verwendung eines Polyglyceringerüsts mit einem Molekulargewicht von 500 g/mol die Bildung einer Mesophase aus. Denkbar wäre ebenfalls, dass die mesogene Säure C₁₁-LM nicht genügend Rigidität besitzt, um eine LC-Phase zu induzieren bzw. aufgrund sterischer Hinderung keine geordnete Phase ausgebildet werden kann. Des Weiteren handelt es sich beim hyperverzweigten Polyglycerin bereits um ein flexibles Polymergerüst, so dass ein Spacer nicht zwingend notwendig ist, um eine Mesophase zu erzeugen. Die Entkopplung der Mesogenmobilität vom Gerüst ist durch die Flexibilität der einzelnen Polymerarme gewährleistet. In einigen Fällen kann ein Spacer so zu einer Destabilisierung der Mesophase beitragen. Aus diesem Grunde wurde ein weiteres Mesogen mit lateralem Anbindungspunkt synthetisiert, welches keinen Spacer besitzt.

3.1.3.2 Laterale Anbindung mit C₁-Spacer

Die Arbeiten von *Goodby und Mehl*^{15a,b} als auch von *Serrano et al.*^{15c} haben gezeigt, dass eine laterale Anbindung von Mesogenen an Dendrimere eine nematische LC-Phase induziert. Im Fall des Polyglycerins hat, wie in Kapitel 3.1.3.1 beschrieben, dieses Strukturkonzept jedoch nicht zum Erfolg geführt. Eine mögliche Ursache wäre hier, dass der Spacer beim hochflexiblen Polyglycerin einen destabilisierenden Einfluss auf die LC-Phase hat. Die Entkopplung der Mesogendynamik vom Gerüst ist durch die Flexibilität der einzelnen Polymerarme des Polyglycerins gewährleistet, so dass ein Mesogen mit lateralem Anbindungspunkt synthetisiert wurde, welches keinen Spacer besitzt.

Die Umsetzung von p-Anisoylchlorid mit 2,5-Dihydroxybenzoesäure ergibt in einer einstufigen Säurechloridveresterung in Pyridin nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das gewünschte Mesogen C₁-LM (Abb. 28).

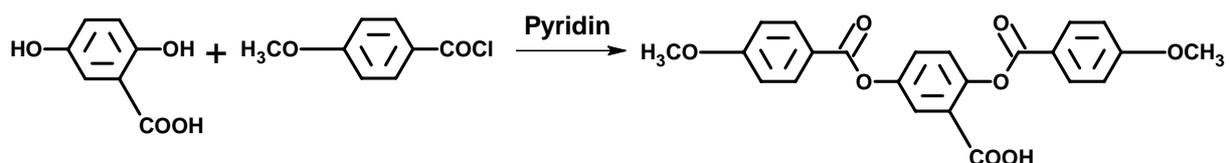
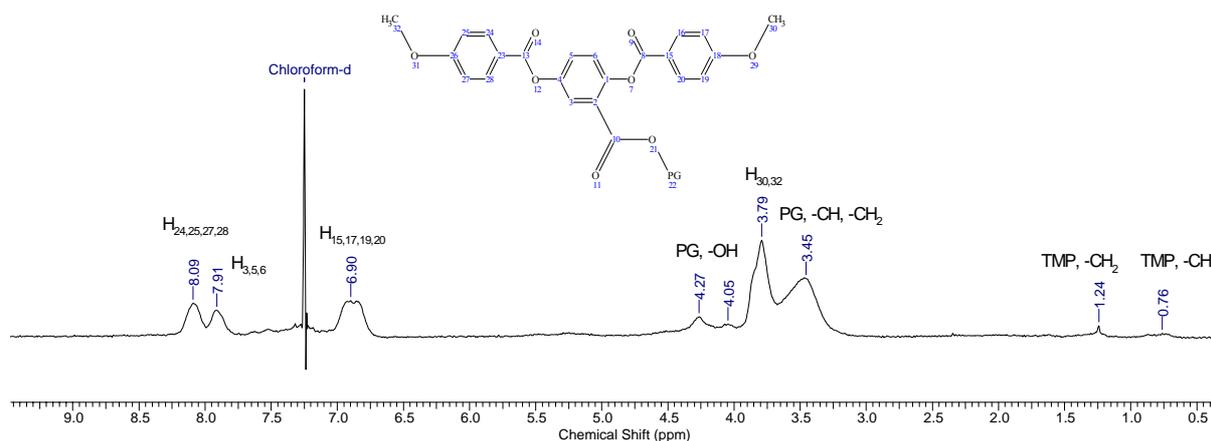


Abbildung 28: Synthese von C₁-LM

Die polymeranaloge Umsetzung des mesogenen Phenylesters C₁-LM erfolgte durch Säurechloridveresterung und anschließender Dialyse zur Reinigung des Polymers. Die NMR-Spektren und die Elementaranalysen beweisen das Vorliegen der mesogenfunktionalisierten hyperverzweigten Polyglycerine und deren Reinheit. In Abbildung 29 ist das ¹H-NMR-Spektrum von PG₂₆₀₀(C₁-LM)₅₀ dargestellt.



PG: Polyglycerin, TMP: 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan (Startermolekül des Polyglycerins)

Abbildung 29: ¹H-NMR-Spektrum von PG₂₆₀₀(C₁-LM)₅₀

Bei den mittels GPC bestimmten Polydispersitäten handelt es sich um apparente Polydispersitäten. Die Molekulargewichte wurden aus ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen errechnet.

	M_n / g mol⁻¹	M_w/M_n	F / %	DSC-Daten / °C
PG₂₆₀₀-(C₁-LM)₅₀	10.500	1.4	58	g 31 i
PG₅₀₀₀-(C₁-LM)₅₀	17.500	1.3	52	g 40 i

M_n: ¹H-NMR in CDCl₃, M_w/M_n: GPC in CHCl₃, F (Funktionalisierungsgrad): ¹H-NMR in CDCl₃

Tabelle 6: Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen

In Tabelle 6 sind die synthetisierten Verbindungen aufgelistet. Hierbei wurde das Molekulargewicht variiert. Um eine sterische Hinderung der Mesogene und somit das Ausbleiben einer Mesophase zu vermeiden, wurde jeweils ein Funktionalisierungsgrad von 50% gewählt.

DSC-Untersuchungen ergaben, dass die Anbindung der Mesogene im Vergleich zu den Substanzen mit C₁₁-Spacer zu einer größeren Erhöhung der Glasktemperatur des Polymergerüsts führt. Jedoch wies keines der Materialien flüssigkristalline Eigenschaften auf. Hieraus kann geschlossen werden, dass im Falle der flexiblen hyperverzweigten Polymere Phenylester als Mesogene zur Induktion flüssigkristalliner Phasen ungeeignet zu sein scheinen.

Ihr Molekülgerüst besitzt durch die Esterbindung zu große Flexibilität für die Induktion einer stabilen Mesophase. Mögliche einsetzbare Mesogene wären Substanzen mit nachfolgend gezeigter Grundstruktur (Abb. 30). Entscheidend ist hierbei, dass die in Abbildung 30 gezeigten Grundstrukturen einen ausgedehnten rigiden Molekülteil besitzen. Besonders im Falle des hochflexiblen Polyglycerins ist dies notwendig, da für die Ausbildung geordneter Überstrukturen dem Polymergerüst eine anisotrope Ordnung aufgezwungen werden muss. Im Fall flüssigkristalliner Polymere liegen immer zwei Tendenzen in Konkurrenz zueinander vor. Auf der einen Seite die Tendenz der anisometrischen Einheiten (Mesogene) zur Ausbildung geordneter Strukturen (Enthalpiegewinn), und auf der anderen Seite die Tendenz der Polymerketten nach isotroper Anordnung (Entropiegewinn).

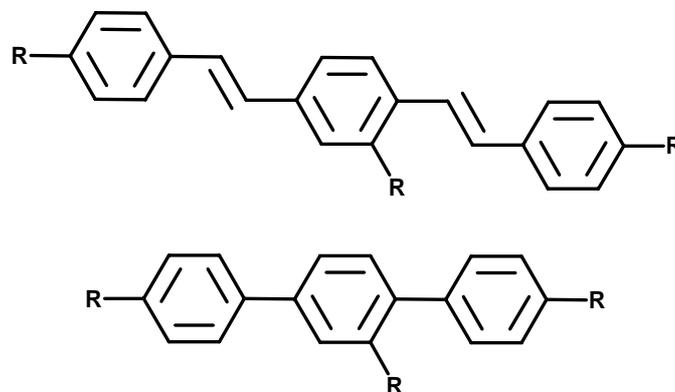


Abbildung 30: Grundstrukturen für laterale Mesogene mit ausreichender Rigidität

3.2 Lyotrope Flüssigkristalline Hyperverzweigte Polyglycerine

In den vorangegangenen Kapiteln wurde ausschließlich das thermotrope Verhalten der flüssigkristallinen Polyglycerine untersucht. Eine notwendige Bedingung für die Mesogenität eines Moleküls ist in diesem Fall eine von der Kugelform abweichende Gestalt. Einzelmoleküle sind jedoch keineswegs die einzigen Struktureinheiten realer Systeme, die anisometrisch sein können. Zum Beispiel kann sich in Lösungen unter bestimmten

Voraussetzungen eine Anzahl von Molekülen zu physikalisch gebundenen Aggregaten assoziieren; dies trifft z. B. für Seife in Wasser zu. Derartige als Mizellen bezeichnete Molekülaggregate können eine nichtkugelige Form annehmen und sind als mesogene Phasenbausteine anzusehen. In der Regel sind Form und Größe von Molekülassociaten in Lösung konzentrationsabhängig; ursprünglich kugelförmige Mizellen können bei Aufkonzentrieren der Lösung in die Stäbchen- oder Scheibchenform übergehen. Konzentrationsänderungen haben daher über die Veränderungen der Molekülaggregate Zustandsänderungen der Lösung zur Folge. Hierbei können Mesophasen auftreten. Dieser Befund führte zu der Begriffsbildung „lyotroper Flüssigkristall“ (griech. = lösen).

Eine überschneidungsfreie Abgrenzung thermotroper gegen lyotrope Flüssigkristalle ist unmöglich; insbesondere weisen lyotrope Flüssigkristalle auch thermisch induzierte Phasenumwandlungen auf, zum Teil auch zwischen verschiedenen flüssigkristallinen Phasen. Systeme mit ausgeprägtem lyotropen als auch thermotropen Verhalten werden als amphotrop bezeichnet.¹⁸

Die in Kapitel 3.1 untersuchten flüssigkristallinen Polyglycerine haben aufgrund ihrer Kern-Schale-Struktur mit polarem Kern und apolarer Schale (Mesogene) amphiphilen Charakter und sollten somit ebenfalls in einem binären Polymer/Wasser-System lyotrope flüssigkristalline Eigenschaften zeigen.

Das Mesophasenverhalten der in Tabelle 7 aufgeführten Substanzen nach Zusatz von Wasser wurde polarisationsmikroskopisch untersucht. Hierbei wurden Proben der einzelnen Substanzen zwischen Objektträgern präpariert und entionisiertes Wasser (10 µl) zwischen die Objektträger pipettiert. Anschließend wurden diese Proben langsam mit Hilfe eines Heiztisches bis zur isotropen Schmelze erhitzt und das Phasenverhalten polarisationsmikroskopisch untersucht.

PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₅₀ und PG₂₆₀₀-(C₁₁-CB)₅₀ zeigen keine lyotropen Eigenschaften. PG₂₆₀₀-(C₅-CB)₉₀ und PG₂₆₀₀-(C₁₁-CB)₉₀ zeigen nach Zusatz von Wasser eine Erhöhung der Phasenübergangstemperatur von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze. In beiden Fällen ist eine für lamellare Strukturen typische Textur in Form sogenannter Malteserkreuze zu beobachten (Abb. 31).

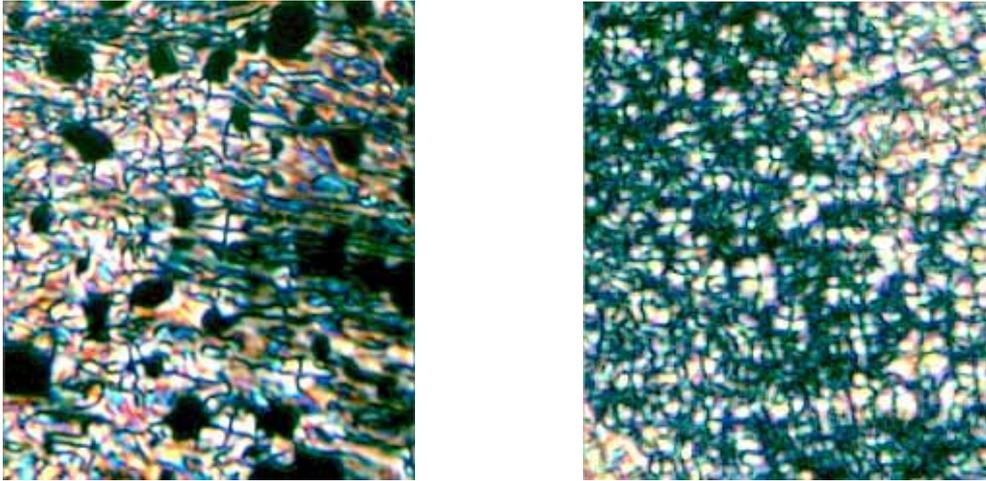


Abbildung 31: Textur von $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_5\text{-CB)}_{90}$ bei 70°C (links) und $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_{11}\text{-CB)}_{90}$ bei 90°C (rechts) nach Zusatz von Wasser zwischen gekreuzten Polarisatoren (Vergrößerung 250x)

	Thermotrope Phasenübergänge / °C	Lyotrope Phasenübergänge / °C
$\text{PG}_{2600}\text{-(C}_5\text{-CB)}_{50}$	N (cybotaktisch) 70 I	-
$\text{PG}_{2600}\text{-(C}_5\text{-CB)}_{90}$	N (cybotaktisch) 61 I	L 90 I
$\text{PG}_{2600}\text{-(C}_{11}\text{-CB)}_{50}$	Sm_A 90 I	-
$\text{PG}_{2600}\text{-(C}_{11}\text{-CB)}_{90}$	Sm_A 85 I	L 95 I

L = Lamellare Phase

Tabelle 7: Thermotrope und lyotrope flüssigkristalline Polyglycerine

Im Falle amphiphiler Seitenkettenpolymere unterscheidet man zwischen drei Typen:

Typ A:

Polymere, die endständig im hydrophoben Molekülteil verknüpft sind (Schwanz-Schwanz-Verknüpfung).

Typ B:

Polymere, die endständig im hydrophilen Molekülteil verknüpft sind (Kopf-Kopf-Verknüpfung)

Typ C:

Polymere, die in der hydrophil-hydrophoben Grenzschicht der Monomere verknüpft sind.

Die synthetisierten terminal funktionalisierten Polyglycerine gehören zum Typ B, mit einer hydrophoben Oberfläche und einem relativ hydrophilen Kern. Als Konsequenz resultieren eine schlechte Löslichkeit der Polymere auf der wasserreichen Seite und die Bildung von inversen, flüssigkristallinen Phasen auf der polymerreichen Seite. Mögliche mizellare Assoziate sind somit die Ausbildung von Scheibchenstrukturen, inversen Stäbchen oder inversen Kugeln. Die Untersuchungen ergaben nur für die fast vollständig funktionalisierten Polyglycerine ein lyotrop lamellares Phasenverhalten, da hier eine eindeutige Differenzierung zwischen polaren (hydrophilen) und apolaren (hydrophoben) Molekülteilen gewährleistet ist. Im Fall der zu 50% funktionalisierten Polyglycerine finden sich noch polare hydrophile Segmente in der Polymerschale in Form freier Hydroxylgruppen, welche die Ausbildung lyotroper Phasen verhindern.

-
- ¹ D. Demus, B. Zschke, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 100 (1978).
- ² I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, VCH New York (2003).
- ³ A. Sunder, M.-F. Quincy, R. Mülhaupt, H. Frey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2928 (1999); *Angew. Chem.* **111**, 3107 (1999).
- ⁴ M. W. Baars, S. H. Söntjens, H. M. Fischer, H. W. Peerling, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **4**, 2456 (1998).
- ⁵ A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **32**, 4240 (1999).
- ⁶ A. Sunder, T. Bauer, R. Mülhaupt, H. Frey, *Macromolecules* **33**, 1330 (2000).
- ⁷ A. M. Kasha, A. M. Heitz, C. Pugh, *Macromolecules* **31**, 256 (1998).
- ⁸ a) G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures*, Heyden Philadelphia (1984);
b) H. Finkelmann, in *Liquid Crystallinity in Polymer, Principles and Fundamental Properties*, VCH New York (1992).
- ⁹ C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, M. Müller, *Angew. Chem.* **116**, 6340 (2004).
- ¹⁰ A. Kumar, S. Ramakrishnan, *Macromolecules* **29**, 2524 (1996).
- ¹¹ V. P. Shibaev, N. A. Platé, *Adv. Polym. Sci.* **60/61**, 173 (1984).
- ¹² K. Lorenz, D. Hölter, H. Frey, B. Stühn, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **77**, 168 (1997).
- ¹³ R. Haag, J. F. Stumbé, A. Sunder, H. Frey, A. Hebel, *Macromolecules* **33**, 8158 (2000).
- ¹⁴ S. Bauer, H. Fischer, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* **105**, 1658 (1993).
- ¹⁵ a) R. Elsäßer, G. H. Mehl, J. W. Goodby, M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2688 (2001), b) G. H. Mehl, R. Elsäßer, J. W. Goodby, M. Veith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **364**, 219 (2001), c) J. Barberá, R. Giménez, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* **29**, 309 (2002).
- ¹⁶ J. J. Hunt, R. W. Date, B. A. Timimi, G. R. Luckhurst, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10115 (2001).
- ¹⁷ U. Roetz, J. Lindau, W. Weissflog, G. Reinhold, W. Unseld, F. Kuschel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **170**, 185 (1989).
- ¹⁸ H. Stegemeyer (Hrsg.), *Lyotrope Flüssigkristalle – Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*, Steinkopff Darmstadt (1999)

4. Hochgeordnete flüssigkristalline hyperverzweigte Polyglycerine

Durch die terminale Anbindung von Cyanobiphenylmesogenen an hyperverzweigtes Polyglycerin kann ein flüssigkristallines Phasenverhalten aufgrund der anisotropen Eigenschaften des Cyanobiphenylmesogens und der isotropen Eigenschaften des Polyglyceringerüsts induziert werden. Detaillierte Untersuchungen der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieses Systems zeigten (vgl. Kapitel 3.1 dieser Arbeit), dass Cyanobiphenylmesogene aufgrund ihrer geringen Rigidität nur im Fall von Molekulargewichten des Polyglycerins < 2.600 g/mol flüssigkristalline Phasen induzieren können. Des Weiteren konnten nur nematisch cybotaktische oder smektische Mesophasen ausgebildet werden, Überstrukturen mit relativ geringem Ordnungsgrad. Es sollte jedoch möglich sein, bei Wahl eines geeigneten anisotropen Moleküls, auch höhergeordnete flüssigkristalline Phasen zu erhalten. Für weitere Untersuchungen wurden hyperverzweigte Polyglycerine mit promesogenen Stilbenderivaten funktionalisiert und ihr flüssigkristallines Phasenverhalten in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des verzweigten Polymerkerns und der Spacerlänge zwischen Mesogen und Polymergerüst untersucht. Die Stilbenderivate alleine zeigen kein flüssigkristallines Phasenverhalten, zusätzlich kann so überprüft werden, ob auch bei hyperverzweigten Polymeren promesogene Moleküleinheiten für die Induktion flüssigkristalliner Phasen ausreichen.

4.1 Synthese und Charakterisierung

Für Stilbenderivate mit C_1 - und C_{11} -Spacer musste ein effizienter Syntheseweg entwickelt werden. Das Stilbenderivat C_1 -ST ist über eine vierstufige Synthese (Abbildung 27), das Stilbenderivat C_{11} -ST über eine fünfstufige Synthese zugänglich (Abbildung 28). Die Veretherung in der ersten Stufe erfolgte nach Williamson. In einer anschließenden Wittig-Reaktion wird durch Carbonyl-Olefinierung das Styrolderivat erhalten, welches in einer Heck-Reaktion mit 4-Iodethylbenzoat (C_1 -ST) und 4-Iodphenol (C_{11} -ST) zum jeweiligen Stilbenderivat umgesetzt wird. Im Fall der Synthese von C_1 -ST führt die nachfolgende Verseifung des Esters zum gewünschten Produkt. In einer weiteren Williamson-Reaktion mit 11-Bromundecansäuremethylester wird der C_{11} -Spacer in das Stilbenderivat eingeführt und die anschließende Verseifung ergibt das Produkt C_{11} -ST. Die synthetisierten Stilbene besitzen ein im Vergleich zum Cyanobiphenyl wesentlich rigideres Molekülgerüst. Des Weiteren

sollen die zwei peripheren C₁₀-Alkylketten eine Krümmung in der molekularen Anordnung erleichtern und so zur Ausbildung von columnaren Mesophasen führen. Zur Untersuchung des Einflusses der Spacerlänge auf die Mesophase, wurden ein C₁-Spacer und ein C₁₁-Spacer gewählt. Der C₁-Spacer soll zeigen, ob die Flexibilität des hyperverzweigten Polyglycerins alleine bereits zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen ausreicht.

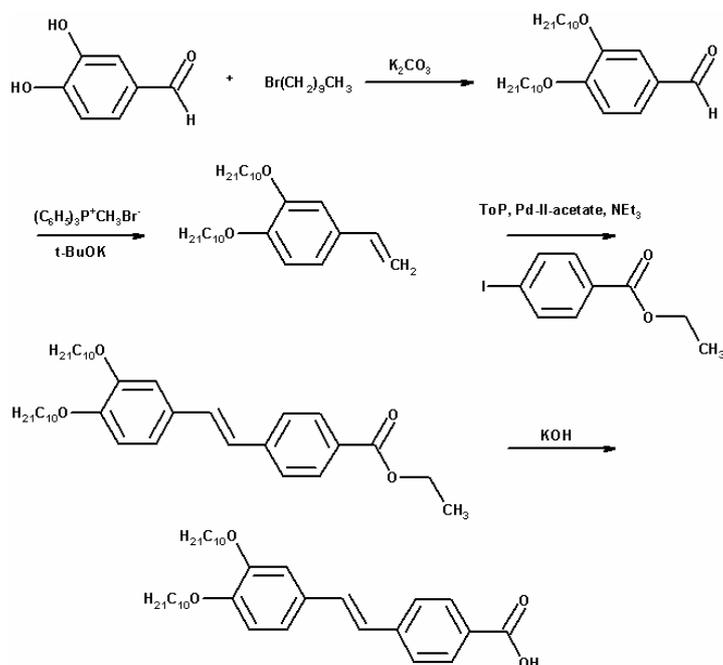


Abbildung 27: Synthese von C₁-ST

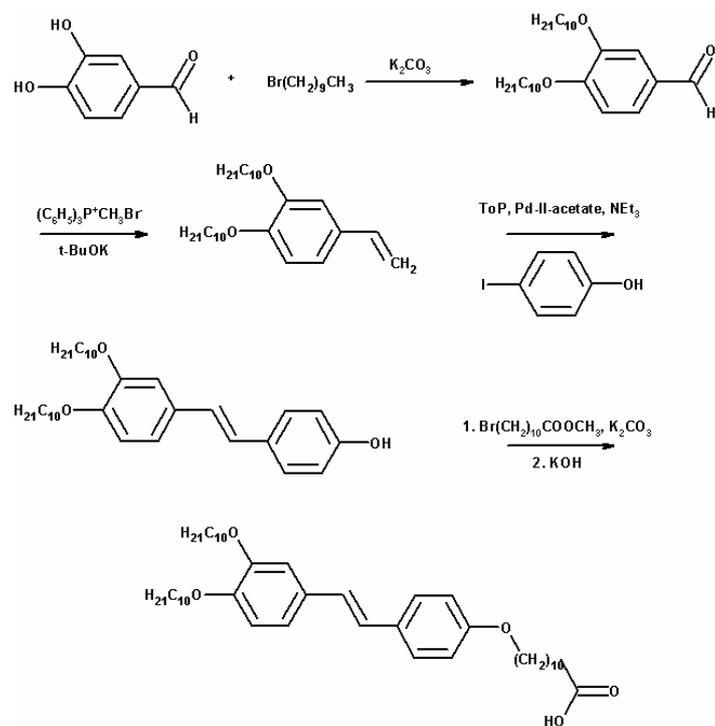


Abbildung 28: Synthese von C₁₁-ST

Zur weiteren polymeranalogen Umsetzung wurde die für Polyglycerine entwickelte Säurechloridveresterung (Abschnitt 3.1.1.2) eingesetzt (Abbildung 29). Die weitere Aufreinigung der Polymere erfolgte mittels Dialyse.

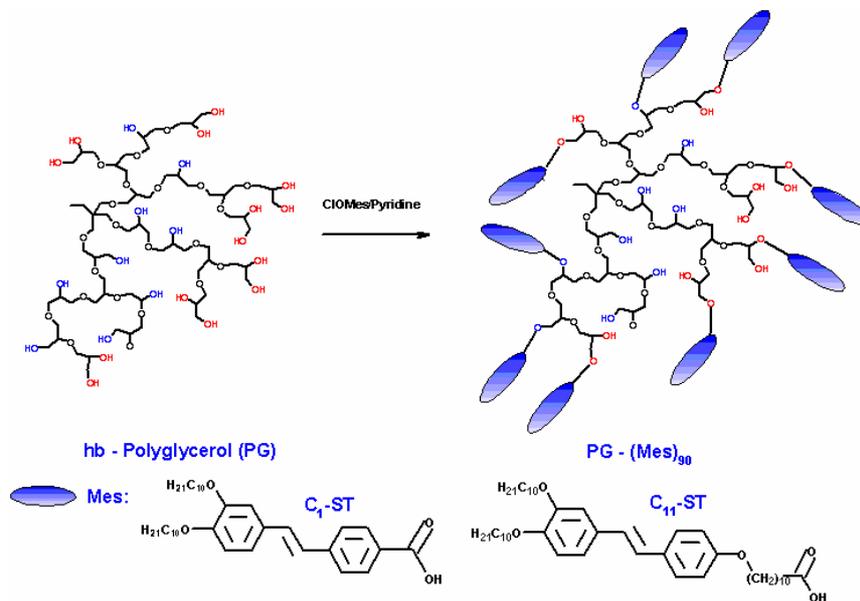


Abbildung 29: Veresterung des Polyglycerins mit Stilbenderivaten

Sowohl NMR-Spektren als auch Elementaranalysen beweisen das Vorliegen der mesogenfunktionalisierten hyperverzweigten Polyglycerine und deren Reinheit. In Abbildung 30 ist das ¹H-NMR-Spektrum von PG₂₆₀₀(C₁-ST)₉₀ dargestellt.

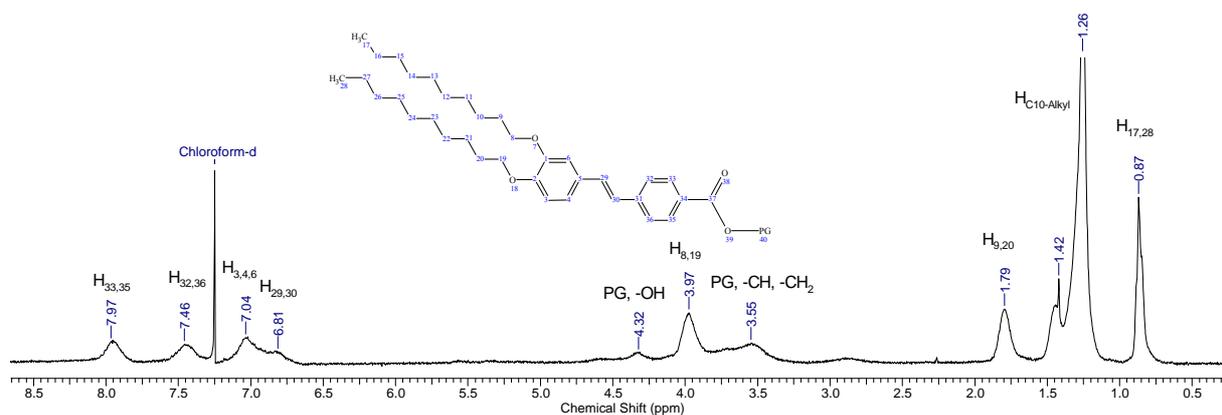


Abbildung 30: ¹H-NMR-Spektrum von PG₂₆₀₀(C₁-ST)₉₀

Aus dem Verhältnis der Intensitäten der ¹H-Signale für die aromatischen Mesogen-Protonen (δ (ppm) = 7,9 – 6,8) und den Intensitäten der ¹H-Signale des Polyglycerin-Gerüsts (δ (ppm) = 3,7 – 3,2) kann der Funktionalisierungsgrad bestimmt werden, welcher in diesem Fall 90% beträgt.

Die Molekulargewichte wurden aus $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen errechnet (Tabelle 8), da GPC-Messungen bei hypervverzweigten Polymeren oft fehlerhafte Ergebnisse liefern. Die GPC-Daten zeigen in allen Fällen, dass der Effekt des geringeren hydrodynamischen Volumens überwiegt (siehe Kapitel 3.1.1.2), da für alle Proben geringere Molekulargewichte mittels GPC gemessen wurden als erwartet.

	$M_n^1 / \text{g mol}^{-1}$	$M_n^2 / \text{g mol}^{-1}$	M_w/M_n	F / %
PG₅₀₀-(C₁-ST)₉₀	4.640	1.540	1,8	85
PG₁₀₀₀-(C₁-ST)₉₀	8.250	5.830	2,1	87
PG₂₆₀₀-(C₁-ST)₉₀	21.250	8.140	2,0	90
PG₅₀₀₀-(C₁-ST)₉₀	40.740	9.260	1,1	86
PG₂₀₀₀₀-(C₁-ST)₉₀	162.970	4.020	2,7	89
PG_{5000Me}-(C₁-ST)₉₀	14.520	7.250	2,0	87
PG₅₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	5.890	3.200	1,8	90
PG₁₀₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	10.440	2.950	1,9	80
PG₂₆₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	26.860	4.160	1,9	89
PG₅₀₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	51.500	22.620	1,4	88
PG₂₀₀₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	187.150	5.330	2,8	85

PG_{Molekulargewicht}(C_{Spacerlänge}-ST)_{Funktionalisierungsgrad}, M_n^1 : $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , M_n^2 : GPC in CHCl_3 , M_w/M_n : GPC in CHCl_3 , F (Funktionalisierungsgrad): $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3

Tabelle 8: Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen

Vergleicht man die mittels GPC ermittelten Molekulargewichte mit den Molekulargewichten aus $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Berechnungen, so werden diese im Fall der GPC-Messwerte um einen Faktor < 10 unterschätzt. Die GPC-Messungen der hochmolekularen Polyglycerine ($M_n = 20.000 \text{ g/mol}$) ergaben eine Unterschätzung des Molekulargewichtes mit einem Faktor von 40.

Die Polydispersitäten wurden gelpermeations-chromatographisch ermittelt, wobei es sich um apparente Polydispersitäten handelt. Für fast alle Verbindungen wurden Polydispersitäten $M_w/M_n < 2$ gemessen, die für hyperverzweigte Strukturen sehr gering sind.

4.2 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Die synthetisierten Verbindungen wurden mittels DSC auf ihre flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht. Die Messungen wurden mit Heiz- und Kühlraten von $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ durchgeführt. Glasübergangs- und Phasenumwandlungstemperaturen wurden jeweils aus dem zweiten Heizzyklus bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst. In fast allen Fällen wird durch Anbindung der promesogenen Stilbenderivate eine kristalline oder semikristalline Phase induziert. Ein Glasübergang ist nur noch im Fall der hochmolekularen Polyglycerine und des kernmethylierten Polyglycerins zu beobachten, wobei dieser im Vergleich zu dem unfunktionalisierten Polyglycerin um $70 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht ist. Dies deutet auf eine weitgehende Einschränkung der Translations- und Rotationsbewegungen der Polymerketten hin. Das kernmethylierte Polyglycerin zeigt trotz Anbindung rigider Einheiten aufgrund fehlender Wasserstoffbrückenbindungen durch freie Hydroxylgruppen keine Kristallinität. Des Weiteren ist im Vergleich zum nicht-kernmethylierten Polyglycerin gleichen Molekulargewichtes eine Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur in die isotrope Schmelze festzustellen. Dies deutet bereits auf einen stabilisierenden Einfluss des polaren Polyglycerinkerns hin. Eine Erhöhung des Molekulargewichtes bis 2.600 g/mol führt in beiden Serien zu einer Stabilisierung und eine weitere Erhöhung zu einer Destabilisierung der Phasenübergänge von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze. Die Entropie des Polymerkerns scheint dem zu Folge einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Mesophase zu haben. Die Enthalpien der Übergänge von der Mesophase in die isotrope Schmelze sind charakteristisch für Flüssigkristalle, ermöglichen aber keine genaue Bestimmung der Art der Mesophase.

Um weitere Aussagen über die Art der Mesophase der einzelnen synthetisierten Proben treffen zu können, wurden polarisationsmikroskopische Untersuchungen gefolgt von Röntgendiffraktion durchgeführt, welche in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

	Phasenübergangstemperaturen / °C
PG₅₀₀-(C₁-ST)₉₀	k 4,4 (17,6 J/g) semiCr 64 (3,7 J/g) semiCr SmA 121 dec
PG₁₀₀₀-(C₁-ST)₉₀	g 65 Col _h 132,5 (1,6 J/g) i
PG₂₆₀₀-(C₁-ST)₉₀	k 67 (0,2 J/g) semiCr 96 (0,6 J/g) Col _h 136 (0,35 J/g) i
PG₅₀₀₀-(C₁-ST)₉₀	k 71 (5,0 J/g) semiCr SmA 118 (2,3 J/g) i
PG₂₀₀₀₀-(C₁-ST)₉₀	g 58 i
PG_{5000Me}-(C₁-ST)₉₀	g 56 (0,2 J/g) semiCr SmA 100 (1,2 J/g)
PG₅₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	k ₁ 59 (6,2 J/g) k ₂ 93 (37 J/g) i
PG₁₀₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	semiCr SmA 89 (27 J/g) i
PG₂₆₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	semiCr SmA 92 (18 J/g) SmA 122 (1,8 J/g) i
PG₅₀₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	semiCr 93 (19 J/g) SmA 112 (2,8 J/g) i
PG₂₀₀₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	g 76 i

g = Glasübergang, semiCr = Semi-kristallin, k = kristallin, Col_h = columnar hexagonal, Sm A = smektisch A, i = isotrope Schmelze, dec = Zersetzung

Tabelle 9: DSC-Daten der synthetisierten Verbindungen

4.3 Polarisationsmikroskopie

Die Materialien wurden mit dem Polarisationsmikroskop unter langsamem Abkühlen aus der isotropen Schmelze untersucht. Die hier beobachteten Phasenübergangstemperaturen der Übergänge aus der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze stimmen mit den Übergangstemperaturen überein, welche mittels DSC gemessen wurden.

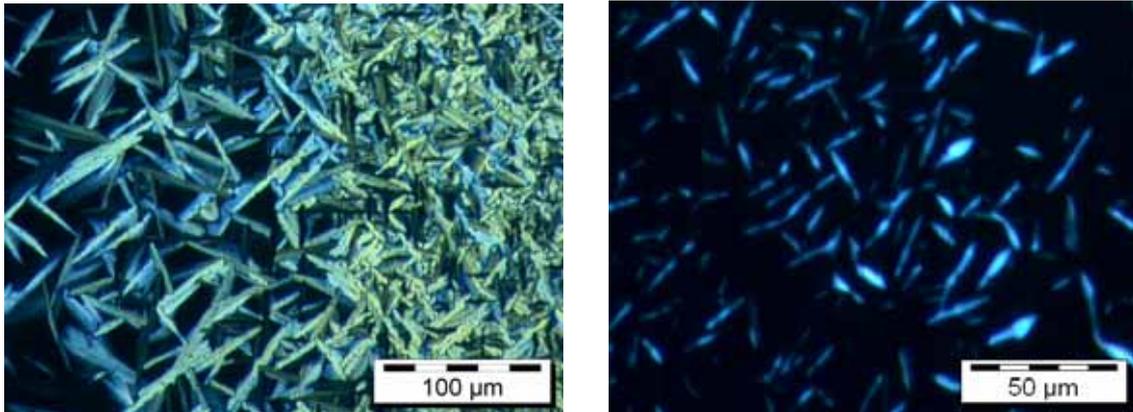


Abbildung 31: Textur von $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_1\text{-ST)}_{90}$ bei 124 °C (links) und $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_{11}\text{-ST)}_{90}$ bei 120 °C (rechts) zwischen gekreuzten Polarisatoren (Vergrößerung 250x)

In Abbildung 31 sind die Texturen von $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_1\text{-ST)}_{90}$ und $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_{11}\text{-ST)}_{90}$ gezeigt. Die Bâtonnet-Struktur von $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_{11}\text{-ST)}_{90}$ könnte auf eine smektische Phase deuten. $\text{PG}_{2600}\text{-(C}_1\text{-ST)}_{90}$ zeigt keine eindeutig zuzuordnende Textur. Eine eindeutige Bestimmung der Mesophase ist sowohl durch die dargestellten Texturen als auch die Texturen der anderen synthetisierten Substanzen nicht möglich. Die genaue Bestimmung der Mesophase muss hier mittels Röntgenstreuung durchgeführt werden.

4.4 Weit- und Kleinwinkelröntgenstreuung

Die flüssigkristallinen Materialien wurden röntgendiffraktometrisch untersucht, um die Art der jeweils vorliegenden Mesophase zu bestimmen. In Abbildung 32 und 33 sind die Röntgendiffraktogramme eines funktionalisierten Polyglycerins mit C₁- und C₁₁-Spacer dargestellt.

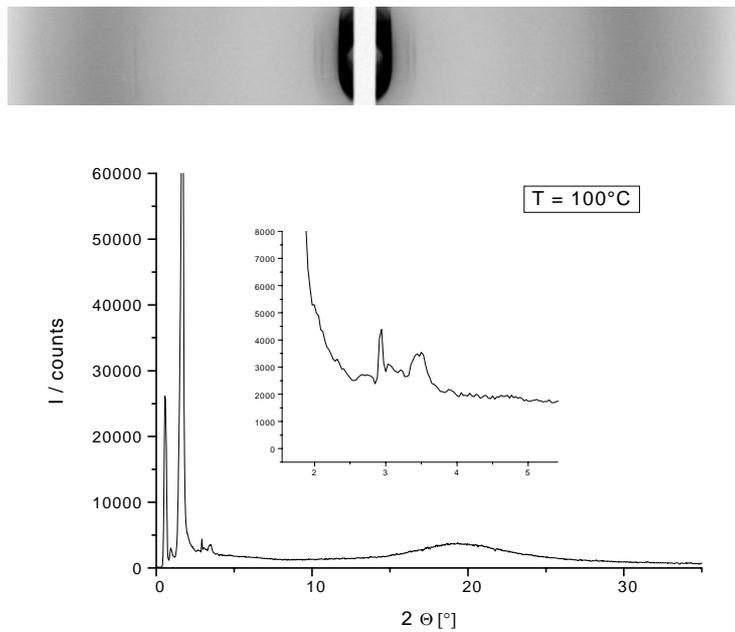


Abbildung 32: Röntgendiffraktogramm von PG₂₆₀₀-(C₁-ST)₉₀ bei 100 °C

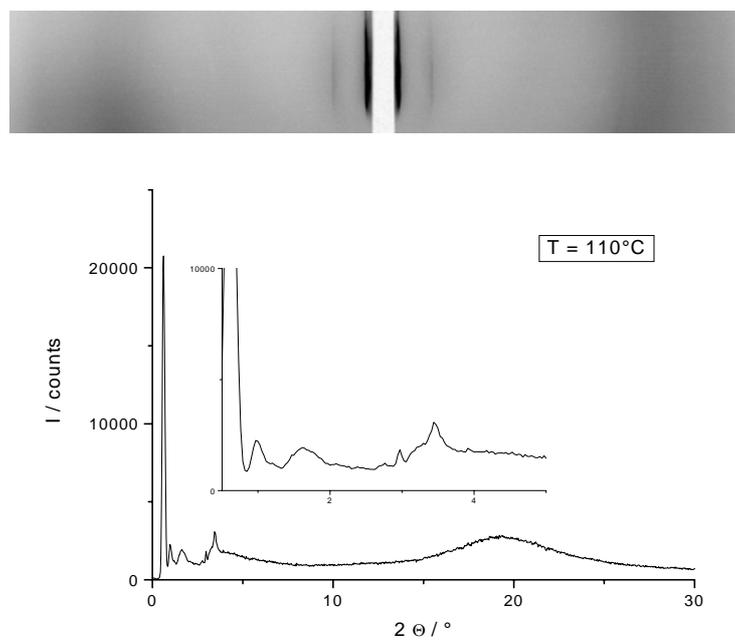


Abbildung 33: Röntgendiffraktogramm von PG₂₆₀₀-(C₁₁-ST)₉₀ bei 110 °C

Das Röntgendiffraktogramm zeigt für die Polymere mit C₁-Spacer einen diffusen Halo im Weitwinkelbereich und drei Reflexe im Kleinwinkelbereich. Die Abstände der Reflexe sind in einem für columnar hexagonale Mesophasen charakteristischen Verhältnis von 1, $\sqrt{3}$ und $\sqrt{4}$. Im deutlichen Gegensatz dazu bilden die hyperverzweigten Polymere mit C₁₁-Spacer smektische A-Phasen. Neben einem für die flüssigkristalline Phase charakteristischen diffusen Halo im Weitwinkelbereich sind zwei weitere Reflexe mit Abständen im Verhältnis von eins zu zwei im Röntgendiffraktogramm zu erkennen.

Nachfolgend werden die beiden Systeme mit unterschiedlichen Spacerlängen detailliert beschrieben und die Ergebnisse mit denen für perfekt verzweigte Dendrimere verglichen.¹

4.5 Zusammenfassung

Columnar Hexagonale Systeme

Die Anbindung promesogener Stilbeneinheiten an Polyglycerin über einen C₁-Spacer führt zur Bildung phasensegregierter Systeme und columnar hexagonaler Mesophasen (Tabelle 10).

	Phasenübergänge T / °C	d _{mes} / Å	I	hk	d _{calc} / Å	Charakterisierung
PG₅₀₀-(C₁-ST)₉₀	k 4,4 (17,6*) semiCr 64 (3,7*) semiCr Sm A 121 dec.	58,6 39,8 4,4	VS S br	- - -	- -	T = 90 °C
PG₁₀₀₀-(C₁-ST)₉₀	g 65 Col _h 132,5 (1,6*) i	50,9 29,5 25,5 4,4	VS M M br	10 11 20	51,0 29,4 25,5	T = 100 °C a = 58,8 Å S = 2.992 Å ² V _{cell} = 13.165 Å ³ N = 0,9
PG₂₆₀₀-(C₁-ST)₉₀	k 67 (0,2*) semiCr 96 (0,6*) Col _h 136 (0,35*) i	50,2 29,1 24,9 4,4	VS M M br	10 11 20	50,1 28,9 25,1	T = 100 °C a = 58,0 Å S = 2911 Å ² V _{cell} = 12.804 Å ³ N = 0,3
PG₅₀₀₀-(C₁-ST)₉₀	k 71 (5,0*) semiCr Sm A 118 (2,3*) i	54,9 39,3 4,4	br M br	- -	- -	T = 110 °C
PG₂₀₀₀₀-(C₁-ST)₉₀	g 58 i					
PG_{5000Me}-(C₁-ST)₉₀	g 56 (0,2 J/g) semiCr SmA 100 (1,2 J/g) i	53,0 40,5 4,4	VS M br	- -	- -	T = 80 °C

* ΔH in J/g, I: Intensität (VS = sehr intensiv, S = intensiv, M = mittel, br = breit)

Tabelle 10: Charakterisierung der Mesophasen der Polyglycerine PG_x-(C₁-ST)₉₀

Die Berechnung der in Tabelle 10 angegebenen Zahlenwerte für die Charakterisierung der columnar hexagonalen Mesophase wird im Folgenden beschrieben. Ausgehend vom ersten Bragg-Reflex d_{10} können verschiedene Parameter berechnet werden, die eine Aussage über die Organisation der Moleküle in der columnar hexagonalen Phase erlauben (Abbildung 34). Der Parameter a (Gleichung 2) gibt den Abstand zwischen den einzelnen Säulen der hexagonalen Phase an und ermöglicht eine Aussage über die Symmetrie der zweidimensionalen Anordnung.

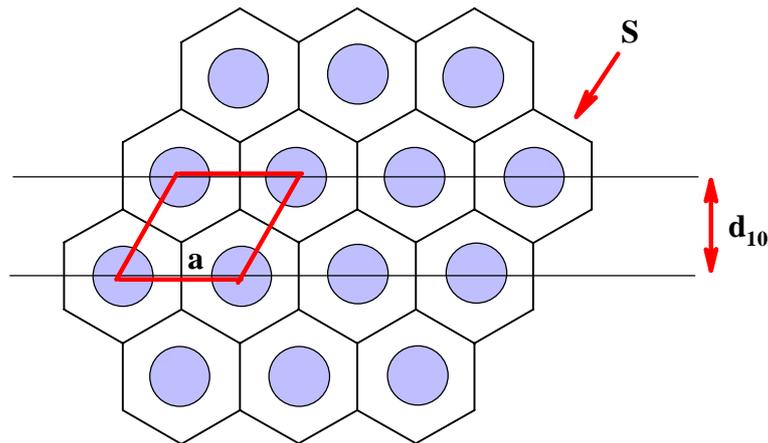


Abbildung 34: Schematische Darstellung einer columnar hexagonalen Phase
(blau = Polymerkern, PG)

$$a = \frac{2 \langle d_{10} \rangle}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

Mit Hilfe der Messwerte der weiteren Bragg-Reflexionen kann über nachfolgend genannte Gleichung (Gleichung 3) der genaue Wert für $\langle d_{10} \rangle$ berechnet werden.

$$\langle d_{10} \rangle = \frac{\sum_{h,k} d_{hk} \sqrt{(h^2 + k^2 + hk)}}{N_{hk}} \quad (3)$$

N_{hk} gibt die Anzahl der Reflexionen hk an. Das Röntgendiffraktogramm für PG₂₆₀₀-(C₁₁-ST)₉₀ zeigt drei Reflexionen (Abbildung 32).

Daraus ergibt sich folgende Gleichung für die Berechnung von $\langle d_{10} \rangle$:

$$\langle \mathbf{d}_{10} \rangle = \frac{\mathbf{d}_{10} + \sqrt{3} \mathbf{d}_{11} + \sqrt{4} \mathbf{d}_{20}}{3} \quad (4)$$

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Charakterisierung der columnar hexagonalen Phase ist die Fläche S eines Hexagons (Gleichung 5).

$$\mathbf{S} = \mathbf{a} \times \langle \mathbf{d}_{10} \rangle \quad (5)$$

Mit Hilfe der Fläche S und der Höhe h der Zelle kann nun sehr einfach das Volumen einer hexagonalen Zelle errechnet werden (Gleichung 6). h ist der mittlere Abstand der Mesogene und ist im Röntgendiffraktogramm als diffuser Halo, in unserem Fall bei 4,4 Å, zu sehen.

$$\mathbf{V}_{\text{cell}} = \mathbf{S} \times \mathbf{h} \quad (6)$$

Die Anzahl N der Moleküle in einer hexagonalen Zelle der Höhe h errechnet sich aus dem Volumen einer hexagonalen Zelle V_{cell} (Gleichung 7) und dem molekularen Volumen V_{mol} (Gleichung 8) bei 25 °C der jeweiligen Substanz.

$$\mathbf{N} = \frac{\mathbf{V}_{\text{cell}}}{\mathbf{V}_{\text{mol}}} \quad (7)$$

$$\mathbf{V}_{\text{mol}} = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{N} \rho} \quad (8)$$

Das molekulare Volumen V_{mol} ergibt sich aus der Avogadro-Zahl N_A , dem Molekulargewicht M und der Dichte ρ , wobei $\rho = 1$ ist. Gleichung 8 gilt jedoch nur bei einer Temperatur von 25 °C. Für die Berechnung des molekularen Volumens bei beliebigen Temperaturen muss ein Korrekturfaktor eingeführt werden (Gleichung 9).

$$V_{\text{mol}}^T = V_{\text{mol}}^{T_0} \left(\frac{V_{\text{CH}_2}^T}{V_{\text{CH}_2}^{T_0}} \right) \quad (9)$$

$V_{\text{CH}_2}^{T_0}$ ist das molekulare Volumen einer Methylengruppe bei 25 °C. $V_{\text{CH}_2}^T$ ist das molekulare Volumen der aliphatischen Ketten als Funktion der Temperatur T, welches nach Gleichung 10 berechnet werden kann. Gleichung 10 wurde aus dilatometrischen Messungen ermittelt und zeigt eine lineare Abhängigkeit des molekularen Volumens von der Temperatur T.²

$$V_{\text{CH}_2}^T = 26,56 + 0,0202 T \quad (10)$$

Entgegen den für terminal funktionalisierte flüssigkristalline Dendrimere^{1b} und flüssigkristalline Seitenkettenpolymere³ notwendigen strukturellen Voraussetzungen, ist für die Ausbildung einer Mesophase im Fall der hyperverzweigten flüssigkristallinen Polyglycerine kein Spacer zwischen Polymergerüst und anisotroper Moleküleinheit notwendig. Obwohl die hyperverzweigten Polyglycerine keine zentrosymmetrische Geometrie wie ihre perfekt verzweigten Analoga aufweisen, so können sie dennoch supramolekulare Strukturen in Form columnarer Mesophasen ausbilden. Die Polyglycerine mit einem Molekulargewicht von 1.000 g/mol und 2.600 g/mol bilden eine wohldefinierte columnar hexagonale Mesophase über einen breiten Temperaturbereich von 65 °C bis 136 °C aus. Durch Mikrophasenseparation ordnet sich das flexible Polymergerüst im Zentrum an, die anisotropen Moleküleinheiten werden aufgrund der zwei peripheren Alkylketten daran gehindert eine parallele Anordnung einzunehmen und richten sich radial aus. Durch Anordnung der einzelnen Scheiben in Säulen entsteht eine columnar hexagonale Mesophase. Der im Vorherigen beschriebene Parameter N (Anzahl der Moleküle in einer hexagonalen Zelle) für die weitere Charakterisierung der Mesophase ergibt, dass beide Polymere bereits eine molekulare Größe besitzen, für die die Besetzung von mehreren Scheiben durch ein Molekül notwendig ist. *Guillon et al.* fanden diesen Effekt für flüssigkristalline Poly(amidoamin)-Dendrimere (PAMAM) erst in der dritten Generation ($M_n > 20.000$ g/mol).^{1a} Daraus lässt sich schließen, dass das hyperverzweigte Polymergerüst in der supramolekularen Struktur ein größeres molekulares Volumen einnimmt als die Dendrimere. Interessanterweise ändert sich der Abstand d_{10} zwischen den einzelnen Säulen mit steigendem Molekulargewicht des Polymers nicht.

Dies bedeutet, dass wie im Fall der Dendrimere, die molekulare Ausdehnung des Polyglycerins parallel zur Säulenachse auftritt.

Polyglycerine mit einem Molekulargewicht größer als 2.600 g/mol und kleiner als 1.000 g/mol bilden keine eindeutige Mesophase, sondern ein phasensegregiertes clusterartiges System, bestehend aus einer lamellaren Struktur eingebettet in eine semi-kristalline Phase. Die Entropie des Polymergerüsts scheint das Mesophasenverhalten zu bestimmen. Ist der Enthalpiegewinn durch die Anordnung der anisotropen Einheiten geringer als der Entropiegewinn durch die isotrope Verteilung der Polymerketten ($\Delta H_{\text{meso}} < \Delta S_{\text{Kern}}$) bleibt die Bildung einer columnar hexagonalen Mesophase aus. Dennoch findet Mikrophasenseparation statt, die zur Bildung zweiphasiger clusterartiger Systeme führt. Wenn $\Delta H_{\text{meso}} = \Delta S_{\text{Kern}}$ sind die Voraussetzungen für die Mikrophasenseparation optimal und es werden columnar hexagonale Mesophasen ausgebildet.

Eine weitere interessante Fragestellung in diesem Rahmen besteht hinsichtlich der Rolle der verbleibenden Hydroxylgruppen des Polyglycerinkerns. Hierzu wurde ein Polyglycerin mit einem Molekulargewicht von 5.000 g/mol kernmethyliert (Kapitel 3.1.2), anschließend mit promesogenen Stilbeneinheiten funktionalisiert und auf sein flüssigkristallines Phasenverhalten untersucht. Durch die fehlenden Hydroxylgruppen können keine Wasserstoffbrückenbindungen mehr ausgebildet werden. Dadurch ist die Bildung einer kristallinen Phase nicht mehr möglich, wie im Fall des nicht-methylierten Polyglycerins mit gleichem Molekulargewicht, sondern man erhält einen Glaszustand, der bei Erhöhen der Temperatur in ein zweiphasiges clusterartiges System, bestehend aus einer lamellaren Struktur eingebettet in eine semi-kristallinen Phase, übergeht. Die Kernmethylierung hat ganz offensichtlich einen destabilisierenden Einfluss auf die Mesophase. Der Vergleich der Übergangstemperaturen des apolaren Polyglycerinkerns mit dem entsprechenden polaren Polyglycerin zeigt eine Erniedrigung von der Mesophase in die isotrope Schmelze von 18 °C. Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind also notwendig für die Stabilisierung der Polymerstruktur in der Mesophase.⁴ *Serrano et al.* fanden diesen Effekt ebenfalls bei Untersuchungen an flüssigkristallinen Poly(amidoamin)-Dendrimeren (PAMAM).^{1a,c} Im Vergleich zu flüssigkristallinen Poly(propylenimin)-Dendrimeren (DAB) ist die Stabilität der flüssigkristallinen Phase aufgrund der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen wesentlich größer.

Die Wechselwirkungen des polaren Polymerkerns kombiniert mit der Mikrophasenseparation stabilisieren den columnaren Kern. Die peripheren Alkylketten erzwingen eine radiale Anordnung der promesogenen Gruppen und induzieren die columnare Struktur. Gleichzeitig

tragen die Alkylketten zur Fluidität der Säulen untereinander und somit zur flüssigkristallinen Natur der Phase bei.

Zusammenfassend ist das Mesophasenverhalten der flüssigkristallinen Polyglycerine stark vergleichbar mit dem von Carbosilan-, Poly(amidoamin)- und Poly(propylenimin)-Dendrimeren. Die Entropie des Polymerkerns hat jedoch einen größeren Einfluss auf die Bildung der Mesophase als im Fall der perfekt verzweigten Analoga.

Smektische Systeme

Die Anbindung promesogener Stilbeneinheiten an Polyglycerin über einen C₁-Spacer führt teilweise zur Bildung columnar hexagonaler Mesophasen. Eine Verlängerung des Spacer führt durch eine stärkere Entkopplung der anisotropen Moleküleinheiten vom Polymergerüst zur Bildung smektischer Systeme. Die Verlängerung des Spacers hat somit auch hier, wie bereits für die Cyanobiphenylmesogene beschrieben (Kapitel 3.1), einen Einfluss auf die Art der Mesophase. Zur weiteren Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurde der Einfluss des Molekulargewichtes auf die Mesophase untersucht (Tabelle 11).

	Phasenübergänge T / °C	d _{mes} / Å	I	00l	d _{calc} / Å	
PG₅₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	k ₁ 59 (6,2*) k ₂ 93 (37*) i	-	-	-	-	
PG₁₀₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	semiCr SmA 89 (27*) i	63,9 33,2 22,3 4,4	VS S M br	-	-	T = 80 °C
PG₂₆₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	semiCr SmA 92 (18*) SmA 122 (1,8*) i	74,8 24,8 4,4	VS S br	001 003	74,4 24,8	T = 110 °C
PG₅₀₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	semiCr 93 (19*) SmA 112 (2,8*) i	68,5 24,2 4,4	VS S br	001 003	72,6 24,2	T = 100 °C
PG₂₀₀₀₀-(C₁₁-ST)₉₀	g 76 i	-	-	-	-	

* ΔH in J/g, I: Intensität (VS = sehr intensiv, S = intensiv, br = breit)

Tabelle 11: Charakterisierung der Mesophasen der Polyglycerine PG_x-(C₁₁-ST)₉₀

Sowohl das niedermolekulare Polyglycerin ($M_n = 500$ g/mol) als auch das hochmolekulare Polyglycerin ($M_n = 20.000$ g/mol), welches eine hohe Endgruppendichte und somit eine hohe Konzentration an anisotropen Einheiten im Molekül besitzt, zeigen keine flüssigkristallinen Phasen. Im Gegensatz zu Untersuchungen an flüssigkristallinen Carbosilandendrimeren von *Shibaev et al.* werden mit steigendem Molekulargewicht des Polymergerüsts keine supramolekularen columnaren Überstrukturen ausgebildet.⁵

Die Polyglycerine in Bereich von Molekulargewichten von 1.000 g/mol – 5.000 g/mol zeigen bei niedrigen Temperaturen ebenfalls ein phasensegregiertes clusterartiges System aus einer smektischen A-Phase, eingebettet in einer semi-kristallinen Phase. Mit steigendem Molekulargewicht findet in den höheren Temperaturbereichen eine eindeutige Auftrennung des zweiphasigen Systems in eine semi-kristalline und eine flüssigkristalline Phase statt. In Abbildung 35 ist dieser Effekt graphisch dargestellt. *Meijer et al.* beschreiben diesen Effekt ebenfalls für flüssigkristalline Poly(propylenimin)-Dendrimere, die mit Cyanobiphenylmesogenen mit C_{11} -Spacer funktionalisiert wurden.⁶

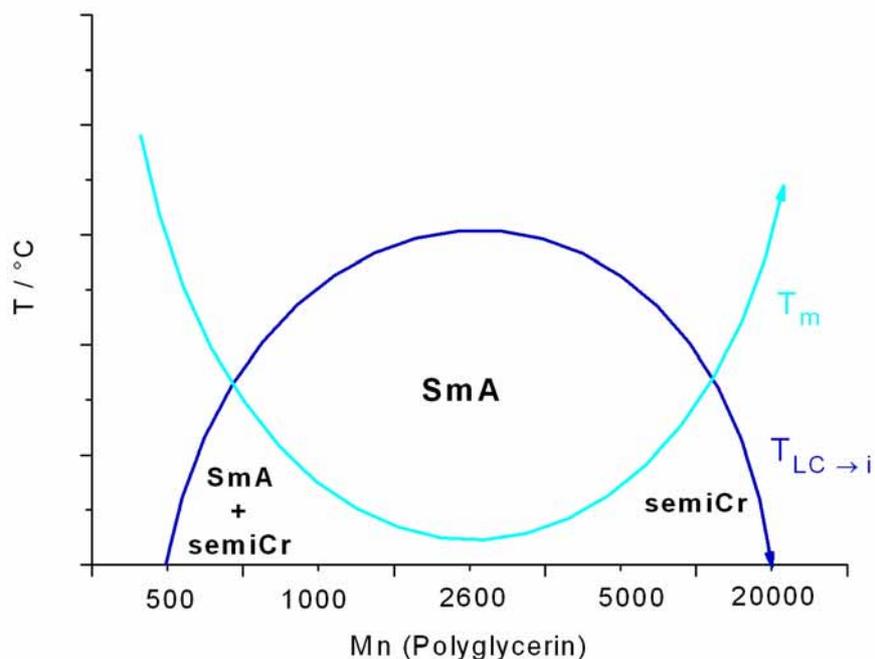


Abbildung 35: Phasendiagramm für die Polyglycerine $\text{PG}_x\text{-(C}_{11}\text{-ST)}_{90}$

Mit steigendem Molekulargewicht des Polyglycerins verändern sich die Schichtabstände der smektischen A-Phasen nur geringfügig. Im Fall der Dendrimere sind die Schichtabstände in smektischen A-Phasen ebenfalls generationsunabhängig. Das Polymergerüst nimmt sowohl im Fall der hyperververzweigten als auch der perfekt verzweigten Polymere eine stark verzerrte

Konformation an, und bestätigt somit die hohe Flexibilität des Polyglyceringerüsts. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen ebenfalls den großen Einfluss des Spacers auf die Art der Mesophase. Eine Verlängerung des Spacers um zehn Methyleinheiten führt zu einer vollständigen Entkopplung der anisotropen Stilbeneinheiten vom Polymergerüst. Der Enthalpiegewinn ΔH für dieses System und somit die Tendenz zur Mikrophasenseparation, ähnlich wie in Blockcopolymeren⁷, zwischen den anisotropen rigiden Einheiten und dem flexiblen Polymergerüst vergrößern sich und führen zur Bildung smektischer Mesophasen. Anhand der untersuchten Systeme werden die Wechselwirkungen zwischen Enthalpie- und Entropiegewinn deutlich.

Im Fall der nieder- und hochmolekularen Polyglycerine (500 g/mol und 20.000 g/mol) ist der Enthalpiegewinn durch die Anordnung der anisotropen Einheiten geringer als der Entropiegewinn durch die isotrope Verteilung der Polymerketten ($\Delta H_{\text{meso}} < \Delta S_{\text{Kern}}$), und die Bildung einer Mesophase wird unterdrückt. Die Entropie des Polymerkerns bestimmt das Phasenverhalten.

Diese Untersuchungen zeigen ebenfalls, dass das Mesophasenverhalten der flüssigkristallinen Polyglycerine vergleichbar mit dem von Dendrimeren ist. Die Entropie des Polymerkerns hat jedoch auch hier einen größeren Einfluss auf die Bildung der Mesophase als im Fall ihrer perfekt verzweigten Analoga.

-
- ¹ a) M. Marcos, R. Giménez, J. L. Serrano, B. Donnio, B. Heinrich, D. Guillon, *Chem. Eur. J.* **7**, 1006 (2001), b) S. A. Ponomareko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Polymer Science Ser. C* **43**, 1 (2001), c) B. Donnio, J. Barberá, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, J. L. Serrano, *Macromolecules* **35**, 370 (2002), d) D. Guillon, R. Deschenaux, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6**, 515 (2002), e) J.-M. Rueff, J. Barberá, B. Donnio, D. Guillon, M. Marcos, J. L. Serrano, *Macromolecules* **36**, 8368 (2003), f) L. Gehringer, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3856 (2004).
- ² A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **22**, 1471 (1951).
- ³ H. Finkelmann, H. J. Wendorff, Structure in Nematic Side Chain Polymers in *Polymeric Liquid Crystals*, A. Blumstein, Ed., Plenum Press: New York, 295 (1985).
- ⁴ D. Guillon, *Struct. Bond.* **95**, 41 (1999).
- ⁵ S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, R. M. Richardson, I. J. Whitehouse, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, *Macromolecules* **33**, 5549 (2000).
- ⁶ M. W. Baars, S. H. Söntjens, H. M. Fischer, H. W. Peerling, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **4**, 2456 (1998).
- ⁷ I. W. Hamley, *The Physics of Block-Copolymers*, Oxford University Press, Oxford (1998).

5. Flüssigkristalline hyperverzweigte Polyester

Hyperverzweigte Polyester als Polymergrundgerüst für hochverzweigte flüssigkristalline Polymermaterialien sind aus folgenden Gründen interessant; (i) im Rahmen der Struktur-Eigenschafts-Untersuchungen kann der Einfluss eines variablen Polymergerüsts auf das Mesophasenverhalten studiert werden, (ii) für zukünftige Applikationen sind Polyester aufgrund ihrer Biokompatibilität und biologischen Abbaubarkeit interessant; (iii) bis vor kurzem waren hyperverzweigte Polyester nur durch mehrstufige aufwendige Synthesen unter zum Teil extremen Reaktionsbedingungen zugänglich.^{1,2} Frey *et al.* entwickelten einen Syntheseweg für hyperverzweigte Polyester auf der Basis einer AB/AB₂ Polykondensation mit kommerziell erhältlichen Monomeren unter Einsatz eines Übergangsmetallkatalysators auf der Basis von Hafnium.^{3,4} In diesem Fall handelt es sich im Vergleich zum Polyglycerin um ein Polymer mit relativ apolarem Kern. Die Synthese kann so erweitert werden, dass flüssigkristalline hyperverzweigte Polyester in einer Eintopf/Zweistufen-Reaktion zugänglich sind. Dies stellt einen wesentlichen Fortschritt im Vergleich zur aktuellen Literatur dar.

5.1 Synthese und Charakterisierung

Hyperverzweigte Polyester wurden durch Copolymerisation von ϵ -Caprolacton (cyclisches AB Monomer) mit 2,2-Bis(hydroxymethyl)buttersäure (BHB) (AB₂ Monomer) unter Einsatz des Übergangsmetallkatalysators HfCl₄(THF)₂ synthetisiert (Abb. 36). Die Reaktionsführung wurde so gestaltet, dass während der Reaktion entstehendes Wasser azeotrop mit Toluol, welches als Lösungsmittel dient, aus der Reaktionsmischung entfernt wird. Der Katalysator HfCl₄(THF)₂ hat den Vorteil, dass er in ungespannten Systemen nicht zu Umesterungen führt, so dass noch freie Hydroxyl-Endgruppen direkt in einer Eintopf/Zweistufen-Reaktion mit Mesogenen funktionalisiert werden können. Der Verzweigungsgrad und somit die Dichte der funktionellen Gruppen kann über das Monomerverhältnis kontrolliert und eingestellt werden. Molekulargewichte im Bereich von 1.000 – 2.000 g/mol mit Polydispersitäten von 1,3 bis 1,8 wurden synthetisiert. Es wurden Verzweigungsgrade von 0,1 bis 0,3 eingestellt. Bei höheren Verzweigungsgraden werden die Polydispersitäten für die Synthese definierter Materialien zu hoch und es können nur Molekulargewichte im Oligomerbereich < 400 g/mol erreicht werden.

Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde in einem zweiten Reaktionsschritt die mesogene Säure C₅-CB dem gebildeten Polymer zugesetzt. Innerhalb von weiteren 24 Stunden werden so die noch freien Hydroxyl-Endgruppen unter Katalyse von HfCl₄(THF)₂ mit der mesogenen Säure C₅-CB funktionalisiert. Es wurden Funktionalisierungsgrade von 100% - 10% eingestellt. Die Reinigung der Produkte erfolgte durch Dialyse.

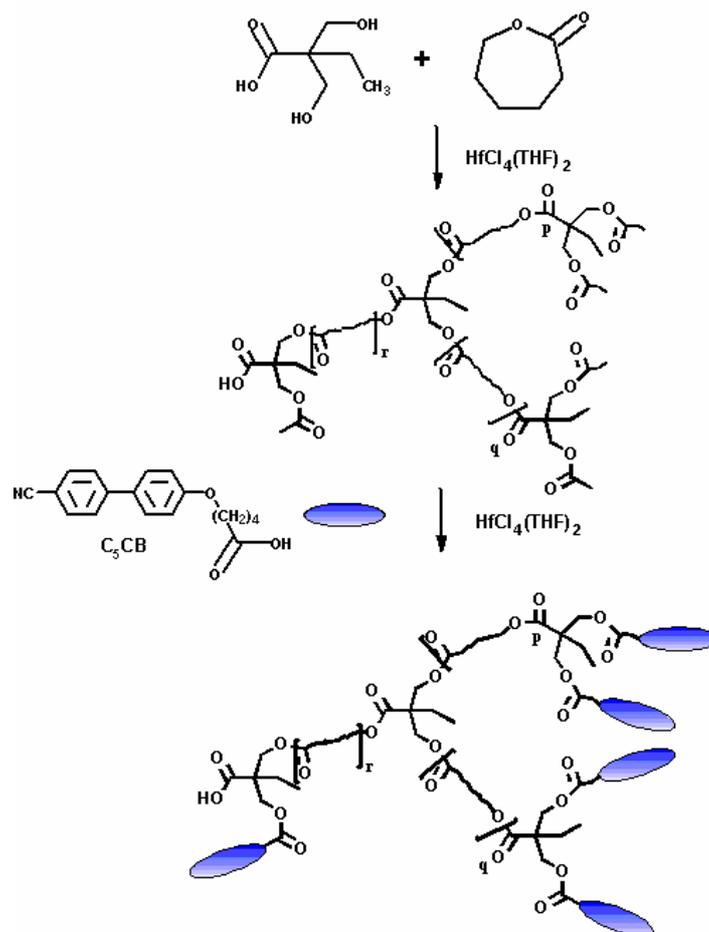


Abbildung 36: Synthese hypervverzweigter flüssigkristalliner Polyester

Die NMR-Spektren und die Elementaranalysen beweisen das Vorliegen der mesogen-funktionalisierten hypervverzweigten Polyester und deren Reinheit. In Abbildung 37 ist beispielhaft das ¹H-NMR-Spektrum von PE-(C₅-CB)-1 dargestellt. Aus dem Verhältnis der Intensitäten des ¹H-Signals der Methylgruppe der BHB-Einheiten bei 0,9 ppm und der Intensität des (-OOC-CH₂)-Signals der ε-Caprolacton-Einheiten bei 2,3 ppm kann der Verzweigungsgrad errechnet werden. Aus dem Verhältnis der Intensitäten der ¹H-Signale für die aromatischen Mesogen-Protonen (δ (ppm) = 7,7 – 6,9) und den Intensitäten der ¹H-

Signale des Polyester-Gerüsts (δ (ppm) = 1,36) kann der Funktionalisierungsgrad bestimmt werden, welcher in diesem Fall 89% beträgt bezogen auf alle vorhandenen Endgruppen.

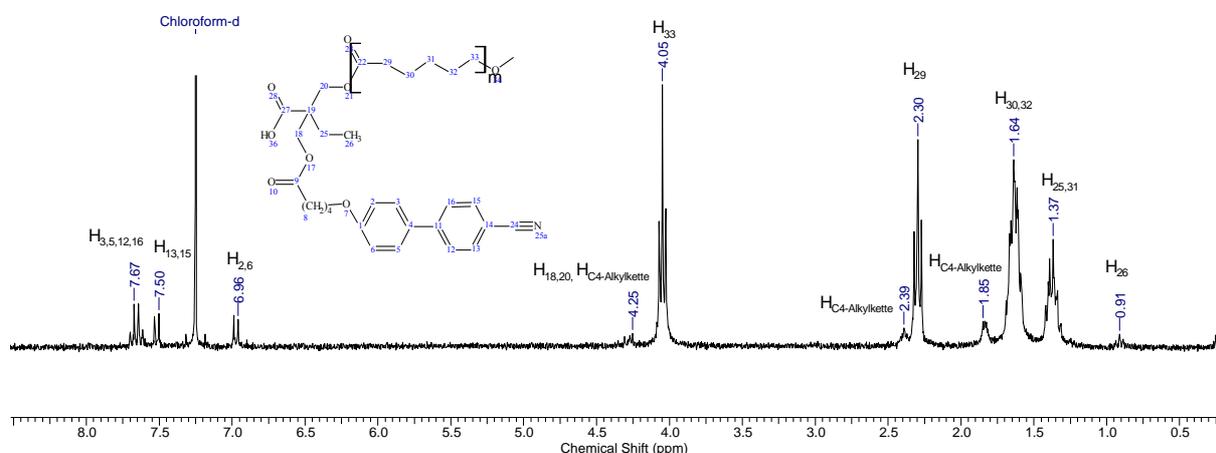


Abbildung 37: ^1H -NMR-Spektrum von PE-(C₅-CB)-1

Die Molekulargewichte der synthetisierten Polymere wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und GPC ermittelt. Die Polydispersitäten wurden gelpermeationschromatographisch bestimmt. Zu beachten ist hier, dass es sich bei den aus GPC-Messungen erhaltenen Werten um apparente Molekulargewichte und Polydispersitäten handelt (Tabelle 12).

	$M_{n1} / \text{g mol}^{-1}$	$M_{n2} / \text{g mol}^{-1}$	M_w/M_n	DB / %	DB _{theo.} / %	F / %
PE-C₅CB-1	4.780	2.020	1,7	10	11	89
PE-C₅CB-4	3.450	1.530	1,9	14	15	10
PE-C₅CB-2	3.120	1.220	1,4	30	35	35

M_{n1} : ^1H -NMR in CDCl_3 ; M_{n2} : GPC in CHCl_3 ; M_w/M_n : GPC in CHCl_3 ; DB (Verzweigungsgrad): ^1H -NMR in CDCl_3 ; F (Funktionalisierungsgrad): ^1H -NMR in CDCl_3 .

Tabelle 12: Charakterisierung der hyperverzweigten flüssigkristallinen Polyester

Die gelpermeationschromatographisch bestimmten Molekulargewichte sind deutlich kleiner als die aus ^1H -spektroskopischen Daten errechneten Molekulargewichte, da aufgrund der kompakteren Struktur hyperverzweigter Polymere, ihr hydrodynamisches Volumen geringer ist als das ihrer linearen Analoga, was in der GPC zur Messung kleinerer Molekulargewichte führt. Ein weiterer Effekt, welcher bei polaren hyperverzweigten Polymeren auftritt und zur Messung größerer Molekulargewichte aufgrund von Grenzflächeneffekten führt (Kapitel

3.1.1.2), tritt hier nicht auf, da es sich im Fall der hyperverzweigten Polyester um relativ apolare Polymere handelt.

5.2 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Die synthetisierten Verbindungen wurden mittels DSC auf flüssigkristalline Eigenschaften untersucht. Die Messungen wurden mit Heiz- und Kühlraten von 10 °C/min durchgeführt. Glasübergangs- und Phasenumwandlungstemperaturen wurden jeweils aus dem zweiten Heizzyklus bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

	Phasenübergangstemperaturen / °C
PE-C₅CB-1	g -45 k 27 (LC 45 i)*
PE-C₅CB-4	g -45 k 38 (LC 47 i)*
PE-C₅CB-2	g -42 LC 97 i
Hb-PCL-11	g -56 k 46

*polarisationsmikroskopisch bestimmt

g: Glasübergang, k: kristallin, LC: flüssigkristallin, i: isotrope Schmelze

Tabelle 13: DSC-Daten der synthetisierten Verbindungen

Alle mesogen-funktionalisierten Polyester zeigen im Vergleich zu dem unfunktionalisierten Polyester (Hb-PCL-11, $M_n = 1.630$ g/mol, DB = 11%) erhöhte Glasübergangstemperaturen. Durch Anbindung rigider Gruppen werden Translations- und Rotationsbewegungen der Polymerketten eingeschränkt, und zusätzlich führt der Übergang in eine Mesophase zu einer Verspannung des Polymergerüsts. Im Fall des Polyesters **PE-C₅CB-2** mit einem Verzweigungsgrad von 35% liegt keine kristalline Phase mehr vor. Dies ist in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der unfunktionalisierten Polyester. **PE-C₅CB-1** und **PE-C₅CB-4** zeigen im Vergleich zu dem unfunktionalisierten Polyester eine Erniedrigung des Schmelzpunktes der kristallinen Phase.

Durch die Anbindung von Mesogenen an die Hydroxylgruppen des Polyestergerüsts werden die Möglichkeiten für Wasserstoffbrückenbindungen reduziert. Dies führt zu einer

Destabilisierung der Kristallstruktur und resultiert in einer Erniedrigung des Schmelzpunktes. Alle synthetisierten Verbindungen zeigen ein flüssigkristallines Phasenverhalten. Die genaue Übergangstemperatur und –enthalpie von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze konnten mittels DSC für die Substanzen **PE-C₅CB-1** und **PE-C₅CB-4** nicht eindeutig bestimmt werden, da die breiten Schmelzübergänge aufgrund des polymeren Charakters der Substanzen die Phasenübergänge von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze teilweise überlagerten. Diese wurden somit polarisationsmikroskopisch bestimmt. Aus den DSC-Ergebnissen wird ersichtlich, dass eine Erhöhung des Verzweigungsgrades zu einer Stabilisierung der flüssigkristallinen Phase führt. Zur weiteren Charakterisierung der Mesophasen wurden polarisationsmikroskopische Untersuchungen und Röntgendiffraktion durchgeführt.

5.3 Polarisationsmikroskopie

Die Materialien wurden mit dem Polarisationsmikroskop unter langsamem Abkühlen aus der isotropen Schmelze untersucht. Die Abbildung 38 zeigt die Texturen der synthetisierten flüssigkristallinen Materialien.

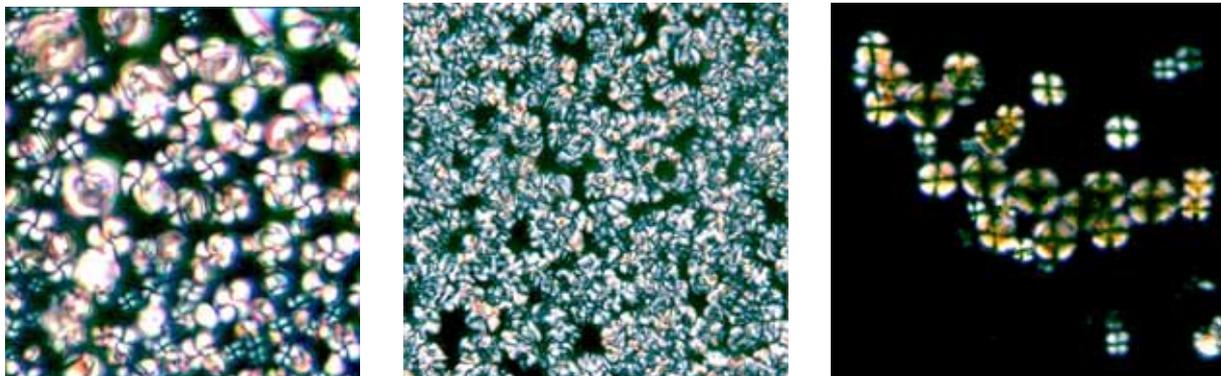


Abbildung 38: Textur von PE-C₅CB-1 bei 35 °C (links), PE-C₅CB-4 bei 41 °C (mitte) und PE-C₅CB-2 bei 72 °C (rechts) zwischen gekreuzten Polarisatoren (Vergrößerung 250x)

PE-C₅CB-4 zeigt keine typische Textur, die auf das Vorliegen einer bestimmten Mesophase hindeuten könnte. Die Bestimmung der Art der Mesophase muss durch Röntgenstreuexperimente erfolgen.

PE-C₅CB-1 und **PE-C₅CB-2** zeigen eine für smektische A- Systeme typische Textur in Form der sogenannten Malteser-Kreuze. Das Vorliegen einer smektischen A-Mesophase muss jedoch zusätzlich durch Röntgenstreuung verifiziert werden.

5.4 Weit- und Kleinwinkelröntgenstreuung

Die flüssigkristallinen Materialien wurden röntgendiffraktometrisch untersucht, um die Struktur der jeweils vorliegenden Mesophase zu bestimmen. In Abbildung 39 ist das Röntgendiffraktogramm von **PE-C₅CB-2** dargestellt. Zur Berechnung der Mesogen-Mesogen-Abstände bzw. der Schichtabstände aus den Streureflexen wurde die Braggische Gleichung (siehe Kapitel 3.1.1.5) benutzt (Tabelle 14).

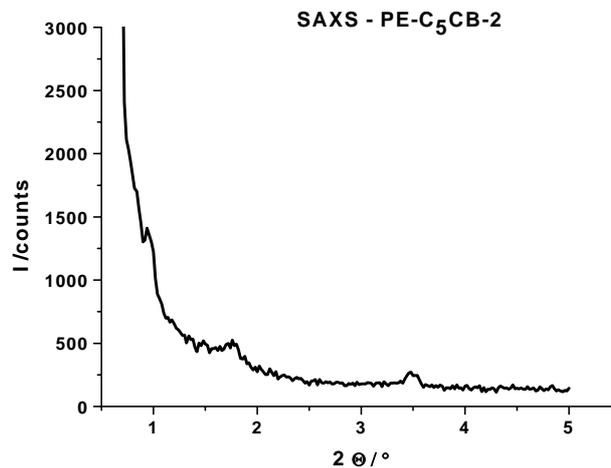


Abbildung 39: SAXS-Diffraktogramm von PE-C₅CB-2 bei Raumtemperatur

	Phasenübergänge T / °C	d _{mes} / Å	I	00l	d _{calc} / Å
PE-C₅CB-1	g -45 k 27 SmA 45 i	50,4	VS	001	50,8
		25,4	S	002	25,4
		4,3	br		
PE-C₅CB-4	g -45 k 38 N 47 i	4,3	br	-	-
PE-C₅CB-2	g -42 SmA 97 i	60,2	VS	001	60,8
		30,4	S	002	30,4
		4,3	br		

I: Intensität (VS = sehr intensiv, S = intensiv, br = breit)

Tabelle 14: Zusammenfassung der Eigenschaften der flüssigkristallinen Polyester

Die Röntgenstreudiagramme der Proben **PE-C₅CB-1** und **PE-C₅CB-2** zeigen einen diffusen Halo im Weitwinkelbereich und zwei Reflexe im Kleinwinkelbereich mit abnehmender Intensität zu größeren Braggwinkeln. Die Abstände der Reflexe sind in einem Verhältnis von eins zu zwei, was charakteristisch für eine smektische A-Phase ist. Mit steigendem Funktionalisierungsgrad nehmen die Schichtabstände aufgrund der abnehmenden Flexibilität des Polymergerüsts ab.

Die Röntgenstreudiagramme der Probe **PE-C₅CB-4** zeigen einen diffusen Halo im Weitwinkelbereich und keinen Reflex im Kleinwinkelbereich. In diesem Fall besitzen die Mesogene nur eine Orientierungsfernordnung, d. h. es liegt eine nematische Phase vor.

5.5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeiten war die Synthese einer weiteren Serie hyperverzweigter Polymere zur Untersuchung des Einflusses des Polymergerüsts auf das LC-Phasenverhalten. Des Weiteren werden durch den erarbeiteten Syntheseweg hyperverzweigte flüssigkristalline Polymere einfach und schnell durch eine Eintopfreaktion zugänglich. Zusätzlich handelt es sich im Fall der hyperverzweigten Polyester um biokompatible, biologisch abbaubare Materialien, welche für zukünftige Applikationen interessant sind.

Die flüssigkristallinen hyperverzweigten Polyester sind in einer Eintopf/Zweistufen-Synthese darstellbar. Die terminale Anbindung mesogener Endgruppen induziert ein flüssigkristallines Phasenverhalten. Im Vergleich zu den Polyglycerinen genügt bei den hyperverzweigten Polyestern schon ein Funktionalisierungsgrad von 10% für die Induktion flüssigkristalliner Phasen.

Der Verzweigungsgrad hat einen Einfluss auf die Stabilität der Mesophase, beeinflusst aber nicht die Art der Mesophase. Eine Erhöhung des Verzweigungsgrades führt zu einer Unterdrückung der kristallinen Phase und stabilisiert somit die flüssigkristalline Phase.

Der Funktionalisierungsgrad beeinflusst die Art der Mesophase. Bei einem Funktionalisierungsgrad von 10% ist der Anteil an Mesogenen so gering, dass noch keine Mikrophasenseparation eintritt, sondern nur eine Orientierungsfernordnung, eine nematische Phase, vorliegt. Dies steht zum einen im Gegensatz zu den Ergebnissen der hyperverzweigten flüssigkristallinen Polyglycerine, zum anderen zeigt es aber, dass auch mit terminaler Anbindung, bei Wahl des richtigen Polymergerüsts, nematische Phasen induziert werden können. Zusätzlich handelt es sich im Fall der Polyester um noch flexiblere Polymergerüste

als beim Polyglycerin. Möglicherweise ist entscheidend, dass den Polyestern der polare Kern fehlt, welcher bei den Polyglycerinen einen entscheidenden Beitrag zur Mikrophasenseparation und somit zur Bildung smektischer Phasen leistet. Sowohl das flexiblere apolare Polymergerüst, als auch die Möglichkeit des geringen Funktionalisierungsgrades mit Mesogenen führt zu einer Unterdrückung der Mikrophasesegregation und somit zu nematischen Mesophasen.

¹ H. R. Kricheldorf; personal communications.

² a) M. Trollsås, P. Löwenhelm, V. Y. Lee, M. Möller, R. D. Miller, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **32**, 9062 (1999), b) M. Liu, N. Vladimirov, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **32**, 6881 (1999).

³ K. Ishihara, S. Ohara, H. Yamamoto, *Science* **290**, 1140 (2000).

⁴ M. Smet, S. Skaria, H. Frey, *Macromolecules*, (2005) eingereicht.

6. Flüssigkristalline hyperverzweigte Polyethylenimine

Nicht-kovalente Bindungen besitzen eine zentrale Rolle in Organisationsprozessen in der Natur. Ein bekanntes Beispiel sind die Wasserstoffbrückenbindungen komplementärer Nucleobasen zur Stabilisierung der Doppelhelix in Nucleinsäuren. Flüssigkristalle basieren ebenfalls auf intermolekularen Wechselwirkungen, aber der Einfluss nicht-kovalenter Bindungen auf die Selbstorganisation wurde bisher nur wenig untersucht.

In den vorherigen Kapiteln wurden ausschließlich Materialien mit kovalenter Bindung zwischen Mesogen und Polymer untersucht. Eine weitere Möglichkeit der Synthese flüssigkristalliner Materialien besteht über nicht-kovalente Bindungen, wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen¹, ionische Bindungen² und durch Komplexbildung.³ Diese Materialien haben den Vorteil, dass sie durch Selbstorganisation synthetisch leicht zugänglich sind und auf äußere Einflüsse (z. B. Lösungsmittel, Temperatur) reversibel reagieren können, was sie für industrielle Anwendungen interessant macht. Zahlreiche Untersuchungen an flüssigkristallinen linearen Seitenkettenpolymeren dieser Art^{1,2,3} und Dendrimeren⁴ wurden bereits durchgeführt, aber bisher gibt es nur wenige Arbeiten zu hyperverzweigten Polymeren.⁵ Diese besitzen ähnliche Vorteile wie ihre dendritischen Analoga: niedrige Viskositäten und eine hohe Endgruppendichte. Sie sind aber wesentlich leichter zugänglich oder sogar kommerziell erhältlich, wie die für die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen eingesetzten Polyethylenimine.

6.1 Synthese und Charakterisierung

An hyperverzweigte Polyethylenimine verschiedener Molekulargewichte (10.000 g/mol und 1800 g/mol) wurde C₅-CB unter Variation des Funktionalisierungsgrades nicht-kovalent angebunden. Hyperverzweigte Polyethylenimine besitzen primäre, sekundäre und tertiäre Amingruppen. Oberhalb einer Temperatur von 120 °C und höher können (kovalente) Nebenreaktionen zwischen primären bzw. sekundären Aminogruppen und Carbonsäuregruppen stattfinden. Für die Untersuchung des LC-Phasenverhaltens mittels DSC und Polarisationsmikroskopie sind oftmals wesentlich höhere Temperaturen als 120 °C nötig. Um mögliche Amidierungsreaktionen zwischen primären bzw. sekundären Aminogruppen und den Carbonsäuregruppen der mesogenen Säure zu vermeiden, wurden die primären und sekundären Amingruppen in unreaktive tertiäre Amingruppen durch Methylierung überführt

Carboxylgruppen von C₅-CB und den Amingruppen des Polyethylenimins führt zur Komplexbildung. Mit steigendem Anteil an C₅-CB ist eine neue Bande bei 1716 cm⁻¹ zu sehen, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen freier Carboxylsäuregruppen mit dem entstandenen Komplex hervorgerufen wird.

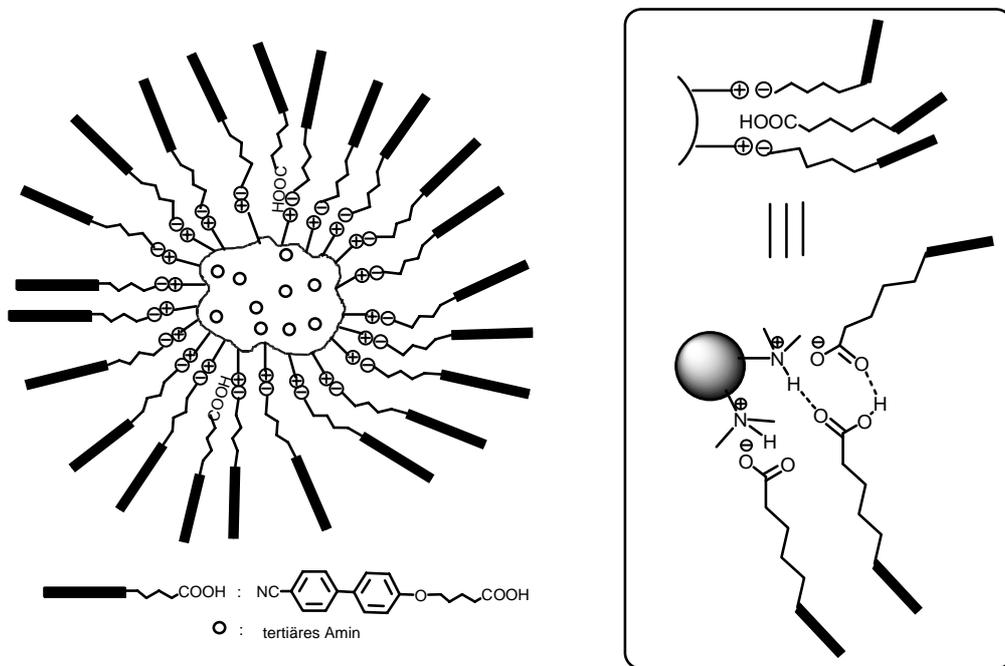


Abbildung 42: Schematische Darstellung des Komplexes zwischen Polyethylenimin und der mesogenen Säure

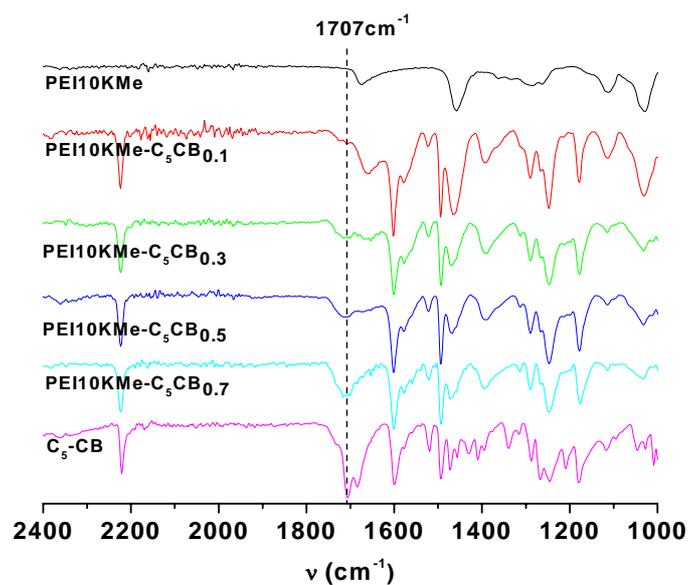


Abbildung 43: FT-IR Spektren der hergestellten Komplexe von PEI10KMe

6.2 Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Die dargestellten Verbindungen wurden mittels DSC auf ihre flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht. Die Messungen wurden mit Heiz- und Kühlraten von 10 °C/min durchgeführt. Glasübergangs- und Phasenumwandlungstemperaturen wurden jeweils aus dem zweiten Heizzyklus bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Probe ^a	Phasenübergangstemperaturen / °C und Enthalpien / J g ⁻¹			
	Heizen	ΔH	Kühlen	ΔH
C ₅ -CB	k 139 i	124	i 121 N 107k	-4.1, -104
PEI10KMe-C ₅ CB _{0.1}	g -29 i		—	
PEI10KMe- C ₅ CB _{0.3}	g -8 N 69 i	0.6	g -14 i	
PEI10KMe- C ₅ CB _{0.5}	g -7 N 68 i	1.3	i 64 N -11 g	-1.1
PEI10KMe- C ₅ CB _{0.7}	g 1 N 79 i	2.4	i 81 N -4 g	-0.7
PEI1.8KMe- C ₅ CB _{0.1}	g -30 i		—	
PEI1.8KMe- C ₅ CB _{0.3}	g -12 N 61 i	0.5	i -14 g	
PEI1.8KMe- C ₅ CB _{0.5}	g -4 N 60 i	0.7	i 45 N -7 g	-0.4
PEI1.8KMe- C ₅ CB _{0.7}	g 4 N 70 i	0.2	i 63 N -0.6 g	-0.2

^a Nomenklatur: PEIXMe-C₅CBx: PEIME, methyliertes hypervverzweigtes Polymergerüst; X: M_n von PEI; C₅CB: 5-(p-cyanobiphenyl)oxy)pentansäure; x: Funktionalisierungsgrad, k: kristallin; i: isotrope Schmelze; N: nematische Phase; g: Glas temperatur

Tabelle 15: DSC-Daten der synthetisierten Verbindungen

Mit steigendem Funktionalisierungsgrad erhöhen sich die Glasübergangstemperaturen, jedoch befinden sich die Übergänge bei allen Proben noch unterhalb der Raumtemperatur (Abb. 44). Die Komplexe mit einem Funktionalisierungsgrad > 0,1 zeigen eine flüssigkristalline Phase, die bei Raumtemperatur noch stabil ist. Des Weiteren erhöht sich die Übergangstemperatur von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze mit steigendem Funktionalisierungsgrad. Eine Erhöhung des Molekulargewichtes des PEI-Gerüsts beeinflusst nicht die Art der Mesophase, führt aber zu einer Erniedrigung der Übergangstemperaturen von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze und somit zu einer Destabilisierung der Mesophase. Die Enthalpien der Phasenübergänge deuten auf das

Vorliegen einer nematischen Phase hin. Die genaue Bestimmung der Mesophasen erfolgt mittels Röntgendiffraktion und wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

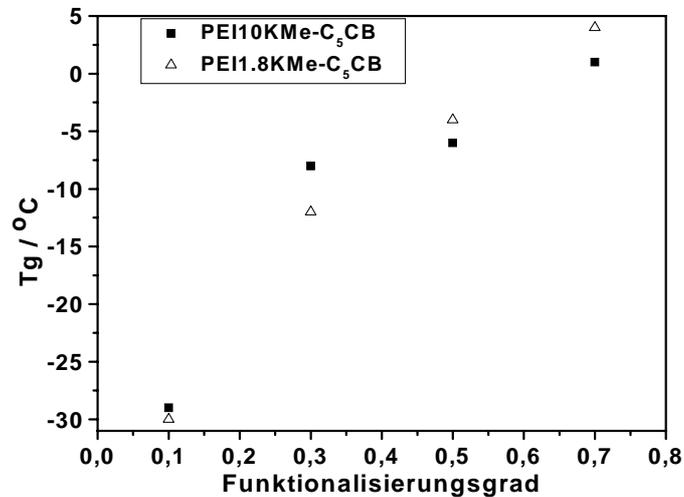


Abbildung 44: Einfluss des Funktionalisierungsgrades auf den Glasübergang (T_g)

Zusätzlich wurde ein Komplex mit überschüssiger freier Säure C_5 -CB ($x = 1,4$) synthetisiert und mittels DSC untersucht. Im Vergleich zu den anderen Materialien ist deutlich der Phasenübergang der freien Säure zu sehen (Abb. 45). Dies belegt ebenfalls, dass in den anderen Verbindungen ($x \leq 0,7$) die mesogene Säure vollständig komplexiert ist.

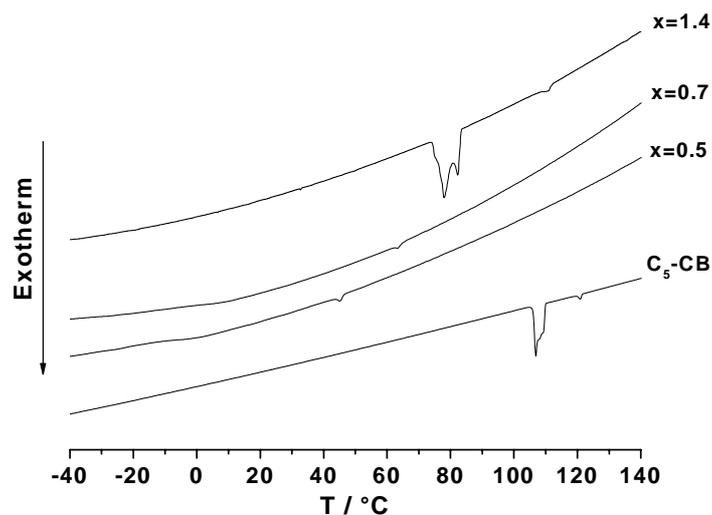


Abbildung 45: DSC-Abkühlkurven für C_5 -CB und die Komplexe von PEI1.8KMe

6.3 Polarisationsmikroskopie

Die Materialien wurden mit dem Polarisationsmikroskop unter langsamem Abkühlen aus der isotropen Schmelze untersucht. Die LC-Phasenübergangstemperaturen stimmen mit den Übergangstemperaturen überein, welche mittels DSC gemessen wurden.

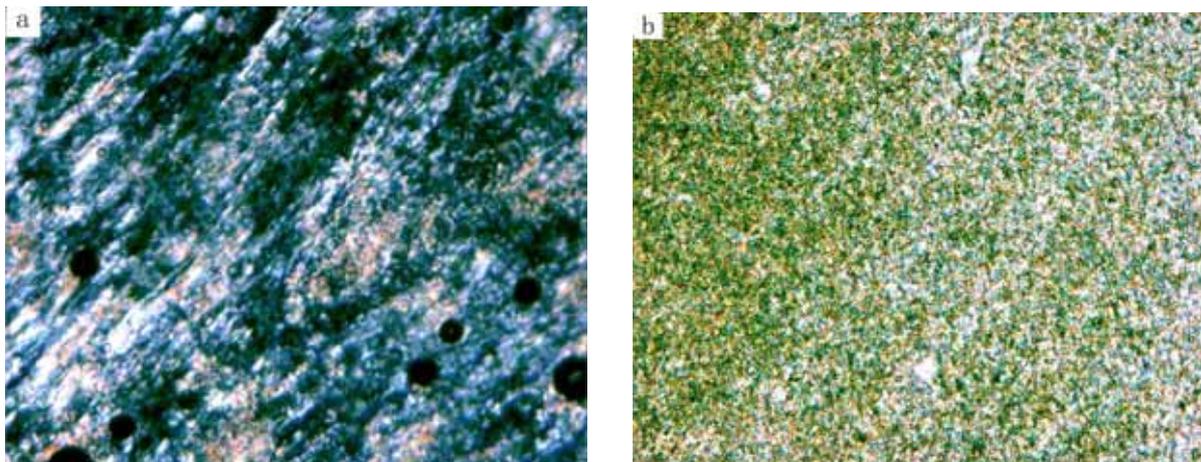


Abbildung 46: Textur von PEI1.8KMe-C₅CB_{0.5} bei 68°C (links) und PEI10KMe-C₅CB_{0.3} bei 27 °C (rechts) zwischen gekreuzten Polarisatoren (Vergrößerung 250x)

Alle Substanzen mit einem Funktionalisierungsgrad $> 0,1$ zeigen doppelbrechende Eigenschaften. Die Texturen sind aufgrund von Viskositätseffekten der Polymermatrix nicht eindeutig einer nematischen Phase zuzuordnen (Abbildung 46). Um das Vorliegen einer nematischen Phase zu bestätigen, wurden Röntgendiffraktionsuntersuchungen durchgeführt.

6.4 Weit- und Kleinwinkelröntgenstreuung

Die flüssigkristallinen Materialien wurden röntgendiffraktometrisch untersucht, um die Art der jeweils vorliegenden Mesophase zu bestimmen. In Abbildung 47 ist das Röntgendiffraktogramm von **PEI10KMe-C₅CB_{0.5}** dargestellt. Zur Berechnung der Mesogen-Mesogen-Abstände bzw. der Schichtabstände aus den Streureflexen wurde die Braggsche Gleichung (Kap. 3.1.1.5) angewandt. Die Röntgenstreuexperimente ergaben für alle

Substanzen einen für Flüssigkristalle charakteristischen diffusen Halo im Weitwinkelbereich und keine Reflexe im Bereich kleiner Winkel.

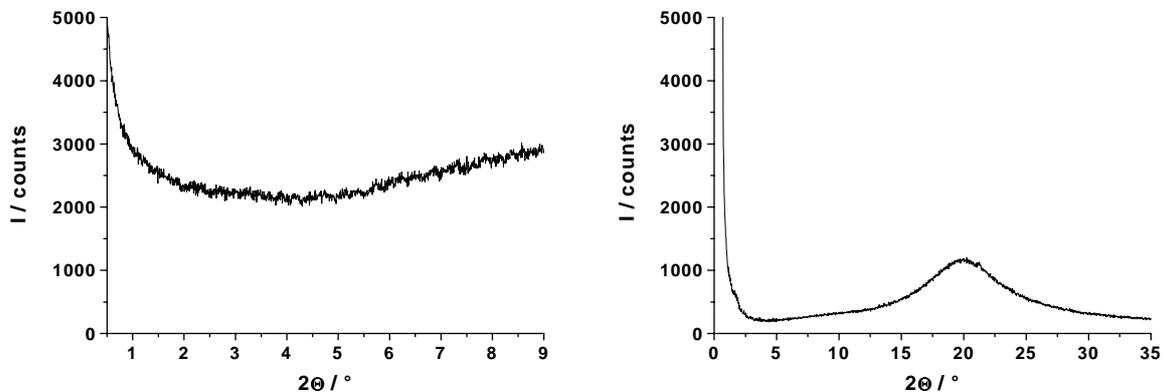


Abbildung 47: SAXS- (links) und WAXS-Diffraktogramm (rechts) von PEI10KMe- C₅CB_{0.5} bei Raumtemperatur.

Der diffuse Halo bei 4,4 Å entspricht dem durchschnittlichen lateralen Abstand der Mesogene. Neben einer Orientierungsfernordnung liegt demnach keine weitere Positionsfernordnung vor. Es handelt sich in allen Fällen um nematische Mesophasen.

6.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass durch nicht-kovalente Anbindung von Cyanobiphenyleinheiten an hyperverzweigte Polyethylenimine ein flüssigkristallines Phasenverhalten induziert werden kann. Alle untersuchten flüssigkristallinen Polyethylenimine zeigen nematische Mesophasen unabhängig vom Funktionalisierungsgrad und vom Molekulargewicht des Polymergerüsts. Funktionalisierungsgrad und Molekulargewicht beeinflussen die Stabilität der Mesophase. Eine Erhöhung des Funktionalisierungsgrades führt in allen Fällen zu einer Stabilisierung der Mesophase. Die Erhöhung des Molekulargewichtes hat einen destabilisierenden Effekt auf die Mesophase. Alle Verbindungen zeigen jedoch eine breite flüssigkristalline Phase, die auch bei Raumtemperatur noch stabil ist.

Im Vergleich zu anderen Arbeiten auf dem Gebiet hyperverzweigter Polymere mit nicht-kovalent terminal angebundenen Mesogenen konnten erstmals nematische Phasen induziert werden. Cholesterin-funktionalisierte Polypropylenimin-Dendrimere zeigten SmC*- und

SmA-Phasen.⁷ Eine vor kurzem veröffentlichte Arbeit über die nicht-kovalente Anbindung von Cholesterinderivaten an hypervverzweigtes Polyglycerin beschreibt die Bildung von SmA-Phasen.⁸

¹ (a) Bazuin, C. G.; Brodin, C. *Macromolecules* **37**, 9366-9372 (2004). (b) Ambrozic, G.; Zigon, M. *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 53 (2000). (c) Kato, T.; Ihata, O.; Ujiie, S.; Tokita, M.; Watanabe, J. *Macromolecules* **31**, 3551 (1998). (d) Wu, X.; Zhang, G.; Zhang, H. *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 2101-2105 (1998). (e) Kato, T.; Kubota, Y.; Uryu, T.; Ujiie, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **36**, 1617 (1997). (f) Kato, T.; Kihara, H.; Ujiie, S.; Uryu, T.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **29**, 8734 (1996). (g) Brandys, F. A.; Bazuin, C. G. *Chem. Mater.* **8**, 83-92 (1996). (h) U. Kumar, T. Kato, Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6630 (1992). (i) Kato, T.; Kihara, H.; Uryu, T.; Fujishima, A.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **25**, 6836 (1992). (j) Kato, T.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **22**, 3818 (1989).

²(a) Vuillaume, P. Y.; Bazuin, C. G. *Macromolecules* **36**, 6378 (2003). (b) Bazuin, C. G.; Boivin, J.; Tork, A.; Tremblay, H.; Bravo-Grimaldo, E. *Macromolecules* **35**, 6893 (2002). (c) Tork, A.; Bazuin, C. G. *Macromolecules* **34**, 7699 (2001). (d) Brandys, F. A.; Masson, P.; Guillon, D.; Bazuin, C. G. *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 856-865 (2001). (e) Bazuin, C. G.; Tork, A. *Macromolecules* **28**, 8877 (1995). (f) Ujiie, S.; Imura, K. *Macromolecules* **25**, 3174 (1992). (g) Macknight, W. J.; Ponomarenko, E. A.; Tirrell, D. A. *Acc. Chem. Res.* **31**, 781 (1998)

³ Ruokolainen, J.; Tanner, J.; ten Brinke, G.; Ikkala, O.; Torkkeli, M.; Serimaa, R. *Macromolecules* **28**, 7779 (1995).

⁴ (a) Bosman, A. W.; Hanssen, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **99**, 1665 (1999). (b) Fischer, M.; Vögtle, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 884 (1999). (c) Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*; VCH: Weinheim, 2001. (d) Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **40**, 74 (2001). (e) Zheng, F. W.; Zimmerman, S. C. *Chem. Rev.* **97**, 1681 (1997). (f) Fréchet J. M. J. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **41**, 3713 (2003). (g) Hecht S. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **41**, 1047 (2003).

⁵ (a) Sunder, A.; Heinemann, J.; Frey, H. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2499. (b) Voit, B. I. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2505. For recent comprehensive reviews, see: (c) Jikei, M.; Kakimoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1233. (d) Gao, C.; Yan, D. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183. (e) Yates, C. R.; Hayes, W. *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 1257.

⁶ J. Queffelec, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **33**, 8629 (2000).

⁷ D. Tsiourvas, T. Felekis, Z. Sideratou, C. Paleos, *Liquid Crystals* **31**, 739 (2004).

⁸ T. Felekis, L. Tziveleka, D. Tsiourvas, C. Paleos, *Macromolecules* **38**, 1705 (2005).

IV. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen sollte gezeigt werden, inwieweit polymerspezifische Eigenschaften hyperverzweigter Polymersysteme mit den anisotropen physikalischen Eigenschaften des Flüssigkristallzustandes kombinierbar sind. Der Einfluss verschiedener Parameter auf die Art und Stabilität der Mesophase, wie Mesogen- und Gerüststruktur sowie Molekulargewicht des Gerüsts und Substitutionsgrad mit Mesogenen wurden untersucht. Die Mesophasenstruktur wird dabei durch die chemische Konstitution der anisotropen Gruppe und die des Polymergerüsts bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass hyperverzweigte Polymere trotz der Molmassenverteilung flüssigkristalline Phasen ausbilden, was gegenüber LC-Dendrimern einen entscheidenden Vorteil darstellen könnte, da diese Materialien schneller und in größeren Mengen zugänglich sind.

Die Synthese geeigneter niedermolekularer Mesogene und Promesogene und die Entwicklung polymeranaloger Darstellungsmethoden für die eingesetzten Polymergerüste bildeten die Grundlage für weitere Untersuchungen. Eine für hyperverzweigte Systeme entwickelte Säurechloridveresterung gewährleistet die Darstellung von LC-Polyglycerinen in hohen Ausbeuten und großer Reinheit der Endprodukte unter Kontrolle des Funktionalisierungsgrades. Des Weiteren wurde erstmals ein einfacher Syntheseweg für LC-Polyester aufgezeigt, wobei der Vorteil in der Eintopf-Zweistufen-Reaktion liegt. Eine Synthese für supramolekulare LC-Polymere auf Basis nicht-kovalenter Bindung wurde mit hyperverzweigten Poly(ethylenimin)-Polymeren realisiert.

Zur Variation der Mesogenstruktur wurden in dieser Arbeit sowohl Cyanobiphenylmesogene als auch promesogene Stilbenderivate und Phenylester unter Variation der Spacerlänge und Art der Anbindung des Spacers (terminal und lateral) zur Darstellung von LC-Polymeren eingesetzt (Abbildung 38). Die Art der Mesophase ist abhängig von der chemischen Konstitution der anisotropen Gruppe, wobei in allen Fällen eine Verlängerung des Spacers zur Bildung smektischer Phasen führt. Eine Verlängerung des Spacer bewirkt eine vollständige Entkopplung der anisotropen Einheiten vom Polymergerüst, und verstärkt somit die für die Ausbildung smektischer Phasen notwendige Mikrophasenseparation. *Shibaev et al.* haben diesen Effekt ebenfalls an Carbosilan-Dendrimern beschrieben.¹

Eine Verkürzung des Spacer führt im Fall der Cyanobiphenylmesogene (C_5 -CB) zu nematisch cybotaktischen Mesophasen. Anhand der Stilbenderivate konnte gezeigt werden, dass selbst promesogene Moleküleinheiten zur Induktion flüssigkristalliner Phasen ausreichen. Die veränderte Molekülgeometrie hat hier im Vergleich zu den Cyanobiphenylmesogenen einen entscheidenden Einfluss auf die Art der Mesophase. Die Stilbenderivate besitzen ein im Vergleich zum Cyanobiphenyl wesentlich rigideres Gerüst. Des Weiteren bewirken die zwei peripheren C_{10} -Alkyketten eine radiale Anordnung der promesogenen Gruppen und induzieren eine columnare Struktur der Mesophase. Entgegen den für terminal funktionalisierte flüssigkristalline Dendrimere und flüssigkristalline Seitenkettenpolymere notwendigen strukturellen Voraussetzungen, ist für die Ausbildung einer Mesophase im Fall der hyperverzweigten flüssigkristallinen Polyglycerine kein Spacer zwischen Polymergerüst und anisotroper Moleküleinheit notwendig.² Obwohl die hyperverzweigten Polyglycerine keine zentrosymmetrische Geometrie wie ihre perfekt verzweigten Analoga aufweisen, können sie dennoch supramolekulare Strukturen in Form columnarer Mesophasen ausbilden.

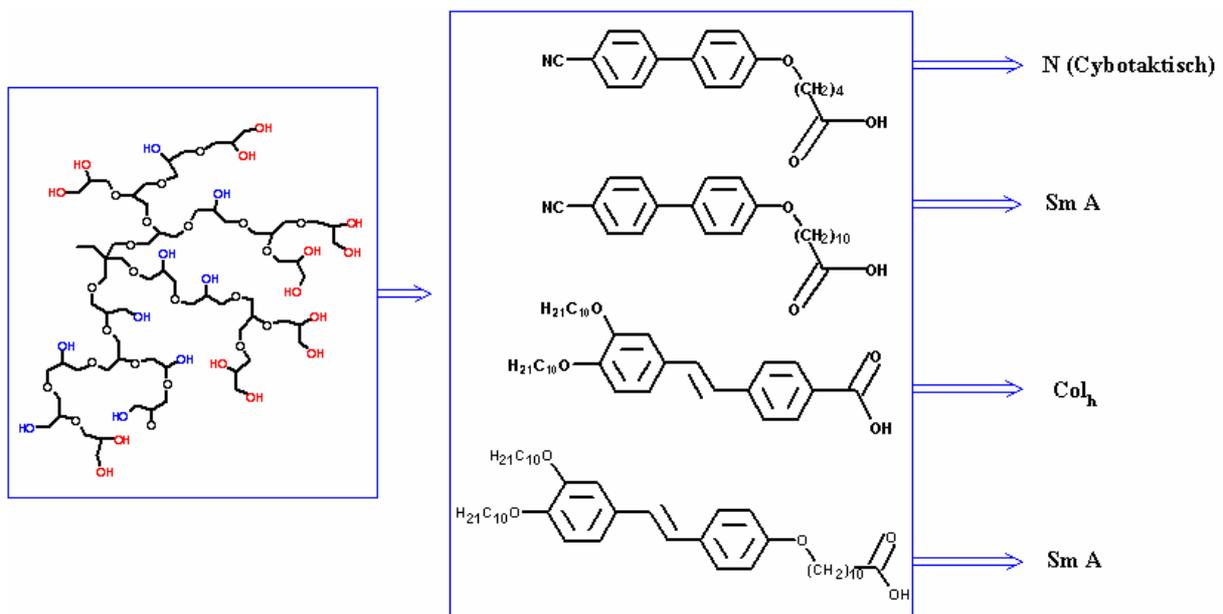


Abbildung 38: Schematische Darstellung des Mesophasenverhaltens der flüssigkristallinen Polyglycerine ($M_n = 2.600$ g/mol, Anbindungsgrad der Mesogene 90%)

Untersuchungen zum Einfluss des Substitutionsgrades mit anisotropen Moleküleinheiten auf die Mesophase ergaben, dass ein Mindestfunktionalisierungsgrad von 50% für die Ausbildung von LC-Phasen notwendig ist.

Die Phasenumwandlungstemperaturen $T_{LC \rightarrow i}$ und somit die Stabilität der Mesophase innerhalb einer homologen Reihe flüssigkristalliner Polyglycerine ist ebenfalls abhängig vom Funktionalisierungsgrad. Dabei nehmen die Klärtemperaturen und in Folge die Stabilität mit steigendem Mesogengehalt kontinuierlich ab. Der Funktionalisierungsgrad hat ebenfalls Einfluss auf die Schichtabstände in smektischen Systemen. So nimmt der Schichtabstand mit steigendem Funktionalisierungsgrad ab. Diese Ergebnisse entsprechen Untersuchungen von *Ringsdorf et. al.*, die bereits in den 80er Jahren das Verhalten linearer LC-Polysiloxane in Abhängigkeit des Mesogenanteils untersuchten, indem sie sog. Schwabenschwanz-Mesogene (di-mesogene Siloxaneinheiten) in unterschiedlicher Konzentration in ein lineares Polymersystem einbauten.³ Sie stellten fest, dass das Auftreten smektischer Phasen auf dem Phänomen der Mikrophasenseparation beruht und stellten ein Modell auf, bei dem die mesogenen Einheiten dicht gepackt sind. Die Polymerketten ragen aufgrund ihrer Inkompatibilität aus dieser Packung heraus und formen ein Knäuel. Auf diese Weise kommen zwei Schichten zustande („Mikrophasen“), wobei eine aus ungeordneten Polymerketten und die andere aus anisotropen Gruppen besteht, die sich zu einer smektischen A-Schicht organisieren. Dieses Modell konnte durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen bestätigt werden. Mit steigendem Mesogen-Anteil wurden die Abstände der smektischen Schichten nachweislich kleiner. Somit ist der gemessene smektische Schichtabstand sowohl von der Länge der anisotropen Moleküleinheiten als auch vom Funktionalisierungsgrad abhängig.

Mit dem Modell der Mikrophasenseparation lässt sich ebenfalls die Tatsache erklären, dass die untersuchten Polyester, welche aufgrund einer geringeren Anzahl an Hydroxylgruppen relativ apolar sind, einen erhöhten Anteil an Mesogen zur Ausbildung smektischer Phasen benötigen. Bei geringem Mesogenanteil werden nematische Phasen gebildet. Die apolaren Polyethylenimine zeigen ausschließlich nematische Mesophasen.

Die Entropie des Polyglyceringerüsts hat einen entscheidenden Einfluss auf die Art und die Existenz einer Mesophase. Im Fall der mit Cyanbiphenylen funktionalisierten Polyglycerine überwiegt der Einfluss der Entropie ($\Delta S_{\text{Kern}} > \Delta H_{\text{meso}}$) bereits ab einem Molekulargewicht des Polymerkerns von 5.000 g/mol und verhindert so die Bildung einer Mesophase. Durch Anbindung promesogener Stilbeneinheiten kann bis zu einem Molekulargewicht des Polymerkerns von 5.000 g/mol noch eine Mesophase ausgebildet werden.

Erst ab einem Molekulargewicht von 20.000 g/mol überwiegt der entropische Einfluss des Polymerkerns und verhindert die Bildung einer Mesophase. Im Gegensatz zu flüssigkristallinen Carbosilandendrimeren von *Shibaev et al.* werden mit steigendem Molekulargewicht des Polymergerüsts keine supramolekularen columnaren Überstrukturen aus den smektischen Systemen gebildet.² Zu beachten ist hier jedoch, dass bei Carbosilandendrimeren die molekulare Krümmung mit der Generation zunimmt und die Bildung von columnaren Überstrukturen begünstigt wird. Dieser Effekt liegt im Fall der hyperverzweigten Polymere nicht vor.

In den smektischen Systemen verändern sich mit steigendem Molekulargewicht des Polyglycerins die Schichtabstände nur geringfügig. Diese Beobachtungen wurden ebenfalls von *Shibaev et al.* an dendritischen Systemen beschrieben.⁴ Das Polymergerüst nimmt sowohl im Fall der hyperverzweigten als auch der perfektverzweigten Polymere eine stark verzerrt Konformation an und bestätigt somit die hohe Flexibilität des Polyglyceringerüsts.

Durch nicht-kovalente Anbindung mesogener Gruppen an ein hyperverzweigtes Polymergerüst können, vergleichbar mit Dendrimeren, LC-Polymere synthetisiert werden. Diese Strukturen sind im Hinblick auf supramolekulare Flüssigkristalle und ihre Anwendung als reversibel reagierende Materialien interessant.

Die laterale Anbindung anisotroper Gruppen an Dendrimere induziert nematische Mesophasen. Analog zu Dendrimeren sollte durch laterale Anbindung eines geeigneten Mesogens an hyperverzweigtes Polyglycerin eine nematische Mesophase induziert werden. Im Fall der hyperverzweigten Polymere ist dies bisher nicht gelungen, jedoch können durch Ausnutzen des Prinzips der Mikrophasenseparation Polymere mit nematischen Eigenschaften synthetisiert werden.

Das Mesophasenverhalten flüssigkristalliner hyperverzweigter Polymere ist vergleichbar mit dem ihrer perfekt verzweigten Analoga. Hyperverzweigte Polymere besitzen die gleichen Vorteile wie Dendrimere: hohe Endgruppendichte und niedrige Viskositäten, jedoch sind hyperverzweigte Polymere einfacher und in größeren Mengen zugänglich. Zu beachten ist jedoch, dass im Gegensatz zu perfekt dendritischen Systemen die Entropie des Polymergerüsts einen entscheidenden Einfluss auf die Art und Stabilität der Mesophase hat.

Des Weiteren ermöglichen die erarbeiteten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die Synthese hyperverzweigter flüssigkristalliner Polymere mit spezifischem Phasenverhalten.

Aufbauend auf den bisher durchgeführten grundlegenden Untersuchungen zu den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hyperverzweigter Polymere sollten auf dem Gebiet der lateralen Anbindung rigider Moleküleinheiten unter Variation der Mesogenstruktur weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Der Einsatz von Terphenylen als wesentlich rigidere Moleküleinheit im Vergleich zu den Phenylester könnte hier zur Bildung einer Mesophase führen. Im Fall der Stilbenderivate sollte der Einfluss der Zahl der peripheren Alkylketten auf die Art der Mesophase untersucht werden. *Serrano et al.* fanden für einfach peripher terminierte Promesogene smektische Mesophasen.⁵ In Abhängigkeit der Anzahl einfach und zweifach peripher terminierter Promesogene im Dendrimer konnten ausgehend von lamellaren Phasen SmC-, Col_r- und Col_h-Phasen gebildet werden.⁶ Die nematischen hyperverzweigten Polyester und Polyethylenimine könnten bei geeigneten Schaltzeiten für Displayanwendungen interessant werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals detaillierte strukturabhängige Untersuchungen hyperverzweigter polymerer LC-Materialien durchgeführt. Hyperverzweigte Polymere sind einfach und in größeren Mengen zugänglich, so dass sie für industrielle Anwendungen interessant sind. Die erarbeiteten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bilden somit die Grundlage für die Synthese flüssigkristalliner hyperverzweigter Polymere mit spezifischen Eigenschaften für Anwendungen in der Display-Technologie oder auf dem Gebiet selbstorganisierender Systeme.

¹ S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, E. A. Muzafarov, R. M. Richardson, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **28**, 1259 (2001).

² A. Archut, F. Vögtle, L. DeCola, G. C. Azzellini, U. Balzani, P. S. Ramanujam, R. H. Berg, *Chem. Eur. J.*

³ a) S. Diele, S. Oelsner, F. Kuschel, B. Hisgen, H. Ringsdorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **155**, 399 (1988), b) F. Kuschel, A. Mädicke, S. Diele, H. Utschick, B. Hisgen, H. Ringsdorf, *Polymer Bulletin* **23**, 373 (1990).

⁴ S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, R. M. Richardson, I. J. Whitehouse, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, *Macromolecules* **33**, 5549 (2000).

⁵ B. Donnio, J. Barberá, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, J.-L. Serrano, *Macromolecules* **35**, 370 (2002).

⁶ J.-M. Rueff, J. Barberá, B. Donnio, D. Guillon, M. Marcos, J.-L. Serrano, *Macromolecules* **36**, 8368 (2003).

V EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Materialien und Messmethoden

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Säulenchromatographische Aufarbeitungen wurden mit Kieselgel der Firma Merck durchgeführt.

Die synthetisierten Verbindungen wurden mit folgenden Messmethoden charakterisiert:

Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit FT-Spektrometern der Firma Bruker (300 MHz) gemessen und mit der Software ACD Labs 6.0 ausgewertet.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen zur Bestimmung des Gehaltes an Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff in den synthetisierten Verbindungen wurden mit einem varioEL der Firma Foss-Heraeus durchgeführt.

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Analysen wurden mit einem Feld-Desorptions-Massenspektrometer (FD-MS) MAT 95 der Firma Finnigan durchgeführt.

Infrarot-Spektroskopie

Infrarot-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer 5DXC der Firma Thermo Nicolet ausgestattet mit einer ATR-Einheit gemessen.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung der hergestellten Polymere erfolgte unter Verwendung folgender GPC-Anlage: Injektionssystem Water 717plus Autosampler, Pumpe Spectra Series P100 (Thermo Separation Product), UV-Detektor Spectra System UV 2000 Thermo Separation Product) (254 nm), RI-Detektor RI 71 (Shodex), Säule PSS SDV e6/5/4.

Als Eluent diente CHCl_3 oder THF bei einer Flussrate von 1 ml/min. Das Injektionsvolumen betrug 150 μl . Engverteilte Polystyrolproben dienten als Kalibrationsstandards.

Polarisationspektroskopie

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Leitz Ortholux II Pol-BK durchgeführt. Temperierung der Proben erfolgte mit einem Linkam THM 600 Heiztisch.

Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Die kalorimetrischen Messungen wurden mit einer DSC 7 von Perkin Elmer durchgeführt. Die Heiz- und Kühlraten betragen 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die Messungen wurden mehrfach durchgeführt. Für die Ermittlung der Phasenübergänge wurde jeweils der zweite Heiz- und Kühlzyklus ausgewertet.

Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Röntgenweitwinkelmessungen wurden mit einem Siemens D 500 unter Verwendung von Cu-K_{α} -Strahlung (Wellenlänge 1,541 \AA) durchgeführt.

Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

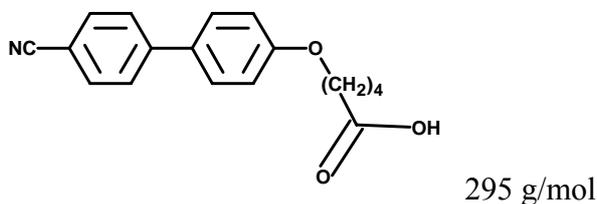
Für die Röntgenkleinwinkelstreuung wurde eine Kratky-Kompaktkamera (Firma A. Paar, Graz) unter Verwendung von Cu-K_{α} -Strahlung (Wellenlänge 1,541 \AA) eingesetzt. Die Detektion der Streustrahlung erfolgte mit einem Zählrohrdetektor PSD 50 der Firma M. Braun, München).

Röntgenweit- und Röntgenkleinwinkelstreuung (IPCMS Strasbourg)

Für die Röntgenstreuexperimente wurde eine monochromatische Cu-K_{α} -Strahlung (Wellenlänge 1,541 \AA) eingesetzt. Die Detektion der Streustrahlung erfolgte mit einem Zählrohrdetektor CPS 120 von INEL für Bragg-Winkel von $2\theta = 1^{\circ}$ bis 60° in beide Richtungen. Die Probenhalterung konnte auf Temperaturen von Raumtemperatur bis 200 $^{\circ}\text{C}$ eingestellt werden. Die Proben wurden in Glaskapillaren (Firma Lindelmann) mit einem Durchmesser von 1mm gegeben und anschließend vermessen.

5.2 Synthese der Mesogene

5.2.1 C₅-CB



18-Krone-6 (0,51 g, 2 mmol), K₂CO₃ (6,50 g, 47 mmol), 4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril (5,02 g, 25,7 mmol) und 5-Bromvaleriansäuremethylester (6,50 g, 33,7 mmol) wurden in 80 ml Aceton, p.a. gelöst und für 16 Stunden refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, am Rotationsverdampfer eingeeengt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,50g (24,4 mmol) 5-[4'-Cyanobiphenyl-4-yl]oxy]valeriansäuremethylester, 95%.

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 7.69 (d, 2H), 7.64 (d, 2H), 7.53 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 4.02 (t, 2H), 3.69 (s, 3H), 2.37 (t, 2H), 1.84 (m, 2H), 1.73 (m, 2H).

Dieser Ester wurde unter Rühren zu einer NaOH-Lösung (100 ml, 3N) gegeben. Anschließend setzte man THF zu, bis sich eine homogene Suspension gebildet hat. Die Reaktionsmischung wurde vier Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Nach beendeter Hydrolyse wurde die Lösung bei 0 °C mit Salzsäure (5N) neutralisiert. Das Produkt, das als farbloser Feststoff ausfiel, wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

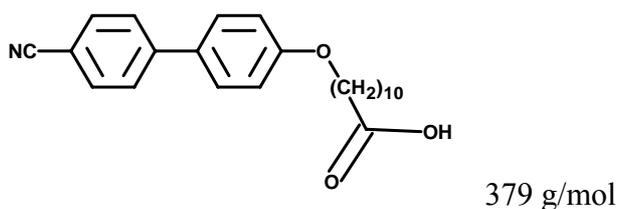
Ausbeute: 3,61 g (12,0 mmol) 5-[4'-Cyanobiphenyl-4-yl]oxy]valeriansäure, 60%.

¹H NMR (300 MHz) (d⁶-DMSO):

δ (ppm) = 12.04 (br s, 1H), 7.86 (d, 2H), 7.82 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.03 (d, 2H), 4.00 (t, 2H), 2.23 (t, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.56 (m, 2H).

FD-MS: m/z (%rel. Int.) 295,4 (100, [M⁺])

5.2.2 C₁₁-CB



18-Krone-6 (0,51 g, 2 mmol), K₂CO₃ (6,50 g, 47 mmol), 4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril (5,02 g, 25,7 mmol) und 11-undecansäuremethylester (9,30 g, 33,7 mmol) wurden in 80 ml Aceton, p.a. gelöst und für 16 Stunden refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, am Rotationsverdampfer eingeeengt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,06g (20,0 mmol) 11-[4'-Cyanobiphenyl-4-yl]oxy]undecansäuremethylester, 77%.

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 12.04 (br s, 1H), 7.86 (d, 2H), 7.82 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.03 (d, 2H), 4.00 (t, 2H), 3,61 (s, 3H), 2.23 (t, 2H), 1.73 (m, 2H), 1,62 (m, 2H), 1.40 (m, 12H).

Dieser Ester wurde unter Rühren zu einer NaOH-Lösung (100 ml, 3N) gegeben. Anschließend setzte man THF zu, bis sich eine homogene Suspension gebildet hat. Die Reaktionsmischung wurde vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Hydrolyse wurde die Lösung bei 0 °C mit Salzsäure (5N) neutralisiert. Das Produkt, das als farbloser Feststoff ausfiel, wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

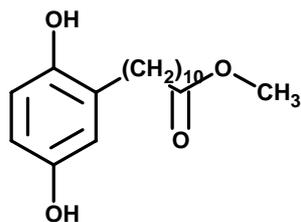
Ausbeute: 4,92 g (13 mmol) 5-[4'-Cyanobiphenyl-4-yl]oxy]valeriansäure, 65%.

¹H NMR (300 MHz) (d⁶-DMSO):

δ (ppm) = 12.04 (br s, 1H), 7.86 (d, 2H), 7.82 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.03 (d, 2H), 4.00 (t, 2H), 2.23 (t, 2H), 1.73 (m, 2H), 1,62 (m, 2H), 1.40 (m, 12H).

FD-MS: m/z (%rel. Int.) 379,5 (100, [M⁺])

5.2.3 C₁₁-LM-1



308 g/mol

24 ml (107 mmol) 11-Undecansäuremethylester wurden unter Argon und Feuchtigkeitsausschluss auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 75 ml (75 mmol) BH₃ · THF zugesetzt und eine Stunde gerührt. Nach Zugabe von 0,7 ml (36 mmol) Wasser und 3,9 g (36 mmol) p-Benzochinon in 20 ml THF wurde eine Stunde getrocknete Luft in die Reaktionsmischung eingeleitet. Die Reaktionsmischung wurde mit 30 ml Methanol gequench und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/Essigester, 10/1) gereinigt.

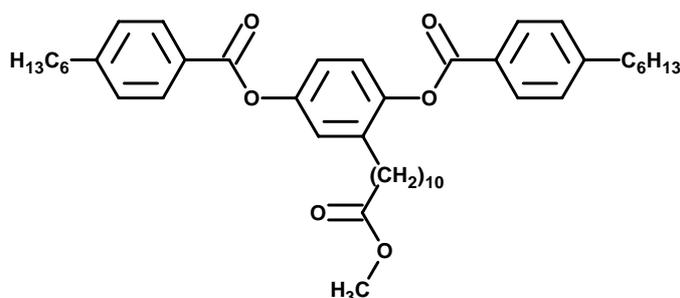
Ausbeute: 8,4 g (27 mmol) C₁₁-LM-1, 75%.

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 6,65 (m, 3H), 3,61 (s, 3H), 2,50 (t, 2H), 2,34 (m, 2H), 1,65 (m, 4H), 1,25 (m, 2H)

FD-MS: m/z (%rel. Int.) 308,5 (100, [M⁺])

5.2.4 C₁₁-LM-2



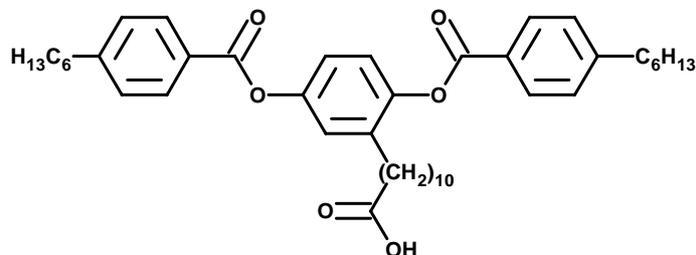
685 g/mol

9,2 g (29 mmol) C₁₁-LM-1 und 12,5 g (61 mmol) 4-Hexylbenzoesäure wurden in 200 ml Methylenchlorid unter Argonatmosphäre gelöst. Anschließend wurden 5,0 g (41 mmol) DMAP (4-Dimethylaminopyridin) und 15,0 g (75 mmol) DCC (N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Absaugen des Harnstoffes, der als farbloser Feststoff aus der Reaktionsmischung ausfiel, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, CHCl₃) gereinigt.

Ausbeute: 12,5 g C₁₁-LM-2 (17 mmol), 60%

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 8,02 (q, 4H), 7,38 (q, 4H), 7,21 (m, 3H), 3,58 (s, 3H), 2,68 (m, 4H), 2,55 (t, 2H), 2,25 (m, 2H), 1,64 (m, 6H), 1,45 (m, 26H), 0,89 (t, 6H)

5.2.5 C₁₁-LM

671 g/mol

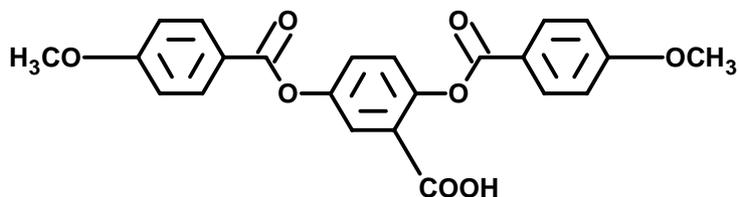
Unter Argonatmosphäre wurden 12,5 g (17 mmol) C₁₁-LM-2 in 300 ml Acetonitril, abs. gelöst und 15 ml (170 mmol) (CH₃)₃SiCl und 24,0 g (170 mmol) Natriumiodid zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4 Tage unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 100 ml Ether und 100 ml Wasser wurde die Reaktionsmischung mit Natriumthiosulfatlösung (10%ig) ausgeschüttelt, danach zweimal mit Wasser und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 8,7 g (14 mmol) C₁₁-LM, 82%.

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 8,02 (q, 4H), 7,38 (q, 4H), 7,21 (m, 3H), 2,68 (m, 4H), 2,55 (t, 2H), 2,25 (m, 2H), 1,64 (m, 6H), 1,45 (m, 26H), 0,89 (t, 6H)

FD-MS: m/z (%rel. Int.) 671,1 (100, [M⁺])

5.2.6 C₁-LM

423 g/mol

7,7 g (0,05 mol) 2,5-Dihydroxybenzoesäure und 17,0 g (0,1 mol) 4-Anisoylchlorid wurden in 30 ml Pyridin, p.a. gelöst und die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur

gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Essigester) gereinigt.

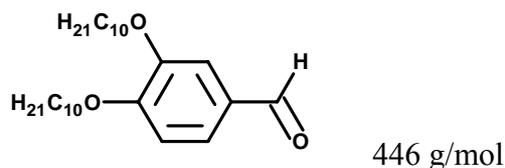
Ausbeute: 15,0 g (0,04 mol), 71%.

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 8,14 (m, 3H), 8,06 (d, 4H), 6,94 (d, 4H), 3,68 (s, 6H)

FD-MS: m/z (%rel. Int.) 422,4 (100, [M⁺])

5.2.7 ST-1

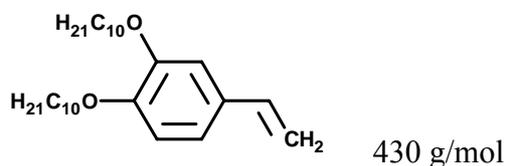


13,8 g (0,1 mol) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd und 53,0 g 11-Bromdecan (0,24 mol) wurden in 200 ml DMF gelöst. Anschließend wurden 165 g K₂CO₃ (1 mol) zugesetzt und die Reaktionsmischung wurde für zwei Tage auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und in Methylenchlorid aufgenommen. Die organische Phase wurde zweimal mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, CH₂Cl₂). Ausbeute: 32,0 g (0,07 mol) ST-1, 70%.

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 9,84 (s, 1H), 7,42 (m, 2H), 6,95 (d, 1H), 4,07 (m, 4H), 1,85 (m, 4H), 1,45 (m, 28H), 0,89 (m, 6H)

5.2.8 ST-2



Unter Argonatmosphäre wurden 32 g (0,07 mol) ST-1 und 24 g (0,07 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 300 ml THF, abs. gelöst. Anschließend wurden 7,8 g (0,07 mol) t-BuOK zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe einiger ml einer gesättigten NH₄Cl-Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser

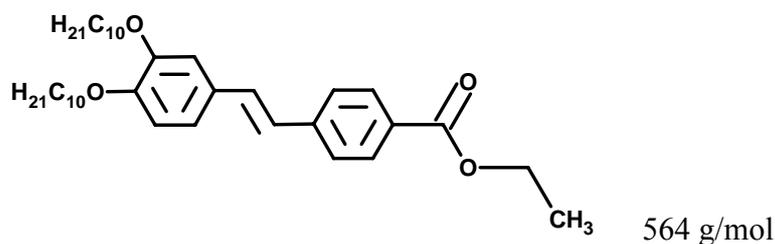
gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO_2 , CH_2Cl_2 /Petrolether, 5/5).

Ausbeute: 24 g (0,06 mol) ST-2, (85%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) (CDCl_3):

δ (ppm) = 6,90 (m, 3H), 6,64 (dd, 1H), 5,60 (d, 1H), 5,13 (d, 1H), 4,01 (m, 4H), 1,82 (m, 4H), 1,27 (m, 28H), 0,89 (m, 6H)

5.2.9 ST-3



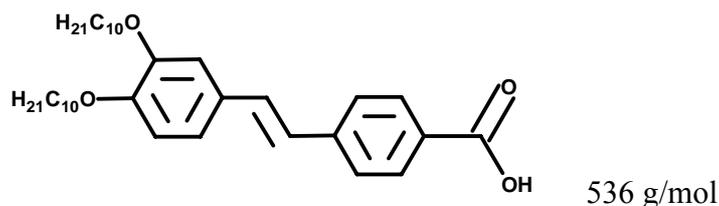
Unter Argonatmosphäre wurden 8,0 g (0,02 mol) ST-2, 0,35g (1,53 mmol) Pd-II-Acetat und 0,5 g (1,6 mmol) (Tri-(*o*-tolyl)phosphin in 150 ml NEt_3 gelöst. Anschließend wurden 2,6 ml (15,6 mmol) 4-Iodethylbenzoat zugesetzt und sehr langsam auf 80 °C erhitzt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt wurde in Methylenechlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Säulenchromatographie (SiO_2 , CH_2Cl_2 /Petrolether, 5/5) und anschließende Umkristallisation aus Petrolether ergaben das reine Produkt.

Ausbeute: 5,64 g (0,01 mol) ST-3, 50%.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) (CDCl_3):

δ (ppm) = 8,02 (d, 2H), 7,54 (d, 2H), 7,05 (m, 5H), 4,39 (q, 2H), 4,04 (m, 4H), 1,85 (m, 4H), 1,37 (m, 31H), 0,89 (m, 6H)

5.2.10 C₁-ST



5,0 g (9,2 mmol) ST-3 wurden in 60 ml THF gelöst und 18,0 g (0,36 mol) KOH in 20 ml Wasser zugesetzt. Die Suspension wurde für 2 Tage unter Rückfluss gekocht. Nach

vollständiger Verseifung des Esters wurde die Säure in 300 ml 10%iger Salzsäure bei 0°C ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und in Chloroform gelöst. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt aus THF/Petrolether umkristallisiert.

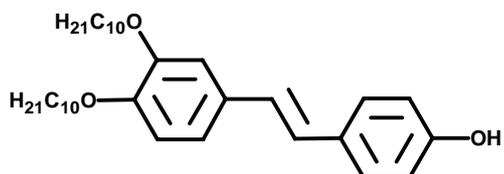
Ausbeute: 4,93 g (9,2 mmol) C₁-ST, quantitativ.

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 8,02 (d, 2H), 7,54 (d, 2H), 7,05 (m, 5H), 4,04 (m, 4H), 1,85 (m, 4H), 1,37 (m, 28H), 0,89 (m, 6H)

FD-MS: m/z (%rel. Int.) 536,5 (100, [M⁺])

5.2.11 ST-4



508 g/mol

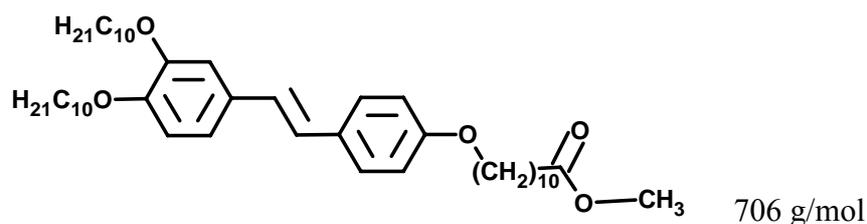
Unter Argonatmosphäre wurden 8,0 g (0,02 mol) ST-2, 0,35g (1,53 mmol) Pd-II-Acetat und 0,5 g (1,6 mmol) Tri-(o-tolyl)phosphin in 150 ml NEt₃ gelöst. Anschließend wurden 3,4 g (15,6 mmol) Iodphenol zugesetzt und sehr langsam auf 80 °C erhitzt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt wurde in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Säulenchromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂) und anschließende Umkristallisation aus Ethanol ergaben das reine Produkt.

Ausbeute: 5,08 g (0,01 mol) ST-3, 50%.

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 7,38 (d, 2H), 6,92 (m, 7H), 4,94 (s, 1H), 4,02 (m, 4H), 1,82 (m, 4H), 1,27 (m, 28H), 0,89 (m, 6H)

5.2.12 ST-5



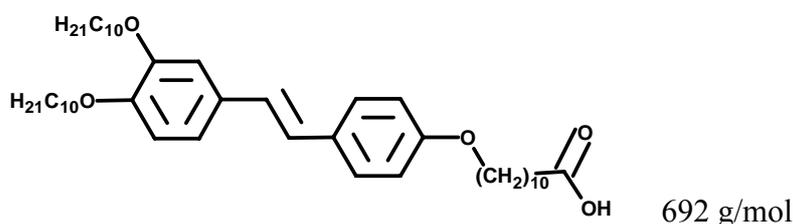
18-Krone-6 (0,1 g, 0,4 mmol), K_2CO_3 (1,5 g, 10 mmol), ST-4 (2,0 g, 4 mmol) und 11-undecansäuremethylester (1,6 g, 4 mmol) wurden in 50 ml Aceton, p.a. gelöst und für 16 Stunden refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, am Rotationsverdampfer eingengt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,1 g (3 mmol) ST-4, 70%.

1H -NMR (300 MHz) ($CDCl_3$):

δ (ppm) = 7,38 (d, 2H), 6,92 (m, 7H), 4,38 (t, 3H), 4,02 (m, 8H), 2,06 (t, 2H), 1,82 (m, 4H), 1,64 (m, 2H), 1,27 (m, 40H), 0,89 (m, 6H)

5.2.13 C_{11} -ST



2,1 g (3 mmol) ST-5 wurden in 20 ml THF gelöst und 6,0 g (0,12 mol) KOH in 6 ml Wasser zugesetzt. Die Suspension wurde für 2 Tage unter Rückfluss gekocht. Nach vollständiger Verseifung des Esters wurde die Säure in 200 ml 10%iger Salzsäure bei 0 °C ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und in Chloroform gelöst. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und anschließend über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,0 g (3 mmol) C_{11} -ST, quantitativ.

1H -NMR (300 MHz) ($CDCl_3$):

δ (ppm) = 7,38 (d, 2H), 6,92 (m, 7H), 4,02 (m, 8H), 2,06 (t, 2H), 1,82 (m, 4H), 1,64 (m, 2H), 1,27 (m, 40H), 0,89 (m, 6H)

FD-MS: m/z (%rel. Int.) 692,6 (100, $[M^+]$)

5.3 Polymeranaloge Reaktionen

5.3.1 Veresterung von hypervverzweigtem Polyglycerin mit Mesogenen

I. Darstellung des Säurechlorids

3,5 mmol (50% Funktionalisierung) Mesogen wurden unter Argonatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluss in 20 ml Chloroform, p. a. gelöst. Anschließend wurden 1,8 ml (17,5 mmol) Oxalylchlorid zugesetzt und die Reaktionslösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Oxalylchlorid wurde mit Benzol azeotrop aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Das erhaltene Säurechlorid konnte ohne weitere Aufreinigung in der zweiten Stufe eingesetzt werden.

Ausbeute: quantitativ.

II. Veresterung des hypervverzweigten Polyglycerins

0,5 g (0,2 mmol) Polyglycerin ($M_n = 2.600$ g/mol, 7 mmol OH-Gruppen) wurden in 10 ml Pyridin, p. a. unter Argonatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluss gelöst. Anschließend wurden 0,1 ml (0,001 mmol) N-Methylimidazol und 3,5 mmol Mesogen gelöst in 10 ml THF, abs. zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde das Rohprodukt in Chloroform gelöst und mittels Dialyse (Sigma Aldrich, MWCO 1000) gereinigt.

Ausbeute: quantitativ.

PG-(C₅CB)_x

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 7.7 – 7.3 (m, 6H), 6.85 (s, 2H), 4.35 – 4.0 (t, 2H), 3.7 – 3.2 (m, 4H, Polyglycerin), 2.45 (s, 2H), 1.75 (s, 4H)

PG-(C₁₁CB)_x

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 7.69 – 7.52 (m, 6H), 7,0 (s, 2H), 4.0 (t, 2H), 3.7 – 3.2 (m, 4H, Polyglycerin), 2.35 (t, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.47 (m, 2H) 1.31 (brs, 10H)

PG-(C₁ST)_x**¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):**

δ (ppm) = 8,02 (d, 2H), 7,54 (d, 2H), 7,05 (m, 5H), 4,04 (m, 4H), 3,7 – 3,2 (m, 4H, Polyglycerin), 1,85 (m, 4H), 1,37 (m, 28H), 0,89 (m, 6H)

PG-(C₁₁ST)_x**¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):**

δ (ppm) = 7,38 (d, 2H), 6,92 (m, 7H), 4,02 (m, 8H), 3,7 – 3,2 (m, 4H, Polyglycerin), 2,06 (t, 2H), 1,82 (m, 4H), 1,64 (m, 2H), 1,27 (m, 40H), 0,89 (m, 6H)

PG₃-(C₅CB)_x**¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):**

δ (ppm) = 7.7 – 7.3 (m, 6H), 6.85 (s, 2H), 4.35 – 4.0 (t, 2H), 4,79 (s, OH), 3,37 – 3,67 (m, 3H, Polyglycerin), 3,25 (s, 3H, Polyglycerin), 2,45 (s, 2H), 1,75 (s, 4H)

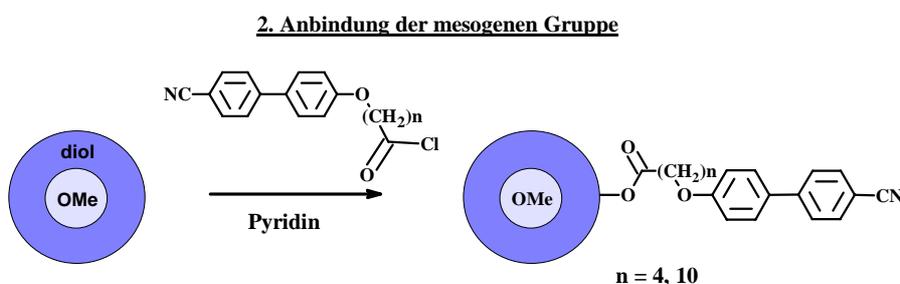
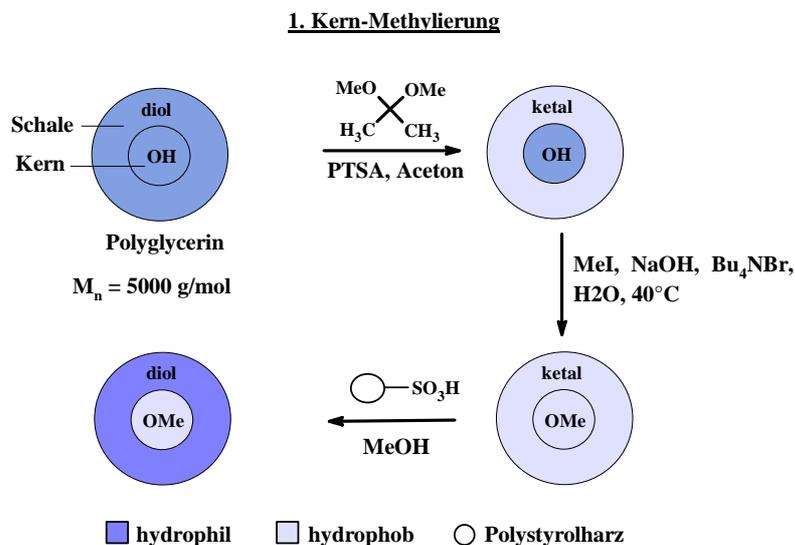
PG₃-(C₁₁CB)_x**¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):**

δ (ppm) = 7.69 – 7.52 (m, 6H), 7,0 (s, 2H), 4.0 (t, 2H), 3,37 – 3,67 (m, 3H, Polyglycerin), 3,25 (s, 3H, Polyglycerin), 2,35 (t, 2H), 1,82 (m, 2H), 1,63 (m, 2H), 1,47 (m, 2H) 1,31 (brs, 10H)

PG₃-(C₁ST)_x**¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):**

δ (ppm) = 8,02 (d, 2H), 7,54 (d, 2H), 7,05 (m, 5H), 4,04 (m, 4H), 3,37 – 3,67 (m, 3H, Polyglycerin), 3,25 (s, 3H, Polyglycerin), 1,85 (m, 4H), 1,37 (m, 28H), 0,89 (m, 6H)

5.3.2 Kernmethylierung von hyperverzweigtem Polyglycerin



I. Ketalisierung PG₁

Zu 2,0 g (0,4 mmol) Polyglycerin ($M_n = 5.000$ g/mol) und 10 ml (0,06 mol) Dimethoxypropan wurden 0,03 g (0,3 mol%) p-Toluolsulfonsäure zugesetzt. Die Reaktion wurde im Unterschallbad für drei Stunden bei 40 °C durchgeführt. Das Rohprodukt wurde in Chloroform aufgenommen und mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung zur Entfernung der p-Toluolsulfonsäure gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase über MgSO_4 wurde das Produkt mittels Dialyse (Sigma Aldrich, MWCO 1000) in Chloroform gereinigt.

Ausbeute: 2,5 g (0,35 mmol) PG₁, 87%.

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl_3):

δ (ppm) = 4,05 (m, 1H), 3,85 (t, 2H), 3,73 (s, OH), 3,52 (m, 2H), 3,28 (m, 3H), 1,21 (s, 3H), 1,15 (s, 3H)

II. Kernmethylierung PG₂

10 g (250 mmol) NaOH wurden in 10 ml Wasser gelöst. 1,1 g (3,4 mmol) Tetrabutylammoniumbromid und 2,5 g (0,35 mmol) PG₁ wurden in 2,5 ml Toluol gelöst und zu der NaOH-Lösung gegeben. Die Suspension wurde auf 40 °C erhitzt und 5 ml (80 mmol) Methyljodid wurden langsam über 24 Stunden verteilt zugesetzt (1 Äquivalent am Anfang, 2 Äquivalente über Nacht). Die Reaktionsmischung wurde mit Toluol extrahiert und die organische Phase wurde im Vakuum konzentriert. Das Rohprodukt wurde mittels Dialyse (Sigma Aldrich, MWCO 1000) in Toluol gereinigt.

Ausbeute: 1,2 g PG₂

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 4,18 (m, 1H), 3,97 (t, 2H), 3,66 (m, 2H), 3,38 – 3,61 (m, 3H), 3,28 (s, 3H), 1,33 (s, 3H), 1,27 (s, 3H)

III. Ketal-Abspaltung

1,2 g PG₂ wurden in 6 ml Methanol gelöst und 1,2 g Dowex Resin 50 WX 8 zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss 24 Stunden gerührt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt mittels Dialyse (Sigma Aldrich, MWCO 1000) in Chloroform gereinigt.

Ausbeute: 1,1 g PG₃

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃): δ (ppm) = 4,79 (s, OH), 3,37 – 3,67 (m, 3H), 3,25 (s, 3H)

5.3.3 Hyperverzweigte flüssigkristalline Polyester

I. Polymerisation

ε-Caprolacton (1,10 g; 9,6 mmol), 2,2-Bis(hydroxymethyl)buttersäure (20 mol%; 0,36 g; 2,4 mmol) und HfCl₄(THF)₂ (0,2 mol%; 9,60 mg; 0,02 mmol) wurden in 30 ml Toluol, abs. gelöst. Die Reaktionslösung wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei das kondensierende Toluol über Molekularsieb (4 Å, 3,0 g) zurück in die Reaktionslösung geführt wurde.

II. Veresterung mit Mesogen

Die Reaktionslösung mit dem Polyester konnte ohne weitere Aufarbeitung in der nächsten Stufe eingesetzt werden. 3,0 g (10,0 mmol) C₅CB und 48 mg (0,1 mmol) HfCl₄(THF)₂ wurden zu der Reaktionslösung I gegeben und weitere 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Chloroform wurde zugegeben und die organische Phase wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt mittels Dialyse (Sigma Aldrich, MWCO 1000) in Chloroform gereinigt.

Ausbeute: 2,44 g (2,1 mmol) PE-C₅CB, 88%.

¹H-NMR (300 MHz) (CDCl₃):

δ (ppm) = 0.91 (t, 3H), 1.34 (m, 2H), 1.61 (m, 4H), 1.84 (t, 2H), 2.28 (t, 2H), 2.39 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 4.11 (t, 2H), 4.27 (t, 2H), 6.97 (d, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.66 (m, 4H)

5.3.4 Nicht-kovalente Anbindung von Mesogenen an Polyethylenimin

I. Methylierung von Polyethylenimin

Eine Mischung aus 40 ml Formaldehyd (37%) und 40 ml Ameisensäure wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 2,0 g hyperverzweigtem Polyethylenimin (PEI 10K: M_n = 10 000 g/mol, PEI 1.8K: 1800 g/mol) in 10 ml Wasser langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 95 °C unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit gesättigter NaHCO₃-Lösung auf pH > 10 eingestellt und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Dialyse (Sigma Aldrich, MWCO 1000) in Chloroform gereinigt.

¹H NMR (300 MHz) (CDCl₃): δ (ppm) = 2.19 (s, 3H); 2.21 (s, 3H); 2.29-2.62 (m, 4H).

II. Komplexierung mit C₅CB und C₁₁CB

Eine Lösung des entsprechenden Mesogens in THF wurde langsam zu einer Lösung des methylierten Polyethylimins in Dichlormethan gegeben. Es wurden Funktionalisierungsgrade von 10% - 70% an Mesogen eingestellt. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel langsam bei Raumtemperatur entfernt.

Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels wurde der Komplex zwei Tage bei 60°C im Vakuum getrocknet.

IR (ATR):

ν [cm⁻¹] = 2.223 (ν CN), 1.716 (ν C=O, Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindungen)