

THERMISCHE ANALYSE BINÄRER SYSTEME ORGANISCHER VERBINDUNGEN, DIE INDUZIERTE SMEKTISCHE PHASEN BILDEN

Maria Kuhnert-Brandstätter und A. M. Grafenauer

INSTITUT FÜR PHARMAKOGNOSIE DER UNIVERSITÄT INNSBRUCK, INNRAIN 52,
A-6020 INNSBRUCK, ÖSTERREICH

(Eingegangen am 9 December 1991; revidierte Form am 27 Januar 1992)

Eight binary systems of a homologous series of cholesteryl esters (from cholesteryl propionate to cholesteryl decanoate) with *trans*-4-propylcyclohexyl-4-(*trans*-4-pentylcyclohexyl)benzoate (Licristal 1223, Merck, Darmstadt) were examined by thermomicroscopy and DSC analysis. In six cases induced smectic A phases with transition point maxima were observed. The cholesteric resp. nematic phases form continuous series of cholesteric mixed crystals, while the solid phases show simple eutectics.

Keywords: binary systems of cholesteryl, DSC, esters, induced smectic phases, thermomicroscopy

Einleitung

Flüssige Kristalle haben in neuerer Zeit eine große technische Bedeutung erlangt. Neben den nematischen Phasen, die bis vor kurzem allein eine Rolle spielten, scheinen nun auch smektische Phasen zur Herstellung von Displays interessant zu werden. Da Mesophasen meist als Gemische verwendet werden, ist ihr Verhalten in Zweistoffsystemen von genereller Bedeutung. Während zwei nematogene Verbindungen in der Regel lückenlose Mischkristallreihen der nematischen Phase aufweisen, wobei Typus I Roozeboom bevorzugt auftritt und cholesterische Phasen sich analog verhalten, sind smektische Phasen bezüglich der Mischkristallbildung äußerst selektiv. Nur Phasen, die dem gleichen polymorphen Typ angehören, bilden lückenlose Mischkristallreihen, ein Umstand, der zur Klassifizierung der polymorphen smektischen Phasen verwendet wird [1-3].

*John Wiley & Sons, Limited, Chichester
Akadémiai Kiadó, Budapest*

Ein besonderes Phänomen stellen die induzierten smektischen Phasen dar, die 1968 erstmals beschrieben wurden [4]. Dabei handelt es sich zum einen um das Auftreten von smektischen Phasen in Systemen, deren reine Komponenten keine oder nicht die in Frage stehende Modifikation der smektischen Phase ausbilden (Typ α), zum anderen um Fälle, bei denen die smektischen Mischkristallreihen ein Umwandlungs- oder Klärpunktmaximum durchlaufen [5], aber in einer oder in beiden Komponenten existent sind (Typ β).

Im Rahmen früherer Untersuchungen an mesogenen Substanzen haben wir in dem Zweistoffsystem 4-Pentyl-4'-(4-butylbenzoyloxy)biphenyl und 4'-Pentylbiphenylcarbonsäure-(4)-4-pentylphenylester drei [6], im System trans-4-Propylcyclohexyl-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzoat und trans-4-Propylcyclohexyl-4-(4-propylphenyl)benzoat eine sowie im System trans-4-Propyl-4'-(4-butylbenzoyloxy)biphenyl und 4'-Pentylbiphenylcarbonsäure-(4)-4-pentylphenylester zwei [7] induzierte smektische Phasen vom Typ α gefunden. Typ β fanden wir im binären System Cholesterylnonanoat und 4,4'-Bis(pentyl-4-oxo-4-phenyl)azobenzol, dessen Maximum eine erhebliche thermische Stabilität aufweist [6]. Das zuletzt genannte Beispiel war Anlaß zu umfangreichen Untersuchungen an Cholesterylestern, die bezüglich induzierter smektischer Phasen sehr erfolgreich verliefen [8].

In der vorliegenden Arbeit werden 8 Phasendiagramme einer homologen Reihe von Cholesterylestern mit trans-4-Propylcyclohexyl-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzoat (= Licristal 1223, Merck, Darmstadt) als Partner beschrieben. In 6 Fällen wurden Umwandlungsmaxima von smektischen A-Mischkristallen beobachtet (induzierte smektische Phasen Typ β), bei einem System bilden die Mischkristalle eine kontinuierliche Reihe nach Typus I Roozeboom und in einem anderen Fall, kann die Mischkristallreihe nur bis zu 50% der zweiten Komponente verfolgt werden. In Abb. 1 sind die Formeln für Licris-

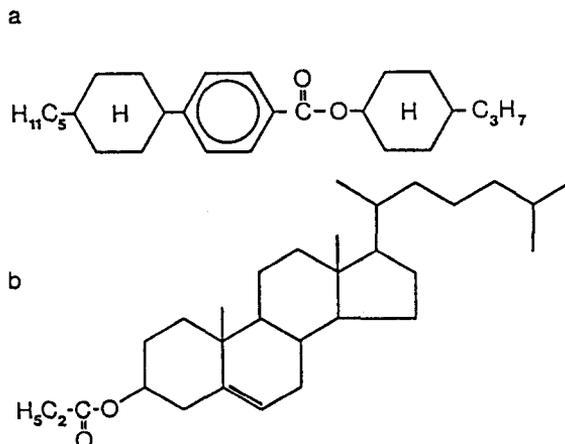


Abb. 1 a. Licristal 1223, b. Cholesterylpropionat

tal 1223 (a) und für Cholesterylpropionat (b) als Repräsentant der zweiten Komponente wiedergegeben.

Experimenteller Teil

Die Kombination der Thermomikroskopie [9–11] mit der Differential Scanning Calorimetrie war auch hier, wie in vielen Fällen früher, zielführend. Nach dem Studium von Kontaktpräparaten auf dem Heitzisch wurden Kristallfilme der Gemische untersucht. Um reproduzierbare Werte zu erhalten ist es unbedingt erforderlich, daß die durch sorgfältiges Verreiben möglichst homogenen Gemische zuerst zwischen Objektträger und Deckglas vollständig durchgeschmolzen und anschließend rasch abgekühlt werden. Wegen der mangelhaften Kristallisationstendenz der Mod. I von Licristal 1223 und einiger Cholesterylester ist es häufig notwendig, den Schmelzfilm längere Zeit zu lagern, bis vollständige Kristallisation der festen Phasen eintritt. Die Verwendung von gepulverten Mischungen für die Bestimmung der Schmelzpunkte ist ungeeignet, da die eutektische Schmelze häufig in eine Ecke des Deckglases abfließt, so daß sich die Restkristalle nicht in der Schmelze auflösen können, was zu schlecht reproduzierbaren Werten für das Schmelzende des Gemisches führt.

Zur Erstellung der Phasendiagramme wurden 10–12 Mischungen im Abstand von 10% bzw. im kritischen Bereich von 5% verwendet. Die Rohform der Diagramme wurde aufgrund der sorgfältigen Untersuchungen von Kontaktpräparaten ermittelt, wobei sich ergab, daß in allen hier besprochenen Systemen einfache Eutektika der festen Phasen vorliegen. In Kontaktpräparaten konnte auch festgestellt werden, daß die Umwandlung primär entstandener, instabiler Modifikationen häufig nicht vollständig erfolgt und trotz längeren Lagerns in einem bestimmten Bereich des eutektischen Gemisches der Kontaktzone eine relative Stabilisierung eintritt. Das ist der Grund dafür, daß in manchen DSC-Thermogrammen neben dem erwarteten Eutektikum noch ein tiefer liegender, eutektischer Peak von einem metastabil gewordenen, eutektischen Kristallinat aufgezeichnet wird. Die Kontaktmethode erwies sich auch als unentbehrlich für die Bestimmung der Schnittpunkte zwischen den festen und den flüssigkristallinen Phasen des Diagramms.

Generell muß festgestellt werden, daß die Bestimmung der Temperatur des Überganges der restlichen Festkristalle in die smektische Phase, im Kristallfilm von Gemischen oft sehr schwierig ist, so daß die Konzentration des eutektischen Punktes nicht genau bestimmt werden kann. Im Gegensatz dazu sind die Umwandlungspunkte der Mesophasen bzw. die Klärpunkte thermomikroskopisch durch ihre unterschiedlichen Texturen im polarisierten Licht bestens bestimmbar und äußerst eindrucksvoll. Da wir als Basismethode die Thermomikroskopie verwendet haben, wurden hauptsächlich die dabei ermittelten Werte für die Erstel-

lung der Phasendiagramme verwendet. Die DSC-Werte dienen als Ergänzung dort, wo die optische Erfassung der Schmelzvorgänge schwierig ist, und als Bestätigung bzw. Kontrolle.

Auch für die DSC-Thermogramme der Mischungen wurden die Proben in den Kapseln vollständig geschmolzen und dann meistens 3–7 Tage, in Ausnahmefällen 3 Wochen, bei Raumtemperatur gelagert, um sicher zu sein, daß die festkristallinen Phasen kristallisiert waren. Wie in den Kontaktpräparaten und in den Kristallfilmen, so wurden auch in den DSC-Kapseln nicht alle Gemische vollständig zu den stabilen Modifikationen umgewandelt, so daß, wie bereits oben erwähnt, zwei eutektische Peaks aufgezeichnet wurden. Daß es sich dabei tatsächlich um relativ stabilisierte Anteile einer instabilen Modifikation und nicht um ein Phänomen anderer Art handelt, konnte thermomikroskopisch eindeutig geklärt werden.

An Geräten wurden ein Kofler Heitzisch (Reichert, Wien), eine Kofler-Heizbank (Wagner und Munz, München) und ein Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter 2 verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Licristal 1223 (L) und Cholesterylpropionat (Pr)

Komponente *L* wurde von uns schon früher auf Polymorphie untersucht [12]. Es wurden drei festkristalline Modifikationen, zwei smektische Phasen und eine nematische Phase festgestellt (*Fp. Mod. I* 67°C, *Fp. Mod. II* 65°C, *Fp. Mod. III* 57°C, *Up. sm. B/sm. A* 43°C, *Up. sm. A/nematisch* 55°C, *Klp.* 154°C). Das Handelsprodukt besteht aus Mod. I. Das Kristallisationsverhalten im Schmelzfilm bzw. in der Mesophase gibt sowohl in dem vorliegenden als auch in den übrigen Zweistoffsystemen, an denen *L* beteiligt ist, Anlaß zu Komplikationen bei der DSC-Analyse. Beim raschen Abkühlen entsteht zuerst Mod. III, die sich schon ab RT zu Mod. II umwandelt, während Mod. II erst bei höherer Temperatur und sehr langsam zu Mod. I umgewandelt wird. Dadurch kann es vorkommen, daß speziell in Gemischen, die wenig *L* enthalten, die Umwandlung vollständig oder teilweise unterbleibt und entweder nur das niedrigere Eutektikum mit der metastabilen Form oder zwei Eutektika hintereinander aufgezeichnet werden.

Auch von Komponente *Pr* sind drei festkristalline Phasen bekannt [13], an mesomorphen Phasen kommt nur die cholesterische zur Ausbildung. (*Fp. Mod. I* 99°C, *Fp. Mod. II* 96°C, *Fp. Mod. III* nicht bestimmbar, *Klp.* 114°C). Das Handelsprodukt liegt als Mod. II vor, die mit Mod. I enantiotrop ist. Da die Umwandlung zwischen Mod. I und Mod. II äußerst langsam erfolgt, war es nicht möglich, den *Up.* genau zu bestimmen. Er liegt zwischen 50 und 70°C. Für das Zweistoffsystem spielt dies jedoch keine Rolle, weil Mod. I nur nach Anwendung von Kunstgriffen im 90% *Pr* haltigen Gemisch überhaupt nachweisbar war,

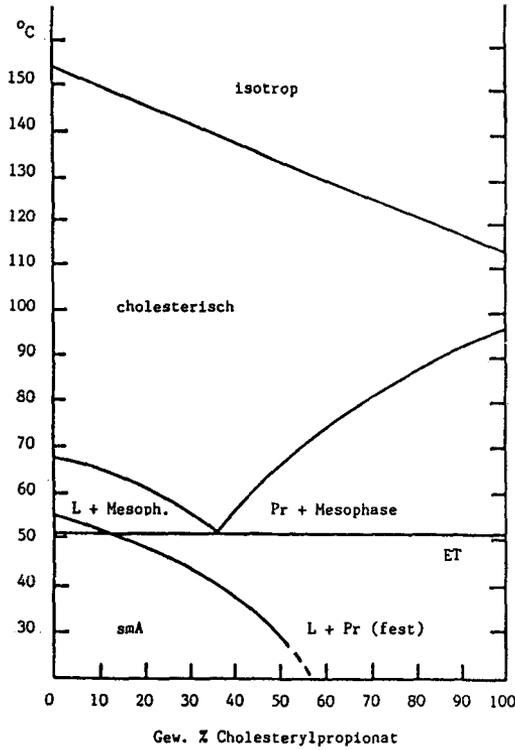


Abb. 2 Phasendiagramm von Licristal 1223 und Cholesterylpropionat

Tabelle 1 Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte des Systems Licristal 1223 (L) und cholesterylpropionat (Pr)

Gew.% Pr	Temperatur / °C		
	fest → chol	sm ↔ chol	Klp.
10	65	(52)	150
20	61	(48)	146
30	56	(44)	142
35	51	(41)	140
40	56	(38)	138
50	65	(ca. 30)	134
60	74	-	130
70	80	-	126
80	87	-	122
90	92	-	118

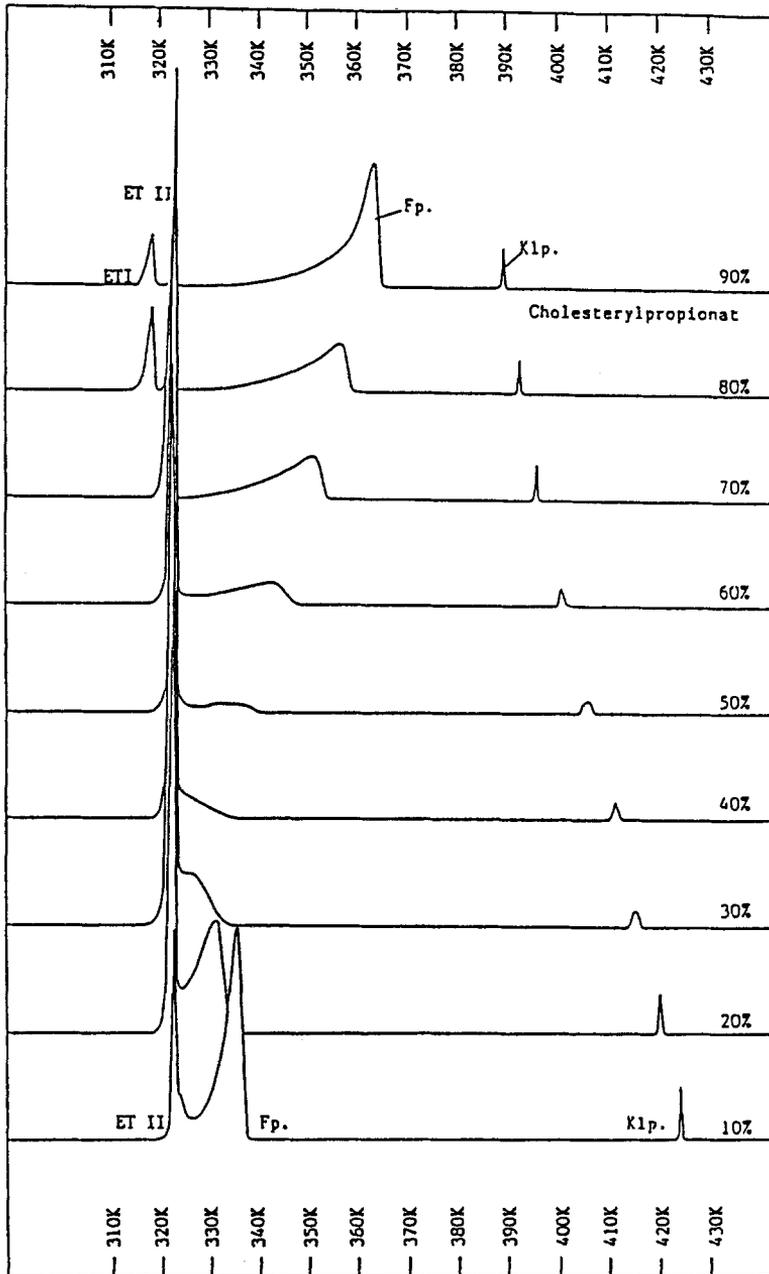


Abb. 3 DSC-Thermogramme der Gemische von Licristal 1223 und Cholesterylpropionat

während in allen anderen Mischungen des von *Pr* ausgehenden Kurvenastes die Kristallisation von Mod. I nicht gelang. Bei der üblichen Behandlung entsteht aber auch im 90% Gemisch nur Mod. II.

Das Phasendiagramm (Abb. 2), erstellt nach Tabelle 1, zeigt zwischen den festkristallinen Phasen *L* I und *Pr* II ein einfaches Eutektikum bei 51°C und ca. 36% *Pr*. Zur Demonstration des Auftretens von zwei Eutektika in *L*-armen Gemischen werden für dieses System in Abb. 3 DSC-Thermogramme von 9 Gemischen wiedergegeben. (Bei den folgenden Systemen wird auf die analogen Abbildungen verzichtet.) Während bis zu 70% *Pr* nur das stabile Eutektikum (ETII) aufgezeichnet wird, kommt bei 80% noch das metastabile Eutektikum dazu (ETI) wobei der erste Peak kleiner ist als der zweite. Bei 90% ist nur ETI deutlich, während ETII nur sehr klein ist und durch die Überlagerung der ETII-Peaks in dieser Abbildung nicht mehr differenziert werden kann.

Nachdem die metastabile eutektische Temperatur nur in einem kleinen Bereich auf der *Pr*-Seite festgestellt wurde, haben wir ETI nicht in das Diagramm eingetragen. Die eutektische Linie ET in Abb. 2 entspricht daher der eutektischen Temperatur zwischen Mod. I von *L* und Mod. II von *Pr*. Da bereits bei reinem *L* der Umwandlungspunkt (*Up*, 55°C) zwischen der smektischen A-Phase und der nematischen Phase unterhalb des Schmelzpunktes der festkristallinen Phase (*Fp*, 67°C) liegt und der *Up* durch Zugabe von *Pr* weiter absinkt, kommt die Umwandlungskurve ab ca. 13% *Pr* unter die eutektische Linie zu liegen (Abb. 2). Sie kann bis zu ca. 50% *Pr* bestimmt werden. Bei höherem Gehalt an *Pr* ist die festkristalline Phase nicht mehr entsprechend unterkühlbar und es erfolgt die Spontankristallisation des festen *Pr* in der cholesterischen Phase. (Bei sämtlichen Systemen bestehen, einer allgemein gültigen Regel entsprechend, die Mischkristalle, die zwischen einem nematischen und einem cholesterischen Partner gebildet werden, aus cholesterischen Mesophasen.) Soweit das Verhalten der Gemische beim Abkühlen der cholesterischen Phase. Vorausgesetzt, daß alle Gemische vollständig festkristallin erstarrt sind, kann die smektische Phase beim Erhitzen nur in dem Zwickel zwischen der eutektischen Linie, dem Beginn der Umwandlungskurve im reinen *L* und dem Schnittpunkt zwischen den beiden beobachtet werden. In ihr eingebettet liegen die Kristalle der überschüssigen Komponente *L*. In diesem Fall ist alles, was unterhalb der eutektischen Linie liegt, ein Konglomerat von festen Kristallen der beiden Komponenten. Das mit smA bezeichnete Feld ist instabil und nur in Abwesenheit der festen Kristalle realisierbar. In den Tabellen wurden diese Temperaturen in Klammern gesetzt. Zwischen *L* und *Pr* verläuft eine cholesterische Mischkristallreihe nach Typus I Roozeboom.

Licristal 1223 (L) und Cholesterylbutanoat (B)

Cholesterylbutanoat wurde nach Angaben von Gray [14] selbst synthetisiert. Aus Ethylacetat kristallisiert Mod. I, während aus der Schmelze zunächst die

cholesterische Phase und in dieser bunte isometrische Platten der Mod. II sowie wenige, langgestreckte, graue Tafeln der Mod. III auskristallisieren. Die Platten der Mod. II weisen Rekristallisationsvorgänge auf, innerhalb derer bei neuerlichem Erwärmen Mod. I in Form feiner Körnchen gebildet wird, die nach dem Schmelzen der Mod. II als feste Markierung der ursprünglichen Korngrenzen zurückbleiben und 2°C höher schmelzen als diese. Nach längerem Lagern wird Mod. II in größerem Ausmaß zu Mod. I umgewandelt. Mod. III wird beim Erwärmen vollständig zu Mod. II umgewandelt (*Fp.* Mod. I 100°C, *Fp.* Mod. II 98°C, *Fp.* Mod. III 96°C, *Klp.* 111°C).

Da sie nur in geringer Menge gebildet wird, konnte Mod. III durch die DSC-Analyse nicht nachgewiesen werden, vielmehr wird beim Wiedererwärmen der erstarrten Schmelze nur der Schmelzpeak von Mod. II registriert, da Mod. I offenbar ebenfalls in zu geringem Ausmaß entsteht.

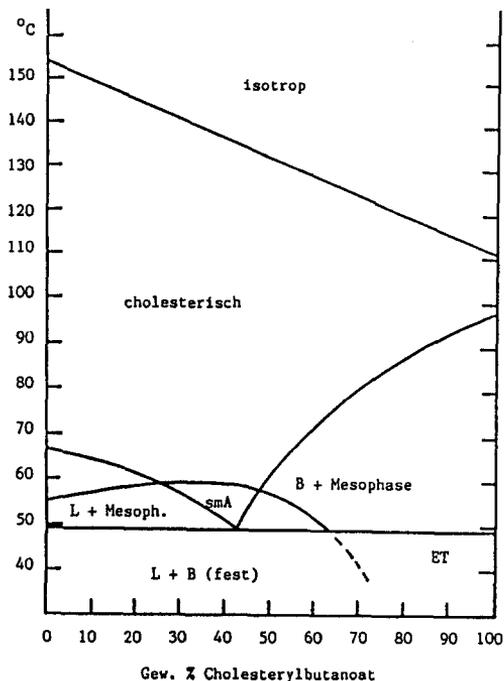


Abb. 4 Phasendiagramm von Licristal 1223 und Cholesterylbutanoat

Das binäre System weist eine induzierte smektische A-Phase auf, die bei 59°C und ca. 35% B ein Maximum bildet (Abb. 4). Diese Phase läßt sich bis zu 70% B verfolgen (Tabelle 2). Die Umwandlungskurve sm./chol. schneidet die Schmelzpunkturven der festen Phasen bei 58°C und ca. 25% B sowie bei 57°C und ca. 48% B. Zwischen 25% B und 48% B ist die smektische Phase stabilisiert. Die

Tabelle 2 Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte des Systems Licristal 1223 (*L*) und Cholesterylbutanoat (*B*)

Gew. % <i>B</i>	Temperatur / °C						Klp.
	fest → chol	fest → <i>sm</i>	<i>sm</i> ↔ chol				
10	64	–	(57)			150	
20	61	–	(58)			146	
30	–	57	59			141	
35	–	54	59			139	
40	–	51	59			137	
45	–	53	58			135	
50	61	–	(57)			133	
60	72	–	(52)			129	
70	81	–	(ca. 40)			125	
80	89	–	–			121	
90	96	–	–			117	

beiden festen Phasen bilden ein einfaches Eutektikum bei 49°C und ca. 42% *B*. Von *B* ist Mod. II am Diagramm beteiligt, da Mod. I weder in der Kontaktzone noch in den Kristallfilmen der Gemische entsteht. Selbst nach 2 jähriger Lagerung der Gemische war nur Mod. II vorhanden. Die cholesterische Phase weist Mischkristalle auf, deren Klärpunkte von *L* zu *B* kontinuierlich absinken. Bei diesem System treten in dem DSC-Thermogram, das 80% *B* enthält, zwei eutektische Peaks auf, ein Zeichen dafür, daß in der erstarrten Schmelze instabile Festphasen von *L* anwesend sind. Im 90% *B* Gemisch wird nur das niedriger schmelzende Eutektikum aufgezeichnet, während alle übrigen Gemische das höher schmelzende und auch thermomikroskopisch registrierte Eutektikum anzeigen. Die Differenz zwischen den beiden eutektischen Temperaturen beträgt 4 Grad.

Licristal 1223 (L) und Cholesterylpentanoat (Pe)

Pe oder Cholesterylvalerat wurde selbst hergestellt [14]. Die aus Ethylacetat kristallisierte Substanz besteht aus der stabilen Mod. I, Mod. II entsteht beim Abkühlen der cholesterischen Phase. Sie ist sehr instabil und wird bereits ab ca. 25°C umgewandelt, so daß sie im Zweistoffsystem nicht relevant ist (*Fp.* Mod. I 91°C, *Fp.* Mod. II 87°C, *Klp.* 99°C). Das Phasendiagramm der beiden Komponenten (Abb. 5) besitzt wieder eine induzierte smektische A-Phase, die über einen relativ weiten Konzentrationsbereich gegenüber den Festphasen stabilisiert ist. Die Mischkristalle dieser Phase konnten bis zum 80% *Pe* Gemisch beobachtet werden (Tabelle 3). Die Umwandlungspunktkurve durchläuft ein Maximum von 70.5°C bei ca. 50% *Pe*. Genauere Konzentrationsangaben sind in-

folge des flachen Kurvenverlaufes nicht möglich. Diese Maximumkurve wird von der von *L* ausgehenden Schmelzpunktcurve bei 63°C und ca. 15% *Pe* geschnitten,

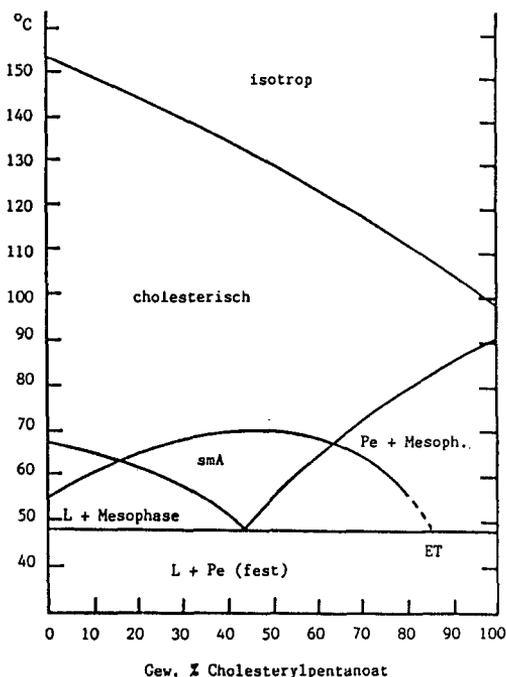


Abb. 5 Phasendiagramm von Licristal 1223 und Cholesterylpentanoat

Tabelle 3 Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte des Systems Licristal 1223 (*L*) und Cholesterylpentanoat (*Pe*)

Gew.% <i>Pe</i>	Temperatur / °C				Klp.
	fest → chol	fest → <i>sm</i>	<i>sm</i> ↔ chol		
10	65	–	(60)		149
20	–	62	65		145
30	–	58	68		140
40	–	51	70		135
45	–	49	70		132
50	–	56	70.5		129
60	–	65	69		124
70	72	–	(65)		118
80	79	–	(56)		111
90	80	–	–		105

von der von *Pe* ausgehenden bei 67°C und ca. 64% *Pe*. Die beiden Schmelzpunktcurven der festkristallinen Phasen treffen sich im eutektischen Punkt bei 48°C und ca. 43% *Pe*. Die Cholesterische Phase bildet eine Mischkristallreihe

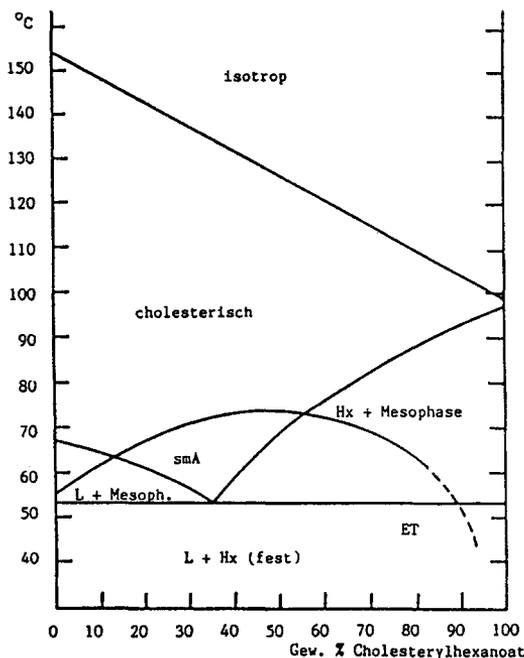


Abb. 6 Phasendiagramm von Licristal 1223 und Cholesterylhexanoat

Tabelle 4 Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte des Systems Licristal 1223 (*L*) und Cholesterylhexanoat (*Hx*)

Gew.% <i>Hx</i>	Temperatur / °C				Klp.
	fest → chol	fest → <i>sm</i>	<i>sm</i> ↔ chol		
10	64	—	(61)		148
15	—	63	65		146
20	—	61	67		143
25	—	59	69		140
30	—	56	71		137
40	—	60	73		132
50	—	69	74		127
60	77	—	(73)		121
70	83	—	(70)		116
80	88	—	(63)		110
90	93	—	(ca. 50)		104

nach Typus I Roozeboom. Auch in diesem System werden in den DSC-Thermogrammen der *Pe*-reichen Gemische zwei eutektische Peaks aufgezeichnet.

Licristal 1223 (L) und Cholesterylhexanoat (Hx)

Die Komponente *Hx* bzw. Cholesterylcapronat wurde ebenfalls nach Gray [14] synthetisiert (*Fp.* 98°C, *Klp.* 99°C). Kristallfilme zeigen Rekrystallisationserscheinungen [11], die eine polymorphe Umwandlung vortäuschen können. Von der smektischen *A*-Phase des *L* ausgehend, wird im binären System eine induzierte smektische Phase mit einem Umwandelungspunktmaximum bei 74°C und ca. 50% *Hx* gebildet (Abb. 6, Tabelle 4). Die Kurve konnte bis zu 80% *Hx* verfolgt werden. Da der eutektische Punkt der festen Phasen bei 53°C und ca. 35% *Hx* liegt, schneidet die induzierte smektische Phase die Kurven der festen Phasen bei 63°C und ca. 13% *Hx* sowie bei 73°C und ca. 56% *Hx*. Im Kontaktpräparat verhalten sich die Phasen so, als würde eine Molekülverbindung vorliegen, da die smektischen Mischkristalle eine stabilisierte Zwischenphase bilden. Die Klärpunkte der cholesterischen Phase liegen auf einer von *L* nach *Hx* abfallenden Geraden.

Licristal 1223 (L) und Cholesterylheptanoat (Hp)

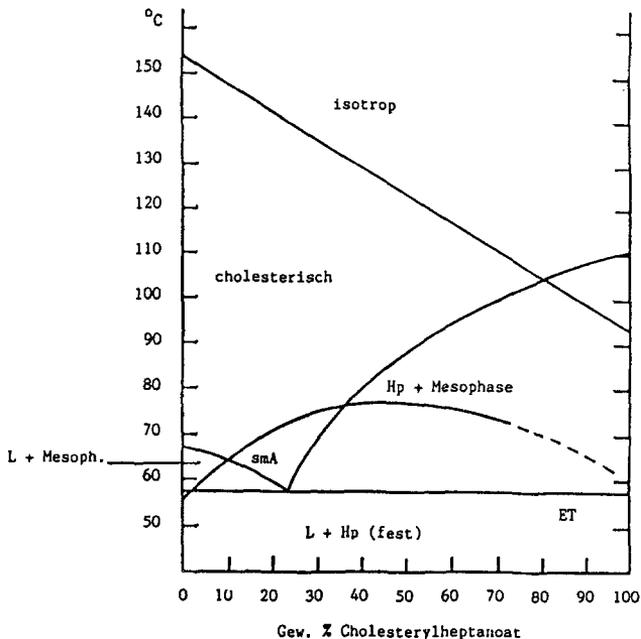


Abb. 7 Phasendiagramm von Licristal 1223 und Cholesterylheptanoat

Tabelle 5 Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte des Systems Licristal 1223 (L) und Cholesterylheptanoat (Hp)

Gew.% Hp	Temperatur / °C						Klp.
	fest → chol	fest → sm	sm ↔ chol				
10	–	64	64			148	
15	–	62	68			145	
20	–	60	71			142	
25	–	60	73			139	
30	–	69	75			136	
40	80	–	(77)			130	
50	88	–	(77)			123	
60	95	–	(76)			118	
70	100	–	(74)			111	
80	104	–	(71)			105	
90	–*	–	(ca. 66)			(99)	

*fest → isotrop 108

Komponente Hp, auch als Cholesteryloenanthat bekannt, wurde aus dem Handel bezogen und durch Umkristallisieren aus Ethylacetat gereinigt. So wie bei Hx wurden auch bei dieser Substanz im Kristallfilm Umlagerungserscheinungen beobachtet, die schwer von einer polymorphen Umwandlung unterscheidbar sind. Hp ist die erste Verbindung dieser Reihe, die selbst eine smektische A-Phase besitzt (Fp. 112°C, Up. sm./chol. 59°C, Klp. 93°C).

Das binäre System (Abb. 7, Tabelle 5) zeigt ein Umwandlungspunktmaximum der smektischen A-Phase bei 77°C. Diese Kurve ist in ihrem instabilen Bereich auf der Hp-Seite schwer zu bestimmen, weil Hp eine starke Tendenz zur Spontankristallisation der festen Phase aufweist. Das sehr flache Maximum bei 50–60% Hp ist von der Schmelzpunktkurve der festen Phase überdeckt. Nur der Kurventeil von ca. 10% Hp und 64°C bis ca. 35% Hp und 76°C ist stabilisiert. Das Eutektikum der festen Phasen liegt bei 58°C und ca. 23% Hp. Da der Klärpunkt von Hp bedeutend niedriger liegt als der Schmelzpunkt, kreuzt auch die Klärpunktkurve die Schmelzpunktkurve (Schnittpunkt 104°C, ca. 80% Hp.)

Licristal 1223 (L) und Cholesteryloctanoat (Oc)

Von Komponente Oc bzw. Cholesterylcaprylat wurde das gereinigte Handelsprodukt verwendet (Fp. 108°C, Up. sm./chol. 67°C, Klp. 93°C). Die beiden Mesophasen können nur durch Unterkühlung der Schmelze erzeugt werden, der Up. war infolge der Kristallisationstendenz der festen Phase schwer bestimmbar. Ähnlich wie bei den Verbindungen Hp und Hx sind auch hier beim Erhitzen des Kristallfilms Rekristallisationserscheinungen zu beobachten.

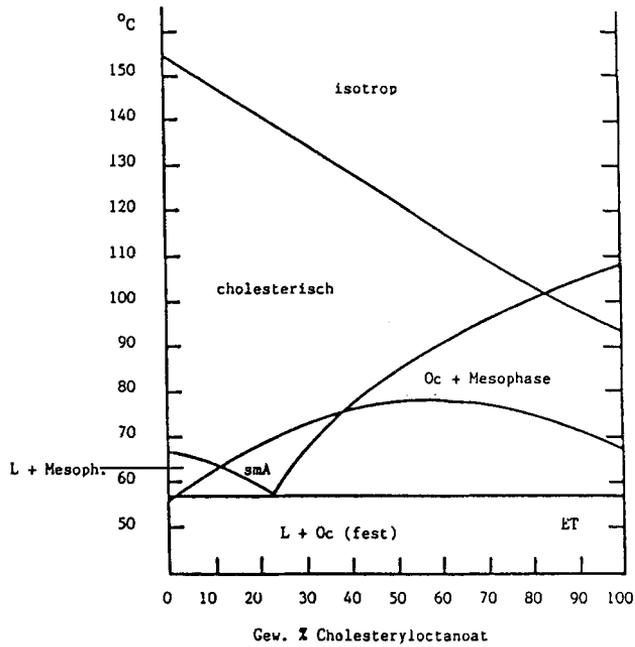


Abb. 8 Phasendiagramm von Licristal 1223 und Cholesteryloctanoat

Tabelle 6 Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte des Systems Licristal 1223 (L) und Cholesteryloctanoat (Oc)

Gew.% Oc	Temperatur / °C					Klp.
	fest → chol	fest → sm	sm ↔ chol			
5	66	—		60		152
10	64	—		63		148
15	—	61		66		145
20	—	59		69		142
25	—	61		71		138
30	—	67		73		135
40	77	—		(76)		129
50	84	—		(78)		123
60	90	—		(78)		115
70	96	—		(77)		108
80	101	—		(75)		103
90	106	—		(72)		(97)

Im Phasendiagramm des Zweistoffsystems (Abb. 8, Tabelle 6) wird das Maximum der Umwandlungspunkte, das bei 78°C und ca. 55% *Oc* liegt, von der von *Oc* ausgehenden Schmelzpunktkurve überdeckt. Die smektische A-Phase ist zwischen ca. 10% und 40% *Oc* stabilisiert, die Schnittpunkte liegen bei 63°C und 75°C. Die beiden festen Phasen bilden ein Eutektikum bei 57°C und ca. 23% *Oc*, die Klärpunkte liegen auf einer schwach konkaven Kurve.

Licristal 1223 (L) und Cholesterylnonanoat (N)

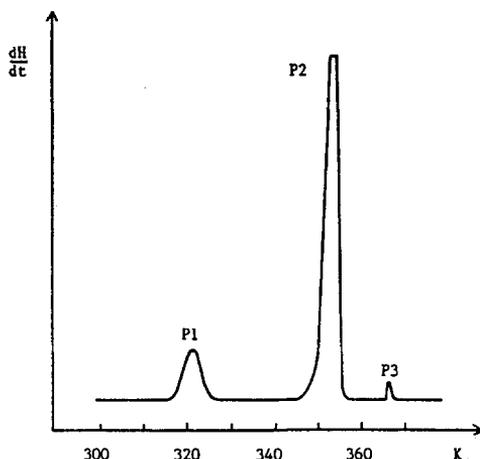


Abb. 9 DSC-Thermogramm von Cholesterylnonanoat (10 Grad/min, 1 mcal/s, 10 mm/min)

Tabelle 7 Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte des Systems Licristal 1223 (L) und Cholesterylnonanoat (N)

Gew.% N	Temperatur / °C				Klp.
	fest → chol	fest → sm	sm ↔ chol		
10	65	—	(63)	149	
20	—	62	69	144	
30	—	59	74	139	
40	—	54	77	132	
50	—	49	78	126	
55	—	47	78	123	
60	—	52	79	120	
70	—	61	79	113	
80	—	68	78	106	
90	—	74	77	98	
95	77	—	(76)	94	

Bei der Komponente *N* mit der synonymen Bezeichnung Cholesterylparagonat konnte DSC-analytisch eine zweite Modifikation der festen Phase nachgewiesen werden (Abb. 9) die sich bei ca. 43°C (P_1) in einer endothermen Reaktion zu Mod. I umwandelt, die bei P_2 schmilzt. P_3 markiert den Klärpunkt. Mod. II wurde durch 12 stündiges Tempern der smektischen Phase in der Alu-Kapsel bei ca. -15°C erzeugt. Thermomikroskopisch ist ihre Darstellung ebenfalls gelungen. Allerdings ist sie für das binäre System ohne Bedeutung. (Fp . Mod. I 79°C, Fp . Mod. II nicht bestimmbar, Up . *sm./chol.* 75.5°C, Klp . 91°C.)

Im Binären System (Abb. 10, Tabelle 7) bilden die festen Phasen ein einfaches Eutektikum bei 45°C und ca. 54% *N*, die Mesophasen bestehen aus Mischkristallen. Das Umwandlungspunktmaximum der smektischen A-Phase von 78°C liegt nur 2.5 Grad über dem Umwandlungspunkt dieser Phase bei *N*, so daß die Kurve sehr flach verläuft und die Zusammensetzung des Maximums nur annähernd mit 60% *N* angegeben werden kann. Die smektische A-Phase erfährt eine Stabilisierung zwischen ca. 12% und ca. 95% *N*, die Schnittpunkte liegen bei 64°C auf der *L*-Seite und 76°C auf der *N*-Seite. Für die Klärpunkte der cholesterischen Phase wurde eine konvexe Kurve ermittelt.

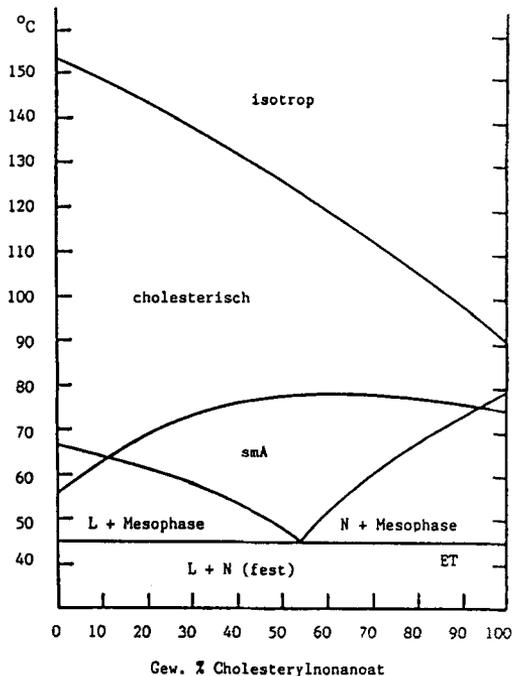


Abb. 10 Phasendiagramm von Licristal 1223 und Cholesterylnonanoat

Licristal 1223 (L) und Cholesteryldecanoat (D)

Die auch Cholesterylcaprinat genannte Komponente *D* wurde selbst synthetisiert [14] und aus Ethylacetat kristallisiert (*Fp.* 84°C, *Up. sm./chol.* 80°C, *Klp.* 91°C).

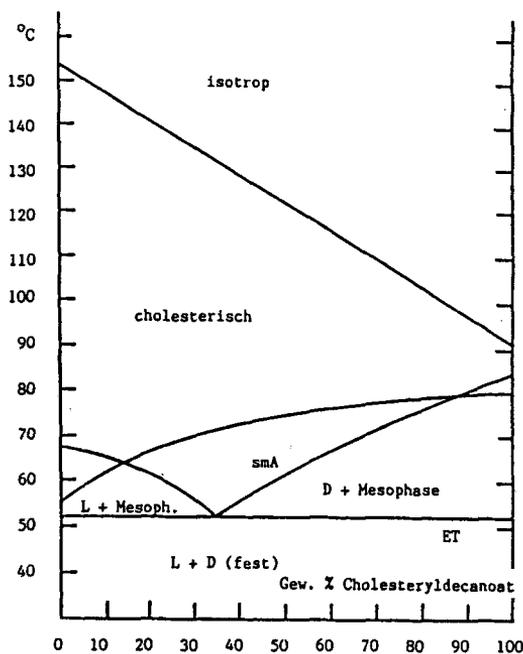


Abb. 11 Phasendiagramm von Licristal 1223 und Cholesteryldecanoat

Tabelle 8 Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte des Systems Licristal 1223 (*L*) und Cholesteryldecanoat (*D*)

Gew.% <i>D</i>	Temperatur / °C					Klp.
	fest → chol	fest → <i>sm</i>	<i>sm</i> ↔ chol			
10	65	—	(62)			148
20	—	62	67			141
30	—	56	70			135
35	—	52	72			131
40	—	55	73			128
50	—	61	75			122
60	—	67	77			116
70	—	71	78			110
80	—	76	78.5			103
90	80	—	(79)			93

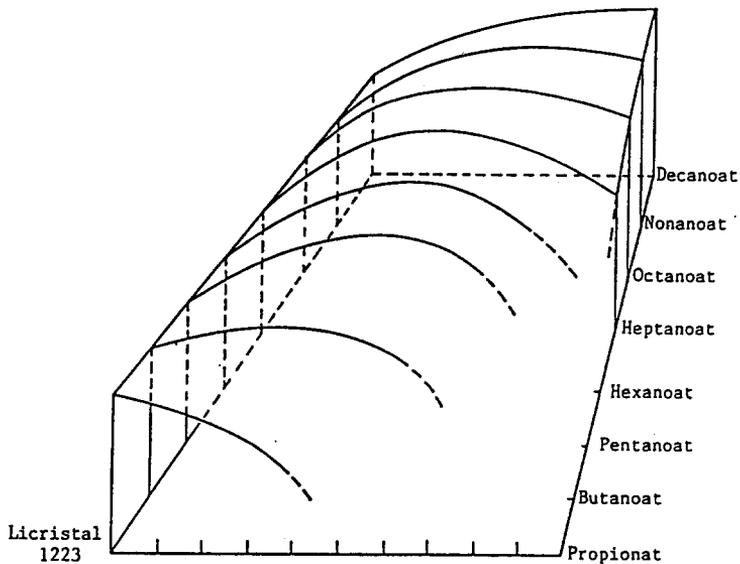


Abb. 12 Umwandelungspunktkurven der smektischen A-Phasen der binären Systeme von Licristal 1223 mit 8 Cholesterylestern (schematisch)

Wie bei den meisten Phasendiagrammen dieser homologen Reihe tritt auch hier eine stabilisierte smektische Zwischenphase auf (Abb. 11, Tabelle 8). Im Gegensatz zu den Diagrammen von Cholesterylbutanoat bis Cholesterylnonanoat, die induzierte smektische Phasen aufweisen, liegt in diesem Fall eine Mischkristallreihe nach Typus I Roozeboom vor. Die Umwandelungspunktkurve *sm./chol.* schneidet die Schmelzpunktkurve auf der *L*-Seite bei 63°C und ca. 15% *D*, auf der *D*-Seite bei 78°C und ca. 87% *D*. Das Eutektikum der festen

Tabelle 9 Zusammensetzung der Maxima der induzierten smektischen A-Phasen

Komponent A	Komponent B	Gew.% B	
		gefunden	berechnet
			(1:1)
Licristal 1223	Cholesterylpentanoat	ca. 50	54.15
Licristal 1223	Cholesterylhexanoat	ca. 50	54.88
Licristal 1223	Cholesterylheptanoat	ca. 50	55.58
Licristal 1223	Cholesteryloctanoat	ca. 55	56.27
Licristal 1223	Cholesterylnonanoat	ca. 60	56.93
			(2:1)
Licristal 1223	Cholesterylbutanoat	ca. 35	36.42

Phasen liegt bei 52°C und ca. 35% D, die Klärpunkte der cholesterischen Phase bilden eine Gerade.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei 6 der 8 Systeme von Licristal 1223 mit homologen Cholesterylestern induzierte smektische A-Phasen nach dem Typ β gebildet werden und nur die erste und die letzte Verbindung der Reihe (Cholesterylpropionat und Cholesteryldecanoat) keine Maxima aufweisen (Abb. 12).

Da in der Literatur viel und z.T. widersprüchlich über die Natur der induzierten smektischen Phasen diskutiert wurde [5, 15–18] haben wir auch geprüft, ob in den von uns untersuchten Systemen die Maxima im molaren Verhältnis zusammengesetzt sind. Nachdem die Umwandelungspunktkurven im Maximum größtenteils einen relativ flachen Verlauf nehmen, sind die "gefundenen Werte" nur geschätzt, keineswegs genau. Unter diesem Aspekt scheint die Annahme berechtigt, daß fünf der induzierten smektischen Phasen der Tabelle 9 im molaren Verhältnis 1:1 zusammengesetzt sind.

Lediglich im System Licristal 1223 und Cholesterylbutanoat liegt das Verhältnis 2:1 vor. Demnach gelangen in der smektischen Phase Molekülverbindungen zur Ausbildung, deren Beziehung zu den Komponenten der Mischkristallbildung nach Typus II Roozeboom gleicht, wenn man anstelle der Schmelzpunktkurven die Umwandelungspunktkurven zugrunde legt. Die festen Phasen bilden dagegen nur einfache Eutektika. Das bedeutet jedoch keinen Widerspruch, denn auch in Mischschmelzen sind häufig Molekülkomplexe nachweisbar, die im kristallinen Zustand nicht verifiziert werden können. Offenbar sind die Flüssigkristalle auch diesbezüglich "Mesophasen" und nehmen eine Zwischenstellung zwischen den festen und den flüssigen Phasen ein.

Literatur

- 1 H. Sackmann und D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 21 (1973) 239.
- 2 G. W. Gray und J. W. G. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, Glasgow 1984.
- 3 H. Kelker und H. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- 4 J. P. Schroeder und D. C. Schroeder, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 591.
- 5 B. Engelen, G. Heppke, R. Hopf und F. Schneider, *Ann. Phys.*, 3 (1978) 403.
- 6 M. Kuhnert-Brandstätter und D. Seidel, *Mikrochim. Acta [Wien]*, 1982 II, 169.
- 7 M. Kuhnert-Brandstätter und G. Unterkircher, *Mikrochim. Acta [Wien]*, 1985 I, 293.
- 8 A. M. Grafenauer, Dissertation, Universität Innsbruck, 1989.
- 9 L. Kofler und A. Kofler, *Thermomikromethoden*, Universitätsverlag Wagner, Innsbruck 1954.
- 10 M. Kuhnert-Brandstätter, *Thermomicroscopy in the Analysis of Pharmaceuticals*, Pergamon Press, Oxford 1971.
- 11 M. Kuhnert-Brandstätter, *Thermomicroscopy of Organic Compounds in: Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. XVI (Gy. Svehla, ed.), Elsevier, Amsterdam 1982, p. 329.
- 12 M. Kuhnert-Brandstätter und G. Unterkircher, *Mikrochim. Acta [Wien]*, 1985 I, 1.
- 13 M. Kuhnert-Brandstätter und D. Seidel, *Mikrochim. Acta [Wien]*, 1982 I, 243.
- 14 G. W. Gray, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3733.

- 15 J. W. Park, C. S. Bak und M. M. Labes, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4398.
16 B. Engelen und F. Schneider, *Z. Naturforsch.* 33a (1978) 1077.
17 J. Szabon und S. Diele, *Crystal Res. and Technol.*, 17 (1982) 1315.
18 Y. Matsunaga und I. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 1411.

Zusammenfassung — Acht binäre Systeme einer homologen Reihe von Cholesterylestern (Cholesterylpropionat bis Cholesteryldecanoat) mit *trans*-4-Propylcyclohexyl-4-(*trans*-4-pentylcyclohexyl)benzoat (Licristal 1223, Merck, Darmstadt) wurden thermomikroskopisch und DSC-analytisch untersucht. In sechs Fällen wurden induzierte smektische A-Phasen mit Umwandlungspunktmaxima festgestellt. Die cholesterischen bzw. nematischen Phasen bilden kontinuierliche Reihen von cholesterischen Mischkristallen, während die festkristallinen Phasen bei allen Systemen einfache Eutektika aufweisen.