

## Die Polymorphie der kristallin-flüssigen Modifikationen in der homologen Reihe der 4'-n-Alkoxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäuren<sup>1</sup>

D. DEMUS, G. KUNICKE, J. NEELSEN und H. SACKMANN

Institut für physikalische Chemie mit Metall- und Werkstofflaboratorium  
der Universität Halle (Saale)

(Z. Naturforsch. 23 a, 84—90 [1968]; eingegangen am 10. August 1967)

Some members of the homologous series of the 4'-n-alkoxy-3'-nitrodiphenyl-4-carboxylic acids, which have been already described by GRAY, were prepared. Their polymorphism in the smectic state was investigated. The relations of selective miscibility between the liquid crystalline modifications have been explored by the investigation of binary diagrams of state. By the use of the rule of selective miscibility, we can state: In this homologous series nematic and smectic A- and C-modifications occur. The two highest members of the series have a new smectic modification marked with the symbol D.

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>2</sup> wurde die kristallin-flüssige (kr.-fl.) Polymorphie von Substanzen mit drei smektischen Modifikationen beschrieben, von denen einige zusätzlich noch eine nematische Modifikation aufweisen (kr.-fl. Tetramorphismus). Alle diese smektischen (s) Modifikationen ließen sich den bisher bekannten smektischen Typen A, B und C zuordnen. Die Reihenfolge des Erscheinen dieser Modifikationen temperaturabwärts war stets die gleiche: s<sub>A</sub>, s<sub>C</sub>, s<sub>B</sub>. Je nachdem, ob aus der isotropen

Schmelze (is) beim Abkühlen noch eine nematische Form (n) oder unmittelbar die Form s<sub>A</sub> entstand, mußte zwischen den beiden Fällen

f) is sa sc sb

g) is n sa sc sb

unterschieden werden.

Bei der Suche nach weiteren Substanzen mit smektischem Trimorphismus stießen wir auf die von GRAY<sup>3</sup> erstmals synthetisierten und auch bezüglich ihres kr.-fl. Verhaltens beschriebenen Glieder der

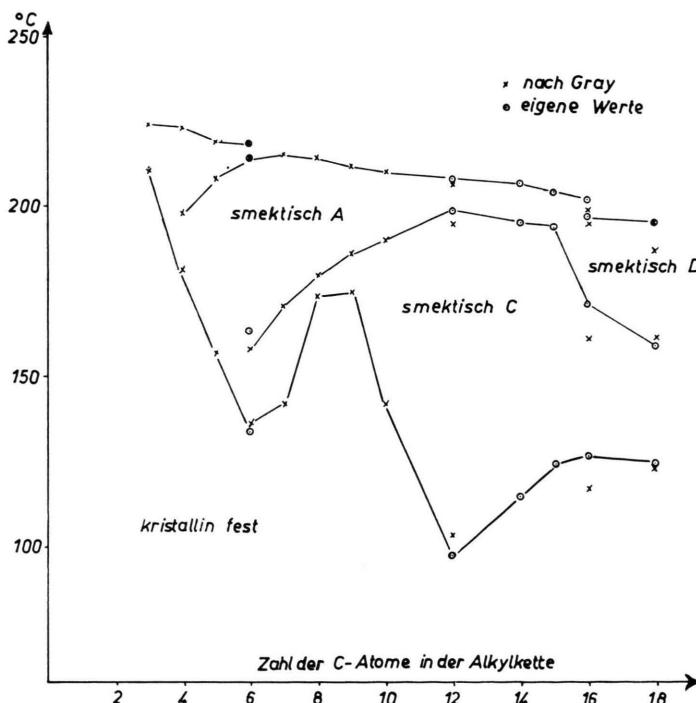


Abb. 1. Die Umwandlungstemperaturen der 4'-n-Alkoxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäuren aufgetragen gegen die Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette.

<sup>1</sup> 14. Mitteilung der Reihe: Isomorphebeziehungen zwischen kristallin-flüssigen Phasen.

<sup>2</sup> D. DEMUS u. H. SACKMANN, Z. Naturforsch. 23 a, 76 [1968].

<sup>3</sup> G. W. GRAY, B. JONES u. F. MARSON, J. Chem. Soc. London 1957, 393.







Abb. 2. Mosaikähnliche Textur der smektischen D-Modifikation der 4'-n-Hexadecyloxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäure; 197°C, 120fache Vergrößerung, gekreuzte Polarisatoren.

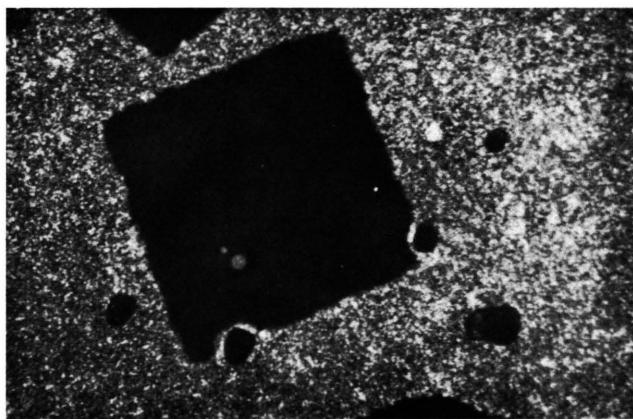


Abb. 3. Entstehen der pseudoisotropen Modifikation smektisch D aus smektisch C.

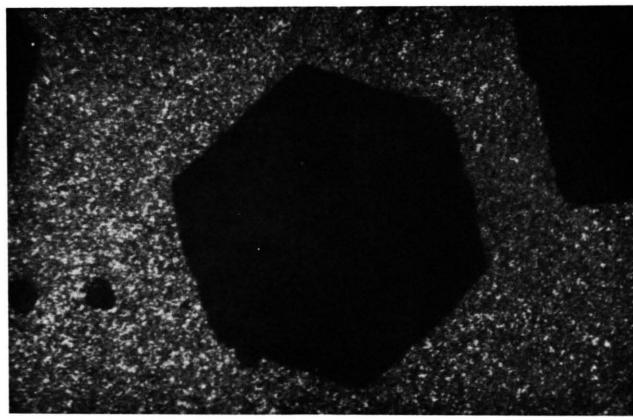
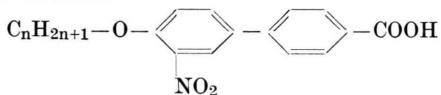


Abb. 4. Entstehen der pseudoisotropen Modifikation smektisch D aus smektisch C.

homologen Reihe der 4'-n-Alkoxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäuren



Nach GRAY zeigen die Glieder mit einer Zahl von 16 und 18 Kohlenstoffatomen in der Seitenkette ( $\text{C}_{16}$  und  $\text{C}_{18}$ ) drei Modifikationen vom smektischen Typ. Die niederen Glieder weisen ein bis zwei smektische Modifikationen auf. In Abb. 1 sind die Schmelztemperaturen und die Umwandlungstemperaturen der kr.-fl. Modifikationen der Glieder in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome der Seitenkette eingetragen. Die Kennzeichnung der Modifikationen erfolgte in Vorwegnahme der Ergebnisse der in Abschnitt 2 dargelegten Mischbarkeitsbeziehungen in binären Systemen.

## 1. Die Substanzen

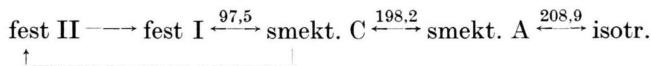
Die in der folgenden Liste verzeichneten 4'-n-Alkoxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäuren wurden nach den Vorschriften von GRAY<sup>3</sup> dargestellt. Die Glieder  $\text{C}_{14}$  und  $\text{C}_{15}$  wurden dabei erstmals synthetisiert.

Die Substanzen wurden in Weiterführung der Substanzliste in der vorigen Mitteilung<sup>2</sup> mit Nummern versehen und die gefundenen Schmelz- und Umwandlungstemperaturen in den folgenden Umwandlungsschemata wiedergegeben. Die hier bereits vorweggenommene nähere Kennzeichnung der smektischen Modifikationen wird erst durch die folgenden Ergebnisse der Mischbarkeitsuntersuchungen begründet.

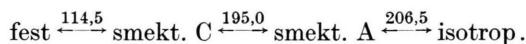
### Nr. 90. 4'-n-Hexyloxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäure



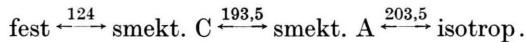
### Nr. 91. 4'-n-Dodecyloxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäure



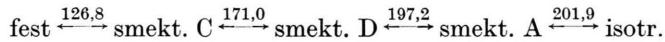
### Nr. 92. 4'-n-Tetradecyloxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäure



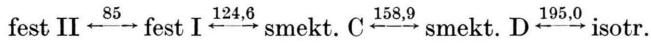
### Nr. 93. 4'-n-Pentadecyloxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäure



### Nr. 94. 4'-n-Hexadecyloxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäure



### Nr. 95. 4'-n-Octadecyloxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäure



Die Umwandlungstemperaturen des Hexyloxy- und Dodecyloxyderivats stimmen mit den Angaben von GRAY hinreichend überein. Schmelzpunkt und Temperatur der Umwandlung smekt. C-smekt. D beim Hexadecyloxyderivat liegen jedoch etwa 10° höher als bei GRAY. Eine von GRAY beim Octadecyloxyderivat bei 186,5° angegebene Umwandlung konnte nicht aufgefunden werden. Das Octadecyloxyderivat besitzt, wie insbesondere auch aus den Zustandsdiagrammen der binären Systeme hervorgeht, nur zwei smektische Modifikationen. Vielleicht könnten kleine Veränderungen in der Textur, wie sie sich gelegentlich beobachten lassen, Anlaß zur Angabe eines Umwandlungspunktes gegeben haben.

Die folgende Beschreibung der Texturen stützt sich auf die bereits früher<sup>4,5</sup> mitgeteilten Texturcharakteristiken der verschiedenen kr.-fl. Modifikationen. Die smektischen A-Modifikationen der Substanzen treten pseudoisotrop oder in einer Fächerstruktur auf. Die smektischen C-Modifikationen zeigen eine Schlierenstruktur, gelegentlich auch eine durch-

<sup>4</sup> H. ARNOLD, D. DEMUS u. H. SACKMANN, Z. physik. Chem. Leipzig **222**, 15 [1963].

<sup>5</sup> H. SACKMANN u. D. DEMUS, Mol. Crystals **2**, 81 [1966].

brochene Fächertextur. Die smektischen Modifikationen D der Substanzen Nr. 94 und Nr. 95 besitzen eine ausgeprägte Neigung zur Pseudoisotropie. Durch Verwendung schwach angerauhter Gläser gelingt es aber auch, eine Variante der Mosaiktextur zu erhalten (Abb. 2\*).

Im Unterschied zu den Mosaiktexturen der B-Phasen besitzen die optisch leeren „flüssigen Ein-kristallbezirke“ meist eine langgestreckte Gestalt. Dies erkennt man besonders deutlich, wenn bei Substanz Nr. 94 die Modifikation smektisch D aus der Modifikation smektisch A entsteht. Es wachsen lange geradkantige Stengel in die Modifikation A hinein, die pseudoisotrop vorliegt. Im Gegensatz zu GRAY konnten bei den Modifikationen smektisch D der Substanzen Nr. 94 und Nr. 95 nie Fokalkegelschnitt-Texturen beobachtet werden. Bei der Umwandlung von smektisch C in smektisch D (temperaturaufwärts) entsteht smektisch D immer pseudoisotrop. Sehr langsames Aufheizen führt zur Bildung von regelmäßigen pseudoisotropen Viel-ecken (in Abb. 3 und 4 in den C-Phasen mit Schlieren-textur wachsend). Die optisch wahrnehmbaren Erscheinungen bei der Umwandlung smektisch C — smektisch D können temperaturauf- und -abwärts mit einer Verzögerung bis zu 4°C auftreten. Vermutlich handelt es sich dabei um Paramorphosen<sup>4,5</sup>, denn insbesondere eine Überhitzung einer Umwandlung innerhalb der kr.-fl. Zustände von 4°C ist bisher niemals beobachtet worden.

Zur Zuordnung der smektischen Modifikationen der Homologen mit Hilfe von Mischbarkeitsbeziehungen in binären Systemen wurden die folgenden bereits früher beschriebenen Substanzen verwendet:

**Nr. 35.** p,p'-Azoxyzimtsäure-di-n-dodecylester<sup>6</sup>.

**Nr. 72.** p,p'-Azoxyzimtsäure-di-n-nonylester<sup>7</sup>.

Beide Substanzen haben smektische Modifikationen A und C.

## 2. Die Zustandsdiagramme

Die binären Systeme wurden mikroskopisch zunächst nach der Kontaktmethode<sup>8</sup> untersucht.

\* Abb. 2-4 auf Tafel S. 84 b.

<sup>6</sup> D. DEMUS u. H. SACKMANN, Z. physik. Chem. Leipzig **222**, 127 [1963].

<sup>7</sup> G. PELZL, D. DEMUS u. H. SACKMANN, Z. physik. Chem. Leipzig, im Druck.

Durch Anwendung der Kontaktmethode ergeben sich die Temperaturen von Dreiphasenreaktionen, Maxima und Minima der Umwandlungskurven, nicht aber deren Konzentrationslage im Zustandsdiagramm. Man erhält nur den „temperaturrichtigen“ Typ des Zustandsdiagrammes. Wenn nötig, wurden durch mikroskopische Untersuchung von Präparaten singulärer Konzentration einige Zustandsdiagramme diesbezüglich ergänzt.

Die Zustandsdiagramme sind im Anschluß an die früheren Mitteilungen römisch numeriert, während die Substanznummern in arabischen Ziffern angegeben werden. Folgende Abkürzungen werden verwendet:

Klp = Klärpunkt; U = Umwandlungstemperaturen der kr.-fl. Phasen ineinander mit den Indices 1, 2, 3 in der Reihenfolge, wie sie bei fallender Temperatur aufeinander folgen; Fp = Schmelzpunkt der Substanzen.

Die Temperaturen von Dreiphasenreaktionen und Extremwerten der Umwandlungskurven sind in den Diagrammen mit angegeben.

Ausführlich wurde die Untersuchungsmethodik und die Darstellung der Zustandsdiagramme bereits früher beschrieben<sup>5,9</sup>.

Die Komponenten der folgenden binären Systeme besitzen unterschiedliche Polymorphie im kr.-fl. Zustand. Die Art der Kombinationen der Substanzen hinsichtlich dieser Polymorphie gestattet eine Einteilung der binären Systeme in 6 Typen. In den Klammern stehen die kr.-fl. Modifikationen der ersten (linke Spalte) und zweiten (rechte Spalte) Komponenten in der Reihenfolge, wie sie temperaturabwärts erscheinen.

## 3. Diskussion

Die Ergebnisse der Mischbarkeitsbeziehungen des vorigen Abschnitts sind in Abb. 14 in einer Übersicht zusammenfassend dargestellt. Die Substanzen sind durch ihre Substanznummern (s. Abschnitt 1) und die 4'-n-Alkoxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäuren außerdem noch durch die Zahl der Kohlenstoffatome ihrer Seitenketten genannt. Zugleich sind die kr.-fl. Modifikationen dieser Substanzen in ihrer Reihenfolge bei sinkender Temperatur, von oben

<sup>8</sup> L. KOFLER u. A. KOFLER, Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Verlag Chemie, Weinheim 1954.

<sup>9</sup> H. SACKMANN u. D. DEMUS, Z. physik. Chem. Leipzig **222**, 143 [1963].

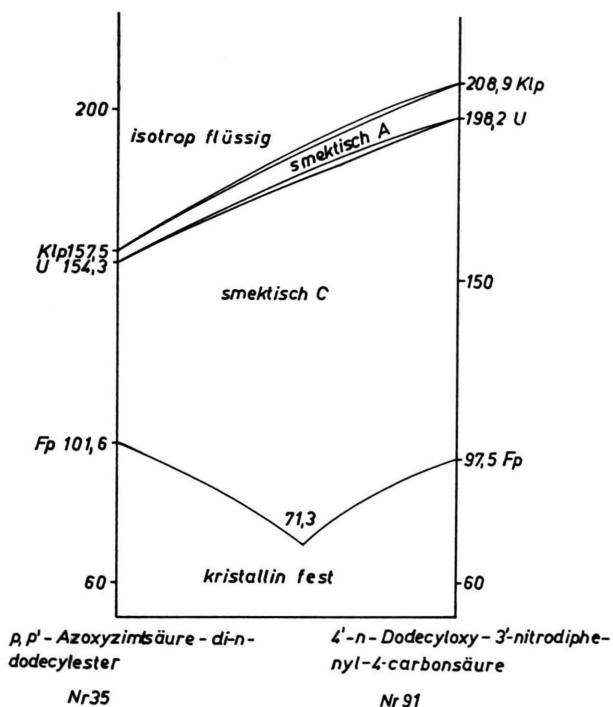


Abb. 5. Zustandsdiagramm von System CXIII.

1. Typ  $\begin{pmatrix} s_A & s_A \\ s_C & s_C \end{pmatrix}$

System CXIII Nr. 35—Nr. 91; nach der Kontaktmethode untersucht. Schematisches Zustandsdiagramm in Abb. 5.

System CXIV, Nr. 35—Nr. 92; nach der Kontaktmethode untersucht. Zustandsdiagramm vom Typ der Abb. 5; Minimum der Schmelzkurve bei 85,2 °C.

System CXV, Nr. 91—Nr. 92; nach der Kontaktmethode untersucht. Zustandsdiagramm vom Typ der Abb. 5; Minimum in der Schmelzkurve bei 80,8 °C.

nach unten verzeichnet. Die ausgezogenen Linien, welche die Modifikationen zweier Substanzen verbinden, bringen zum Ausdruck, daß die beiden Modifikationen im binären System durch ein Gebiet lückenloser Mischbarkeit verbunden sind. Die gestrichelte Linie zeigt an, daß zwischen den beiden Modifikationen *keine* lückenlose Mischbarkeit besteht, und zugleich, daß die von den beiden Modifikationen ausgehenden Mischphasengebiete über eine *gemeinsame* Mischungslücke (heterogenes Gebiet) koexistieren. Damit sind die wesentlichsten Ergebnisse des vorigen Abschnitts zum Ausdruck gebracht.

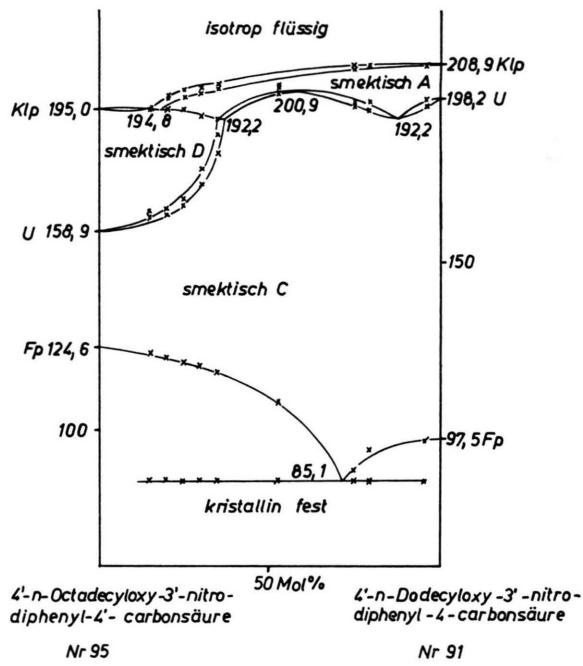


Abb. 6. Zustandsdiagramm von System CXVI.

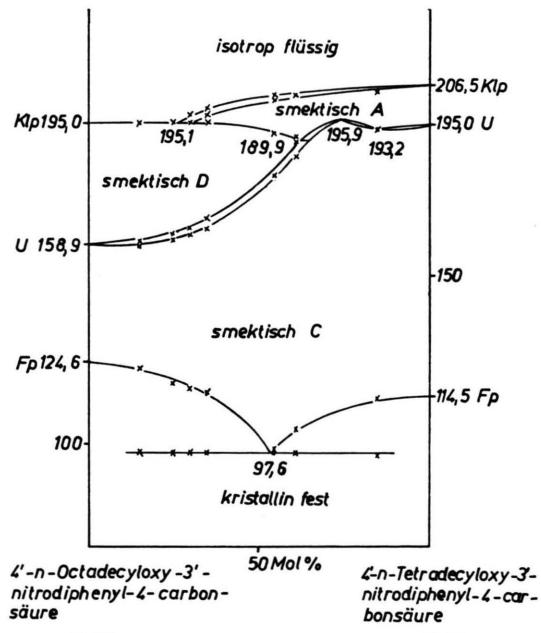


Abb. 7. Zustandsdiagramm von System CXVII.

2. Typ  $\begin{pmatrix} s_D & s_A \\ s_C & s_C \end{pmatrix}$

System CXVI, Nr. 95—Nr. 91; nach der Kontaktmethode und an Präparaten singulärer Konzentration untersucht. Zustandsdiagramm in Abb. 6.

System CXVII Nr. 95—Nr. 92; nach der Kontaktmethode und an Präparaten singulärer Konzentration untersucht. Zustandsdiagramm in Abb. 7.

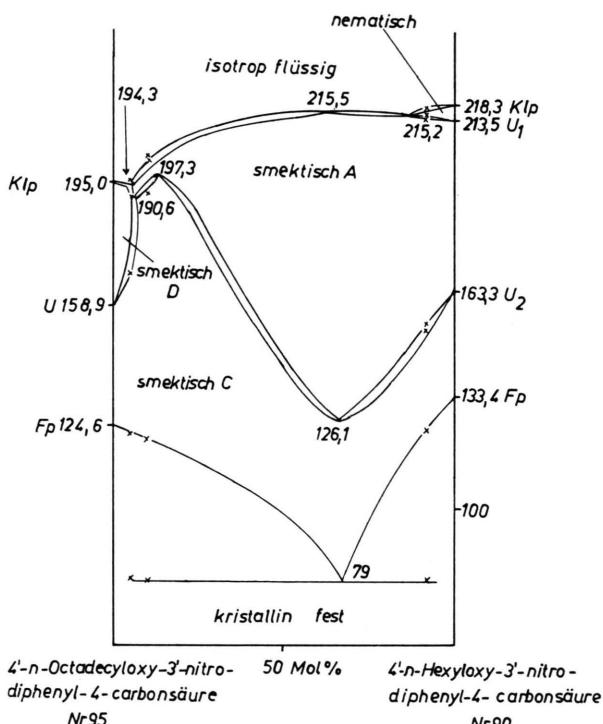


Abb. 8. Zustandsdiagramm von System CXVIII.

$$3. \text{ Typ} \quad \begin{pmatrix} n \\ s_D & s_A \\ s_C & s_C \end{pmatrix}$$

System CXVIII, Nr. 95—Nr. 90; nach der Kontaktmethode und an Präparaten singulärer Konzentration untersucht. Zustandsdiagramm in Abb. 8.

Zunächst erkennt man, daß die Kennzeichnung der smektischen Modifikationen  $s_A$  und  $s_C$  der 4'-n-Alkoxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäuren durch die lückenlosen Mischbarkeitsbeziehungen der beiden bereits früher gekennzeichneten Modifikationen  $s_A$  und  $s_C$  der Substanzen Nr. 35 und Nr. 72 in den Systemen (CXIII), (CXIV), (CXX) herbeigeführt wird. Damit erhalten nämlich die entsprechenden Modifikationen der homologen Glieder  $C_{12}$ ,  $C_{14}$  und  $C_{16}$  eben diese Kennzeichnung. Von den Modifikationen dieser Stoffe wird die Bezeichnung auf die entsprechenden Modifikationen der anderen Glieder  $C_{18}$  und  $C_6$  übertragen. Die in den weiter untersuchten binären Systemen gefundenen Mischbar-

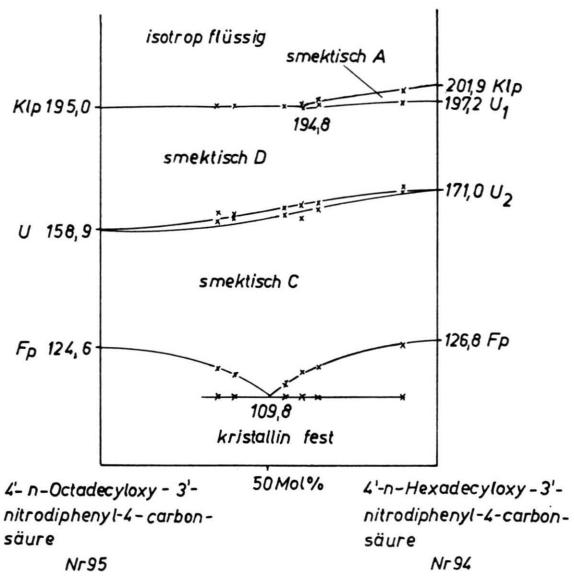


Abb. 9. Zustandsdiagramm von System CXIX.

4. Typ  $\begin{pmatrix} s_A & \\ & s_D \\ & s_C \end{pmatrix}$

System CXIX, Nr. 95—Nr. 94; nach der Kontaktmethode und an Präparaten singulärer Konzentration untersucht. Zustandsdiagramm in Abb. 9.

keitsbeziehungen ergeben niemals einen Widerspruch: Mit  $s_A$  bzw.  $s_C$  bezeichnete Modifikationen eines Stoffes sind stets nur mit ebensolchen Modifikationen anderer Stoffe lückenlos mischbar.

Die mit  $s_D$  gekennzeichneten Modifikationen der homologen Glieder  $C_{16}$  und  $C_{18}$  bleiben ausgenommen; sie zeigen nur unter sich eine lückenlose Mischbarkeitsbeziehung (System CXIX), was zunächst die gemeinsame Kennzeichnung beider Modifikationen veranlaßt. In keinem Falle aber besteht eine lückenlose Mischbarkeitsbeziehung zu einer Modifikation A oder C. Insbesondere bleiben die von der Modifikation  $s_D$  des Homologen  $C_{18}$  in den Systemen (CXVI), (CXVII) und (CXVIII) ausgehenden Mischphasengebiete durch Mischungslücken von den Mischphasengebieten, die von den Homologen  $C_{14}$ ,  $C_{12}$  und  $C_6$  ausgehen, getrennt. Dies und die Feststellung, daß bei  $C_{16}$  diese Modifikation D neben den Modifikationen A und C in smektischem Trismorphismus auftritt, gibt die Veranlassung, sie von eben diesen Modifikationen zu unterscheiden.

Die Texturen der neuen Modifikation D könnten aber auf einen Typ B hinweisen (s. Abb. 2). Alle

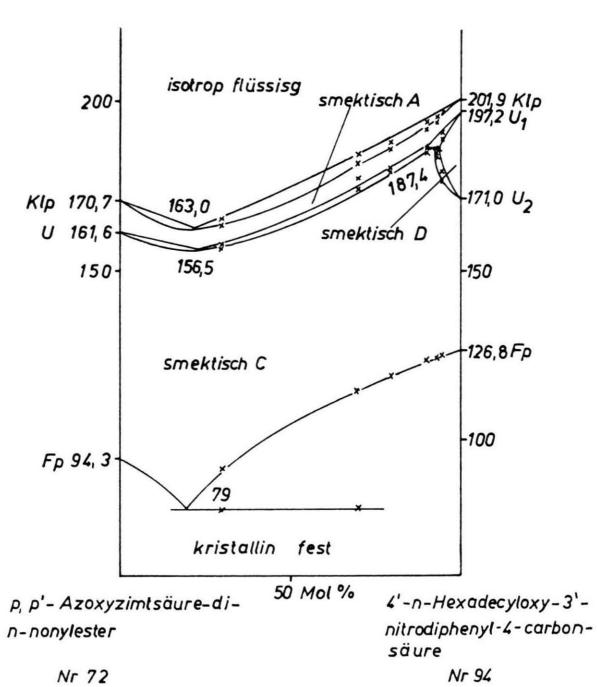


Abb. 10. Zustandsdiagramm von System CXX.

5. Typ  $\begin{pmatrix} \text{SA} & \text{SA} \\ \text{SD} & \text{SC} \\ \text{SC} & \text{SC} \end{pmatrix}$

System CXX, Nr. 72–Nr. 94; nach der Kontaktmethode und an Präparaten singulärer Konzentration untersucht. Zustandsdiagramm in Abb. 10.

unternommenen Versuche mit den beiden Substanzen C<sub>16</sub> und C<sub>18</sub> in binären Systemen eine lückenlose Mischbarkeitsbeziehung ihres Phasengebietes D mit einem Phasengebiet B bekannter Substanzen herzustellen, waren vergeblich<sup>10, 11</sup>.

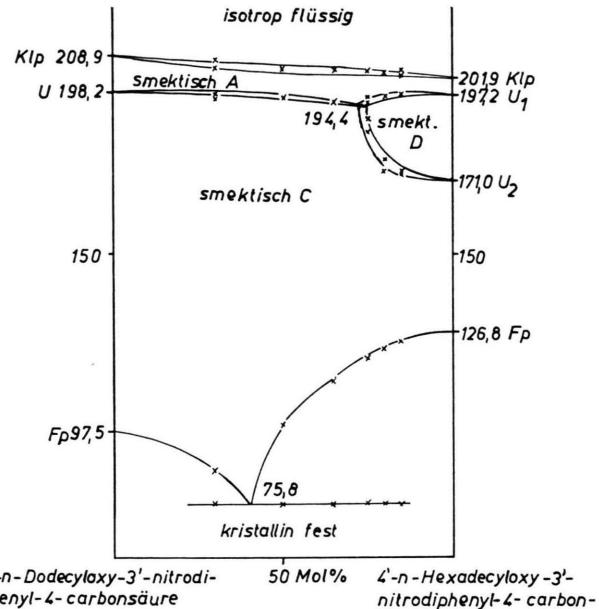
Ferner erscheinen die Modifikationen D als Hochtemperaturmodifikationen gegenüber C. Bei allen Substanzen, die B- und C-Modifikationen aufweisen, war jedoch die B-Modifikation stets die Tieftemperaturmodifikation (s. vorige Mitteilung<sup>2</sup>).

Auch erste röntgenographische Untersuchungen lassen Unterschiede gegenüber den typischen Beugungsbildern der B-Phasen erkennen.

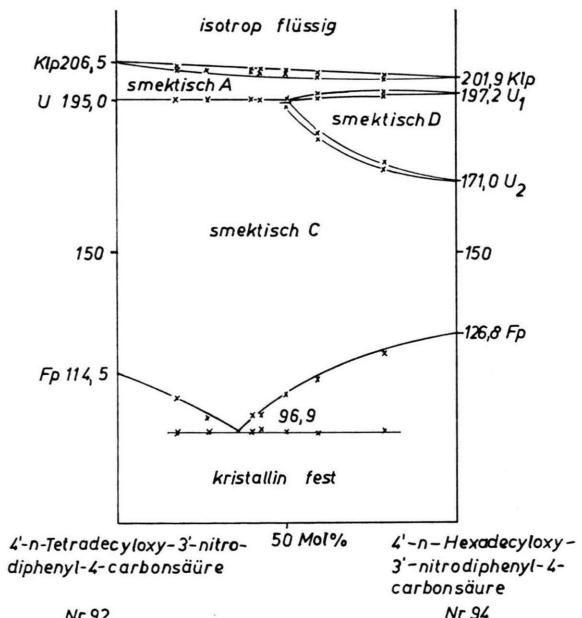
Ferner zeigt die Lage des Existenzgebietes der D-Modifikationen im bisher bekannten Gesamtbild homologer Reihen eine Besonderheit. Die mit zunehmender Gliederzahl neu erscheinenden Modifikationen treten bei den bekannten homologen Reihen

<sup>10</sup> G. KUNICKE, Diplomarbeit, Halle 1964.

<sup>11</sup> J. NEELSEN, Diplomarbeit, Halle 1965.



Nr. 91 Nr. 94  
 Abb. 11. Zustandsdiagramm von System CXXI.  
 System CXXI, Nr. 91—Nr. 94; nach der Kontaktmethode und an Präparaten singulärer Konzentration untersucht. Zustandsdiagramm in Abb. 11.



System CXXII, Nr. 92—Nr. 94; nach der Kontaktmethode und an Präparaten singulärer Konzentration untersucht. Zustandsdiagramm in Abb. 12.

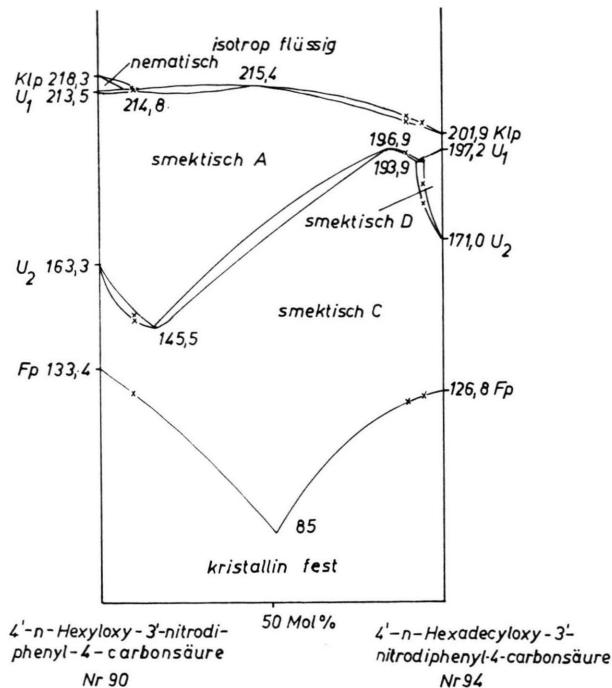


Abb. 13. Zustandsdiagramm von System CXXIII.

6. Typ  $\begin{pmatrix} n & s_A \\ s_A & s_D \\ s_C & s_C \end{pmatrix}$

System CXXIII, Nr. 90—Nr. 94; nach der Kontaktmethode und an Präparaten singulärer Konzentration untersucht. Zustandsdiagramm in Abb. 13.

als Tieftemperaturmodifikation auf, wie dies auch bei den ersten Gliedern dieser Reihe in der Folge  $n$ ,  $s_A$ ,  $s_C$  der Fall ist (s. Abb. 1). Die neue Modifikation D erscheint aber bei  $C_{16}$  als Mitteltemperaturmodifikation.

Die hier dargelegten Merkmale geben die Veranlassung, die mittlere Modifikation des Gliedes  $C_{16}$  und die Hochtemperaturmodifikation des Gliedes  $C_{18}$  der homologen Reihe der 4'-n-Alkoxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäuren als Vertreter einer neuen Gruppe D smektischer Modifikationen anzusprechen.

Damit ist die Kennzeichnung der in Abb. 1 zusammengefaßten Modifikationen der ganzen bisher bekannten homologen Reihe der 4'-n-Alkoxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäuren sichergestellt. Durch den Nachweis der Existenz der C-Modifikationen bei den Substanzen  $C_6$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  und der A-Modifikationen bei  $C_6$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  dürfen die miteinander durch Linien verbundenen Umwand-

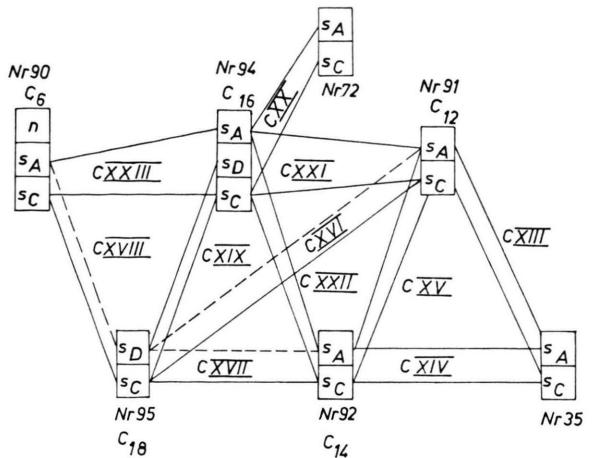


Abb. 14. Schematische Darstellung der Mischbarkeitsbeziehungen der kr.-fl. Modifikationen der 4'-n-Alkoxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäuren.

lungstemperaturen auch für die hier nicht untersuchten übrigen Substanzen die Existenz von A- und C-Modifikationen anzeigen.

Vom Glied  $C_{16}$  ab tritt die neue kr.-fl. Modifikation vom smektischen Typ D auf. Beim Glied  $C_{16}$  findet sie sich im smektischen Trimorphismus zwischen einer Hochtemperaturmodifikation A und einer Tieftemperaturmodifikation C. Beim Glied  $C_{18}$  ist die A-Modifikation verschwunden. Die D-Modifikation erscheint in smektischem Dimorphismus als Hochtemperaturmodifikation neben der C-Modifikation.

Nach diesen Untersuchungen muß das allgemeine Polymorphieschema kr.-fl. Modifikationen (Tab. 1 der vorigen Mitteilung<sup>2)</sup>) um zwei Varianten von kr.-fl. Dimorphismus bzw. Trimorphismus erweitert werden ( $d_3$  und  $f_2$ ), so daß sich zusammen mit den Ergebnissen der vorigen Mitteilung der neue Stand über die Polymorphevarianten kr.-fl. Zustände der Tab. 1 ergibt.

	Klp	$T_1$	$T_2$	$T_3$
a)	is	n		
b <sub>1</sub> )	is	$s_A$		
b <sub>2</sub> )	is	$s_C$		
c <sub>1</sub> )	is	n	$s_A$	
c <sub>2</sub> )	is	n	$s_C$	
d <sub>1</sub> )	is	$s_A$	$s_B$	
d <sub>2</sub> )	is	$s_A$	$s_C$	
d <sub>3</sub> )	is	$s_D$	$s_C$	
e <sub>1</sub> )	is	n	$s_A$	$s_B$
e <sub>2</sub> )	is	n	$s_A$	$s_C$
f <sub>1</sub> )	is	$s_A$	$s_C$	$s_B$
f <sub>2</sub> )	is	$s_A$	$s_D$	$s_C$
g <sub>1</sub> )	is	n	$s_A$	$s_C$
				$s_B$

Tab. 1.