



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Siliciumchemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Entwicklung und Untersuchung von Flüssigkristallen für die Verwendung als Elektrolyte in Lithium-Ionen Batterien

Andreas Eisele

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Tom Nilges
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
2. Univ.-Prof. Dr. Hubert Gasteiger

Die Dissertation wurde am 30.11.2015 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 18.01.2016 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 2011 bis Dezember 2014 am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger.

*Für
Meine Eltern*

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis, die spannende Aufgabenstellung und das in mich gesetzte Vertrauen. Weiterhin bedanke ich mich für die fachlichen Diskussionen und die zahlreichen wertvollen Ratschläge, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an Dr. Carsten Troll, der durch seinen unermüdlichen Einsatz bei kleineren und größeren Problemen den Lehrstuhl am Laufen hält.

Der Wacker Chemie AG danke ich für die Finanzierung meiner Doktorarbeit im Rahmen eines Wacker Stipendiums. Ein große Hilfe bei meiner Doktorarbeit waren auch die wertvollen Diskussionen im Rahmen der Workshops des Instituts für Siliciumchemie.

Bei jeglicher Art an formalen Fragestellungen waren Frau Bauer, Frau Saul-Hubrich und Frau Uruk eine große Hilfe. Dafür ein großes Dankeschön. Ein besonderer Dank geht an Frau Dr. Heidi Samarian für ihre wertvollen Tipps nach den Präsentationen im Abteilungsseminar und die Möglichkeit einen Teil ihrer Vorlesung mitgestalten zu dürfen.

Dem Lehrstuhl für Elektrochemie von Prof. Dr. Hubert Gasteiger danke ich für die Möglichkeit Impedanzmessungen durchführen zu können. Vielen Dank Anna Eberle und Rebecca Bernhard für eure Hilfe bei den Messungen.

Für die Unterstützung bei den WAXS/SAXS Messungen geht mein Dank an Frau Prof. Dr. Christine M. Papadakis. Hier besonders an Konstantinos Kyriakos für die viele Zeit, die er in meine Messungen investiert hat und seine wertvollen Tipps bei den Auswertungen.

Außerdem danke ich Frau Prof. Dr. Monika Schönhoff und ihrem Doktoranden Rajesh Bhandary von der Universität in Münster für die PFG-NMR Messungen. Die ausführlichen Gespräche über flüssigkristalline Verbindungen waren mir eine große Hilfe beim Verfassen dieser Arbeit.

Meinen Laborkollegen Dr. Victor Bretzler und Dr. Frank Deubel danke ich ganz herzlich. Die Zusammenarbeit mit euch hat viel Spaß gemacht und die gute Atmosphäre im Labor hat den Arbeitstag viel schneller vorbeigehen lassen. Vielen Dank an Johannes Kainz für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die tolle Zeit beim ACS Meeting. Auch den anderen

Kollegen und ehemaligen Kollegen am Wacker-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie und am Institut für Siliciumchemie möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die vielen schönen Stunden im Kaffeezimmer danken. Hier geht mein Dank besonders an Dr. Sergei Vagin, Dr. Stefan Salzinger, Stefan Weidle, Dominik Lanzinger, Dr. Manuela Philipp, Patrick Werz, Tobias Helbich, Julian Kehrle, Benedikt Soller, Alexander Kronast, Dr. Markus Hammann und Dr. Richard Reithmeier.

Einen wertvollen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit haben auch meine Bachelorstudenten und Praktikanten beigetragen. Dies waren Fabian Herz, Melanie Miller, Annabelle Degg, Katharina Kaiser, Pauline Fischer, Fabian Hörmann, Philippe Klein und Jakob Faustmann. Euch vielen Dank dafür.

Besonders danke ich meinen Eltern und meinem Bruder. Ohne eure moralische Unterstützung hätte ich diesen Weg nie soweit gehen können. Vielen herzlichen Dank dafür.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström, 10^{-10} m
A	Fläche [cm^2]
AC	<i>alternating current</i> , Wechselstrom
Äq.	Äquivalente
ATR FT-IR	<i>attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy</i> , abgeschwächte Totalreflexion
B	Materialkonstante [K]
B_0	Flussdichte im Magnetfeld [T]
BH_3 -THF	Boran-tetrahydrofuran Komplex
c	molare Konzentration [mol L^{-1}]
C	spezifische Kapazität bei der Impedanzspektroskopie [mAh g^{-1} ; mAh cm^{-1}]
C_2H_4	Ethylen
CE	<i>counter electrode</i> , auch bekannt als Anode oder negative Elektrode
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$	Alkylbromid ($n = 8, n = 10, n = 12, n = 14, n = 16$)
cm^{-1}	Wellenzahl
CO_2	Kohlenstoffdioxid
Col	kolumnare Phase
Col_h	kolumnare, hexagonale Phase
C_p	Wärmekapazität [J K^{-1}]
Cr	kristallin
CsCO_3	Cäsiumcarbonat
Cub	kubische Phase
d	Abstand zwischen den einzelnen Ebenen im Kristallgitter [Å]
D	Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
d. Th.	der Theorie
DC	<i>direct current</i> , Gleichstrom
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DEC	Diethylcarbonat
D_F	Diffusionskoeffizient von Fluoridionen [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
D_{Li}	Diffusionskoeffizient von Lithiumionen [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
DMAP	4-Dimethylaminopyridin

DMC	Dimethylcarbonat
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMM	Dimethoxymethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , Differenzenkalorimetrie
E^0	Standardpotential [V]
E_A	Aktivierungsenergie [J mol^{-1}]
EA	Elementaranalyse
EtAc	Ethylacetat
EC	Ethylencarbonat
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochlorid
EMC	Ethylmethylcarbonat
ESI-MS	<i>electrospray ionization mass spectroscopy</i>
<i>et al.</i>	et alii, und Mitarbeiter
Et_2O	Diethylether
F	Faraday Konstante [$9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$]
f	Frequenz [Hz]
G	freie Enthalpie, Gibbs Energie [J]
Gl	glasartiger Zustand
GPC	Gelpermeationschromatographie
g_z	angelegter Gradient in z-Richtung [T m^{-1}]
H	molare Enthalpie [kJ mol^{-1}]
h	Stunde
HCl	Salzsäure
I	Stromstärke [A, mA]
IDA	<i>interdigitated Array</i>
Iso	isotropisch
ITO	<i>indium tin oxide</i> , Indiumzinnoxid
K_2CO_3	Kaliumcarbonat
k_B	Boltzmannkonstante [$1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$]
KCl	Kaliumchlorid
KOH	Kaliumhydroxid
K_{Zelle}	Zellkonstante [cm^{-1} , m^{-1}]

K_{α}	Peak im Röntgenemissionsspektrum, der durch Strahlenemission beim Übergang eines L-Schalen Elektrons zur K-Schale entsteht
l	Moleküllänge [nm, Å]
LC	<i>liquid crystal</i> , Flüssigkristall
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydrid
LiAsF ₆	Lithiumhexafluoroarsenat
LiBF ₄	Lithiumtetrafluoroborat
LiCF ₃ SO ₃	Lithiumtriflat
LiClO ₄	Lithiumperchlorat
LiCoO ₂	Lithiumcobaltoxid
LiF	Lithiumfluorid
LiFePO ₄	Lithiumeisenphosphat
LiMeO ₂	Lithiummetalloxid, (Me = Co, Mn, Ni)
LiMn ₂ O ₄	Lithiummanganoxid
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
LiTFSI	Lithiumbis(trifluoromethansulfonyl)formimid
MALS	<i>multi-angle static light scattering</i>
MAS	<i>magic-angle-spinning</i>
MeOH	Methanol
M_n	Zahlenmittel der molaren Masse von Polymeren
M_w	Gewichtsmittel der molaren Masse von Polymeren
n	Direktor
N	nematische Phase
n_+	Anzahl ionischen Ladungsträger
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
NaBH ₄	Natriumborhydrid
NaOH	Natriumhydroxid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , magnetische Kernresonanz
PAN	Polyacrylnitril
PC	Propylencarbonat
PDI	Polydispersitätsindex
PEO	Polyethylenoxid
PF ₅	Phosphorpentafluorid

PFG-NMR	<i>pulsed field-gradient nuclear magnetic resonance</i> , Feldgradienten-NMR
pKa	Säurekonstante
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	<i>polarized optical microscopy</i> , Polarisationsmikroskop
q ⁺ , q ⁻	Ladungszahl des Kations oder des Anions
q	Streuvektor
R	elektrischer Widerstand [Ω]
R	ideale Gaskonstante [$8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]
RE	Referenzelektrode
R _H	hydrodynamischer Radius [m]
R _{imp}	Widerstand, erhalten aus der Impedanzspektroskopie [Ω]
S	Entropie
S _A	smektisch A
SAXS	<i>small-angle X-Ray Scattering</i> , Röntgenkleinwinkelstreuung
S _B	smektisch B
S _C	smektisch C
SEI	<i>solid/electrolyte interface</i> (Passivierungsschicht)
SPE	<i>solid polymer electrolyte</i> (Festphasen Polymerelektrolyt)
SPS	<i>solvent purification system</i> , Lösungsmitteltrocknungsanlage
T	Temperatur [K, °C]
t ₊	Überföhrungszahl des Kations
T ₀	ideale Glasübergangstemperatur, Vogeltemperatur [K, °C]
T _C	Klärpunkt [K, °C]
TEO	Tetraethylenoxid
T _g	Glasübergangstemperatur [K, °C]
THF	Tetrahydrofuran
T _{iso}	isotrope Temperatur [K, °C]
T _m	Schmelzpunkt [K, °C]
TsCl	<i>para</i> -Toluolsulfonsäurechlorid
U	Spannung [V]
UV	Ultraviolett
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann
WAXS	<i>wide-angle X-Ray scattering</i> , Röntgenweitwinkelstreuung

WE	<i>working electrode</i> , auch bekannt als Kathode oder positive Elektrode
w. E.	willkürliche Einheit
γ -BL	γ -Butyrolacton
Z	elektronische Impedanz
γ	gyromagnetisches Verhältnis [$\text{rad T}^{-1} \text{s}^{-1}$]
δ	Zeitdauer eines angelegten Gradientenpulses [s]
ε	Dielektrizitätskonstante [$\text{As V}^{-1} \text{m}^{-1}$]
η	Lösungviskosität [P]
θ	Glanzwinkel, Braggscher Winkel, Streuwinkel [$^\circ$]
ϑ	Winkel zwischen allgemeiner Vorzugsrichtung und der durchschnittlichen Abweichung von dieser bei flüssigkristallinen Substanzen [$^\circ$]
λ	Wellenlänge [nm, \AA]
Λ_{imp}	molare Leitfähigkeit aus der Impedanz Spektroskopie [$\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$]
λ_{max}	maximale Intensität des eingestrahlten Lichts
Λ_{NMR}	molare Leitfähigkeit aus NMR Messung [$\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$]
μ	Phase
μ_+	Mobilität ionischer Ladungsträger
σ_0	Grenzleitfähigkeit [S cm^{-1}]
σ_c	elektrische Leitfähigkeit [S cm^{-1}]
σ_i	Ionenleitfähigkeit [S cm^{-1}]
φ	Winkel der Phasenverschiebung im Wechselstromfeld
φ_Z	Phasenwinkel eines Spins
ω	Kreisfrequenz
ω_z	Larmorfrequenz [rad s^{-1}]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Lithium-Ionen Batterie	3
2.2	Elektrolyt	5
2.2.1	Flüssigelektrolyte	6
2.2.2	Polymerelektrolyte und Festelektrolyte	7
2.3	Ladungstransfer im Elektrolyten	9
2.3.1	Arrhenius Gleichung	10
2.3.2	Vogel-Fulcher-Tammann	11
2.3.3	Leitsalze	12
2.4	Flüssigkristalline Verbindungen	13
2.4.1	Nematische Phase	16
2.4.2	Smektische Phase	16
2.4.3	Nichtklassische Mesogene	17
2.4.4	Ionenleitende flüssigkristalline Substanzen	18
2.5	Charakterisierung von flüssigkristallinen Verbindungen	20
2.5.1	Differenzenkalorimetrie (DSC)	21
2.5.2	Polarisationsmikroskopie	23
2.5.3	Röntgenkleinwinkelstreuung und –weitwinkelstreuung (SAXS/WAXS)	25
2.6	Elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten	27
2.6.1	Impedanzspektroskopie	27
2.7	Diffusionskoeffizient mittels PFG-NMR	32
2.7.1	Bestimmung des Haven Verhältnis	34
2.7.2	Überführungszahl des Kations	35
3	Aufgabenstellung und Zielsetzung	37
4	Synthese	39

4.1	Synthese der niedermolekularen flüssigkristallinen Verbindungen	39
4.1.1	Syntheseplanung.....	39
4.1.2	Perfluoriertes Mesogen mit einer Propylencarbonat Endgruppe	41
4.1.3	Difluoriertes Mesogen.....	42
4.1.4	Nicht fluoriertes Mesogen.....	43
4.1.5	Synthese von 2-{2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethyl-4-(dodecyloxy)- 2,3,5,6-tetrafluorphenyl	44
4.1.6	Synthese von N,N-Bis[2-(diethylamino)ethyl]-4-(dodecyloxy)-2,3,4,5-tetra- fluorbenzamid.....	45
4.1.7	Synthese des Literaturbeispiels 4-(3,4,5-Trioctyloxybenzoyloxymethyl)-1',3'- dioxolan-2'-one	46
4.1.8	Synthese des perfluorierten Mesogens mit allylischer Endgruppe	47
5	Charakterisierung der flüssigkristallinen Verbindungen.....	49
5.1	Thermische Eigenschaften und optische Textur.....	49
5.1.1	Thermische Eigenschaften der Substanzen mit einer Propylencarbonateinheit in Abhängigkeit der Länge der Alkylkette	50
5.1.2	Vergleich der thermischen Eigenschaften zwischen fluorierten und nicht fluorierten Molekülen.....	53
5.1.3	Einfluss von LiTFSI auf die thermischen Eigenschaften.....	54
5.1.4	Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften.....	58
5.2	WAXS und SAXS Messungen	60
5.2.1	Abmischungen mit LiTFSI.....	67
5.2.2	Ausrichtung der Li-Salz Mischung von 3a im magnetischen Feld	70
5.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den SAXS/WAXS Messungen.....	72
5.3	Leitfähigkeitsmessungen und Diffusion	73
5.3.1	Messzellen.....	74
5.3.2	Bestimmung der Zellkonstante für die Leitfähigkeitselektroden.....	76
5.3.3	Referenzmessung	77
5.3.4	Einfluss der Fluorierung am aromatischen Ring auf die Ionenleitfähigkeit	77

5.3.5	Einfluss der Länge der Alkylkette auf die Ionenleitfähigkeit	80
5.3.6	Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Konzentration an LiTFSI.....	82
5.3.7	Untersuchung der anisotropen Leitfähigkeit	85
5.4	Diffusion und Salzdissoziation	88
6	Flüssigkristallines Seitenkettenpolymer.....	95
7	Zusammenfassung und Ausblick	105
8	Conclusions	109
9	Experimenteller Teil.....	113
9.1	Allgemeine Arbeitstechniken	113
9.2	Analytische Methoden	113
9.2.1	Charakterisierung	113
9.2.2	Charakterisierung der flüssigkristallinen Verbindungen.....	114
9.2.3	Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit	115
9.2.4	Magnetfeld	116
9.2.5	Pulsed Field Gradient NMR (PFG-NMR)	117
9.3	Synthese der flüssigkristallinen Verbindungen	118
9.4	Polymerisation	152
10	Literaturverzeichnis.....	155
11	Liste der Publikationen.....	163

1 Einleitung

Eine der größten Herausforderungen der nächsten Jahre wird es sein, genügend Energie für eine steigende Weltbevölkerung zur Verfügung zu stellen, ohne die natürlichen Ressourcen auf unserer Erde weiter auszubeuten. Durch die Entwicklung von neuen Technologien ist es möglich, die vorhandenen Ressourcen effizient zu nutzen und dadurch den allgemeinen Wohlstand auf der Erde weiter zu steigern. *E. U. von Weizsäcker* bringt dies auf die knappe Formel „*Faktor 4*“, Verdoppelung des weltweiten Wohlstandes mit gleichzeitiger Halbierung des Ressourcenverbrauchs.^{1,2} Ein Ansatzpunkt ist die verstärkte Nutzung von alternativen Energien, wie Windkraft oder Sonnenenergie. Die schwankende Verfügbarkeit dieser Energieträger erfordert eine effektive Speichertechnologie, damit jederzeit genügend Energie zur Verfügung steht. Inzwischen wurden zahlreiche Technologien zur Speicherung von Energie entwickelt. Das sind zum einem die mechanischen Speicher, wie Pumpspeicherkraftwerke, die chemischen Speicher in Form von Wasserstoffspeichern und die elektrochemischen Speichern, zu denen Batterien und Akkumulatoren gehören. Batterien finden Einsatz in Bereichen, in denen auf kleinem Raum viel Energie benötigt wird. Wie beispielsweise in elektronischen Geräten, Pedelecs oder in Hybrid- und Elektroautos. Die Bundesregierung hat sich zum Ziel gesetzt, dass bis zum Jahr 2020 eine Million Elektrofahrzeuge auf deutschen Straßen rollen.³ Dies ist nur mit der weiteren Optimierung der vorhandenen Batterietechnologie zu erreichen. Eine große Bedeutung haben dabei Lithium-Ionen Akkumulatoren wegen ihrer hohen Energiedichte von 140 Wh kg^{-1} und ihrer hohen Zellspannung von 3.6 Volt.^{4,5}

Mit der heute zur Verfügung stehenden Technologie bräuchte man eine 100 kg Batterie um einen vier Personen Wagen 150 km weit bewegen zu können.⁶ Außerdem erfüllen die Lebensdauer, die Sicherheit und die Anzahl der Ladezyklen nicht die erforderlichen Voraussetzungen für einen vielfachen Einsatz in Elektroautos. Um die aktuellen Lithium-Ionen Batterien weiter zu verbessern, ist es notwendig die einzelnen Komponenten der Batterie zu optimieren.

Ein wichtiger Bestandteil der Batteriezelle ist der Elektrolyt, denn dieser tritt als einziges Element mit allen anderen Bestandteilen der Zelle in direkte Wechselwirkung. Seine Eigenschaften sind daher oft ausschlaggebend für die Leistungsfähigkeit eines Akkumulators. Wegen ihrer hohen Ionenleitfähigkeit von mehr als $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur werden

als Elektrolyte oft organische Flüssigkeiten, wie cyclische Carbonate, in denen ein Lithiumsalz gelöst ist, verwendet.⁷ Allerdings sind diese Substanzen brennbar, können bei einer Beschädigung der Batterie auslaufen und besitzen nur eine eingeschränkte Stabilität gegenüber dem hohen Redoxpotential der Elektroden. Daher gewinnen heutzutage Festelektrolyte, Gelelektrolyte und Polymerelektrolyte immer mehr an Bedeutung. Neben der Auslaufsicherheit bieten feste Elektrolyte noch den Vorteil, dass man den Separator, der die Anodenseite von der Kathodenseite trennt, ersetzen kann. Dadurch ist es möglich kompaktere und sichere Batterien zu bauen. Nachteilig sind die geringere Ionenleitfähigkeit bei Polymerelektrolyten und die Verwendung von Lösungsmitteln zum Aufschwemmen bei Gelelektrolyten.⁸⁻¹²

Eine Alternative kann die Verwendung von Flüssigkristallen gemischt mit einem Lithiumsalz als Elektrolyte sein. Flüssigkristalle sind anisotrop und Nanosegregation führt zur Ausbildung von Ionenkanälen, in denen die Ionen effektiv transportiert werden können, welches zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit gegenüber Polymerelektrolyten führen kann.¹³⁻¹⁶ Außerdem sind sie wenig brennbar und wie bei den Polymerelektrolyten ersetzen sie auch den Separator der Zelle. Bis heute konzentriert sich der Großteil der Forschung auf Flüssigkristalle mit Polyethylenoxid (PEO) Einheiten. Es gibt nur wenige Literaturbeispiele für Flüssigkristalle mit cyclischen Carbonaten.¹⁷ Die hohe Dielektrizitätskonstante von cyclischen Carbonaten (Propylencarbonat (PC) bei 20 °C $\epsilon = 66.6 \text{ As V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)^{7,18} erleichtert die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase und verbessert die Löslichkeit von Lithiumsalzen in der Elektrolytmatrix. Jedoch neigen die Carbonatgruppen in Polymerelektrolyten zur Agglomeration, was sich wiederum nachteilig auf die Ionenleitfähigkeit auswirkt. Wenn es möglich ist dies zu unterdrücken, sind Polymerelektrolyte mit Carbonateinheiten eine vielversprechende Alternative zu den aktuell verwendeten festen Elektrolyten.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Lithium-Ionen Batterie

Lithium-Ionen Batterien haben gegenüber anderen wieder aufladbaren Batterien, wie Bleiakkumulatoren, Nickel-Metallhydrid- oder Nickel-Cadmium Batterien eine höhere spezifische Energiedichte, eine höheren Leistungsdichte und eine geringere Selbstentladung. Die Energiedichte gibt die Menge an Wattstunden an, die pro Kilogramm abgerufen werden kann und die Leistungsdichte ist eine Maß für die Menge an Leistung pro Masseneinheit. Beispielsweise hat ein Superkondensator eine hohe Leistungsdichte, jedoch nur eine geringe Energiedichte. Eine hohe Energie- und Leistungsdichte ermöglicht den Bau von kleineren und leichteren Batterien mit einer großen Reichweite. In Abbildung 2.1 werden unterschiedliche Energiespeichertechnologien miteinander verglichen. Außerdem ist bei Lithium Ionenzellen der sogenannte Memory Effekt, also der durch häufiges Laden und Entladen hervorgerufene Leistungsverlust vernachlässigbar gering. Lithium-Ionen Batterien bestehen aus mehreren elektrochemischen Zellen, die parallel oder in Reihe geschaltet werden. Jede Zelle besteht aus zwei Elektroden, der Kathode und der Anode, einem Elektrolyten, der den Transport von Ladungen zwischen den beiden Elektroden ermöglicht, sowie einem Separator. Dieser trennt die beiden Elektroden voneinander, damit es zu keinem Kurzschluss kommt.¹⁹⁻²¹

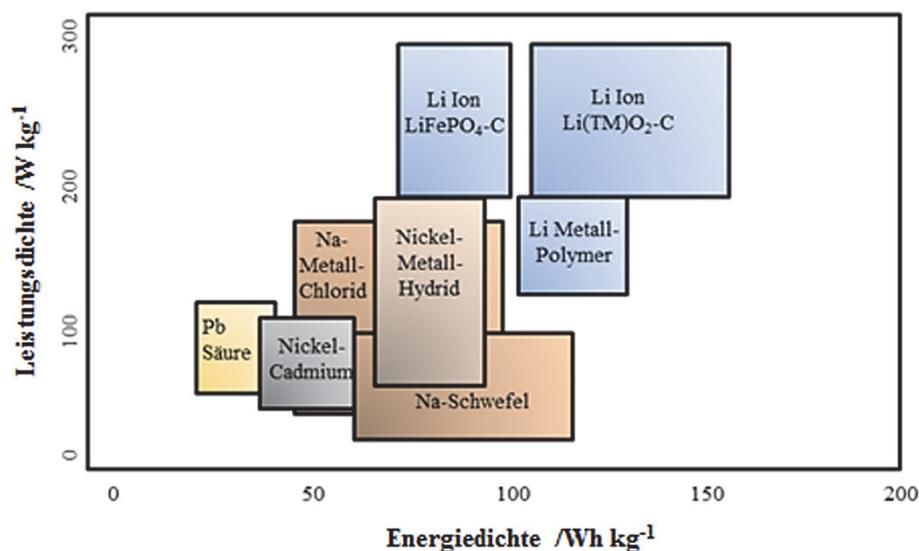


Abbildung 2.1 Vergleich der spezifischen Energie- und Leistungsdichte von verschiedenen elektrochemischen Zellen.¹⁹

Das Prinzip der von *Sony* in den frühen 1990er eingeführten Li-Ionen Technologie basiert auf der reversiblen Einlagerung von Lithium-Ionen in die Elektrodenmaterialien. Die hohe Leistungsfähigkeit der Batterie liegt in den besonderen Eigenschaften des namensgebenden Lithiums. Es ist das leichteste und das Metall mit dem höchsten Redoxpotential ($E^\circ(\text{Li}/\text{Li}^+) = -3.04 \text{ V}$ gegenüber der Standard Wasserstoffelektrode).^{22,23} Dies ist auch der Grund für die hohe Spannung und die hohe Energiedichte einer Lithium-Ionen Batteriezelle. Das hohe Normpotential bedingt allerdings auch eine hohe Reaktivität von Lithium, daher wird als Anode kein elementares Lithium verwendet, sondern Lithium-Ionen werden in die Schichten von Graphit mit der Abfolge AB oder ABC, z.B. Li_xC_6 interkaliert. Neben der erhöhten Sicherheit kommt es in der Graphitelektrode auch zu keiner Bildung von dendritischen Ablagerungen, welche zu einem Verlust an Alkalimetall und damit an Kapazität führen. Eine Batteriezelle, die auf die Interkalation von Li basiert, wird als „*rocking-chair*“ Batterie bezeichnet (Abbildung 2.2).

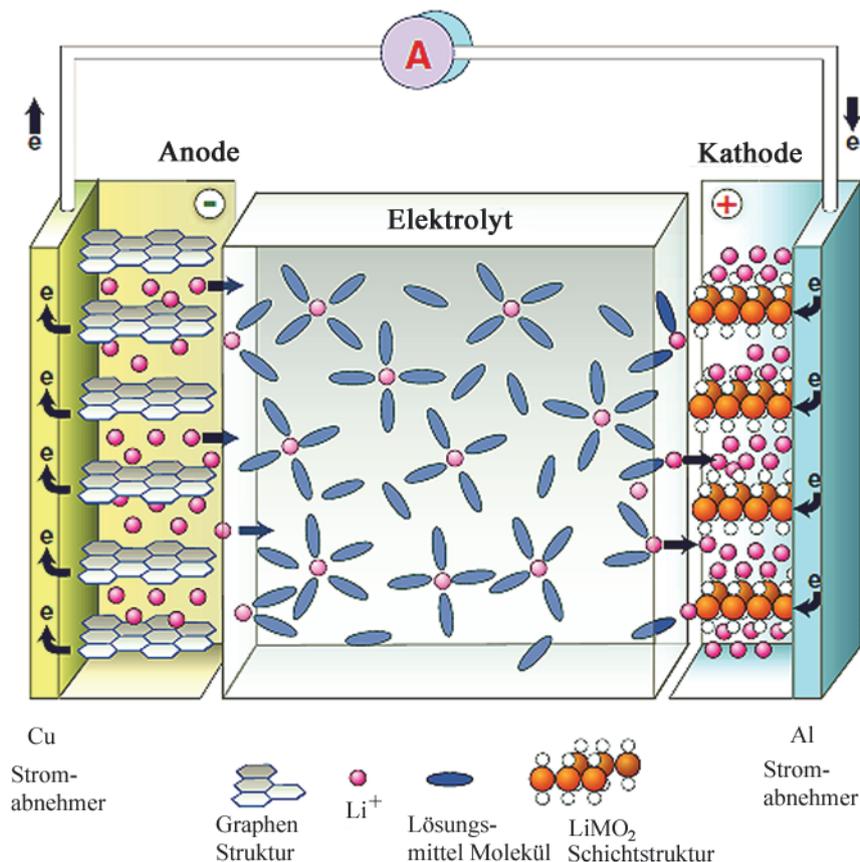
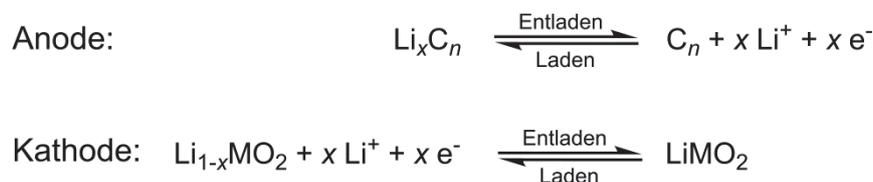


Abbildung 2.2 Schematischer Aufbau einer „*rocking-chair*“ Lithium-Ionen Batteriezelle.¹⁹

Als Kathodenmaterial werden häufig Lithiummetalloxide (z.B. LiMO_2 , $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) verwendet. LiCoO_2 ist das aktuell am häufigsten verwendete Elektrodenmaterial. Hier lagern sich die Li^+ -Ionen zwischen die Metalloxidschichten ein. Andere vielversprechende

Kathodenmaterialien sind Spinellstrukturen, wie LiMn_2O_4 , bei dem das Li^+ die Tetraederlücken besetzt oder Lithium-Eisenorthophosphate, wie LiFePO_4 . Wegen der geringeren spezifischen Dichte verspricht man sich bei diesen Materialien eine höhere spezifische Energiedichte der Zelle, sowie geringere Kosten.^{7,12,19,24,25}

Der Elektrolyt sorgt für den Ladungstransport zwischen den beiden Elektroden während des Entlade- bzw. Ladevorganges. Er muss daher eine hohe Lithium-Ionenleitfähigkeit von $>10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ besitzen. In Schema 2.1 sind die Vorgänge beim Laden und Entladen dargestellt. Beim Entladevorgang wird Lithium in Form von Li^+ aus den Graphitschichten der Anode freigesetzt und wandert solvatisiert durch den Elektrolyten zur Kathode. Die an der Anode abgegebenen Elektronen gelangen über den Verbraucher zur Kathode. Die Bezeichnungen Anode und Kathode beziehen sich dabei auf den Entladevorgang, bei dem die Oxidation an der Anode und die Reduktion an der Kathode stattfindet.^{21,26} An der Kathode lagern sich die Lithium-Ionen zwischen die Schichten der Metalloxide ein. Wird nun eine Ladungsspannung angelegt, kehren sich die Vorgänge in der elektrochemischen Zelle um und die Lithium-Ionen wandern durch den Elektrolyten zurück zur Graphitelektrode. Hier entsteht erneut die Einlagerungsverbindung Li_xC_6 .



Schema 2.1 Vorgänge an der Anode (oben) und an der Kathode (unten) während des Entladens und Ladens der elektrochemischen Zelle.

2.2 Elektrolyt

In einer elektrochemischen Zelle sorgt der Elektrolyt für den Transport der Ladungen zwischen den beiden Elektroden. Dabei tritt er mit allen Komponenten der Zelle in Kontakt. Neben einer guten Ionenleitfähigkeit ($\sigma_i \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) über die gesamte Arbeitstemperatur der Batterie muss er noch folgenden Eigenschaften besitzen:

- chemische Stabilität gegenüber den Elektroden und die Fähigkeit eine Passivierungsschicht (solid/electrolyte interface (SEI)) aufzubauen, da das hohe Elektrodenpotential den Elektrolyten sonst zersetzen würde
- hohe Dielektrizitätskonstante ϵ , ermöglicht eine gute Dissoziation des Leitsalzes

- elektrochemische Stabilität und inertes Verhalten gegenüber den Bestandteile der elektrochemischen Zelle
- geringe elektrische Leitfähigkeit ($\sigma_c < 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$), da die Zelle sonst kurzgeschlossen würde
- nicht toxisch, nicht entflammbar, geringe Kosten

Es gibt kaum Substanzen, die all diese Anforderungen erfüllen können. Bei den am häufigsten eingesetzten Flüssigelektrolyten wird ein Lithiumsalz in einer organischen Trägerflüssigkeit gelöst, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten.¹¹ In den heutigen Batteriezellen werden verschiedene Typen von Elektrolyten eingesetzt. Wie Beispielsweise organische Flüssigelektrolyte, Polymerelektrolyte, anorganische Flüssigelektrolyte, ionische Flüssigkeiten, Flüssigkristalle und Hybridelektrolyte.¹²

2.2.1 Flüssigelektrolyte

Als organische Trägerflüssigkeiten eignen sich zahlreiche aprotisch-polare organische Lösungsmittel mit einem hohen Dipolmoment. Am häufigsten werden verschiedene Carbonate wie Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC); Ether, wie Tetrahydrofuran (THF) oder Ester, wie Ethylacetat (EtAc) als Elektrolytlösung eingesetzt (Abbildung 2.3).

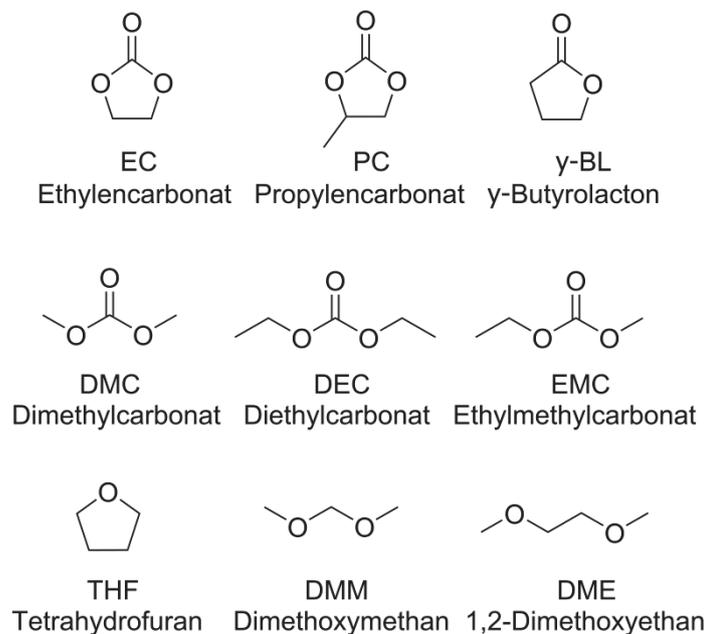


Abbildung 2.3 Strukturen der gängigsten organischen Flüssigelektrolyte. Obere Reihe: Cyclische Carbonate und Ester; mittlere Reihe: Lineare Carbonate; untere Reihe: Verschiedene Ether.

Die organischen Flüssigkeiten haben von sich aus fast keine ionische Leitfähigkeit. Um einen Elektrolyt zu erhalten, wird ihnen daher ein Lithiumsalz, ein sogenanntes Leitsalz, beigemischt. Am häufigsten wird Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) verwendet, wegen seiner guten Löslichkeit in den meisten organischen Flüssigkeiten und seines geringen Preises (siehe Kapitel 2.3.3).

Da ein einzelnes Lösungsmittel alleine nicht alle Voraussetzungen für einen guten Elektrolyten erfüllen können, werden oft Mischungen aus verschiedenen Verbindungen eingesetzt. Eine gängige Mischung ist die Kombination von PC und EC. PC ist bei Raumtemperatur flüssig und hat eine hohe Dielektrizitätskonstante, kann daher Lithiumsalze gut dissoziieren. Der Nachteil von PC liegt in der geringen Stabilität gegenüber dem hohen Redoxpotential der Anode. Damit der Elektrolyt gegenüber dem hohen Normpotential der Anode geschützt ist, bilden die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten beim ersten Ladevorgang eine Passivierungsschicht (SEI). Die SEI schützt nun den Elektrolyten vor einer weiteren Zersetzung bei nachfolgenden Ladevorgängen. Aufgrund sterischer Effekte zersetzt sich PC langsamer und kann daher keine SEI ausbilden, sondern die PC-Moleküle interkalieren in die Graphitschichten der Anode und führen zu einer Zerstörung derselben. Dies hat einen schnellen Kapazitätsverlust der Zelle und somit eine geringe Lebensdauer zur Folge. EC dagegen, eignet sich sehr gut zur Ausbildung einer SEI und hat eine noch höhere Dielektrizitätskonstante als PC ($89.8 \text{ As V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$), ist jedoch bei Raumtemperatur fest und zeigt als Li-Salz Mischung eine geringe Ionenleitfähigkeit. Abmischungen beider Carbonate sind bei Raumtemperatur flüssig und kombinieren die Vorteile beider Substanzen. Um den Schmelzpunkt von EC zu erniedrigen wird es auch mit anderen Carbonaten abgemischt. Beispiele sind Mischungen von EC:DEC (1:1) oder EC:DMC (1:1). Allerdings wird dabei der Flammpunkt auf $<30 \text{ }^\circ\text{C}$ herabgesetzt und somit die Gefahr der Entzündung bei einem Leck der Batterie erhöht. Außerdem kann es oberhalb von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer irreversiblen autokatalytischen Zersetzung des am häufigsten verwendeten Leitsalz LiPF_6 zu LiF und PF_5 kommen. Um die Sicherheitsrisiken von Flüssigelektrolyten zu verringern, versucht man diese durch Polymerelektrolyte, ionische Flüssigkeiten oder Festelektrolyte zu ersetzen.^{12,27}

2.2.2 Polymerelektrolyte und Festelektrolyte

Durch die Verwendung von Polymerelektrolyte als Ionentransportmedien in Li-Ionen Batterien, können die Nachteile von Flüssigelektrolyten vermieden werden. Ein zusätzlicher Vorteil ist, dass Batteriezellen mit einem nicht flüssigen Elektrolyten keinen Separator mehr benötigen und somit kleinere und preiswertere Zellen, sowie Batterien auf flexiblen

Trägermaterialien, wie Textilien realisiert werden können. Nach der Entdeckung von *P. V. Wright* im Jahre 1973²⁸ das Salzgemische aus Polyethylenoxid (PEO) und Alkalisalze eine ionische Leitfähigkeit besitzen, wurden diese Materialien seit 1978 zunehmend als Festkörper-Polymerelektrolyte verwendet und es begann eine rege Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet.²⁹⁻³¹

Der Begriff Polymerelektrolyt beinhaltet eine große Gruppe an ionenleitenden Materialien. Die zwei Hauptgruppen sind zum einen die sogenannten „*solid polymer electrolytes*“ (SPE) und die Gelelektrolyte. Bei den SPEs handelt es sich um eine hochmolekulare Matrix, meist Polyethylenoxid, in der ein Lithiumsalz gelöst ist. Nur die amorphen Domänen der SPEs oberhalb des Glaspunktes, also im viskoelastischen Bereich, wo die Polymerketten flexibel sind, haben eine ausreichende Leitfähigkeit. Die kristallinen Domänen zeigen keine Leitfähigkeit. Ein Polymerelektrolyt muss auf der einen Seite eine große Solvatisierungsstärke haben um die Gitterenergie des Li-Salzes zu überwinden und dieses zu dissoziieren. Auf der anderen Seite, darf die Koordination des Li-Ions nicht so stark sein. Durch eine zu starke elektrostatische Wechselwirkung, werden die Polymerketten versteift und der Ladungstransport wird dadurch behindert.^{27,32}

Die andere große Gruppe sind die Gelelektrolyte. Es gibt zwei Methoden um Gelelektrolyte zu erhalten. Zum einen wird ein Salz in einer organischen Flüssigkeit gelöst und ein lösliches Polymer (Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylnitril (PAN)) zugesetzt um die Viskosität zu erhöhen. Zum anderen wird ein poröses Polymer (z.B. Polyethylen) zugesetzt, das den flüssigen Elektrolyten bindet. Bei hohen Temperaturen verhalten sich Gelelektrolyte wie Flüssigelektrolyte. Bei tiefen Temperaturen haben sie einen gummiartigen Charakter mit einem sehr niedrigen Glaspunkt. Das Polymer leistet keinen Beitrag zur Ionenleitfähigkeit. Bei höheren Temperaturen besteht wie bei den Flüssigelektrolyten die Gefahr des Auslaufens, falls die Zelle beschädigt wird.^{27,33,34}

Vor allem Polyethylenoxid ist als Polymerelektrolyt interessant, da die Ethylengruppe $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ harte Kationen wie Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} sehr gut solvatisieren kann. Anionen werden dagegen nicht solvatisiert. In Polyethylenoxid wird das Li^+ -Ion durch drei Sauerstoffe des Ethers komplexiert.²⁷ Der Ladungstransport erfolgt durch den Transport der Li^+ Spezies zwischen den einzelnen Komplexierungsstellen durch die Kettenbewegung, entweder als „*intrachain movement*“ zwischen der gleichen Polymerkette oder als „*interchain movement*“ zwischen verschiedenen Polymerketten. Dies wird als „*segmental motion*“ der PEO Matrix bezeichnet.²⁷ Die Leitfähigkeit hängt vom Glaspunkt ab, da die Ketten erst oberhalb des Glaspunktes beweglich werden.

Wegen der geringen Dielektrizitätskonstanten von Polymerelektrolyten (PEO $\sim 5-10$ As $V^{-1} m^{-1}$ bei 20 °C) ist die Koordination des Li-Ion nicht so stark. Bei hohen Salzkonzentrationen kann es daher zur Bildung von Ionenpaaren oder höheren Aggregaten kommen. Allgemein kann man sagen, dass mit höherer Salzkonzentration die Dissoziation des Li-Salzes sinkt und weniger freie Ionen vorhanden sind. Nach Gleichung 1 hängt die Ionenleitfähigkeit sowohl von der Konzentration, n_+ , der ionischen Ladungsträger, als auch von deren Mobilität, μ_+ , ab.

$$\sigma_i = F n_+ \mu_+ \quad (1)$$

F ist die Faraday Konstante. Da bei höheren Salzkonzentrationen keine vollständige Dissoziation mehr stattfindet und die Mobilität der Ladungsträger durch die Bildung von Aggregaten behindert wird, steigt die Ionenleitfähigkeit ab einer bestimmten Salzkonzentration nicht mehr an. Bei Festelektrolyten auf PEO Basis ist dies ab einer Salzkonzentration von Li/O = 0.04 (das Molverhältnis von Lithium (Salz) zu Sauerstoff - Ethylenoxideinheiten) der Fall.⁷ Eine höhere Dielektrizitätskonstante würde zwar die Solvatisierungsstärke des Polymerelektrolyten erhöhen, führt jedoch zu einer stärkeren Koordination des Kations an den Sauerstoff. Die starken elektrostatischen Wechselwirkungen versteifen die Polymerketten und behindern so den Ladungstransport.

Ziel der bisherigen Forschung war es, Materialien mit einem geringen Glaspunkt zu finden. Eine Möglichkeit ist die Synthese von Seitenkettenpolymere mit einem Polysiloxan als Backbone und PEO als Seitenkette.^{35,36} Allerdings sinkt die chemische Stabilität durch die Si-O-C Bindung.

Ein anderer Ansatzpunkt ist die Verwendung von flüssigkristallinen Substanzen als Elektrolyte. Nanosegregation kann zur Ausbildung von Ionenpfaden führen, in denen die Li-Ionen effektiv transportiert werden können. Der Ladungstransport wird dadurch unabhängig von der „segmental motion“ der Polymerketten und somit vom Glaspunkt (T_g) der Substanz. Mit diesem Ansatzpunkt ist es möglich neuartige Elektrolyte zu entwickeln.¹⁴

2.3 Ladungstransfer im Elektrolyten

Die Ionenleitfähigkeit von Elektrolyten, vor allem Festelektrolyten ist stark von der Temperatur abhängig. Je höher die Temperatur desto mehr mobile Ladungsträger sind vorhanden und desto höher ist deren Beweglichkeit (Gleichung 1). Im Vergleich zu Polymerelektrolyten, hängt bei Festelektrolyten, zu denen auch die Flüssigkristalle gehören, die Leitfähigkeit weniger vom T_g ab. Hier lässt sich die Leitfähigkeit am besten durch die Arrhenius Theorie

beschreiben (siehe Kapitel 2.3.1). In Polymerelektrolyten dagegen werden zur Beschreibung der Ionenleitfähigkeit auf T_g basierenden Gesetzmäßigkeiten, wie die von Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) verwendet (siehe Kapitel 2.3.2). Manche Polymerelektrolyte zeigen auch ein Arrhenius Verhalten bei tiefen Temperaturen und ein VFT Verhalten bei höheren Temperaturen.³⁷

Die Anionen- und die Kationendiffusion durch die Elektrolytmatrix können einem unterschiedlichen Mechanismus folgen. Anionen koordinieren weniger stark an das Polymer, so dass die Diffusion hauptsächlich von der Anordnung der Polymerketten abhängt. Wegen der strengeren Koordination des Kations an den Sauerstoff der PEO Ketten, ist die Ionenleitfähigkeit sowohl von der Kettenbeweglichkeit, als auch von der Aktivierungsenergie, die notwendig ist um die Bindungsenergie zum Sauerstoff zu überwinden, abhängig. Vor allem bei hohen Salzkonzentrationen kann die Kationendiffusion als eine Art „ion-hopping“ Mechanismus beschrieben werden.²⁷ Sowohl das Anion, als auch das Kation tragen zur Leitfähigkeit im Polymerelektrolyten bei. Die Leistungsfähigkeit der Batterie wird allerdings nur von der Kationenmobilität bestimmt. Daher ist es wichtig die Kationenmobilität zu erhöhen. Dies kann entweder durch Immobilisieren des Anions oder einer erhöhten Anionenkoordination erfolgen.

2.3.1 Arrhenius Gleichung

Zur grafischen Darstellung der temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeit, wird diese als Arrhenius Plot $\log \sigma_i$ gegen T^{-1} aufgetragen. Zeigt der Elektrolyt ein Arrhenius Verhalten, erhält man Geraden mit der Steigung $m = -E_a/k_B$, aus der man die Aktivierungsenergie E_A berechnen kann. Viele Festelektrolyte, zu denen auch die flüssigkristallinen Elektrolyte gehören, zeigen oft ein Arrhenius Verhalten. Dieses wird durch die Arrhenius Gleichung beschrieben.

$$\sigma_i(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Die Arrhenius Gleichung beschreibt die Ionenleitfähigkeit σ_i als eine Funktion der Grenzleitfähigkeit σ_0 für $T \rightarrow \infty$. Dabei ist E_A die zu überschreitende Aktivierungsenergie des Transportprozesses und k_B die Boltzmannkonstante. Die Ladungsträger müssen eine Potentialbarriere überspringen und der Teilchentransport kann als Hüpfprozess („ion-hopping“) von einer Koordinationsstelle zur nächsten aufgefasst werden. Mit steigender Temperatur, steigt auch die Energie der Ladungsträger und mehr Teilchen können die Potentialbarriere über-

springen, welches zu einer höheren Ionenleitfähigkeit führt. In Polymerelektrolyten findet ein solcher Ladungstransport bei $T < T_g$ statt, wenn die Polymerketten eingefroren sind.^{27,37}

2.3.2 Vogel-Fulcher-Tammann

In amorphen Substanzen, wie Polymerelektrolyte sind die Kurven $\log \sigma$ gegen T^{-1} oft gekrümmt. Daher werden diese besser durch die Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Gleichung 6 beschrieben. Die Gleichung 3, von welcher die VFT-Gleichung 6 abgeleitet ist, diente ursprünglich zur Beschreibung der Viskosität η von amorphen Substanzen oberhalb der idealen Glastemperatur T_0 , die auch Vogeltemperatur genannt wird. T_0 ist normalerweise 30 – 50 K geringer als die Glastemperatur T_g . B ist eine Materialkonstante und η_0 beschreibt die Viskosität für $T \rightarrow \infty$.

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \left[\frac{B}{(T - T_0)} \right] \quad (3)$$

Die Stokes-Einstein Gleichung 4 stellt eine Korrelation zwischen der Diffusion D , und der Viskosität her.

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R_H} \quad (4)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann Konstante, T die Temperatur, η die Lösungsviskosität und R_H der hydrodynamische Radius. Die Gleichung gilt strenggenommen nur für ein kugelförmiges Teilchen.

Die Nernst-Einstein Beziehung 5 stellt den Zusammenhang zwischen Diffusion D und Leitfähigkeit σ her.

$$\sigma = \frac{nq^2}{k_B T} D \quad (5)$$

Mit n als Anzahl der Ladungsträger und q der Ladungszahl. Durch Kombination dieser drei Gleichungen 3, 4 und 5 ergibt sich die für die Berechnung der Ionenleitfähigkeit σ_i modifizierte VFT Gleichung 6. Es ist daher möglich, die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit σ_i von amorphen Polymeren oder Flüssigkeiten mit der VFT Gleichung zu beschreiben.

$$\sigma_i(T) = \sigma_0 \exp \left[- \frac{B}{(T - T_0)} \right] \quad (6)$$

Die Konstante B stellt ein Maß für die Krümmung der fitting Kurve dar und hat die Einheiten der Temperatur und σ_0 ist die Grenzleitfähigkeit in S cm^{-1} . Es wird davon ausgegangen, dass die Beweglichkeit der Polymerketten oberhalb von T_0 zum Ionentransport beiträgt. Daraus

ergibt sich, dass je niedriger T_0 ist, desto höher die Kettenbeweglichkeit und desto höher die Ionenleitfähigkeit. In diesem Modell wird die Wechselwirkung zwischen den Ionen nicht berücksichtigt.^{27,38-47}

2.3.3 Leitsalze

Die in Elektrolyten eingesetzten Trägermaterialien besitzen von sich aus keine ionische Leitfähigkeit, daher werden ihnen Lithiumsalze, sogenannte Leitsalze zugesetzt. In Abbildung 2.4 sind die Strukturen der gängigsten Leitsalze zusammengefasst.

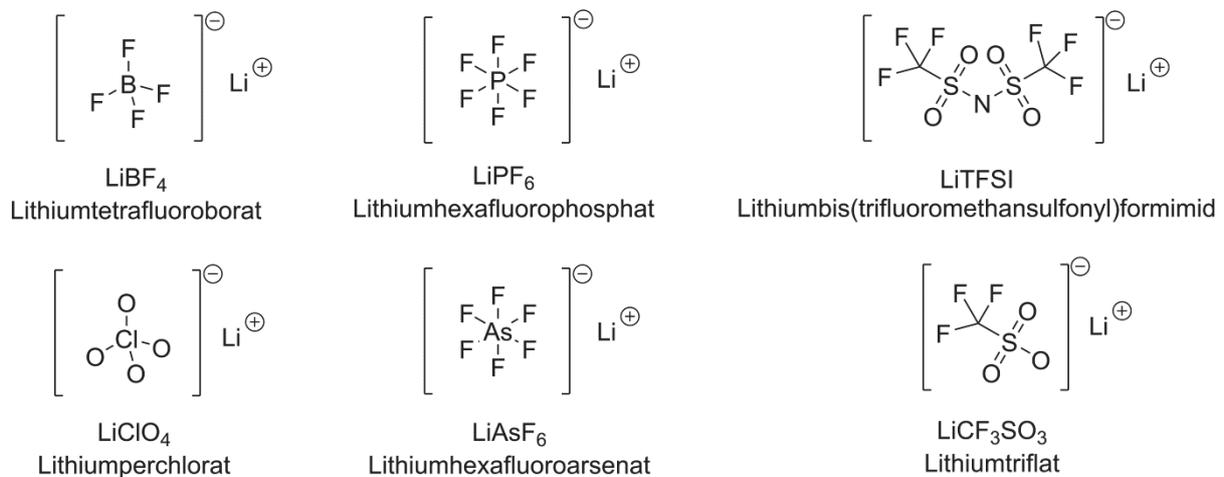


Abbildung 2.4 Strukturen von Lithiumsalze, die als Leitsalze eingesetzt werden.

Die Anionen dieser Lithiumsalze besitzen eine komplexe Struktur, da einfach gebaute Salze, wie Lithiumchlorid, -fluorid oder -oxid sich nicht ausreichend gut in der Trägerflüssigkeit lösen würden. So kann das Anion des am häufigsten verwendeten Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) als ein F⁻, das durch die Lewisäure PF₅ komplexiert ist, angesehen werden. Die negative Ladung wird auf die Liganden, welche stark elektronenziehende Lewisäuren sind, verteilt. Dies erniedrigt den Schmelzpunkt des Salzes und erhöht seine Löslichkeit in dielektrischen Medien. LiPF₆ besitzt daher eine gute Löslichkeit und ist relativ preiswert. Hat allerdings den Nachteil, dass es sich oberhalb von 60 °C zersetzt.

Für die Studien in dieser Arbeit wurde daher Lithiumbis(trifluoromethansulfonyl)imid (LiTFSI) eingesetzt. LiTFSI hat eine gute thermische Stabilität und eine gute Löslichkeit in verschiedenen dielektrischen Substanzen. Wie oben schon erwähnt, spielt das Anion eine große Rolle für die Ionenleitfähigkeit in Elektrolyten. So haben sich große Anionen, bei denen die Ladung delokalisiert ist und die eine geringe Gitterenergie aufweisen, als optimal herausgestellt. Das Anion bis(trifluoromethansulfonyl)imid (TFSI) erhöht die Leitfähigkeit mehrfach. Zum einen wird die negative Ladung durch das große Anion delokalisiert, wodurch sich

die Gitterenergie erniedrigt, zum anderen stört es die kristalline Struktur im Polymer und erniedrigt somit dessen Schmelzpunkt.^{12,48,49}

2.4 Flüssigkristalline Verbindungen

Materie kann im Allgemeinen drei verschiedene Aggregatzustände einnehmen und zwar fest, flüssig und gasförmig. Bei genauerer Betrachtung einiger organischer Substanzen stellt man fest, dass diese zwischen der festen und der flüssigen Phase eine weitere Phase aufweisen (Abbildung 2.5). Diese Phase wird als flüssigkristalline Phase oder als Mesophase (griechisch: *mésos* = Mitte) bezeichnet. Substanzen, die eine Mesophase ausbilden nennt man Flüssigkristalle. Sie besitzen in mindestens einer Raumrichtung die ungeordnete Struktur einer Flüssigkeit und in einer anderen Raumrichtung eine Positionsfernordnung analog eines Festkörpers. Daher haben Flüssigkristalle sowohl die mehr oder weniger hohe Fluidität einer Flüssigkeit, als auch richtungsabhängigen physikalischen Eigenschaften, wie die Doppelbrechung eines Lichtbündels.

Die Entdeckung der flüssigkristallinen Phase wird dem österreichischen Botaniker *Friedrich Reinitzer* zugeschrieben. Im Jahre 1888 berichtete er von Substanzen, die zwei verschiedene Schmelzpunkte aufweisen. Er bemerkte beim Aufheizen von Cholesterylbenzoat die Entstehung einer trüben Schmelze, die sich bei weiterem Erwärmen wieder klärte.⁵⁰ Der Kristallograph *Otto Lehmann* stellte bei näherer Untersuchung dieser Substanzen fest, dass diese eine optische Anisotropie aufwiesen.

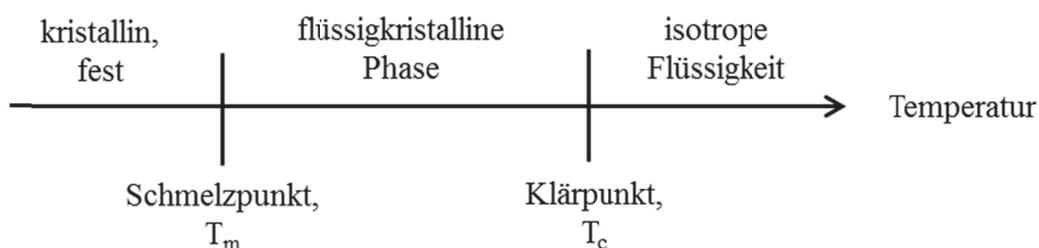


Abbildung 2.5 Die thermotrope flüssigkristalline Phase auf einer Temperaturskala.⁵⁰

Generell kann bei Flüssigkristallen zwischen thermotroper und lyotroper Mesophase unterschieden werden. Reinsubstanzen, die durch Änderung der Temperatur eine Mesophase ausbilden, nennt man thermotrope Flüssigkristalle (Abbildung 2.5). Bei thermotropen Flüssigkristallen unterscheidet man noch zwischen enantiotropen und monotropen Mesophasen. In enantiotropen Mesophasen tritt die flüssigkristalline Phase sowohl beim Aufheizen, als auch beim Abkühlen auf, während sich in monotropen Phasen, sich die Mesophase nur während

des Abkühlens ausbildet. Lyotrope Flüssigkristalle bilden eine Mesophase nur durch Zusatz einer isotropen Flüssigkeit, z.B. Lösungsmittel in einer bestimmten Konzentration.⁵¹ In der vorliegenden Arbeit spielen lyotrope Systeme keine Rolle.

Es gibt verschiedenen Arten von thermotropen flüssigkristallinen Phasen. Diese unterscheiden sich zum einen in ihrer mikroskopischen Struktur, d.h. der Anordnung ihrer Moleküle (Abbildung 2.6). Die wichtigsten Vertreter sind dabei, die nematische Mesophase, die smektische und die kolumnare Mesophase. Zum anderen in ihrer makroskopischen Eigenschaften, wie die optische Textur unter dem Polarisationsmikroskop (POM).

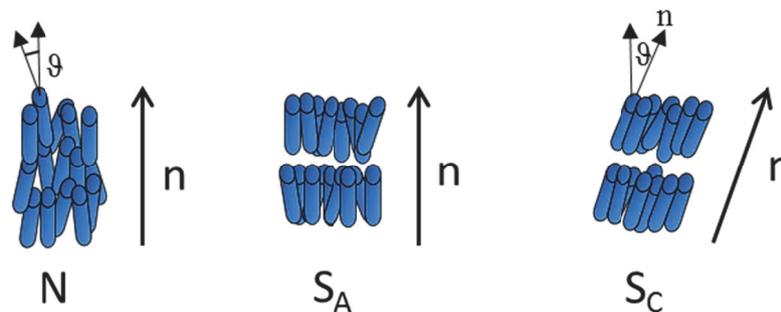


Abbildung 2.6 Mikroskopische Struktur der nematischen (N), smektischen A (S_A) und smektischen C (S_C) Phase. n , Richtungsvektor; ϑ , Neigungswinkel zur Schichtnormalen.

Beim Aufheizen eines thermotropen Flüssigkristalls schmilzt dieser zuerst in eine trübe, viskose Flüssigkeit. Diese ist bei smektischen Phasen höherviskos, als bei nematischen Phasen. Unter gekreuzten Polarisatoren, wie in einem POM, ist eine Doppelbrechung zu erkennen. Die einzelnen Mesophasen können anhand ihrer Textur voneinander unterschieden werden.⁵² In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Mesophasen mit ihrer charakteristischen Textur zusammengefasst. Bei weiterem Aufheizen der flüssigkristallinen Phase klärt sich diese und es wird eine isotrope Schmelze erhalten. Daher nennt man diesen Punkt auch Klärpunkt T_c . Der Temperaturbereich zwischen dem Schmelzpunkt und Klärpunkt definiert den Bereich der flüssigkristallinen Phase (Abbildung 2.5). Beide Phasenübergänge T_m und T_c sind 1. Ordnung.⁵¹

Damit sich eine thermotrope Mesophase ausbilden kann, muss die Substanz eine ausgeprägte Formanisotropie, d.h. eine Gerichtheit der äußeren Gestalt aufweisen.⁵³ Das Molekül hat entweder eine sehr lange dünne Gestalt d.h. es ist kalamitisch oder es ist scheibenförmig (discotisch) (Abbildung 2.7). Kalamitische Mesogene besitzen einen aromatischen Kern (Zentraleinheit), welcher meistens mit sogenannten Flügelgruppen R und R_1 *para* substituiert ist. Die Flügelgruppen können dabei aliphatische Ketten sein, aber auch Alkohol-, Alkoxy-, Ester oder Carbonatgruppen sind möglich. Diskotische Mesogene haben einen scheibenförmigen Kern. Diese planare Zentraleinheit besteht meist aus mehreren Aromaten. Neben

diesen klassischen mesogenen Strukturen, gibt es noch viele andere molekulare Geometrie, die eine flüssigkristalline Phase ausbilden können, z.B. kegelförmige oder bananenartig Moleküle (Abbildung 2.7).⁵⁴

Tabelle 2.1 Texturen von verschiedenen flüssigkristallinen Phasen.

Phase	Textur
Nematisch (N)	Faden oder Schlieren
Smektisch A (S_A)	Fächerstruktur oder fokal-konisch
Smektisch B (S_B)	Mosaik
Smektisch C (S_C)	Fächer (gebrochen) oder Schlieren
Cholesterisch	Fingerabdruck
Kolumnar (Col)	Malteserkreuz oder Mosaik

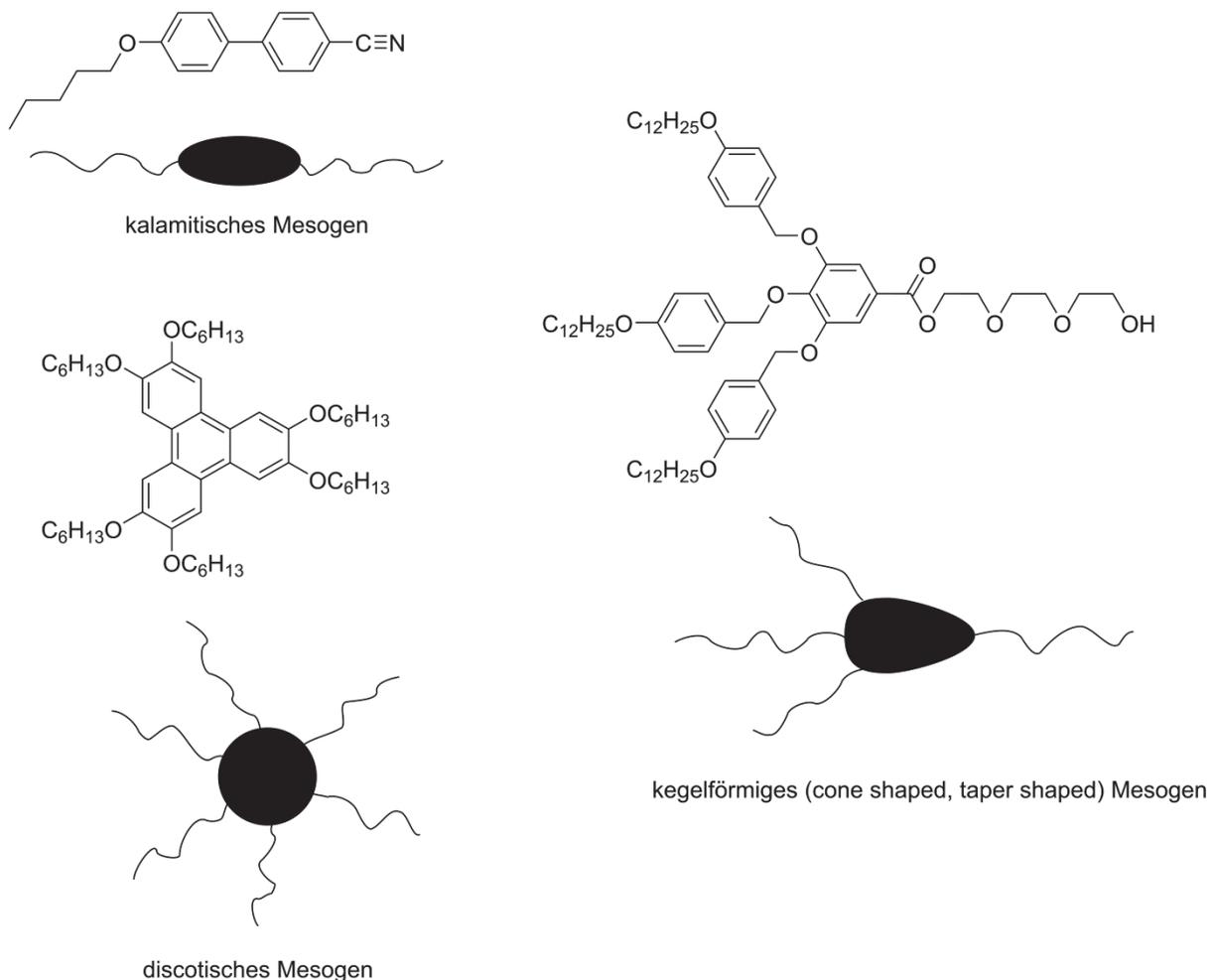


Abbildung 2.7 Beispiele für verschiedene Arten von mesogenen Strukturen und deren typische Vertreter.^{16,53}

Die Ausbildung einer Mesophase beruht auf intermolekulare Wechselwirkungen, sowohl zwischen den Ketten, als auch zwischen den aromatischen Zentraleinheiten. Die langen aliphatischen Ketten verhindern ein frühzeitiges Auskristallisieren der Substanz. Die π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen stabilisieren das Molekül in der flüssigkristallinen Phase. Für die Ausbildung einer Mesophase ist daher ein günstiges Verhältnis zwischen Kern und Kette wichtig.

Die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen sind alles kalamitische Mesogene, daher wird im Folgenden auf diese Gruppe näher eingegangen. Kalamitische Mesogene bilden hauptsächlich nematische und smektische Mesophasen.

2.4.1 Nematische Phase

Die nematische Phase ist die am geringsten orientierte Mesophase, die kalamitische Moleküle einnehmen können. Sie bildet sich bei einer schwachen Wechselwirkung zwischen den Molekülen insbesondere beim Ausbleiben von Nanosegregation. Folgende Charakteristika beschreiben eine nematische Phase.⁵¹ Die Moleküle liegen mit der Moleküllängsachse parallel zueinander. Dadurch ergibt sich makroskopisch gesehen eine Vorzugsrichtung, die durch den Direktor n beschrieben wird (Abbildung 2.6). Die Massenzentren der Moleküle sind jedoch statistisch verteilt und zeigen in alle drei Raumrichtungen. Daher ist die nematische Phase flüssig, mit einer Viskosität in der gleichen Größenordnung, wie eine isotrope Flüssigkeit.

Die Richtungsordnung S der nematischen Phase kann mit folgendem Zusammenhang beschrieben werden

$$S = \frac{1}{2}(3\cos^2\vartheta - 1) \quad (7)$$

Dabei beschreibt ϑ den Winkel zwischen der allgemeinen Vorzugsrichtung und der durchschnittlichen Abweichung von dieser. Bei vollständiger Parallelität aller Moleküllängsachsen ist $S = 1$, während in der isotropen Phase $S = 0$ ist. In der Praxis ist S zwischen 0.3 – 0.4 in der Nähe des Klärpunkts T_c und ungefähr 0.8 bei niederen Temperaturen.^{51,52,55,56}

2.4.2 Smektische Phase

In der smektischen Phase haben die Moleküle eine höhere Symmetrie, als in der nematischen Phase. Die Moleküle sind in Schichten angeordnet. Die zwei wichtigsten Vertreter sind die smektische A (S_A) und die smektische C (S_C) Phase (Abbildung 2.6).

In der S_A Phase sind die Längsachsen der Moleküle parallel zum Richtungsvektor n ausgerichtet und die Moleküle stehen senkrecht zur Schichtebenen. Die S_C Phase verhält sich

ähnlich, jedoch stehen die Moleküllängsachsen im Neigungswinkel ϑ zur Schichtnormalen. Dadurch verringert sich bei S_C Phasen die Schichtdicke d im Vergleich zu S_A Phasen. Für die Ausbildung einer smektischen Phase ist neben der anisotropen Form des Moleküls auch die Mikrophasensegregation wichtig. Je länger die unpolare aliphatische Kette am Molekül, desto stabiler ist die smektische Phase.¹⁵

2.4.3 Nichtklassische Mesogene

Neben diesen klassischen Mesogenen gibt es auch Moleküle ohne eine ausgeprägte Form-anisotrope, die trotzdem eine flüssigkristalline Phase ausbilden können. Dies sind amphile Moleküle, die eine polare und unpolare Gruppe aufweisen. Durch das Kontrastverhältnis zwischen den beiden Molekülteilen kommt es zur Segregation, die als Triebkraft für die Ausbildung einer Mesophase dient. Da diese Phasentrennung nicht zu einer makroskopischen Segregation, sondern zur Ausbildung von Mikrodomänen führt, spricht man auch von der Nanosegregation. Wichtig ist eine klare Trennung zwischen den polaren/steifen und den weniger polaren/flexiblen Teilen im Molekül. Eine Vermischung kann die flüssigkristalline Phase destabilisieren. Je größer der Unterschied zwischen den Molekülbestandteilen, desto größer ist die Triebkraft und desto stabiler ist die gebildete Mesophase.^{14,15,54,57} Abhängig von der Größe der Molekülsegmente und der Art der intermolekularen Wechselwirkung, können sich unterschiedliche Mesophasen ausbilden. Intermolekulare Wechselwirkungen, die zur Ausbildung von Mesophasen führen können, sind Wasserstoffbrücken⁵⁸, ionische^{59,60}, ion-dipol^{61,62} und π - π -Wechselwirkungen^{63,64}

Ein Beispiel für amphile Moleküle sind kegelförmig (*taper-shaped*) aufgebaute Mesogene. Als mesogenen Kern hat man einen aromatischen Ring, der mit einer polyhydroxy Gruppe und ein bis drei aliphatischen Ketten substituiert ist (Abbildung 2.7, rechts). Abhängig von der Anzahl und Länge der Alkylketten hat das Molekül entweder eine smektische (S_A), kubische (Cub) oder eine kolumnare Mesophase (Col_h). Moleküle, die neben der Polyhydroxygruppe nur eine Alkylkette haben, bilden ausschließlich S_A Phasen.^{54,65}

Werden bei diesen amphilen Molekülen die stark polare Polyhydroxy Gruppe durch weniger stark polare Gruppen, wie eine Polyethergruppe oder einem Kronenether ersetzt, gehen die flüssigkristallinen Eigenschaften verloren. So ist das Gallussäurederivat mit drei C_{12} -Alkylketten und einem Kronenether ([15]Krone-5) das von *Percec et al.* synthetisiert wurde, bei Raumtemperatur kristallin (Abbildung 2.8, links). Wird dieses Molekül jedoch mit Lithiumtriflat ($LiCF_3SO_3$) komplexiert, destabilisiert sich die kristalline Phase und das Molekül bildet eine Col_h Phase. Das Li-Salz wird an der Polyethergruppe komplexiert und die Ein-

heit wird dadurch polarer. Dies ermöglicht die Phasensegregation und die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase.^{16,66} Cyclische Carbonate sind polarer, als Kronenether, daher bildet das Gallusäurederivat von *Kato et al.*, das als polare Gruppe ein cyclisches Carbonat aufweist, auch ohne Li-Salz eine Col_h Mesophase (Abbildung 2.8, rechts).¹⁷ Flüssigkristalline Substanzen, die Anwendung als Festelektrolyte finden, entstehen häufig durch Nanosegregation zwischen den polaren und unpolaren Gruppen im Molekül.¹⁴

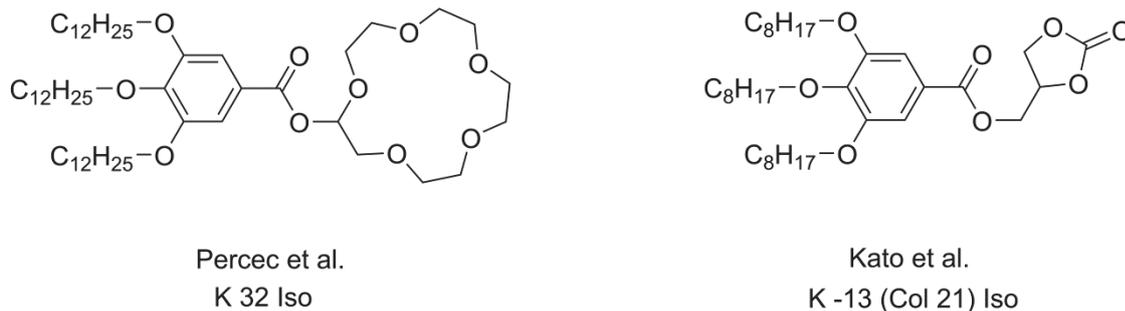


Abbildung 2.8 Struktur kegelförmiger Mesogene. Links: Mesogen synthetisiert von *Percec et al.* mit einem Kronenether als polare Gruppe, bildet keine flüssigkristalline Phase. Rechts: Mesogen synthetisiert von *Kato et al.*, bildet eine kolumnare Phase zwischen (-13) – 21 °C.^{17,66}

2.4.4 Ionenleitende flüssigkristalline Substanzen

Nanosegregation in flüssigkristallinen Substanzen kann zur Ausbildung von Ionenkanälen führen. Je nach Struktur der flüssigkristallinen Substanzen können sich kolumnare (1D), smektische (2D) oder bikontinuierliche kubische (3D) Phasen ausbilden (Abbildung 2.9). Einer der ersten Flüssigkristalle mit ionenleitenden Eigenschaften wurde von *Percec et al.* synthetisiert. Es handelt sich um kegelförmige Flüssigkristalle, die als mesogene Kerngruppe die beiden Gallusäurederivate 3,4,5-Tris-*[p*-(*n*-dodecan-1-yloxy)benzyloxy]benzoesäure und 3,4,5-Tris(*n*-dodecan-1-yloxy)benzoesäure haben und in *para* Position entweder mit Oligo(ethylenoxid) oder einem Kronenether ([15]-Krone-5) substituiert sind (Abbildung 2.8, rechts). Abgemischt mit einem Lithiumsalz bilden die Substanzen eine Col_h (1D) Mesophase und sind somit ein 1D Ionenleiter. Die Li-Salzmischungen (0.5 M LiCF₃SO₃) haben zwischen 63 – 82 °C eine Ionenleitfähigkeit von 10⁻⁸ – 10⁻⁷ S cm⁻¹.¹⁶

Von *Kato et al.* wurden Zwillingsmesogen mit einer sogenannten „rod-coil-rod“ Struktur und einem Oligo(ethylenoxid) als polare Gruppe synthetisiert. Das Molekül bildet eine smektische Phase und ist ein 2D Ionenleiter, da sich die Ionenkanäle zwischen den Schichten der smektischen Phase ausbilden. (Abbildung 2.10, 1). Die Substanz zeigt eine anisotrope Leitfähigkeit. Die Li-Salzmischung (LiCF₃SO₃) hat bei 152 °C parallel zu den smektischen

Schichtebenen eine Leitfähigkeit von $5.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.⁶⁶ Die meisten ionenleitenden Flüssigkristalle haben eine Poly(ethylenoxid) (PEO) Gruppe. Die Ionen werden über die Kettenbeweglichkeit der PEO Einheit transportiert (siehe Kapitel 2.3).⁶⁷⁻⁷²

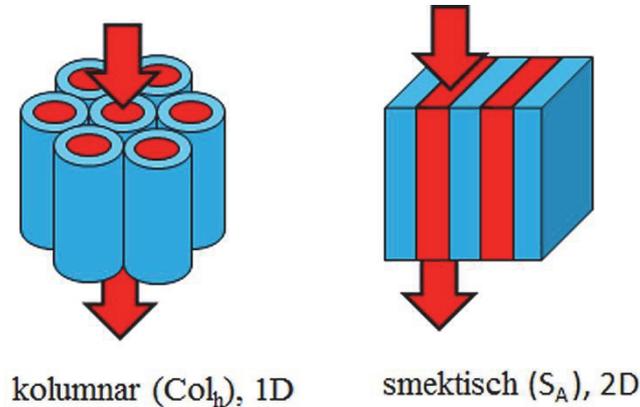


Abbildung 2.9 Nanostrukturen von flüssigkristallinen Substanzen. Die sich bildenden Ionenkanäle sind rot dargestellt.¹⁴

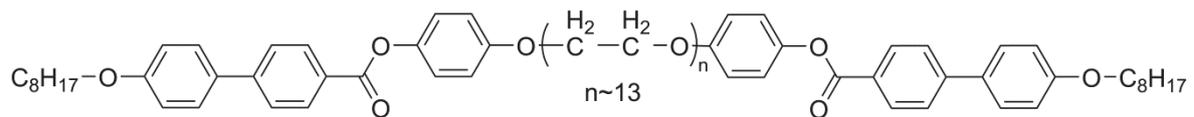
Eines der wenigen Beispiele für einen Flüssigkristall mit einer cyclischen Carbonateinheit wurde von *Kato et al.* synthetisiert und hat eine hexagonal columnare (Col_h) Struktur (Abbildung 2.10, 2). Das Molekül kann sich im elektrischen Feld orientieren, hat allerdings bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$ nur eine Ionenleitfähigkeit von $2.2 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$.¹⁷ Diese Substanz diente als Vergleichssubstanz für die Leitfähigkeitsmessungen und wurde als Produkt **15** synthetisiert.

Neben diesen monomeren Flüssigkristallen gibt es auch eine Reihe von flüssigkristallinen Polymeren mit ionenleitenden Gruppen. Ein Beispiel ist das von *Kato et al.* synthetisierte Monomer mit einem teilfluorierten Dreiringmesogen, einer PEO Einheit und einer polymerisierbaren Methacrylatgruppe (Abbildung 2.10, 3). Nach Ausrichtung der Monomere und Abmischung dieser mit LiTFSI wird die Substanz durch UV Strahlung polymerisiert und man erhält einen Polymerfilm mit einer 2D Struktur. Die Leitfähigkeit parallel zu den Schichten beträgt bei Raumtemperatur $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.⁷¹ Als Polymerbackbone können auch Polysiloxanketten dienen. Ein solches Seitenketten flüssigkristallines Polysiloxan wurde von *Hsiue et al.* synthetisiert. Die Li-Salzmischung hat bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von $1.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$.⁷³

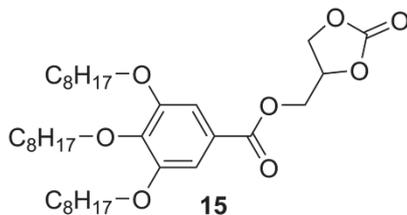
Auch ionische Flüssigkeiten mit einer polymerisierbaren Gruppe können ionenleitende Polymerfilme bilden. *Gin et al.* synthetisierte einen lyotropen Flüssigkristall, der nach Photopolymerisation, eine bikontinuierliche kubische Phase (Cu_{bi}) bildet und dadurch ein 3D Ionenleiter ist. Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur ist $1.8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.⁷⁴

Weitere Beispiele sind Imidazolderivate mit einer Acrylatgruppe, die je nach Struktur 1D oder 2D Ionenleiter bilden.^{64,75} Daneben wurden auch kegelförmige Mesogene mit einem quartären Ammonium als ionenleitende Gruppe und einem 1,3-dien als polymerisierbare Gruppe, synthetisiert. Diese Moleküle bilden eine Cub_{bi} Phase und sind nach der UV initiierten radikalischen Polymerisation ein 3D Ionenleiter mit einer Leitfähigkeit von bis zu $3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$.⁷⁶

(1)



(2)



(3)

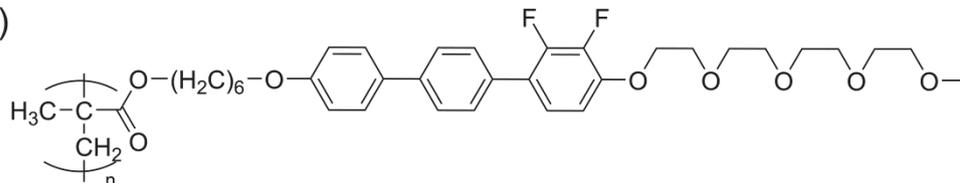


Abbildung 2.10 Ionenleitende mesogene Strukturen. (1) Flüssigkristall mit zwei mesogenen Kerngruppen, die über eine Polyethylenglykoleinheit verbunden sind, smektische Phase. (2) Kegelförmiges Mesogen mit einer Carbonateinheit, kolumnare Phase. (3): Teilfluoriertes Dreiringmesogen mit Methacrylatgruppe und TEO Einheit, smektische Phase.^{17, 67, 71}

2.5 Charakterisierung von flüssigkristallinen Verbindungen

Es gibt verschiedene Methoden um flüssigkristalline Substanzen zu charakterisieren. Ob eine Substanz eine flüssigkristalline Phase besitzt, lässt sich am einfachsten durch Beobachten der Substanz während des Aufheizens zwischen zwei Glasplättchen feststellen. Beim Aufheizen erkennt man, dass die Schmelze zuerst getrübt ist und sich erst bei einem weiteren Aufheizen klärt. Dieses Verhalten ist ein erster Hinweis auf das Vorhandensein einer Mesophase (siehe

Kapitel 2.4). Die Mesophase kann mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops (POM), das mit einem Heiztisch zur Temperaturkontrolle ausgerüstet ist, weiter untersucht werden. Eine andere Methode um Phasenübergänge zu bestimmen ist die „*Differential Scanning Calorimetry*“ (DSC, auch Differenzenkalorimetrie).

2.5.1 Differenzenkalorimetrie (DSC)

Die DSC misst die Eigenschaften von Substanzen oder chemischen Reaktionen, die mit einer Änderung der Temperatur verbunden sind. Dies können beispielsweise verschiedene Phasenübergänge sein, wie Schmelzen oder Kristallisieren. Es kann aber auch die Reaktionswärme von chemischen Reaktionen gemessen werden. Für die Charakterisierung von flüssigkristallinen Substanzen ist vor allem die Bestimmung der Phasenübergänge von Interesse.

Flüssigkristalline Substanzen können verschiedene Zustände, sogenannte Phasen einnehmen. Diese sind bei einem gegebenen Druck abhängig von der Temperatur. Als Phase eines Stoffes bezeichnet man Materie mit einer homogenen chemischen Zusammensetzung und räumlich konstantem physikalischen Zustand.⁷⁷ Der Phasenübergang ist die spontane Umwandlung einer Phase in eine andere.

Die Vielzahl der verschiedenen Phasenübergänge kann man nach *Ehrenfest* anhand der Änderung des chemischen Potentials, d.h. der freien Enthalpie G oder molaren Enthalpie H eines Stoffes einordnen. In dieser Arbeit wurden die Phasenübergänge bei konstantem Druck bestimmt.

Es gilt daher:

$$\left(\frac{d\mu_\beta}{dT}\right) - \left(\frac{d\mu_\alpha}{dT}\right) = -S_{\beta,m} - S_{\alpha,m} = -\Delta_{trans}S = -\frac{\Delta_{trans}H}{T} \quad (8)$$

μ_α und μ_β ist die Bezeichnung für die beiden Phasen und S steht für die Entropie.

Bei den Phasenumwandlungen unterscheidet man zwischen Phasenübergänge 1. Ordnung und Phasenübergänge 2. Ordnung. Schmelzen und Verdampfen sind Beispiele für Phasenübergänge 1. Ordnung. Kennzeichnend für diesen Phasenübergang ist, dass die 1. Ableitung des chemischen Potentials nach Druck und Temperatur einen sprunghaften Anstieg zeigt. Die Wärmekapazität C_p zeigt am Phasenübergang eine Singularität, d.h. einen unendlichen Anstieg. In einer DSC-Kurve ist dies im Wärmestrom (Heat Flow) – Temperatur - Diagramm als Peak zu erkennen. Die Peakfläche ist ein Maß für die Phasenübergangsenthalpie.⁷⁷

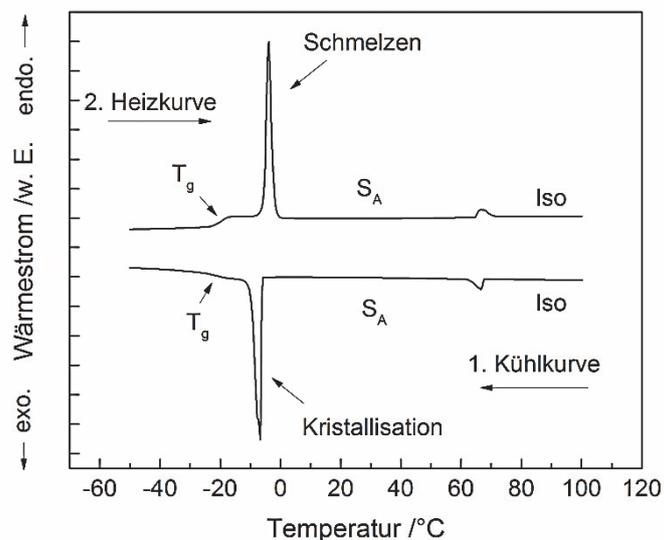


Abbildung 2.11 DSC Kurve der 2. Aufheizkurve und 1. Abkühlkurve von Substanz **3c** gemischt mit 30 mol% LiTFSI. Bildung einer enantiotropen Mesophase.

Abbildung 2.11 zeigt die 2. Heizkurve und die 1. Kühlkurve einer flüssigkristallinen Substanz. Hier ist der Schmelzpunkt in der 2. Heizkurve als scharfer endothermer Peak zu erkennen. Die 1. Kühlkurve zeigt den Kristallisationspunkt als scharfen exothermen Peak. Dieser ist leicht zu tieferen Temperaturen verschoben. Die Ursache ist eine verzögerte Kristallisation beim Abkühlen. Das Integral beider Peaks ist ungefähr gleich. Die Größe des Integrals deutet auf eine große Phasenübergangsenthalpie hin. Bei ca. 70 °C sind noch zwei kleinere Peaks zu erkennen. Die Peaks markieren den Übergang von der Mesophase zur isotropen Phase.

Bei einem Phasenübergang 2. Ordnung verläuft die 1. Ableitung von μ nach der Temperatur stetig, d.h. die Kurve hat auf beiden Seiten der Phasenübergangstemperatur die gleiche Steigung. Die Wärmekapazität verläuft stetig, jedoch nicht singulär, daher ist im DSC Diagramm kein Peak zu erkennen, sondern eine Änderung der Steigung. Ein Beispiel für einen Phasenübergang 2. Ordnung ist der Glaspunkt T_g . Die eingefrorenen Molekülketten werden beweglich, welches mit einer starken Änderung der Viskosität einhergeht. In Abbildung 2.11 ist ein T_g bei ca. -25 °C zu erkennen.

In flüssigkristallinen Substanzen treten verschiedene Phasenübergänge auf. Beim Aufheizen sind Phasenübergänge 1. Ordnung Übergänge von kristallin – smektisch, smektisch – isotrop, oder Übergänge zwischen verschiedenen flüssigkristallinen Phasen wie smektisch – nematisch. Auch die Übergänge zwischen verschiedenen Gitterstrukturen in der kristallinen Phase sind durch Phasenübergänge 1. Ordnung gekennzeichnet. Neben der Temperatur ist auch das Integral des jeweiligen Peaks charakteristisch für die Art des Phasenübergangs.

Wärmestromänderungen im Bereich von $30 - 120 \text{ J g}^{-1}$ sind meistens einem exothermen Kristallisieren (smektisch – kristallin, isotrop – kristallin) oder einem endothermen Schmelzen (kristallin – smektisch, kristallin – isotrop) der Probe zuzuordnen. Phasenübergänge aus der Mesophase in die isotrope Phase während des Aufheizens, wie smektisch – isotrop oder nematisch – isotrop weisen einen geringeren Wärmestrom von $1 - 15 \text{ J g}^{-1}$ auf. (Abbildung 2.11).^{51,78,79}

In der vorliegenden Arbeit wurde ein DSC-Gerät verwendet, das nach dem sog. Heat Flux Prinzip funktioniert. Bei diesem Messprinzip befinden sich sowohl Proben Tiegel, als auch Referenz Tiegel (leerer Tiegel) in einem Ofen, der über ein Temperaturprogramm geregelt aufgeheizt, bzw. abgekühlt wird. Es wird nun die Wärmestromdifferenz zwischen Proben Tiegel und Referenz Tiegel mit Hilfe eines Thermosensors gemessen. Solange kein Temperatureffekt auftritt, beträgt die Wärmestromdifferenz null. Verändert sich nun die Probe, z.B. durch Schmelzen (endothermer Vorgang), so ändert sich der Wärmestrom und es ist eine Wärmestromdifferenz zwischen Proben Tiegel und Referenz Tiegel zu messen. Dieser wird in einem Wärmestrom – Temperatur – Diagramm angezeigt.

Für die Bestimmung der Phasenübergänge werden ca. $2 - 5 \text{ mg}$ der Probe in einen Aluminiumtiegel gegeben und mit einer Heiz-, bzw. Kühlrate von 10 K min^{-1} aufgeheizt, bzw. abgekühlt. Von jeder Probe werden mehrere Messzyklen aufgenommen. Die 1. Heizkurve dient zur Egalisierung der thermischen Vorgeschichte der Probe. Zur Charakterisierung der Verbindung wird meistens die 2. Heizkurve und die 1. Kühlkurve verwendet.

Bei flüssigkristallinen Substanzen unterscheidet man zwischen monotropen und enantiotropen Mesophasen. In monotropen Mesophasen ist die Bildung einer flüssigkristallinen Phase nur beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze zu erkennen, während in einer enantiotropen Mesophase, sich sowohl beim Abkühlen, als auch beim Aufheizen eine flüssigkristalline Phase ausbildet.^{67,76,80}

2.5.2 Polarisationsmikroskopie

Eine einfache Methode zur Untersuchung von flüssigkristallinen Phasen ist die Polarisationsmikroskopie (POM). Im Unterschied zu einem gewöhnlichen Lichtmikroskop, sind bei einem POM zwei Polarisationsfilter eingebaut, welche das Licht jeweils linear polarisieren. Einer der Filter ist manuell drehbar (Analytator), der andere ist fest eingebaut (Polarisator). Stehen nun beide Filter senkrecht zueinander (gekreuzte Polarisatoren) dringt kein Licht mehr ins Auge und eine isotrope Probe erscheint unter dem Mikroskop schwarz (Abbildung 2.12). Flüssigkristalle haben wie Festkörperkristalle eine optische Anisotropie, d.h. sie haben dop-

pelbrechende Eigenschaften. Das Licht wird in zwei Teilwellen aufgespalten. Die eine Teilwelle, die sogenannte ordentliche Teilwelle, folgt dem Snelliusschen Brechungsgesetz, die außerordentliche Teilwelle tut dies nicht. Wird nun eine flüssigkristalline Substanz, die als dünne Schicht zwischen zwei Glasplättchen aufgebracht ist, unter dem POM betrachtet, sind aufgrund der Doppelbrechung farbige Texturen zu beobachten.

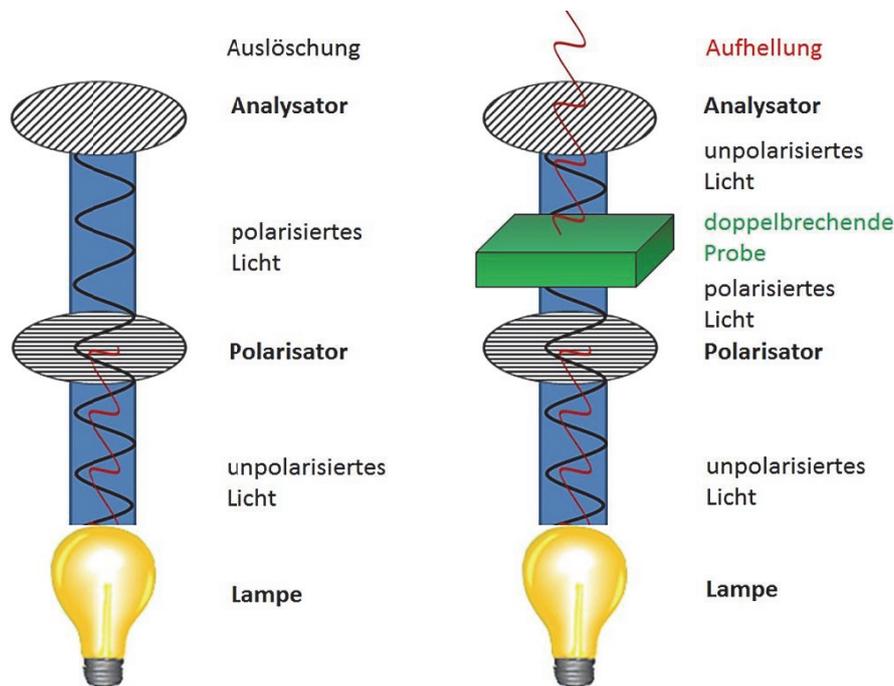


Abbildung 2.12 Funktionsprinzip von Polarisationsfiltern in einem Polarisationsmikroskop (POM); links: ohne Probe; rechts: mit anisotroper Probe.

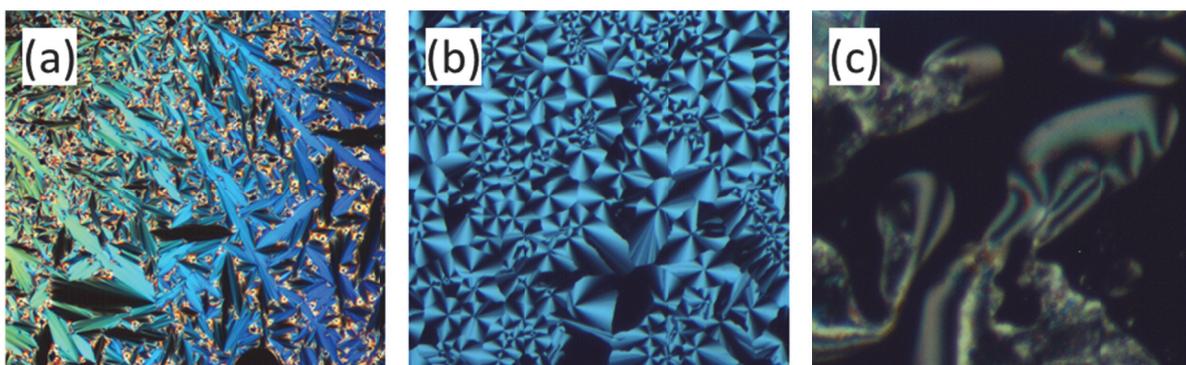


Abbildung 2.13 Texturen von flüssigkristallinen Substanzen aufgenommen mit dem POM; (a) Fächerstruktur einer S_A Phase; (b) Malteserkreuze einer Col Phase; (c) Faden- und Schlierenstruktur einer N Phase.

Jede Mesophase hat dabei eine typische Textur und dadurch ist es möglich anhand der Textur die verschiedenen Mesophasen zu unterscheiden (Abbildung 2.13). Die meisten Substanzen,

die in dieser Arbeit untersucht wurden, zeigen eine smektische A (S_A) Struktur. Typisch für eine S_A Phase ist eine fächerartige (*fan-shaped*) oder eine konische Textur ausgehend von einem Mittelpunkt (*focal conic*).⁵²

2.5.3 Röntgenkleinwinkelstreuung und –weitwinkelstreuung (SAXS/WAXS)

Bei der Untersuchung von Flüssigkristallen ist die Röntgenbeugung ein wichtiges Instrument, da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung dieselbe Größenordnung, wie die intermolekularen Abstände der untersuchten Moleküle hat. Dadurch ist es möglich die Molekulanordnung und die Orientierung in der mesogenen Phase zu bestimmen.^{81,82} Die Grundlage für die Beugung von Röntgenstrahlung in einem Kristallgitter bildet das Gesetz nach Bragg

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (9)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der eingestrahnten Röntgenstrahlung (bei einer Cu Anode K_{α} , $\lambda = 0.1542$ nm), θ der Glanzwinkel und d der Abstand der einzelnen Ebenen im Kristallgitter (Abbildung 2.14).

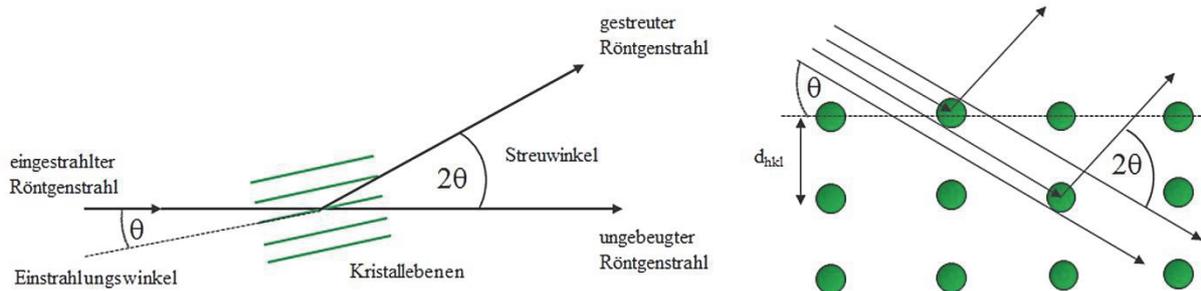


Abbildung 2.14 Streuung von Röntgenstrahlen an kristallinen Molekülschichten.

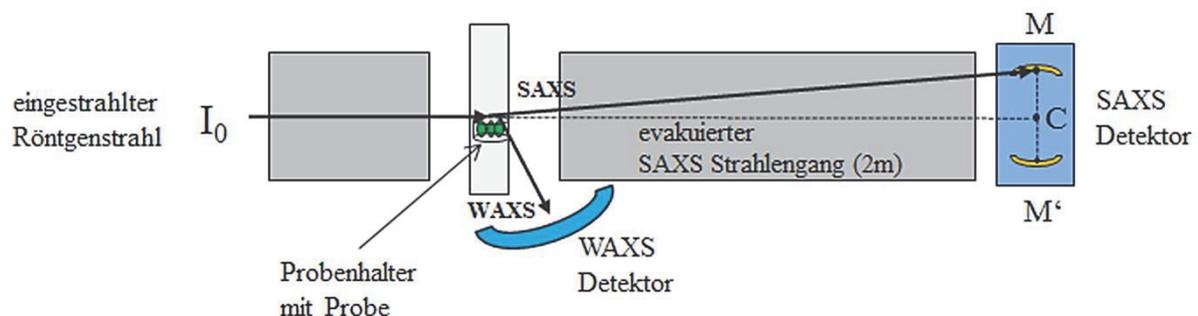


Abbildung 2.15 Schematische Darstellung der gestreuten Röntgenstrahlung bei einer SAXS und WAXS Messung. Im SAXS Detektor sind die Reflexe einer orientierten smektischen Phase schematisch dargestellt; M und M' bezeichnen die smektischen Schichtreflexe und C markiert das Zentrum des Diffraktogramms.

Mit der Pulverdiffraktometrie, zu der auch die WAXS Messungen gehören, können Streuwinkel kleiner als $2\theta \sim 10^\circ$ nicht aufgelöst werden. Daher dient diese Methode zur Bestimmung der interatomaren Abstände innerhalb der Elementarzelle. Zur Auflösung von kleineren Winkeln dient die SAXS Messung. Diese eröffnet die Möglichkeit größere Strukturen, wie den Abstand zwischen den Molekülschichten einer flüssigkristallinen Phase, sowie die Anordnung der Moleküle zu untersuchen (Abbildung 2.15).

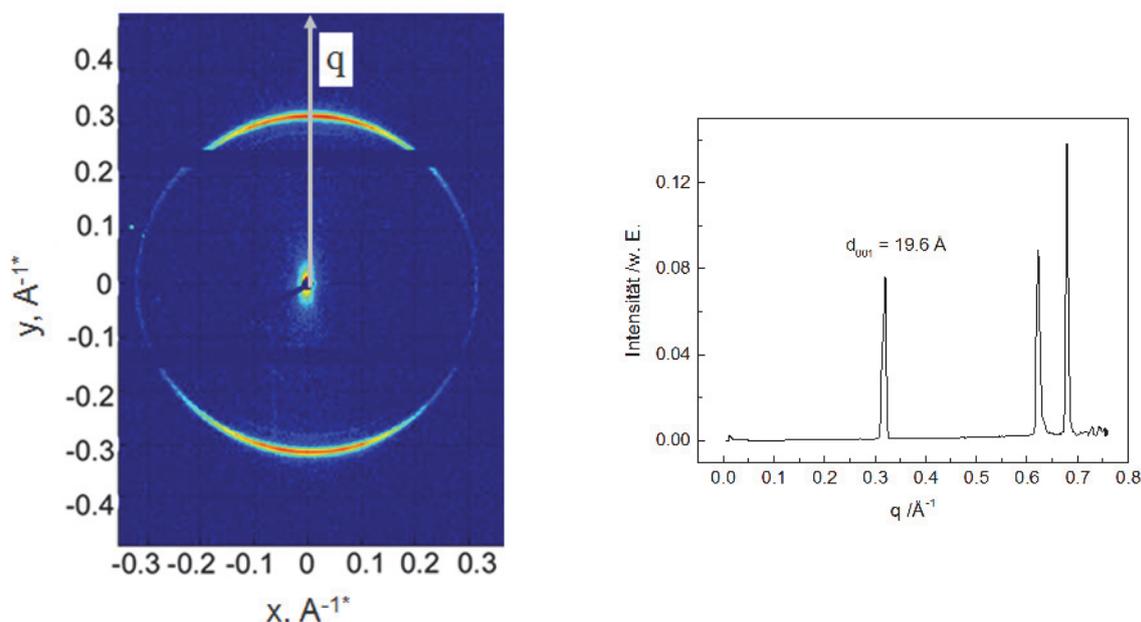


Abbildung 2.16 Links: Typisches 2D Röntgendiffraktogramm einer makroskopisch orientierten S_A -Probe (Substanz **3b**). Rechts: 1D Röntgendiffraktogramm mit Analyse der radialen Intensitätsverteilung entlang des Meridians. Der Reflex mit dem kleinsten Streuvektor q gibt den Schichtabstand zwischen den Molekülebenen, hier $d_{001} = 19.6 \text{ \AA}$ an.

Wie in Abbildung 2.16 exemplarisch gezeigt, kann aus den radialen Positionen der horizontalen bzw. vertikalen Reflexe die Distanz zwischen zwei Schichten in der smektischen Phase bestimmt werden. Das Röntgendiffraktogramm wird üblicherweise gegen den Streuvektor q , der sich aus dem Beugungswinkel θ nach Gleichung 10 berechnet aufgetragen.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (10)$$

Aus dem Streuvektor q des ersten Reflexes (d_{001}), den man aus den SAXS Messungen erhält, können die Abstände d zwischen den Schichten einer smektischen Phase nach folgender Gleichung berechnet werden

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (11)$$

Für kolumnare Strukturen gilt die Gleichung

$$d = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \frac{2\pi}{q} \quad (12)$$

Bei kolumnaren Strukturen gibt der erste Reflex (d_{100}) den intermolekularen Abstand zwischen zwei Säulen an.

Vor der Analyse wird die radiale Intensitätsverteilung $I(q)$ mit einer Lorentzfunktion gefittet

$$I(q) = \left(\frac{2A}{\pi} \times \frac{\omega}{4(q - q_0)^2 + \omega^2} \right) \quad (13)$$

Hier bedeutet A die Fläche unter dem Reflex, ω dessen Halbwertsbreite und q_0 die Position des Maximums.

2.6 Elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten

2.6.1 Impedanzspektroskopie^{77,83}

Die Impedanzspektroskopie ist eine Methode zur Bestimmung des Ladungstransfers von Ionen in Festelektrolyten. Die Messung erfolgt in einem Wechselstromfeld (AC-Methode). Im Gegensatz zur elektrischen Leitfähigkeit, bei welcher der Elektronentransport gemessen wird, misst die ionische Leitfähigkeit die translatorische Bewegung von Ionen. Bei der Messung der Ionenleitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie tragen sowohl die Kationen (Li^+ -Ionen) als auch die Anionen des jeweiligen Leitsalzes zur Leitfähigkeit bei. Neben der direkten Messung, kann die Leitfähigkeit auch indirekt über die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der beiden Ladungsträger mittels PFG-NMR (pulsed field gradient nuclear magnetic resonance) unter Berücksichtigung der Nernst-Einstein-Beziehung bestimmt werden (Kapitel 2.7). Die Bestimmung der translatorischen Bewegung der Ladungsträger über PFG-NMR erfolgt ohne den Einfluss eines elektrischen Feldes. Durch die Messung beider Kenngrößen lassen sich daher Aussagen über den Transportmechanismus und die Dissoziation von Lithiumsalzen im jeweiligen Festelektrolyten treffen.

Die Messung der Impedanz erfolgt mit zwei Elektroden, zwischen die der Elektrolyt, welcher als Dielektrikum fungiert, platziert wird. Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes bewegen sich die Ionen zur entgegengesetzt geladenen Elektrode. Diese Bewegung geht einher mit dem Ohmschen Widerstand. An der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode wird die Leitung der Ionen blockiert. Daher nennt man diesen Messaufbau auch Blocking-Elektroden-Anordnung. Wegen der unterschiedlichen Ladung von Elektronen und Ionen kommt es an der Grenzfläche zur Aufladung, ähnlich der Aufladung eines Plattenkondensators. Der

ionische Überschuss auf der einen Seite der ionisch blockierenden Grenzfläche wird durch den elektronischen Überschuss in der Elektrode ausgeglichen. Der Ladungsfluss der Ionen von einer Phasengrenze zur anderen mit dem Widerstand R und der Aufladung des Kondensators mit der Kapazität C wird zur Analyse der Ionenleitfähigkeit in einem Ersatzschaltbild dargestellt. Abbildung 2.17 zeigt den Aufbau der Blocking-Elektroden-Anordnung mit dem zugehörigen Ersatzschaltbild.

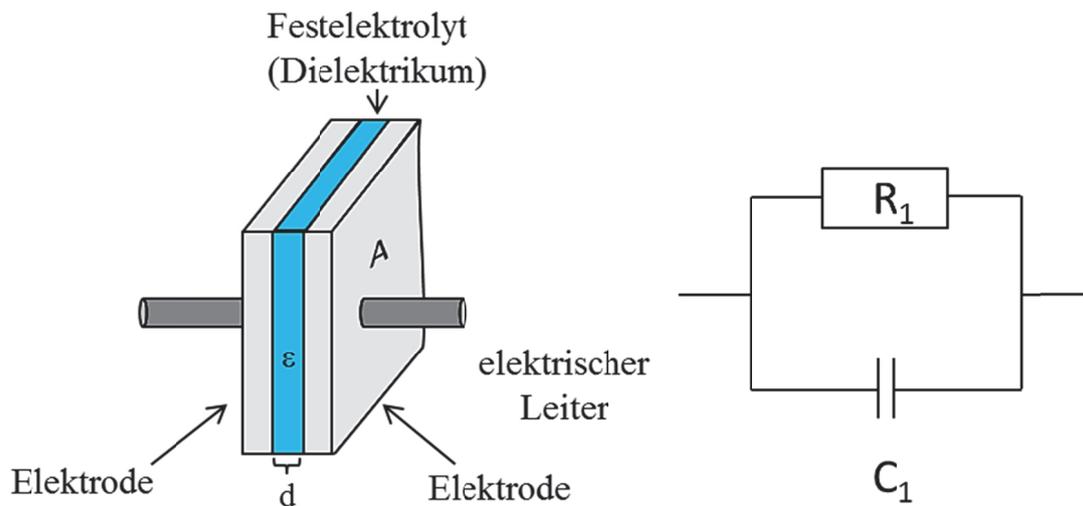


Abbildung 2.17 Links: Experimenteller Aufbau einer Blocking-Elektroden Anordnung am Beispiel eines Festelektrolyten. Rechts: Einfaches Ersatzschaltbild der Messanordnung für die Impedanzspektroskopie, C_1/R_1 .

Grundlage der Impedanzspektroskopie ist das Ohmsche Gesetz 14, welches den elektrischen Widerstand R als Verhältnis zwischen der Spannung U und dem resultierenden Stromfluss I beschreibt.

$$R = \frac{U}{I} \quad (14)$$

Der Ohmsche Widerstand beschreibt einen idealen Widerstand. Dieser ist unabhängig vom jeweiligen Stromfluss I und der angelegten Spannung U , sowie von der Frequenz. Reale Widerstände, wie die hier untersuchten Elektrolyte erfüllen diese Voraussetzungen nicht, da deren Widerstand von der Frequenz abhängig ist. Um diese Systeme trotzdem beschreiben zu können wird die Impedanz eingeführt. Bei der Messung der elektronischen Impedanz erfolgt die Anregung der Probe mit einem sinusförmigen Signal. Das Antwortsignal hat die gleiche Frequenz wie das Anregungssignal. Wegen der kapazitiven Belastung eilt die Phase des Antwortsignal um $\pi/2$ (90°) voraus (Abbildung 2.18).

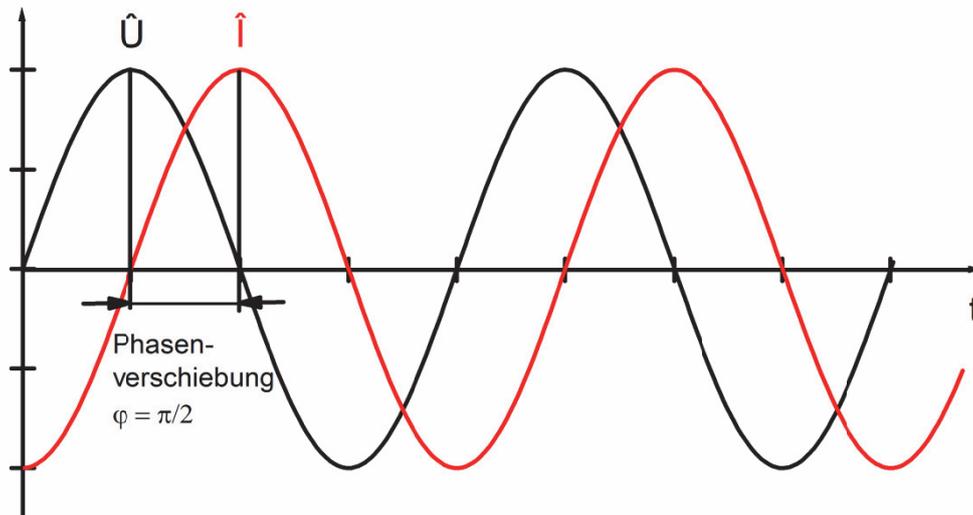


Abbildung 2.18 Phasenverschiebung (φ) um $\pi/2$ des sinusförmigen Antwortsignals (\hat{I}) auf das sinusförmige Anregungssignal (\hat{U}) bei der kapazitiven Impedanz.

Das sinusförmige Anregungssignal \hat{U} besitzt in Abhängigkeit der Zeit die Form

$$\hat{U}(t) = \hat{U}_0 \sin(\omega t) \quad (15)$$

dabei steht \hat{U}_0 für die Amplitude, t für die Zeit und ω für die Kreisfrequenz, die über $\omega = 2\pi f$ von der Frequenz f abhängt. Das Antwortsignal besitzt eine andere Amplitude \hat{I}_0 und ist um die Phase φ verschoben.

$$\hat{I}(t) = \hat{I}_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad (16)$$

Analog dem Ohmschen Gesetz kann die Impedanz als Wechselstromwiderstand beschrieben werden.

$$Z(\omega) = \frac{U}{I} = \frac{\hat{U}(\omega)}{\hat{I}(\omega)} e^{-i\varphi} \quad (17)$$

durch Umformung mit der Eulerschen Formel

$$e^{-i\varphi} = \cos\varphi - i\sin\varphi \quad (18)$$

kann die Impedanz aufgespalten in einen Realteil $\text{Re}(Z)$ und einen Imaginärteil $-\text{Im}(Z)$ wie folgt dargestellt werden

$$Z(\omega) = \underbrace{\frac{\hat{U}(\omega)}{\hat{I}(\omega)} \cdot \cos(\theta)}_{\text{Re}(Z)} + i \underbrace{\left(\frac{\hat{U}(\omega)}{\hat{I}(\omega)} \cdot \sin(\theta) \right)}_{\text{Im}(Z)} \quad (19)$$

Die grafische Darstellung der komplexen Impedanz erfolgt in einem sog. Nyquist-Plot (auch Cole-Cole-Plot genannt). Hier wird der Imaginärteil $-\text{Im}(Z)$ (Ordinate) gegen den Realteil $\text{Re}(Z)$ (Abszisse) aufgetragen (Abbildung 2.19).

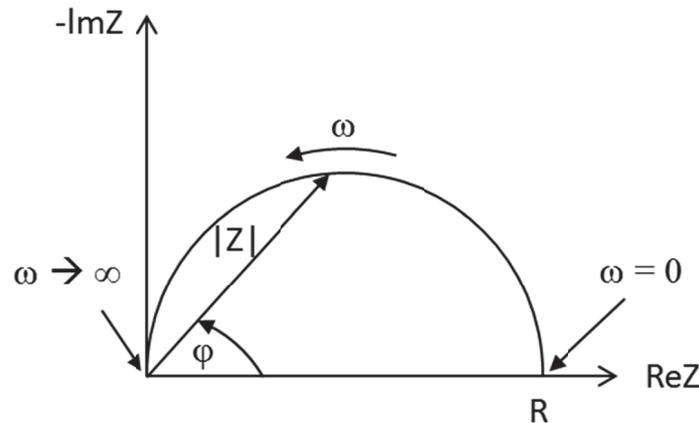


Abbildung 2.19 Vektorielle Darstellung der Impedanz im Nyquist-Plot.⁸⁴

Die Impedanz ist eine vektorielle Größe. Zu jedem Betrag der Impedanz $|Z|$ gehört ein Phasenwinkel φ . Der Vektor kann als Zeigerdiagramm in einem Koordinatensystem dargestellt werden. Die Länge des Pfeils ist der Betrag der Impedanz und die Richtung des Pfeils wird durch den Real- und Imaginärteil bestimmt. Ein Spektrum entsteht dadurch, dass bei verschiedenen Frequenzen ω die Impedanz $|Z|$ bestimmt wird. Es wird bei hohen Frequenzen begonnen $\omega \rightarrow \infty$ und bis $\omega = 0$ gemessen (Abbildung 2.19).

Wie bereits erwähnt besteht die Impedanz aus einem ohmschen Widerstand und einem kapazitiven Anteil. Der ohmsche Widerstand lässt sich mit folgender Formel darstellen

$$Z_R = R \quad (20)$$

Beim ohmschen Widerstand muss keine Phasenverschiebung berücksichtigt werden, daher entspricht er dem Realanteil der Impedanz. Im Falle des Kondensators wird die Phase φ um $\pi/2$ verschoben (Abbildung 2.18), der Strom \hat{I} eilt der Spannung \hat{U} voraus und wird folgendermaßen ausgedrückt (Gleichung 21) und ergibt den imaginären Anteil der Impedanz.

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (21)$$

Bei sehr hohen Frequenzen $\omega \rightarrow \infty$, geht sowohl die Impedanz des Kondensators, als auch die des Widerstandes gegen Null. Bei kleiner werdenden Frequenzen bleibt der Widerstand des Kondensators zunächst klein, während die Kapazität des Kondensators stark zunimmt und bestimmt daher das Verhalten des Systems. Je niedriger die Frequenz, desto mehr bestimmt der ohmsche Widerstand das Verhalten des Systems, bis bei $\omega \rightarrow 0$ der imaginäre Anteil Null

wird und der ohmsche Widerstand vollständig das Verhalten des Systems beschreibt. Da $Z_R = R$ gilt, kann aus dem Schnittpunkt des Graphen mit der x-Achse der Widerstand R abgelesen werden. Das resultierende Spektrum ergibt einen Halbkreis und das Frequenzmaximum kann mit folgender Formel bestimmt werden

$$f_{max} = \frac{1}{RC2\pi} \quad (22)$$

Ist die Schichtdicke d und die Fläche A der Elektrodenanordnung (d.h. der Messzelle) bekannt, kann mit Hilfe von Formel 23 die Leitfähigkeit σ bestimmt werden

$$\sigma = \frac{d}{AR} \quad (23)$$

Im Nyquist-Plot werden die physikalischen Effekte und Vorgänge, die eine Probe beim Anlegen einer Wechselspannung erfährt dargestellt. Je nach Verhalten der Probe erfolgt die Auswertung der Messung mit verschiedenen Ersatzschaltbildern, die mehr oder weniger Elemente enthalten. Die Impedanz der flüssigkristallinen Elektrolyte lässt sich häufig mit dem Ersatzschaltbild C_1/R_1 (Abbildung 2.20) beschreiben. Bei manchen Verbindungen wird im Ersatzschaltbild noch ein Widerstand R_I vorgeschaltet und das zugehörige Ersatzschaltbild wird als R_1+C_2/R_2 ausgedrückt.⁸⁴

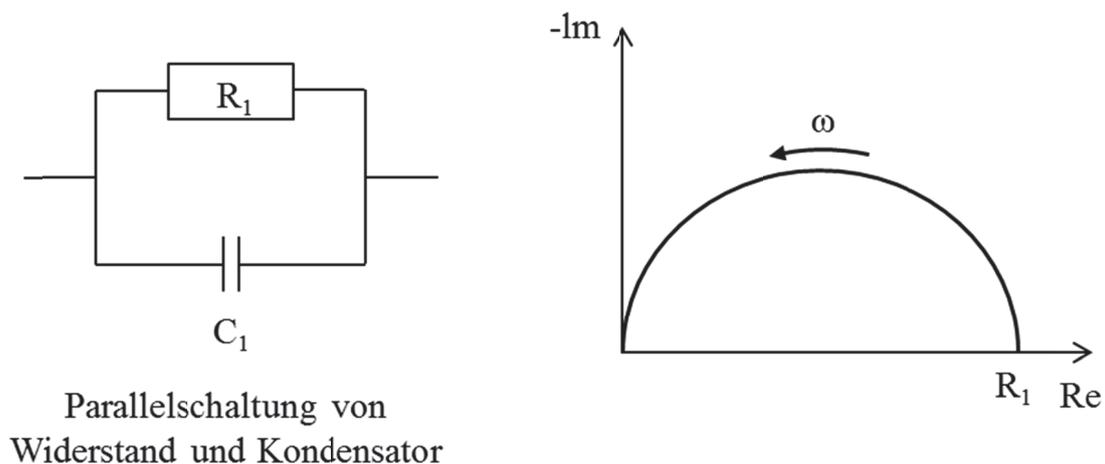


Abbildung 2.20 Ersatzschaltbild C_1/R_1 mit dem dazugehörigen Impedanzspektrum.

2.7 Diffusionskoeffizient mittels PFG-NMR^{85–88}

In einer Flüssigkeit sind die Moleküle in ständiger Bewegung. Dies ist entweder eine Rotations- oder eine translatorische Bewegung. Die translatorische Bewegung wird allgemein als Diffusion verstanden und ist mit dem Diffusionskoeffizienten D gekennzeichnet. Der Zusammenhang zwischen Diffusion und Diffusionskoeffizienten wird über die Stokes-Einstein-Gleichung 4 hergestellt (siehe auch Kapitel 2.3.2).

Eine gängige Methode um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen ist die *pulsed field gradient spin-echo* NMR Technik (PFG-NMR). Die bekannteste Variante ist die von *Stejskal* und *Tanner* im Jahre 1965 entwickelte Pulssequenz, die auf einem von Hahn 1950 entwickelten Spinechoexperiment basiert.⁸⁹⁻⁹¹

Die Diffusion der Moleküle wird dadurch gemessen, dass die Spins durch einen Gradientenpuls räumlich markiert werden, d.h. ihre Position kann im NMR Röhrchen bestimmt werden. Die Erzeugung der Gradientenpulse erfolgt mit einer Gradientenspule, die eine lineare Ortsabhängigkeit des Magnetfeldes in z-Richtung erzeugt. Die Gleichung 24 beschreibt den Einfluss des Gradienten auf die Larmorfrequenz, ω_z .

$$\omega_z = \gamma B_0 + \gamma g_z z \quad (24)$$

In Gleichung 25 wird der durch den Gradientenpuls erzeugte und von der Position abhängige Phasenwinkel des Spins φ_z beschrieben

$$\varphi_z = \delta \gamma g_z z \quad (25)$$

δ ist die Zeitdauer des angelegten Gradientenpulses.

In Abbildung 2.21 sind die einzelnen Komponenten eines PFG-NMR Experiments dargestellt. Die zu untersuchende Probe wird in ein Magnetfeld der Flussdichte B_0 eingebracht, das in z-Richtung des räumlichen Koordinatensystems ausgerichtet ist. Die in der Probe enthaltenen Teilchen, bzw. Spins rotieren mit der Larmorfrequenz, ω_z

$$\omega_z = \gamma B_0 + \gamma g_z z \quad (26)$$

um das äußere Magnetfeld und richten sich parallel dazu, d.h. in z-Richtung aus (Gleichung 26). Dabei ist B_0 das Magnetfeld in z-Richtung, g_z der angelegte Gradient in z-Richtung, z die Position der Spins (von den untersuchten Kernen) und γ das gyromagnetische Verhältnis.

Beim Anregen der Probe erfolgt nun ein lateraler $\pi/2$ (90°) Hochfrequenzpuls. Dadurch dreht sich die Magnetisierung um 90° und die Teilchen rotieren in der x, y-Ebene. Unmittelbar nach der Anregung wird ein Gradientenpuls mit der Zeitdauer δ angelegt und die Spins

dadurch kodiert, d.h. die Position der Spins wird durch einen räumlich abhängigen Phasenwinkel φ_z markiert (Gleichung 25).

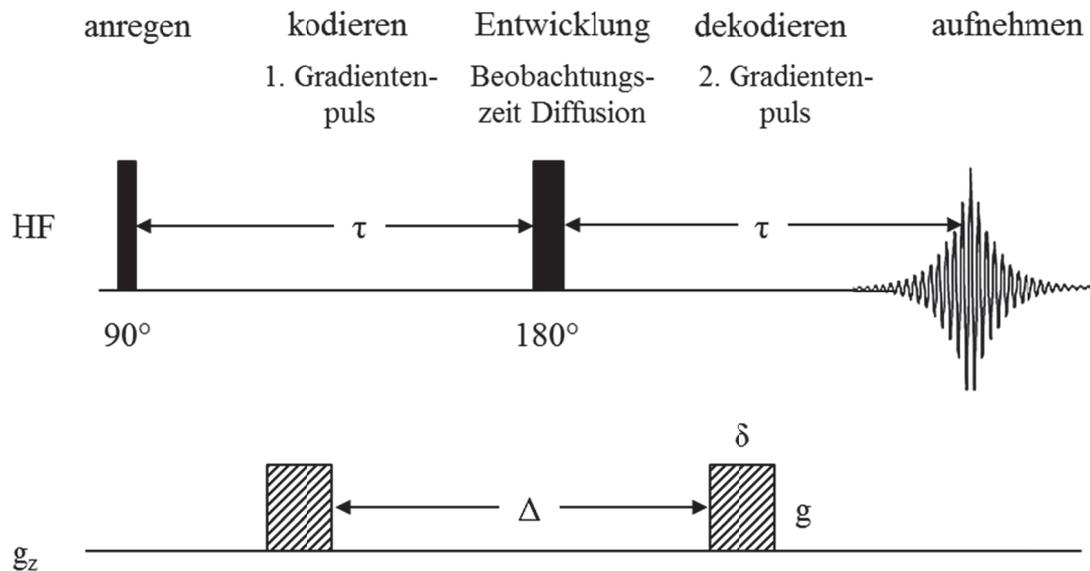


Abbildung 2.21 Darstellung der Pulssequenz eines PFG-NMR Experiments (pulsed-field gradient spin echo NMR). Zeitgleich induzierter Verlauf der Hochfrequenzpulse (HF) und der Gradientenpulse (g_z).⁸⁶

Die Larmorfrequenz des Gradientenpuls (Gleichung 26) variiert in z-Richtung, die Teilchen sind jedoch in der x, y-Ebene ausgerichtet, daher verändert sich der Phasenwinkel der Spins je nach Gradient des Pulses. Man kann sich die Rotation der Teilchen um das Magnetfeld als Helixstruktur vorstellen. Je nach Stärke des Gradienten und Länge des Gradientenpulses ist die Helix mehr oder weniger abgewickelt. Danach kommt die sogenannte Entwicklungszeit des Systems. Hier passieren zwei Dinge, zum einen kommt es zur translatorischen Bewegung, d.h. zur Diffusion der Spins. Dies ist durch den Diffusionskoeffizienten definiert. Zum anderen wird durch einen erneuten Hochfrequenzpuls die Spinmagnetisierung um π (180°) in der x, y-Ebenen gedreht. Nach einem zweiten Zeitintervall τ werden die Spins durch einen 2. Gradientenpuls, der identisch zum ersten ist wieder dekodiert. Wenn sich die Spins am gleichen Ort entlang des z-Gradienten wie beim ersten $\pi/2$ Hochfrequenzpuls befinden, heben sich die beiden Gradientenpulse auf und die maximale Signalintensität wird gemessen. Kommt es jedoch zur Diffusion führt dies zur Änderung der Position von einigen Spins in z-Richtung. Die Gradientenpulse heben sich nicht mehr vollständig auf, was zu einer Verwischung der Ortskodierung und damit zum Verlust von Signalintensität über die gesamte Probe führt.

Aus der Änderung Signalintensitäten I_0 zu I in Abhängigkeit der Stärke des Gradientenpulses g , seiner Dauer δ und dem Zeitintervall zwischen den zwei Gradientenpulse Δ kann der Selbstdiffusionskoeffizient D der Teilchen, bzw. des Kernspins mit folgender Gleichung berechnet werden.

$$I = I_0 e^{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\frac{\Delta - \delta}{3}\right)} \quad (27)$$

Flüssigkristalline Moleküle haben in der Mesophase eine höhere Ordnung, als in der isotropen Phasen, daher wird die dipolare Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Kernspins nicht mehr durch die thermische Bewegung ausgeglichen. Dadurch hat das magnetische Moment einen entscheidenden Einfluss auf die Relaxationszeit der Spins. Dies führt in der Mesophase zu einer starken Verkürzung der spin-spin Relaxationszeit. Da das Kernspinecho nur während dieser Zeit beobachtet werden kann, kann das 90° - 180° spin echo nicht für Substanzen in der Mesophase verwendet werden.^{92,93} Am häufigsten wird die “*magic angle spinning*” Methode (MAS-NMR) zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in der Mesophase verwendet.⁹⁴

In der vorliegenden Arbeit wurden die Diffusionskoeffizienten mit der oben beschriebenen PFG-NMR Technik bestimmt. Daher sind die Diffusionskoeffizienten nur für die isotrope und den Übergang zwischen isotroper und Mesophase angegeben.

2.7.1 Bestimmung des Haven Verhältnis (engl. haven ratio)

Das Haven Verhältnis, $\frac{A_{imp}}{A_{NMR}}$ ist das Verhältnis zwischen der molaren Leitfähigkeit bestimmt über die Impedanz Spektroskopie A_{imp} zur molaren Leitfähigkeit aus NMR Messungen A_{NMR} . Die Berechnung des Haven Verhältnis wurde nach dem Ansatz von *Kii et al.* durchgeführt.^{95,96}

Die molare Leitfähigkeit A_{imp} wird aus der Ionenleitfähigkeit σ_i , die aus den Impedanzmessungen bestimmt wurde, nach der Gleichung 28 berechnet

$$A_{imp} = \frac{\sigma_i}{C} \quad (28)$$

Aus den Diffusionskoeffizienten D_{Li} und D_F , die man aus den NMR Messungen (PFG-NMR) erhalten hat, wird die molare Leitfähigkeit A_{NMR} durch die Anwendung der Nernst-Einstein-Beziehung für univalente Elektrolyte entsprechend der Gleichung 29 bestimmt.

$$A_{NMR} = \frac{F^2}{RT} (D_{Li} + D_F) \quad (29)$$

F ist die Faraday Konstante.⁹⁷ Die molare Leitfähigkeit Λ_{NMR} ist normalerweise höher, als Λ_{imp} , da sie ohne den Einfluss eines elektrischen Feldes bestimmt wird und damit auch nicht dissoziierte Ionenpaare berücksichtigt werden.⁹⁸ Das Haven Verhältnis gibt dadurch einen Anhaltspunkt über das Dissoziationsvermögen des Elektrolyten. Je höher das Haven Verhältnis, desto stärker ist das Lithiumsalz im Elektrolyten dissoziiert.

2.7.2 Überführungszahl des Kations

Die Überführungszahl des Kations (t_+) gibt den Anteil des Gesamtladungstransportes an, welcher vom Li^+ -Kation transportiert wird. Mit ihrer Bestimmung können Rückschlüsse auf den Ionen transport im Elektrolyten und damit auf die Effizienz der Batteriezelle gezogen werden. Bei einer kleinen Kationenüberführungszahl des Elektrolyten können während der Entladung der Batterie nicht genügend Li^+ -Ionen nachgeliefert werden. Dies kann zum Ausfällen des Li-Salzes an der Anode und zum Verarmen des Elektrolyten an der Kathode führen. In einem Elektrolyten tragen sowohl die Anionen, als auch die Kationen zum Ladungstransport bei. Aus dem Verhältnis zwischen der Mobilität des Kations, μ_+ zur Gesamtmobilität aller Ionen kann die Überführungszahl t_+ nach Gleichung 30 berechnet werden.

$$t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (30)$$

D_+ und D_- sind die Diffusionskoeffizienten des Kations, bzw. des Anions. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben können die Diffusionskoeffizienten aus den PFG-NMR Messungen bestimmt werden.³⁷

3 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, flüssigkristalline Moleküle mit einer cyclischen Carbonateinheit, die eine gute thermische Stabilität, sowie eine verbesserte Ionenleitfähigkeit aufweisen, zu synthetisieren (Abbildung 3.1) und zu charakterisieren. Da es schwierig ist flüssigkristalline Substanzen makroskopisch in einer kolumnaren Struktur auszurichten, konzentriert sich die vorliegende Arbeit auf flüssigkristalline Verbindungen, mit einer smektische Mesophase.^{13,99} Durch ihre starke Polarität und der hohen Dielektrizitätskonstante sind cyclische Carbonate vielversprechende Substanzen im Hinblick auf die Synthese von flüssigkristallinen Materialien und Elektrolyten. Die bisher synthetisierten Verbindungen mit einer cyclischen Carbonateinheit zeigen nur eine geringe Ionenleitfähigkeit. Ein weiteres Ziel ist es daher, durch Änderung der Molekülstruktur, Verringerung des Molgewichts und der Ausrichtung des Moleküls in einer smektischen Phase, anstatt einer kolumnaren Phase, die Ionenleitfähigkeit zu verbessern.

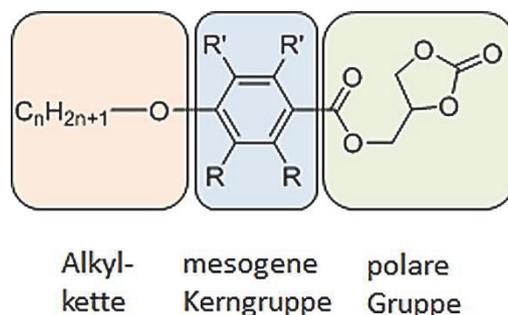


Abbildung 3.1 Allgemeine Struktur der untersuchten niedermolekularen flüssigkristallinen Verbindungen mit einer Propylencarbonatgruppe ($n = 8, 10, 12, 14$ und 16). $R' = F$ oder H ; $R = F$ oder H .

Der Leitfähigkeitsmechanismus von Ionen in flüssigkristallinen Substanzen ist bis jetzt noch nicht vollständig aufgeklärt. Die monomeren Flüssigkristalle mit einem cyclischen Carbonat können zur Klärung des Mechanismus einen Beitrag leisten. Auf Basis von Röntgenkleinwinkelstreuung und -weitwinkelstreuung (SAXS/WAXS), Leitfähigkeitsmessungen und der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mittels „*pulsed field gradient*“ PFG-NMR ist es möglich einen tieferen Einblick in die Lithiumkoordination und den Leitfähigkeitsmechanismus von flüssigkristallinen Elektrolyten zu erhalten.

Als mesogene Kerngruppe wird ein perfluorierter aromatischer Ring gewählt, da fluoriierte Moleküle im Vergleich zu ihren nichtfluorierten Homologen die physikalischen Eigenschaften, wie Ionenleitfähigkeit oder Temperaturstabilität der mesogenen Phase verbessern

können. Es ist auch bekannt, dass Perfluorierung am Molekül die Ausbildung einer smektischen Phase unterstützt.^{72,100–103}

Am Ende dieser Arbeit werden noch einige Versuche zu flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren durchgeführt. Die bisher verwendeten Polymerelektrolyte auf Basis von Polyethylenoxid neigen dazu, bei Raumtemperatur auszukristallisieren, welches zu einer starken Erniedrigung der Ionenleitfähigkeit führt. Mit flüssigkristallinen Polymeren kann es möglich sein diese Nachteile zu überwinden. Als Monomer wird ein Molekül verwendet, das eine cyclische Carbonateinheit, sowie eine olefinische Endgruppe hat. Die Co-Polymerisation erfolgt über die koordinative Insertationspolymerisation mit Ethylen. Das erhaltene Polymer wird charakterisiert und seine physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften bestimmt.

4 Synthese

Im folgenden Kapitel wird die Synthese der in dieser Arbeit untersuchten flüssigkristallinen Verbindungen beschrieben. Zuerst wird die Synthese der niedermolekularen flüssigkristallinen Substanzen dargestellt. Diese haben als mesogene Kerngruppe einen perfluorierten, difluorierten oder nicht fluorierten aromatischen Ring und eine Propylencarbonat Einheit als polare Endgruppe. Die Substanzen unterscheiden sich in der Länge der Alkylkette. Als Vergleichssubstanzen wurden noch Moleküle mit verschiedenen polaren Endgruppen dargestellt, die keine flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen. Zum einen wurde eine Substanz mit einer Tetraethylenglykolgruppe (**11**) und einer Amidgruppe (**12**) synthetisiert. Als Literaturbeispiel für ein mesogenes Molekül mit einer Propylencarbonatgruppe diente das von *Kato et al.*¹⁷ hergestellte Gallussäurederivat (**15**)

Neben den niedermolekularen Verbindungen wurde eine polymere flüssigkristalline Verbindung synthetisiert. Es handelt sich um ein Seitenkettenpolymer, das durch koordinative Copolymerisation von Ethylen und einem olefinischen flüssigkristallinen Monomer (**18**) hergestellt wurde.

4.1 Synthese der niedermolekularen flüssigkristallinen Verbindungen

4.1.1 Syntheseplanung

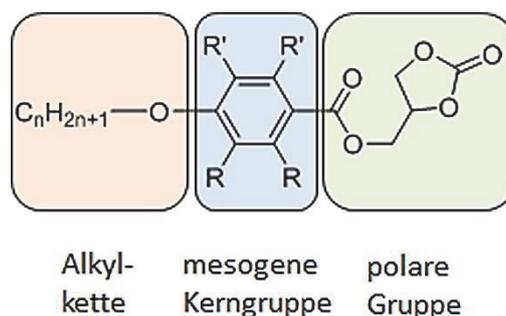


Abbildung 4.1 Allgemeine Struktur der untersuchten niedermolekularen flüssigkristallinen Verbindungen mit einer Propylencarbonatendgruppe ($n = 8, 10, 12, 14$ und 16). $R' = F$ oder H ; $R = F$ oder H .

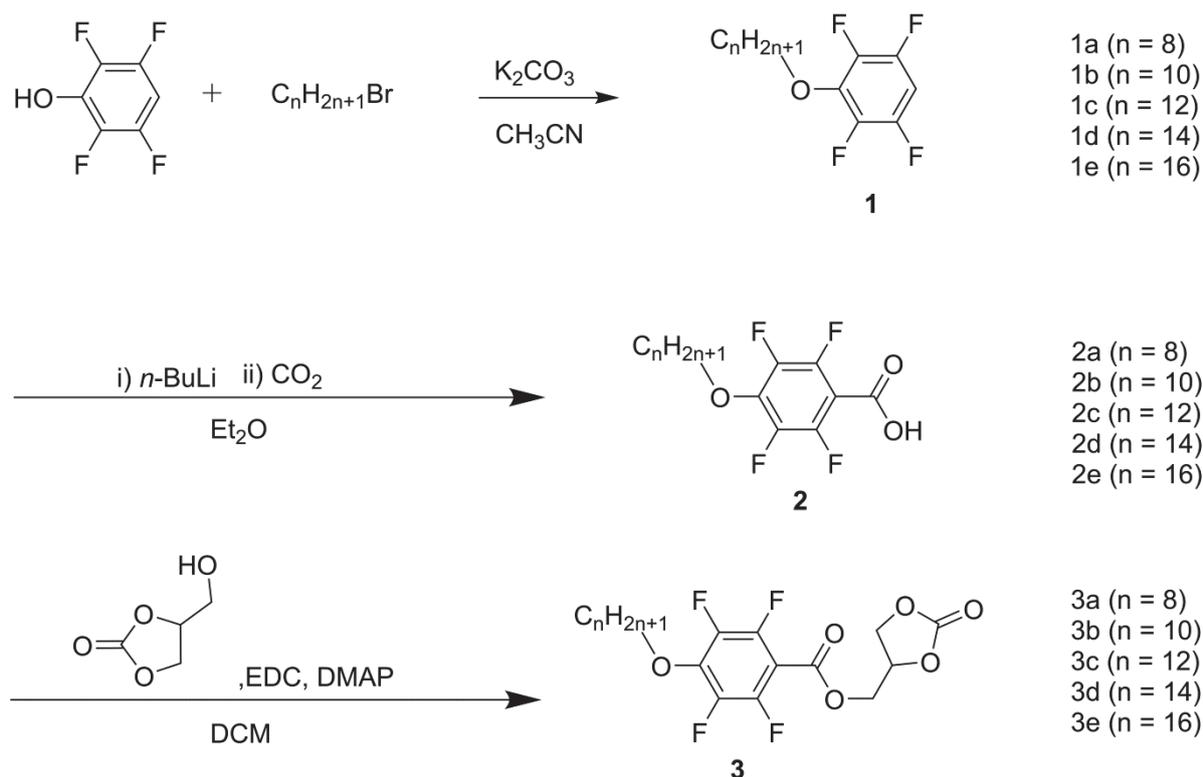
Die allgemeine *Struktur* der niedermolekularen flüssigkristallinen Verbindungen ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Als mesogene Kerngruppe haben die Substanzen einen aromatischen Kern. Dieser kann entweder perfluoriert, $R = F$, $R' = F$, difluoriert $R = F$, $R' = H$ oder nicht-

fluoriert $R = H$, $R' = H$, sein. Auf der einen Seite ist der aromatische Kern in *para* Position mit einer cyclischen Carbonatgruppe verestert und auf der anderen Seite über eine Etherbindung mit einer Alkylkette der Länge $n = 8, 10, 12, 14$ und 16 verbunden. Alle in dieser Arbeit untersuchten niedermolekularen Verbindungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.¹⁰⁴

Tabelle 4.1 Zusammenfassung der synthetisierten flüssigkristallinen Verbindungen.¹⁰⁴

Substanz	Mesogene Kerngruppe	Länge Alkylkette, n	polare Endgruppe
3a	$R = F; R' = F$	8	cyclisches Carbonat
3b	$R = F; R' = F$	10	cyclisches Carbonat
3c	$R = F; R' = F$	12	cyclisches Carbonat
3d	$R = F; R' = F$	14	cyclisches Carbonat
3e	$R = F; R' = F$	16	cyclisches Carbonat
6a	$R = F; R' = H$	10	cyclisches Carbonat
6b	$R = F; R' = H$	12	cyclisches Carbonat
8a	$R = H; R' = H$	10	cyclisches Carbonat
8b	$R = H; R' = H$	12	cyclisches Carbonat
11	$R = F; R' = F$	12	Tetraethylenglykol
15	$R = F; R' = F$	12	Amid

4.1.2 Perfluoriertes Mesogen mit einer Propylencarbonat Endgruppe



Schema 4.1 Syntheseweg zur Darstellung der Substanz (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(alkyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester (**3**).¹⁰⁴

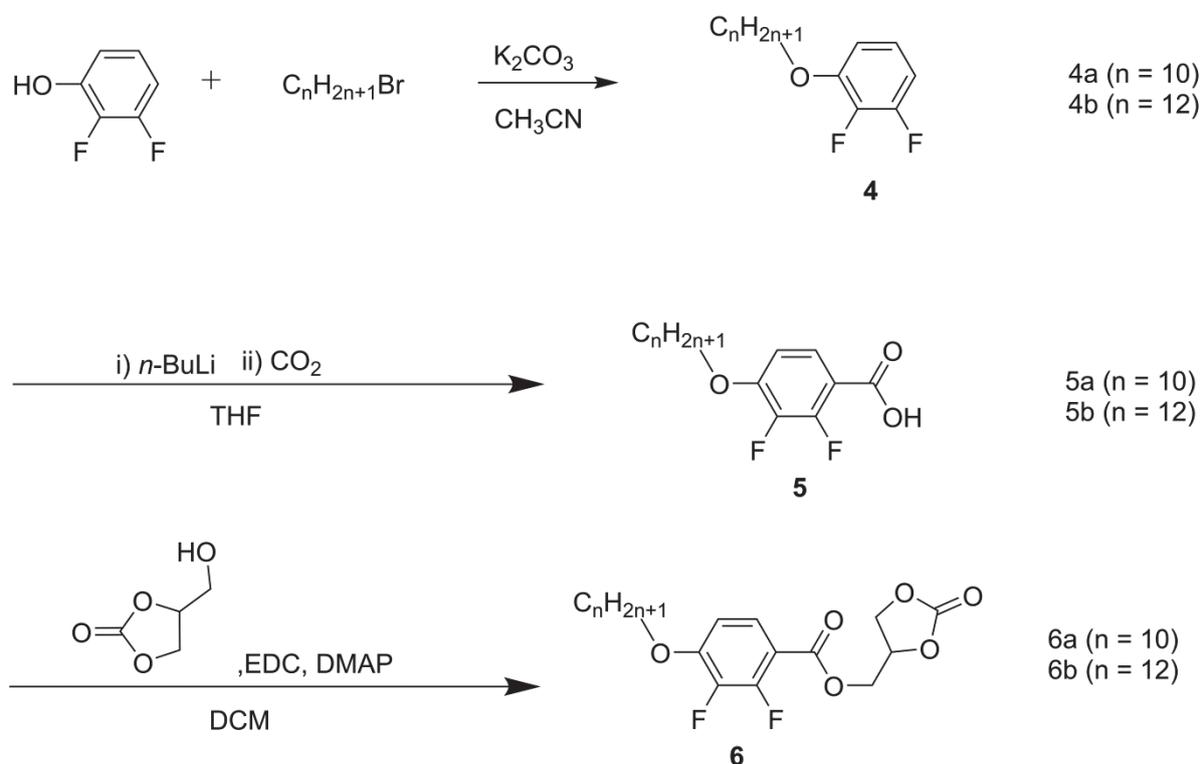
Der Syntheseweg für die fluorierten mesogenen Moleküle (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(alkyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester (**3**) ist in Schema 4.1 dargestellt. Die Moleküle haben einen perfluorierten aromatischen Ring als mesogene Kerngruppe und unterscheiden sich in der Länge der Alkylketten. Die Synthese der mesogenen Kerngruppe wird analog einer modifizierten Literaturvorschrift durchgeführt.¹⁰⁰ Substanz **1** wurde durch eine Williamson Ethersynthese ausgehend von 2,3,5,6-Tetrafluorphenol und Alkoxybromid synthetisiert. Mit einem pKs Wert von 5.3 ist 2,3,5,6-Tetrafluorphenol^{105,106} eine mittelstarke Säure und es kann die schwache Base K_2CO_3 für die Deprotonierung des Phenols verwendet werden. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet, da es einen hohen Siedepunkt aufweist und im Gegensatz zum üblicherweise verwendeten DMF oder DMSO leichter wieder aus dem Produkt entfernt werden kann. Durch Waschen mit NaOH ($w = 0.1$) wurde das überschüssige Phenol verseift und löste sich dadurch in der wässrigen Phase. Das Zwischenprodukt **1** konnte daher ohne weitere Aufreinigung für die nächste Stufe verwendet werden.

Die Synthese der 4-(Alkoxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (**2**) erfolgte ähnlich der Kolbe-Schmitt-Reaktion. Das azide phenylische Proton wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Et_2O durch *n*-Butyllithium deprotoniert. Durch Einleiten von CO_2 und anschließendem Ansäuern mit verdünnter

HCl wird die entsprechende Carbonsäure gebildet. Zur weiteren Aufreinigung wurde das Zwischenprodukt in Cyclohexan umkristallisiert.

Das flüssigkristalline Endprodukt **3** wurde über eine Veresterung der Carbonsäure mit Glycerincarbonat und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochlorid (EDC) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Kupplungsreagenz in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt.¹⁰⁷⁻¹¹⁰ Das Rohprodukt wurde säulenchromatisch mit einem DCM/MeOH Gemisch als Fließmittel aufgereinigt. Die erzielten Ausbeuten variieren von 55% für **3a** bis 67% für **3d**. Je länger die Alkylkette, desto höher sind die erzielten Ausbeuten.

4.1.3 Difluoriertes Mesogen

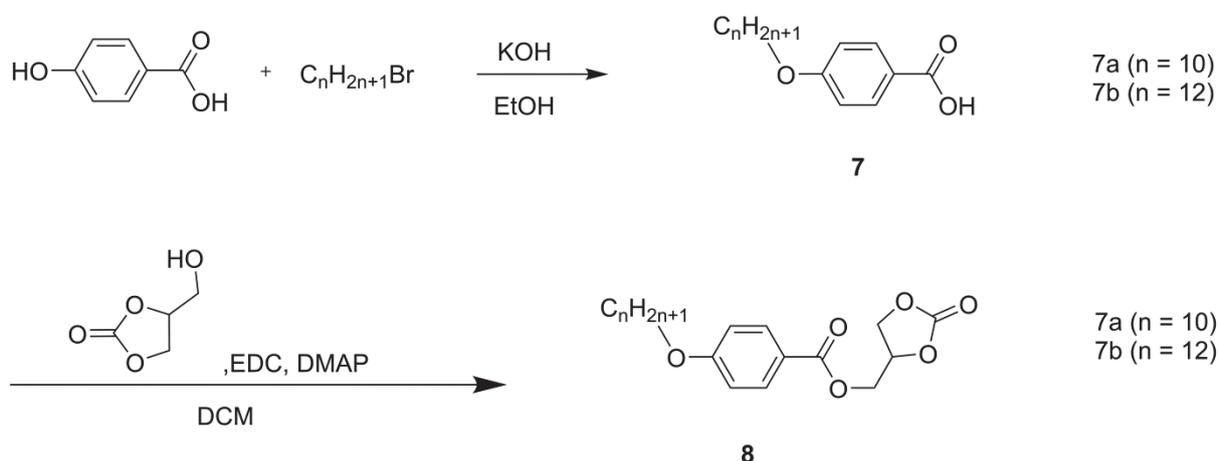


Schema 4.2 Syntheseweg zur Darstellung der Substanz (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(alkyloxy)-2,3-difluorbenzoesäureester (**6**).

Die Synthese von (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(alkyloxy)-2,3-difluorbenzoesäureester (**6**) erfolgte analog zur Synthese der perfluorierten Verbindung (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(alkyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester (**3**) ausgehend von 2,3-Difluorphenol (Schema 4.2). Das verwendete Syntheseverfahren ist in der Literatur beschrieben.¹¹¹⁻¹¹³ Die Alkoxygruppe am Benzolring ist ein moderat aktivierender Substituent und wirkt daher bei der elektrophilen Substitution als *ortho*- und *para*-dirigierende Gruppe. Wegen des σ -Akzeptor-Effekts der beiden Fluoratome erfolgt die Deprotonierung ausschließ-

lich in *para* Position und die Synthese ist sehr selektiv. Bei der Synthese der Carbonsäure werden Ausbeuten von bis zu 85% erreicht. Da das *para* ständige Proton weniger azide ist, als bei dem perfluorierten Aromaten, wird THF als Lösungsmittel eingesetzt. THF ist ein protisches Lösungsmittel und polarer als Diethylether. Daher hat es eine höhere Solvationsenergie für anionische Nucleophile; die Deprotonierung und die anschließende Substitutionsreaktion verlaufen schneller. Nachteilig ist die geringere Stabilität von organischen Lithiumverbindungen in THF.¹¹⁴ Die Aufreinigung der Carbonsäure erfolgte durch Umkristallisation in Cyclohexan. Das Endprodukt (**6**) wurde wie in 4.1.2 beschrieben durch eine Veresterung der Carbonsäure mit Glycerincarbonat synthetisiert und über Säulenchromatographie mit einer Mischung aus DCM/MeOH als Fließmittel aufgereinigt.

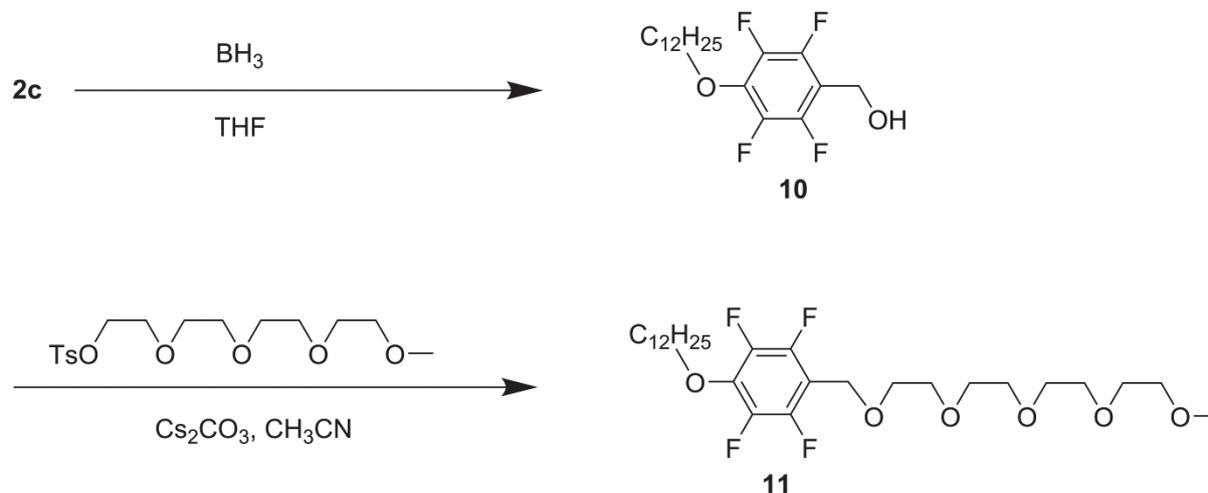
4.1.4 Nicht fluoriertes Mesogen



Schema 4.3 Syntheseweg zur Darstellung von (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-alkoxybenzoessäureester (**8**).¹⁰⁴

Die Synthese des nicht fluorierten Mesogens (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-alkoxybenzoessäureester (**8**) wird in Schema 4.3 beschrieben. Ausgehend von 4-Hydroxybenzoessäure und 1-Bromalkan als Edukte, wurde die 4-Alkoxybenzoessäure (**7**) durch refluxieren in einer ethanolschen KOH Lösung analog einer Literaturvorschrift dargestellt.¹¹⁵ Anschließend wurde die Säure mit Glycerincarbonat, EDC und DMAP als Kupplungsreagenzien verestert. Um hohe Umsätze zu erreichen werden die Kupplungsreagenzien im Überschuss eingesetzt.

4.1.5 Synthese von 2-{2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethyl-4-(dodecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl (**11**)

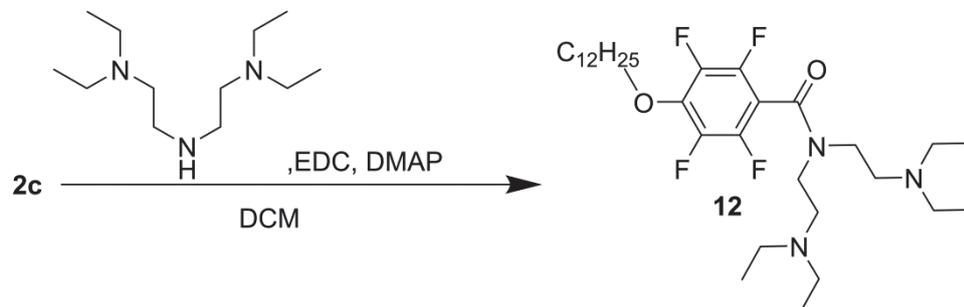


Schema 4.4 Syntheseweg zur Darstellung von 2-{2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethyl-4-(dodecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl (**11**).

Die mesogene Kerngruppe (**10**) wird durch Reduktion der 4-Dodecyloxy-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (**2c**) mit BH_3 -THF (1M Lösung) als Reduktionsmittel erhalten (Schema 4.4). BH_3 wurde als Reduktionsmittel gewählt, da andere Reduktionsreagenzien entweder zu schwach waren (NaBH_4) oder zu einer teilweisen Defluorierung des aromatischen Rings (LiAlH_4) vor allem in *meta* Position führten. Das Al^{3+} von LiAlH_4 greift am Fluoratom in *meta* Position an und es bildet sich ein Aluminiumfluorid.¹¹⁶ Die Reduktion mit BH_3 -THF wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gestartet, da es bei höheren Temperaturen zur Bildung von zahlreichen Nebenprodukten kommt.

Die anschließende Veretherung von 4-(Dodecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluormethanol (**10**) zum Endprodukt (**11**) wird über eine Williamson Ethersynthese in dem polaren, aprotischen Lösungsmittel Acetonitril und Cs_2CO_3 als Base durchgeführt. Die schlechte Abgangsgruppe $-\text{OH}$ in Tetraethylglykolmonomethylether wird zuvor in die gute Abgangsgruppe $-\text{OTs}$ mittels Tosylierung überführt.

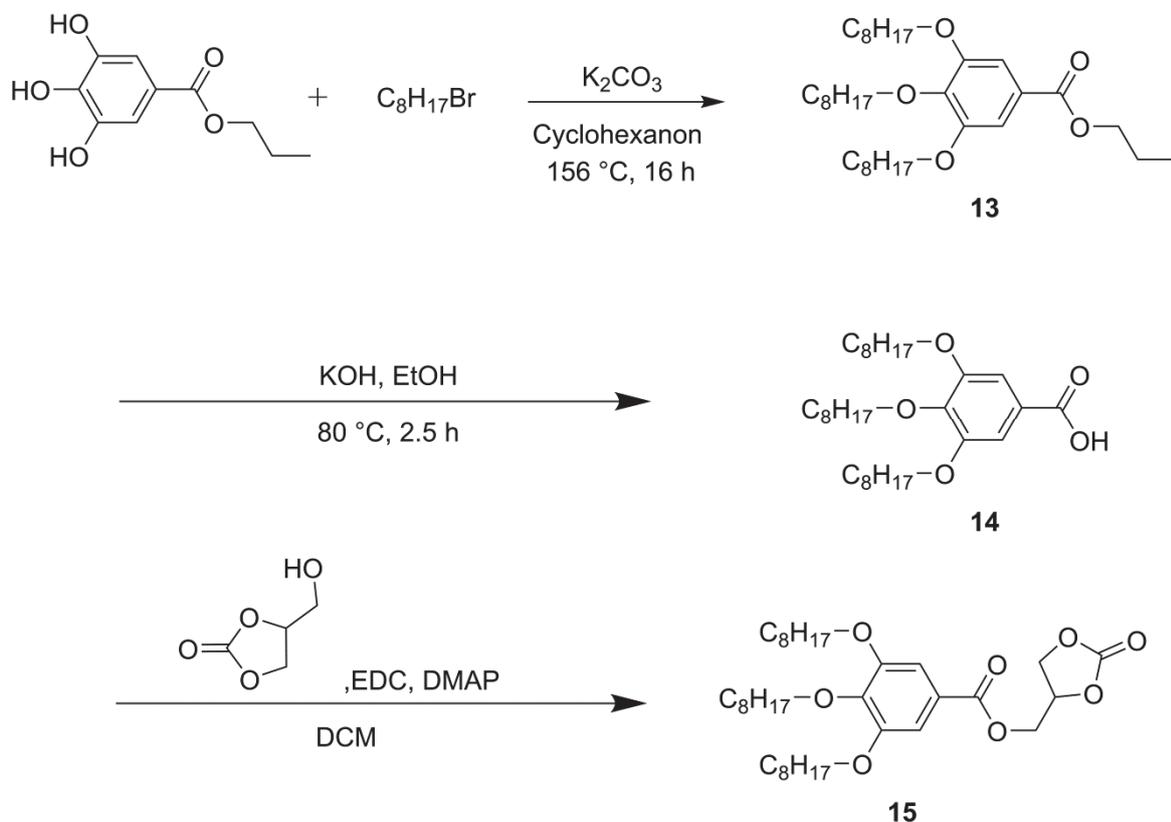
4.1.6 Synthese von N,N-Bis[2-(diethylamino)ethyl]-4-(dodecyloxy)-2,3,4,5-tetrafluorbenzamid



Schema 4.5 Syntheseweg zur Darstellung der Verbindung N,N-Bis[2-(diethylamino)ethyl]-4-(dodecyloxy)-2,3,4,5-tetrafluorbenzamid (**12**).

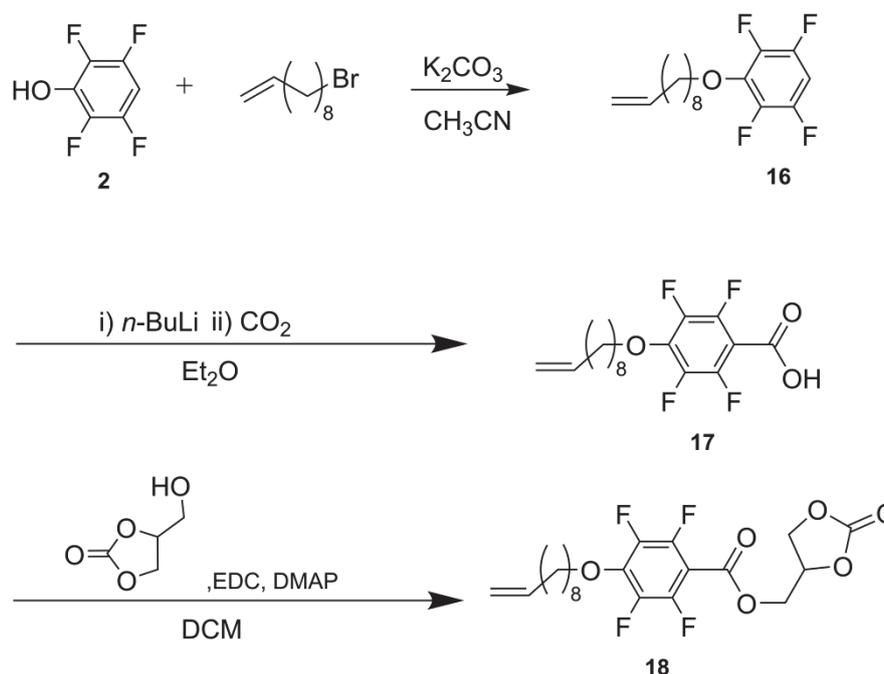
Die Synthese der Verbindung **12** erfolgte durch Veresterung von 4-(Dodecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (**2c**) mit N,N,N,N-Tetraethyldiethylentriamin in DCM als Lösungsmittel und EDC und DMAP als Kupplungsreagenzien analog der Synthese wie oben beschrieben (Schema 4.5). Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatisch aufgereinigt. Um eine Protonierung des Amids durch das saure Kieselgel zu vermeiden, werden dem Fließmittel Dichlormethan 1% Triethylamin als Base zugesetzt. Trotzdem ist die Trennleistung mit Kieselgel als stationäre Phase schlechter, als bei den Produkten mit Propylen-carbonatgruppen.

4.1.7 Synthese des Literaturbeispiels 4-(3,4,5-Trioctyloxybenzoyloxymethyl)-1',3'-dioxolan-2'-one



Schema 4.6 Syntheseweg zur Darstellung von 4-(3,4,5-Trioctyloxybenzoyloxymethyl)-1',3'-dioxolan-2'-one (**15**).¹⁷

Das Gallussäurederivat wurde anhand eines literaturbekannten Synthesewegs hergestellt.^{17,117} Das kommerziell erhältliche Propylgallat wurde basenkatalytisch mit 1-Bromoktan in Cyclohexanon bei 156 °C zu **13** umgesetzt. Das Produkt wurde durch Umkristallisation in Ethanol gereinigt. Anschließend wurde der Ester in einer ethanolischen KOH Lösung verseift und man erhält die freie Säure nach Ansäuern mit verdünnter HCl als weißen Niederschlag in reiner Form. Die Umsetzung mit Glycerincarbonat zum Endprodukt **15** erfolgte in DCM als Lösungsmittel und EDC und DMAP als Kupplungsreagenzien wie oben beschrieben (siehe Schema 4.6).

4.1.8 Synthese des perfluorierten Mesogens mit allylischer Endgruppe (**18**)

Schema 4.7 Syntheseweg zu Darstellung des monomeren Mesogens (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(decenyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester (**18**).

Die Synthese des LC-Monomers (**18**) erfolgte analog der Synthese von **3** (Schema 4.7). Durch die elektronenziehenden Fluoratome am Benzolring ist das *para* ständige Proton am Benzolring azider, als die Protonen der olefinischen Endgruppe (Propen, $pK_a \sim 43$), daher wird bei der Deprotonierung mit $n-BuLi$ ($pK_a \sim 40$) in Et_2O bevorzugt das paraständige Proton am Phenylring deprotoniert und die olefinische Endgruppe bleibt erhalten. Zur kinetischen Kontrolle wurde die Deprotonierung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Erst nachdem das anionische Nukleophil fast vollständig mit CO_2 abreagiert hat, wurde die Reaktionsmischung zur Vervollständigung der Umsetzung auf Raumtemperatur erwärmt.

5 Charakterisierung der flüssigkristallinen Verbindungen

5.1 Thermische Eigenschaften und optische Textur

Die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen wurden mittels *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) bestimmt. Zusätzlich wurde die optische Textur von den Substanzen, die eine flüssigkristalline Phase aufweisen, mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie (POM) charakterisiert.

Abbildung 5.1 zeigt die DSC Ergebnisse der ersten Kühlkurve und der zweiten Heizkurve für die Substanzen **3c**, **11** und **12**.

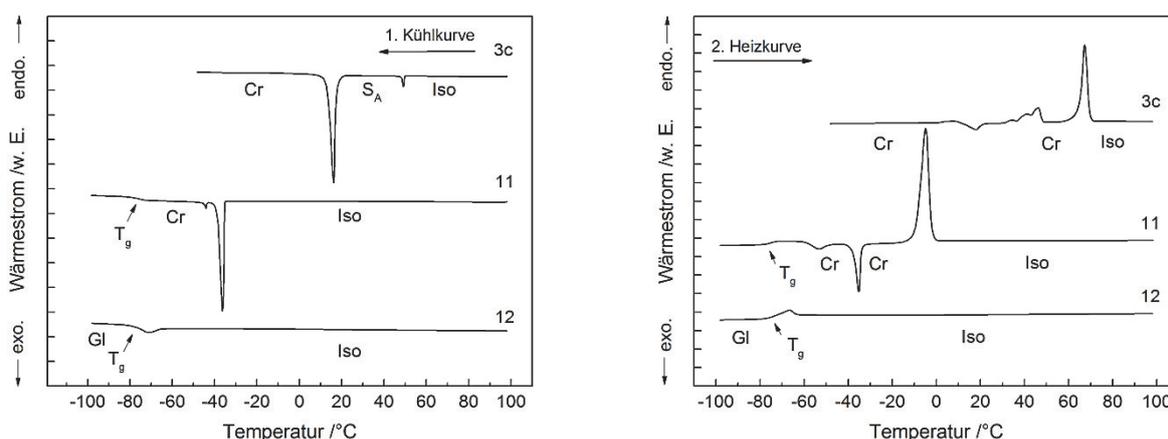


Abbildung 5.1 DSC Ergebnisse für die Substanzen **3c**, **11** und **12**. Links: Erste Kühlkurve. Rechts: Zweite Heizkurve. Cr, kristallin; S_A, smektisch A; Iso, isotropisch; Gl, glasartig; T_g, Glasübergangstemperatur.

Alle Verbindungen haben einen perfluorierten aromatischen Ring als mesogene Kerngruppe, eine C₁₂ Alkylkette in *para*-Position und unterscheiden sich in der polaren Endgruppe. Verbindung **3c** hat als Endgruppe ein cyclisches Carbonat, **11** eine Tetraethylenglykolgruppe (TEO) und **12** eine Amidgruppe. Wie aus den DSC Kurven ersichtlich, besitzt nur das Molekül, welches als polare Gruppe ein cyclisches Carbonat aufweist, eine flüssigkristalline Phase. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze ist unter dem POM die Ausbildung einer fächerartigen Struktur zu erkennen (Abbildung 5.2), welche typisch für eine smektische Phase (S_A) ist.⁵² Die anderen Verbindungen sind entweder bei Raumtemperatur flüssig und kristallisieren beim Abkühlen (**11**) oder sie bilden einen glasartigen Zustand (**12**) ohne die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase. Beim zweiten Aufheizen ist auch bei **3c** keine flüssigkristalline

Phase mehr erkennbar, sondern nur ein Schmelzpeak bei 67 °C. Folglich hat **3c** eine monotrope Mesophase. Substanz **11** hat einen Schmelzpeak bei -5 °C. Die verschiedenen kristallinen Phasen von **3c** und **11** wurden nicht näher charakterisiert. Substanz **12** kristallisiert nicht im untersuchten Temperaturbereich, sondern hat einen T_g bei -72 °C und bildet unterhalb dieser Temperatur einen glasartigen Zustand.

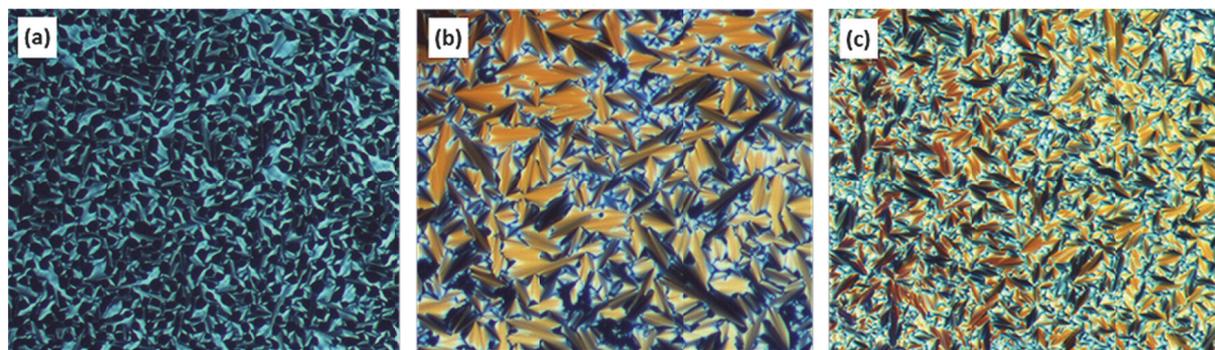


Abbildung 5.2 POM Bilder der synthetisierten perfluorierten Verbindungen aufgenommen beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze: (a) Verbindung **3a** bei 20 °C; (b) Verbindung **3b** bei 30 °C; (c) Verbindung **3c** bei 45 °C.¹⁰⁴

Bei den Substanzen **11** und **12** ist die intermolekulare Wechselwirkung für die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase zu gering. Wie in Kapitel 2.4 schon erwähnt, gibt es unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen, die zur Ausbildung einer flüssig-kristallinen Phase führen. Dies sind u.a. die π - π -Wechselwirkung zwischen Phenylringen, van-der-Waals-Kräfte oder dipol-dipol-Wechselwirkung. Die Substanzen **3c**, **11** und **12** unterscheiden sich nur in der polaren Gruppe und daher im Dipolmoment dieser Gruppe. Cyclische Carbonate haben ein deutlich höheres Dipolmoment als TEO oder Amide (Propylencarbonat (PC) $\mu = 5.36$ D; TEO $\mu = 3.25$ D bei 40 °C)^{18, 118} Daher ist die dipol-dipol-Wechselwirkung zwischen den Carbonateinheiten größer, als bei TEO oder Amid.^{55,67,119} Neben den intermolekularen Wechselwirkungen, führt auch Nanosegregation zwischen den polaren und unpolaren Gruppen im Molekül zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase. Auch dies wird durch die polare Carbonateinheit begünstigt.

5.1.1 Thermische Eigenschaften der Substanzen mit einer Propylencarbonateinheit in Abhängigkeit der Länge der Alkylkette

In Abbildung 5.3 sind die DSC-Kurven der Substanzen **3a** (C₈), **3b** (C₁₀), **3c** (C₁₂), **3d** (C₁₄) und **3e** (C₁₆) dargestellt. Die Verbindungen unterscheiden sich nur in der Länge der Alkylkette.

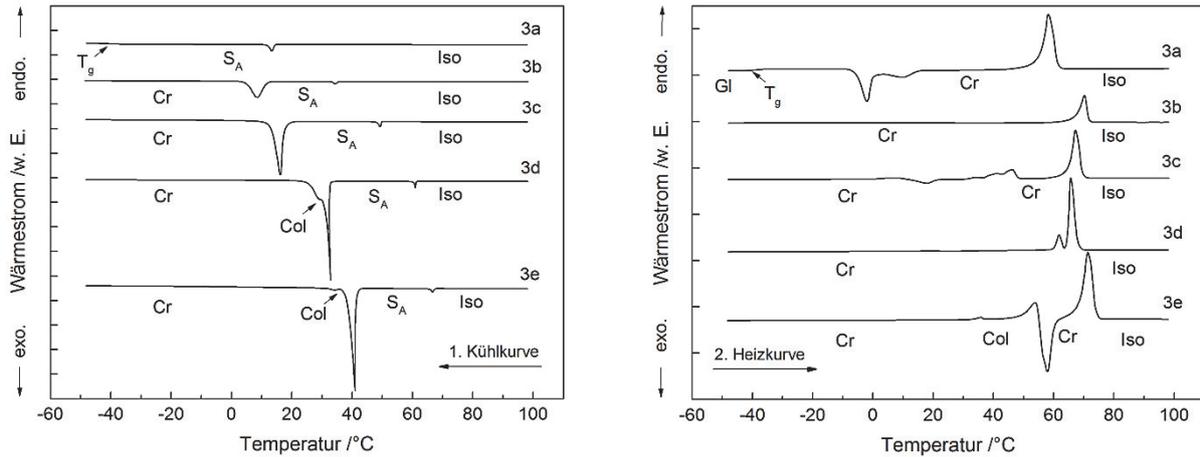


Abbildung 5.3 DSC Kurven der Substanzen **3a**, **3b**, **3c**, **3d** und **3e**. Links: Erste Kühlkurve. Rechts: Zweite Heizkurve. Cr, kristallin; S_A , smektisch A; Iso, isotropisch; Gl, glasartig; Col, kolumnare Phase; T_g , Glasübergangstemperatur.

Alle Substanzen sind vor dem ersten Aufheizen bei Raumtemperatur fest und kristallin und bilden erst nach dem Abkühlen aus der isotropen Schmelze eine flüssigkristalline Phase. Wie aus der ersten Abkühlkurve ersichtlich ist, korreliert sowohl die isotrope Temperatur, als auch der Kristallisationspunkt mit der Länge der Alkylkette. Je länger die Alkylkette, desto höher ist der isotrope Punkt (Abbildung 5.4, Tabelle 5.1).

Die Verbindungen bilden eine S_A Struktur. Da die Mesophase nur in der Abkühlkurve sichtbar ist, haben die Substanzen eine monotrope flüssigkristalline Phase. Interessant ist die Ausbildung einer kolumnaren Struktur bei einer Alkylkettenlänge von C_{14} und länger. Die kolumnare Struktur wurde anhand der POM Bilder identifiziert (Abbildung 5.4, rechts). Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze bildet sich zuerst eine Fächerstruktur, die typisch für eine S_A Phase. Bei weiterem Abkühlen bilden sich Spherulite. Diese sind typisch für eine kolumnare, hexagonale Struktur (Col_h).⁵² Daraus resultiert, dass die Länge der Alkylkette und somit das Verhältnis zwischen polaren und unpolaren Einheiten im Molekül einen Einfluss auf die Mesophase hat. Eine lange Alkylkette führt zu einer Vergrößerung der lipophilen Einheit. In Kombination mit einer stark polaren Gruppe, wie das cyclische Carbonat, können sich daher neben der S_A Phase auch eine Col_h Phase ausbilden. Der starke Unterschied zwischen den polaren und unpolaren Gruppen führt zu einer starken Phasensegregation aufgrund der stark bindenden Kräfte der polaren Gruppen. Da die polaren Gruppen nun enger, als die langen Alkylketten beieinander liegen, ändert sich der Zwischenraum der segregierten Regionen, was zu einem Zusammenbruch der smektischen Schichten führt. Es bilden sich gekrümmte, bänderförmige Strukturen, die zu einer kolumnaren Phase führen.^{14,54,120}

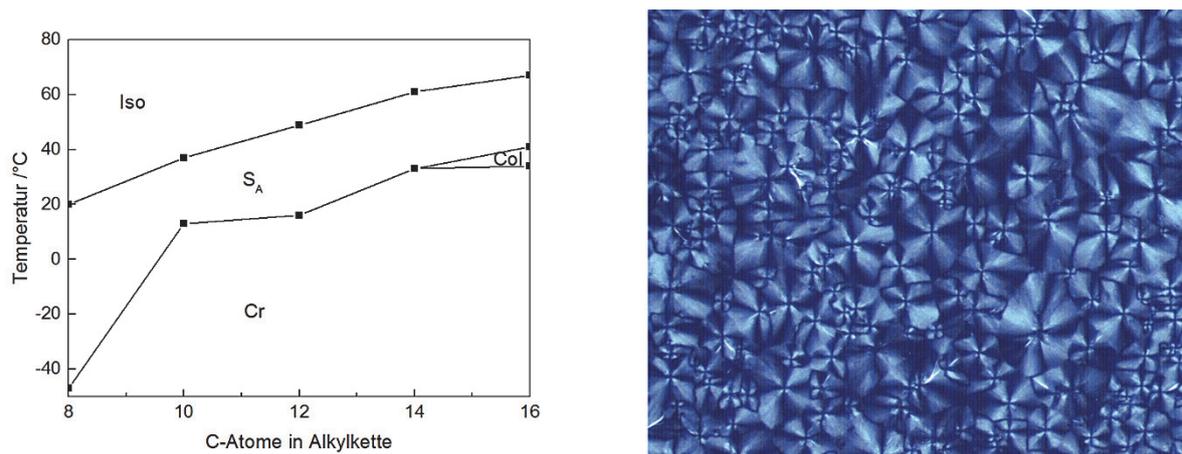


Abbildung 5.4 Links: Thermotrope Eigenschaften der Substanzen **3** in Abhängigkeit der Länge der Alkylkette. Aufgenommen mittels DSC aus der ersten Abkühlkurve. Rechts: POM Bild der Substanz **3d** (C_{14}) in Col_h , aufgenommen beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze. Cr, kristallin; S_A , smektisch A; Iso, isotrop; Col, kolumnar.

Tabelle 5.1 Thermotrope Eigenschaften der Substanzen **3** in Abhängigkeit der Länge der Alkylkette (n). Enthalpieänderung in Klammer. Dargestellt sind die erste Kühlkurve und die zweite Heizkurve der DSC-Messungen.¹⁰⁴

Phasenübergang (°C) und in Klammern die entsprechende Enthalpieänderung ($J g^{-1}$) ^a														
1. Kühlkurve						2. Heizkurve								
3a (C_8)	I	20 (2.5)	S_A	-47	Gl	Gl	-38	A	-2 (34.5)	Cr	58 (66.2)	I		
3b (C_{10})	I	37 (2.6)	S_A	13 (53.9)	Cr	Cr	71 (88.8)	I						
3c (C_{12})	I	49 (2.1)	S_A	16 (63.1)	Cr	Cr	18 (10.8)	Cr	41 (28.1)	Cr	67 (70.9)	I		
3d (C_{14})	I	61 (1.6)	S_A	33 (86.1)	Col	26 (1.6)	Cr	62 (13.6)	Cr	66 (87.0)	I			
3e (C_{16})	I	67 (1.3)	S_A	41 (75.3)	Col	34 (0.9)	Cr	Cr	36 (1.8)	Col	58 (41.1)	Cr	71 (102.9)	I

^a Cr, kristallin; S_A , smektisch A; Iso, isotropisch; Gl, glasartig; Col, kolumnar; A, amorph

Den größten Temperaturbereich in der S_A Phase hat **3a**, mit der kürzesten Alkylkette. Wegen der kurzen Kette, hat das Molekül eine höhere Flexibilität und eine geringere van-der-Waals-Wechselwirkung, welche die Ausbildung einer kristallinen Phase beim Abkühlen verhindert. Unterhalb von -47 °C ist die Ausbildung eines glasartigen Zustandes zu beobachten. Während des zweiten Aufheizens kristallisiert die Substanz **3a**. In Tabelle 5.1 sind die einzelnen Phasenübergänge dargestellt.

5.1.2 Vergleich der thermischen Eigenschaften zwischen fluorierten und nicht fluorierten Molekülen

Abbildung 5.5 zeigt die DSC-Kurven der Substanzen **3b**, **6a** und **8a**. Alle Substanzen haben eine C₁₀-Alkylkette und eine PC Einheit. Sie unterscheiden sich in der Fluorierung am aromatischen Ring. Dieser ist bei **3b** perfluoriert, bei **6a** in Position 2,3 difluoriert und bei **8a** nicht fluoriert.

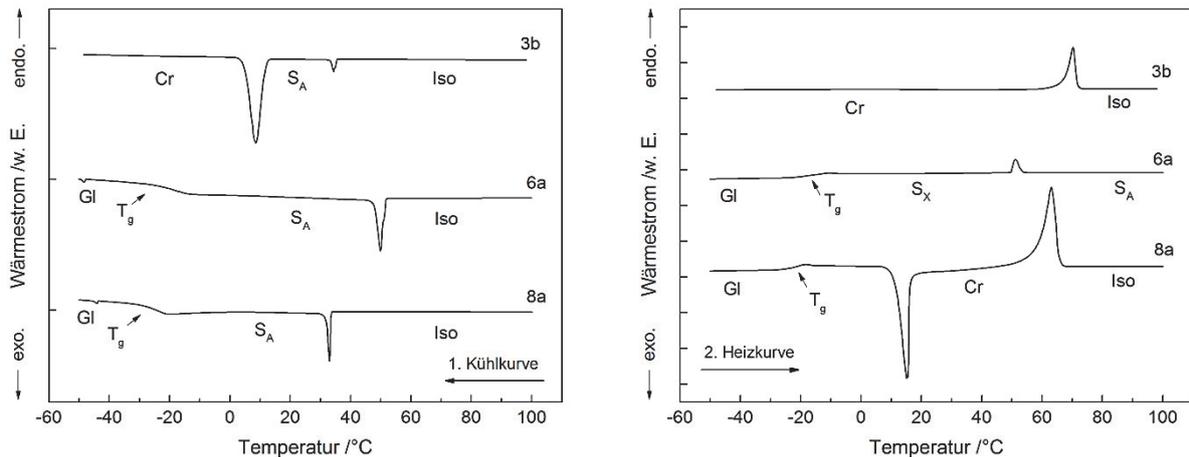


Abbildung 5.5 DSC Kurven der Substanzen **3b**, **6a** und **8a**. Links: Erste Kühlkurve. Rechts: Zweite Heizkurve. Cr, kristallin; S_A, smektisch A; Iso, isotropisch; Gl, glasartig; S_X, nicht definierte smektische Phase; T_g, Glasübergangstemperatur.

Werden die Substanzen aus der isotropen Schmelze abgekühlt, bildet sich bei allen Verbindungen eine S_A Mesophase aus. Beim weiteren Abkühlen der Mesophase kristallisiert **3b**, während bei den beiden anderen Substanzen kein Kristallisationspunkt zu beobachten ist. Der Grund für die Kristallisation von **3b** liegt in der hohen Symmetrie des perfluorierten aromatischen Rings, welcher die Kristallisation fördert. Zusätzlich führt der fluorophobe Effekt zwischen den perfluorierten Aromaten zu einer verstärkten intermolekularen Wechselwirkung und somit zur bevorzugten Kristallisation. Das nichtfluorierte Molekül **8a** (T_{iso} = 33 °C) besitzt beim Abkühlen einen ähnlichen isotropen Punkt wie Molekül **3b** (T_{iso} = 37 °C). Daher hat die Fluorierung nur einen geringen Einfluss auf den Übergang von der isotropen Temperatur zur Mesophase. Anders verhält es sich beim difluorierten Aromaten (**6a**). Difluorierung führt zu einem Dipolmoment senkrecht zur Molekülachse. Das Molekül besitzt daher eine negative Anisotropie, welche die Ausbildung einer Mesophase fördert.^{103,121} Daher hat dieses Molekül mit 69 °C den größten Temperaturbereich in der S_A Phase. Die beiden anderen Substanzen haben in der S_A Phase einen Temperaturbereich von 24 °C bei **3b**

und 56 °C bei **8a** (Tabelle 5.2). Zusätzlich besitzt **6a** als einziges Molekül in der Reihe eine enantiotrope Mesophase.

Tabelle 5.2 Thermotrope Eigenschaften der Substanzen **3b**, **6a** und **8a**. Enthalpieänderung in Klammer. Dargestellt sind die erste Kühlkurve und die zweite Heizkurve aus den DSC-Messungen.

Phasenübergang (°C) und in Klammern die entsprechende Enthalpieänderung (J g ⁻¹) ^a									
1. Kühlkurve					2. Heizkurve				
3b	I	37 (2.6)	S _A	13 (53.9)	Cr	Cr	71 (88.8)	I	
6a	I	51 (3.4)	S _A	-18	Gl	Gl	-14	S _X	51 (3.3) S _A
8a	I	33 (3.0)	S _A	-23	Gl	Gl	-21	A	16 (61.4) Cr 64 (89.4) I

^a Cr, kristallin; S_A, smektisch A; Iso, isotrop; Gl, glasartig; A, amorph; S_X, nicht definierte smektische Phase

5.1.3 Einfluss von LiTFSI auf die thermischen Eigenschaften

Die perfluorierten Verbindungen **3a**, **3b** und **3c**; die difluorierte Verbindung **6a** und die nicht fluorierte Verbindung **8a** wurden mit verschiedenen Konzentrationen an Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) abgemischt um den Einfluss von unterschiedlichen Konzentrationen eines Li-Salzes auf die Ausbildung der Mesophasen zu untersuchen. LiTFSI ist ein gängiges Li-Salz, das sowohl eine gute thermische Stabilität zeigt, als auch in Elektrolytmatrixen gut dissoziiert. Alle LiTFSI-Mischungen sind bei Raumtemperatur fest. Tabelle 5.3 zeigt die Phasenübergänge von **3b**, **6a** und **8a** gemischt mit 10 mol% LiTFSI. Wie die reinen Substanzen bilden auch die Li-Salz Mischungen eine S_A Phase. Dies wurde wieder anhand von POM Untersuchungen bestätigt. Es bilden sich zuerst Batônnets, gefolgt von einer fächerartigen Struktur, welche typisch für eine S_A Phase sind.⁵² Die einzelnen Phasen der Substanzen **3b** und **8a** sind sehr ähnlich. Eine Ausnahme bildet die difluorierte Substanz **6a**. Diese hat als einzige Substanz eine enantiotrope Mesophase. Auch hat diese Verbindung die höchste isotrope Temperatur. Wie bei der Reinsubstanz, ist auch hier das Dipolmoment senkrecht zur Molekülachse der Grund für diese Merkmale. Die Untersuchungen verdeutlichen, dass durch Mischung mit LiTFSI der Temperaturbereich in der Meosphase erweitert wird. Die nachfolgenden Grafen zeigen den Einfluss von verschiedenen Li-Konzentrationen auf die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase. In den Abbildungen ist jeweils die erste Kühlkurve gezeigt. In Abbildung 5.6 (links) sind nun die DSC Kurven von **3c** mit verschiedenen Konzentrationen an LiTFSI gezeigt. Abbildung 5.6 (rechts) zeigt das entsprechende Phasendiagramm.

Tabelle 5.3 Thermotrope Eigenschaften der Substanzen **3b**, **6a** und **8a** gemischt mit jeweils 10 mol% LiTFSI. Enthalpieänderung in Klammer. Dargestellt sind die erste Kühlkurve und die zweite Heizkurve der DSC-Messungen.

		Phasenübergang (°C) und in Klammern die entsprechende Enthalpieänderung (J g ⁻¹) ^a										
1. Kühlkurve			2. Heizkurve									
3b/10 Li	I	53 (2.3)	S _A	-50	Gl	Gl	-39	A	13 (40.9)	Cr	63 (47.4)	I
6a/10 Li	I	61 (3.2)	S _A	-31	Gl	Gl	-24	S _A	61 (2.9)	I		
8a/10 Li	I	44 (2.4)	S _A	-23	Gl	Gl	-20	A	32 (44.4)	Cr	57 (40.3)	I

^a Cr, kristallin; S_A, smektisch A; Iso, isotrop; Gl, glasartig; A, amorph

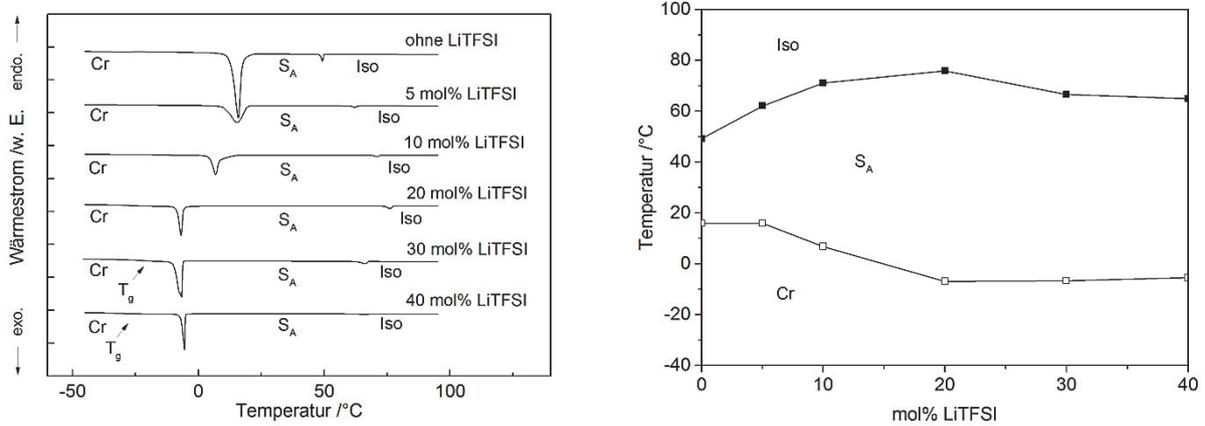


Abbildung 5.6 Links: DSC Kurven von Substanz **3c** und deren Abmischung mit verschiedenen Konzentrationen von LiTFSI. Aufgenommen wurde die erste Kühlkurve. Rechts: Thermotrope Eigenschaften von **3c** in Abhängigkeit der Li-Salz Konzentration. Iso: isotropisch; S_A, smektisch A; Cr, kristallin; T_g, Glasübergangstemperatur.

Beim Abkühlen von der isotropen Schmelze bildet sich bei allen Li-Salz Konzentrationen eine S_A Phase. Bei weiterem Abkühlen kristallisieren die Substanzen aus. Steigende Konzentrationen an Li-Salz erhöhen den Temperaturbereich der Mesophase. Den größten Temperaturbereich hat die Mischung mit 20 mol% LiTFSI. Verglichen mit der Substanz ohne LiTFSI, steigt der Temperaturbereich von 33.3 °C auf 82.8 °C. Bis zu einer Konzentration von 10 mol% LiTFSI steigt die isotrope Temperatur, während sich der Kristallisationspunkt kaum ändert. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass sich das Li-Salz in die polaren Bereiche der Substanzen einlagert.^{122,123} Salzeinlagerungen machen die polaren Gruppen noch polarer und fördern dadurch die Phasensegregation zwischen den polaren und unpolaren Bestandteile der flüssigkristallinen Verbindungen. Wird die Salzkonzentration weiter gesteigert, ist in den

DSC Kurven ein T_g zu erkennen. Dies bedeutet, dass in der Elektrolytmatrix, sowohl kristalline Bereiche vorhanden sind, als auch amorphe Bereiche. Die kristallinen Bereiche kristallisieren am Erstarrungspunkt aus. In den DSC Kurven ist dies der Peak mit einer großen Enthalpieänderung. Bei der Reinsubstanz ist dieser bei 15.9 °C und sinkt auf -6.9 °C bei einer Salzkonzentration von 20 mol\% , bei 40 mol\% LiTFSI steigt er wieder leicht auf -5.5 °C . Am Glaspunkt bei -20.6 °C bzw. -33.0 °C für die Mischung mit 30 mol\% bzw. 40 mol\% LiTFSI erstarren die amorphen Domänen der Substanz. Die Bildung von amorphen Bereichen und die leichte Erhöhung des Kristallisationspunktes bei höheren Salzkonzentrationen deuten darauf hin, dass die LiTFSI Ionen nicht nur in die polaren Bestandteile, sondern in alle Teile der Moleküle eingelagert werden. Dadurch wird die Kristallisation behindert.

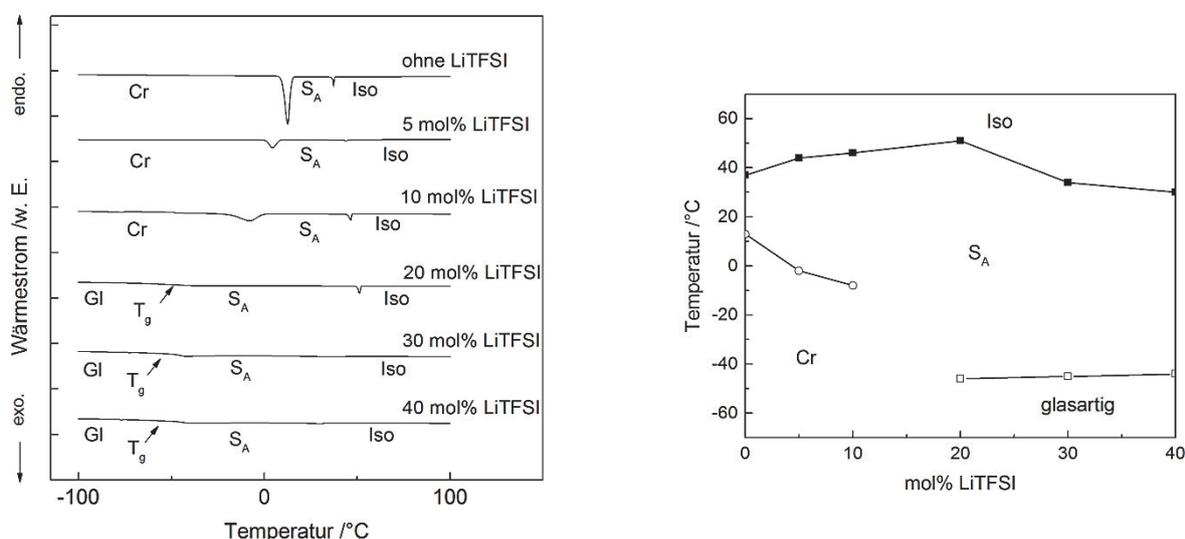


Abbildung 5.7 Links: DSC Kurven von Substanz **3b** und deren Abmischung mit verschiedenen Konzentrationen von LiTFSI. Aufgenommen wurde die erste Kühlkurve. Rechts: Thermotrope Eigenschaften von **3b** in Abhängigkeit der Li-Salz Konzentration. Iso: isotropisch; S_A, smektisch A; Cr, kristallin; Gl, glasartig; T_g, Glasübergangstemperatur.

Ähnlich verhält sich die Verbindung **3b** (Abbildung 5.7). Die Li-Salz Mischungen bilden beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze eine S_A Phase und haben bei 20 mol\% LiTFSI den größten Temperaturbereich in der smektischen Phase. Der Temperaturbereich steigt von 24.6 °C für die Verbindung ohne LiTFSI auf 97.4 °C für die Verbindung mit 20 mol\% LiTFSI (Abbildung 5.7, rechts). Bis zu einer Salzkonzentration von 10 mol\% ist in der Abkühlkurve ein Kristallisationspunkt zu erkennen. Dieser verschwindet ab einer Konzentration von 20 mol\% LiTFSI und in den Kurven ist nur noch ein T_g zu erkennen. Wie bei **3c**, stören auch bei **3b** höhere Salzkonzentrationen die Bildung einer kristallinen Phase. Wegen der kürzeren Alkylkette und den dadurch geringeren intermolekularen Wechselwirkungen, wird die Aus-

bildung einer kristallinen Phase schon bei geringeren Salzkonzentrationen gestört. Für die Eigenschaften als flüssigkristalliner Elektrolyt hat das Ausbleiben einer kristallinen Phase Vorteile, da nur in den amorphen Bereichen eine gute ionische Leitfähigkeit vorhanden ist. (siehe Kapitel 5.3).

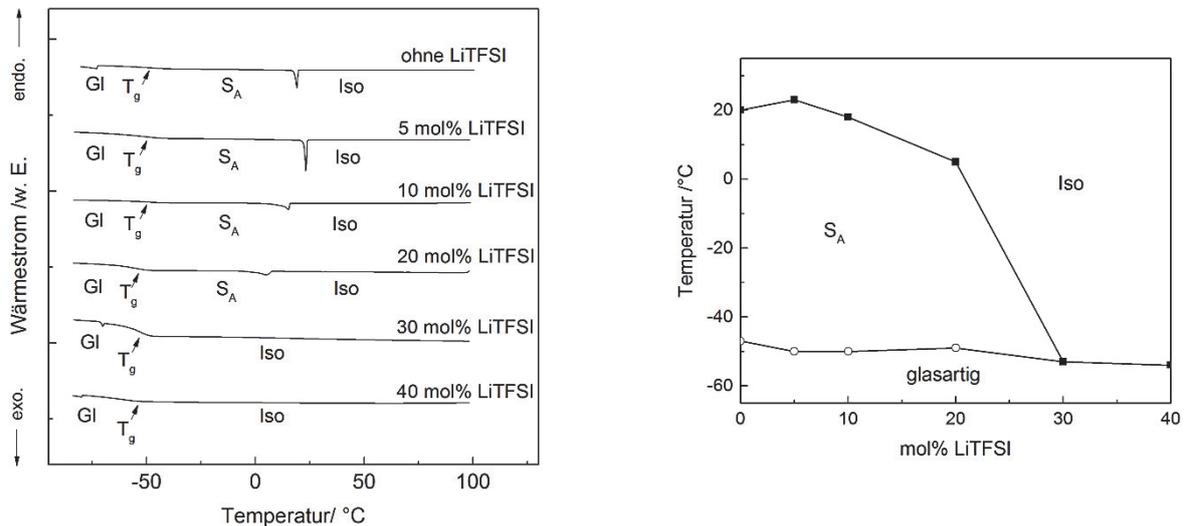


Abbildung 5.8 Links: DSC Kurven von Substanz **3a** und deren Abmischung mit verschiedenen Konzentrationen von LiTFSI. Aufgenommen wurde die erste Kühlkurve. Rechts: Thermotropie Eigenschaften von **3a** in Abhängigkeit der Li-Salz Konzentration. Iso: isotropisch; S_A , smektisch A; Gl, glasartig; T_g , Glasübergangstemperatur.

Substanz **3a** zeigt ein anderes Verhalten (Abbildung 5.8). Beim Abkühlen bildet sich keine kristalline Phase, sondern die Substanz kristallisiert erst wieder beim zweiten Aufheizen. Der maximale Temperaturbereich der smektischen Mesophase ist bei 5 mol% LiTFSI. Höhere Li-Salzkonzentrationen verringern die isotrope Temperatur und den Temperaturbereich der Mesophase. Bei Salzkonzentrationen größer als 20 mol% bildet sich keine flüssigkristalline Phase mehr aus. Durch die kürzere Alkylkette sind die intermolekularen van-der-Waals-Kräfte geringer, daher stören schon geringere Konzentrationen an Li-Salz die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase.

In Abbildung 5.9 (links) sind die Abkühlkurven der Salzmischungen von **6a** gezeigt. Substanz **6a** ist das difluorierte Pendant zu **3b** mit einer C_{10} Alkylkette. Im Gegensatz zur perfluorierten Verbindung ist das Maximum des Temperaturbereichs der Mesophase bei 10 mol% LiTFSI (84.1 °C) (Abbildung 5.9, rechts). Die Steigerung des Temperaturbereichs zwischen **6a** ohne LiTFSI und mit 10 mol% LiTFSI ist deutlich geringer als für **3b**.

Als Vergleich zu den teilfluorierten und perfluorierten Substanzen **6a** und **3b**, werden in Abbildung 5.10 die Kühlkurven der Li-Salzmischungen von **8a** gezeigt. Wie **6a** hat auch **8a** den

maximalen Temperaturbereich bei 10 mol% LiTFSI. Dieser ist mit 64.2 °C jedoch deutlich geringer, als für **6a** (84.1 °C). Das nichtfluorierte Molekül **8a**, hat auf Grund der Spiegelsymmetrie am aromatischen Ring, wie das perfluorierte Molekül **3b** kein zusätzliches Dipolmoment. Darin liegt die Ursache für den kleineren Temperaturbereich in der Mesophase.

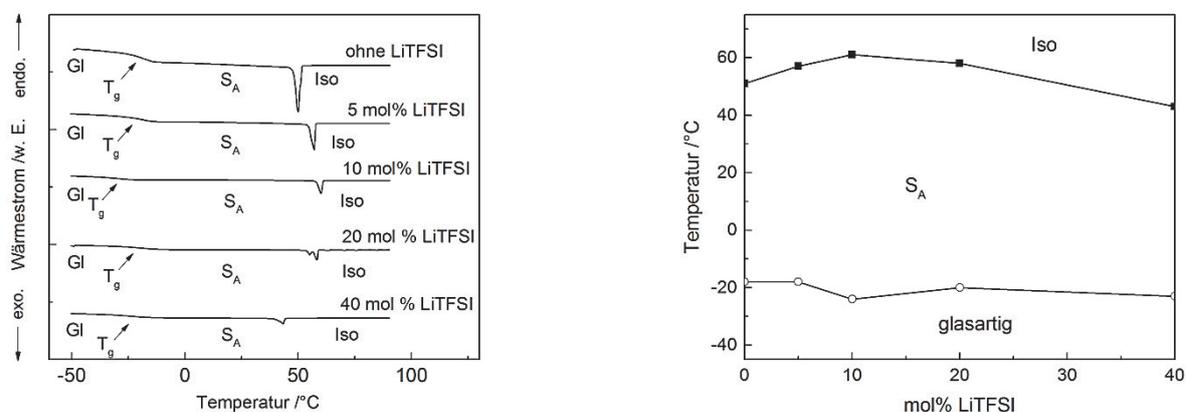


Abbildung 5.9 Links: DSC Kurven von Substanz **6a** und deren Abmischung mit verschiedenen Konzentrationen von LiTFSI. Aufgenommen wurde die erste Kühlkurve. Rechts: Thermotrope Eigenschaften von **6a** in Abhängigkeit der Li-Salz Konzentration. Iso: isotropisch; S_A , smektisch A; Gl, glasartig; T_g , Glasübergangstemperatur.

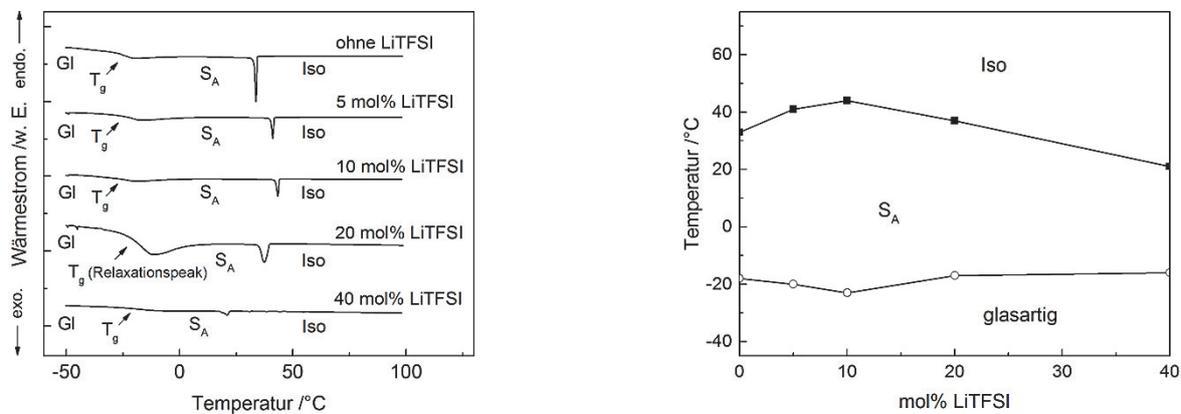


Abbildung 5.10 Links: DSC Kurven von Substanz **8a** und deren Abmischung mit verschiedenen Konzentrationen von LiTFSI. Aufgenommen wurde die erste Kühlkurve. Rechts: Thermotrope Eigenschaften von **8a** in Abhängigkeit der Li-Salz Konzentration. Iso: isotropisch; S_A , smektisch A; Gl, glasartig; T_g , Glasübergangstemperatur.

5.1.4 Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften

Bei einkernigen flüssigkristallinen Molekülen mit nur einem aromatischen Ring ist das stark polare PC essentiell für die Ausbildung einer Mesophase. Weniger polare Endgruppen bilden keine Mesophase. Außerdem steigt die isotrope Temperatur mit der Länge der Alkylkette. Je

länger die Alkylkette, desto stärker sind die intermolekularen van-der-Waals-Kräfte und desto höher ist der isotrope Punkt. Bei einer Alkylkettenlänge von C_{14} und länger kommt es zur Ausbildung einer kolumnaren Mesophase.

Fluorsubstitution am aromatischen Ring hat eine Auswirkung auf die thermischen Eigenschaften. Die am Aromaten perfluorierten und nicht fluorierten Moleküle haben ähnliche Eigenschaften, wobei die perfluorierten Moleküle einen höheren isotropen Punkt haben. Dies wird durch den sogenannten fluorophoben Effekt, der zu einer höheren Wechselwirkung zwischen fluorierten Molekülen führt, hervorgerufen. Das in 2,3-Position difluorierte Molekül hat ein zusätzliches Dipolmoment, das senkrecht zur langen Molekülachse wirkt, daher haben diese Moleküle den größten Temperaturbereich in der Mesophase.

Die Zugabe von Lithiumsalz verstärkt bis zu einem gewissen Grade die Phasensegregation und somit die Bildung einer Mesophase. Höhere Konzentrationen stören jedoch die Ausbildung einer Mesophase.

5.2 WAXS und SAXS Messungen

Mit SAXS (small-angle X-ray scattering; Kleinwinkelstreuung) und WAXS (wide-angle X-ray scattering; Weitwinkelstreuung) Messungen wird die mesomorphe Struktur, die Anordnung der Moleküle, sowie deren Ausrichtung im flüssigkristallinen Zustand untersucht.⁸¹ Wie die DSC Messungen zeigen (Kapitel 5.1), haben die in dieser Arbeit untersuchten flüssigkristallinen Substanzen, in Abhängigkeit der Temperatur drei verschiedene Phasen. Welches beim Abkühlen zuerst die isotrope Phase ist, gefolgt von der flüssigkristallinen Phase und der kristallinen Phase. Mit den WAXS/SAXS Messungen ist es möglich die verschiedenen Phasen zu untersuchen und als Diffraktogramm darzustellen. Abbildung 5.11 zeigt exemplarische die 2D WAXS/SAXS Diffraktogramme der einzelnen Phasen für Substanz **3b**. Die anderen hier untersuchten Substanzen zeigen ähnliche Diffraktogramme.

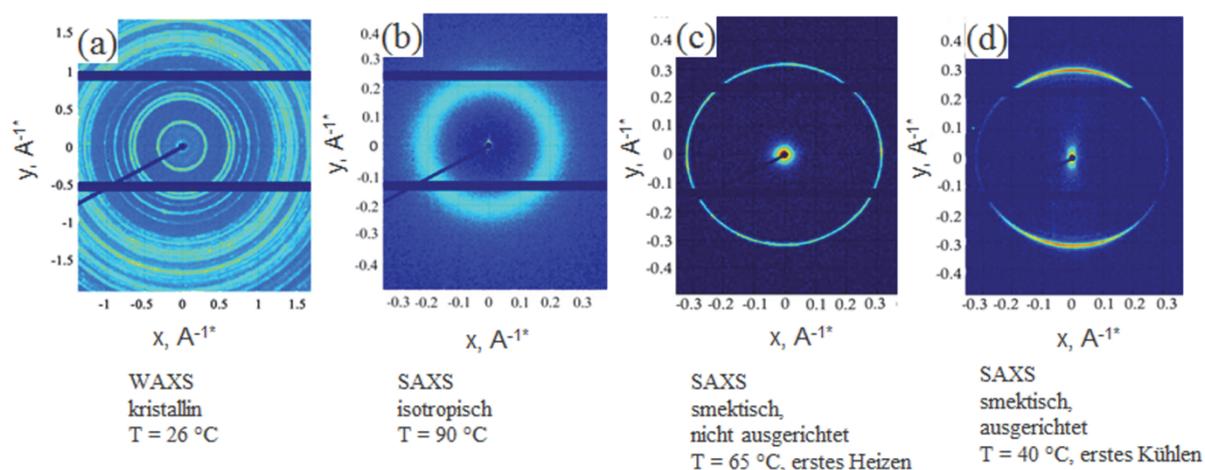


Abbildung 5.11 2D WAXS/SAXS Diffraktogramme von **3b**; (a) 2D WAXS Diffraktogramm in der kristallinen Phase bei 25 °; (b) 2D SAXS Diffraktogramm in der isotropen Phase bei 90 °; (c) 2D SAXS Diffraktogramm in der smektischen Phase, keine Vorzugsrichtung bei 65 °C während des ersten Heizens; (d) 2D SAXS Diffraktogramm in smektischer Phase, ausgerichtet bei 40 °C während des ersten Kühlens. Die schwarzen Balken in den Diffraktogrammen sind die blinden Regionen des Detektors.

Das WAXS Diffraktogramm in der kristallinen Phase entspricht einem Pulverdiffraktogramm und zeigt viele scharfe Reflexe, da die Röntgenstrahlen an den Kristalliten in alle Richtungen gestreut werden (Abbildung 5.11a). In der isotropen Phase zeigt das 2D SAXS Diffraktogramm als Reflex einen uncharakteristischen Ring (Abbildung 5.11b). Dies ein Zeichen dafür, dass die Moleküle keine bestimmte Orientierung haben. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze

bilden sich scharfe, sichelförmige Reflexe entlang des Meridians (y-Achse) (Abbildung 5.11d). Die spezielle Form und die Schärfe der Reflexe deuten auf eine starke Orientierung der Moleküle in einer smektischen Phase hin.⁸¹ Da die Reflexe parallel zum Meridian verlaufen, kann auf eine S_A Phase geschlossen werden. Diese Annahme wird auch durch die POM Bilder unterstützt (siehe Kapitel 5.1) Moleküle, die eine smektischen Phase bilden, jedoch keine bevorzugte Richtung haben, zeigen im 2D SAXS Diffraktogramm als Reflex einen scharfen, geschlossenen Ring (Abbildung 5.11c).⁵⁵

Von den Substanzen **3a**, **3b**, **3c**, **3e**, **6a** und **8a** und den Li-Salzmischungen dieser Substanzen wurden SAXS Diffraktogramme während des Abkühlens aufgenommen. Die untersuchten Substanzen bilden eine flüssigkristalline Phase. Aus dem ersten Bragg Reflex im meridialen Bereich (d_{001} Reflex) wurden der Abstand zwischen den Schichten in der smektischen Phase berechnet. Die Moleküllänge wurde mit Hilfe der Simulation in *Chem3D* bestimmt. Abbildung 5.12 zeigt dies exemplarische für Substanz **3b**. Aus der simulierten Moleküllänge l und der aus den SAXS Messungen bestimmten Schichtabstände d kann das d/l Verhältnis bestimmt werden. Das d/l Verhältnis gibt Auskunft über die Anordnung der Moleküle in der smektischen Phase. Ein d/l Verhältnis von <1 deutet auf eine ineinander verflochtene monomolekulare Struktur hin, während ein Verhältnis von $1 - 2$ auf eine verflochtene bimolekulare Schicht hindeutet.

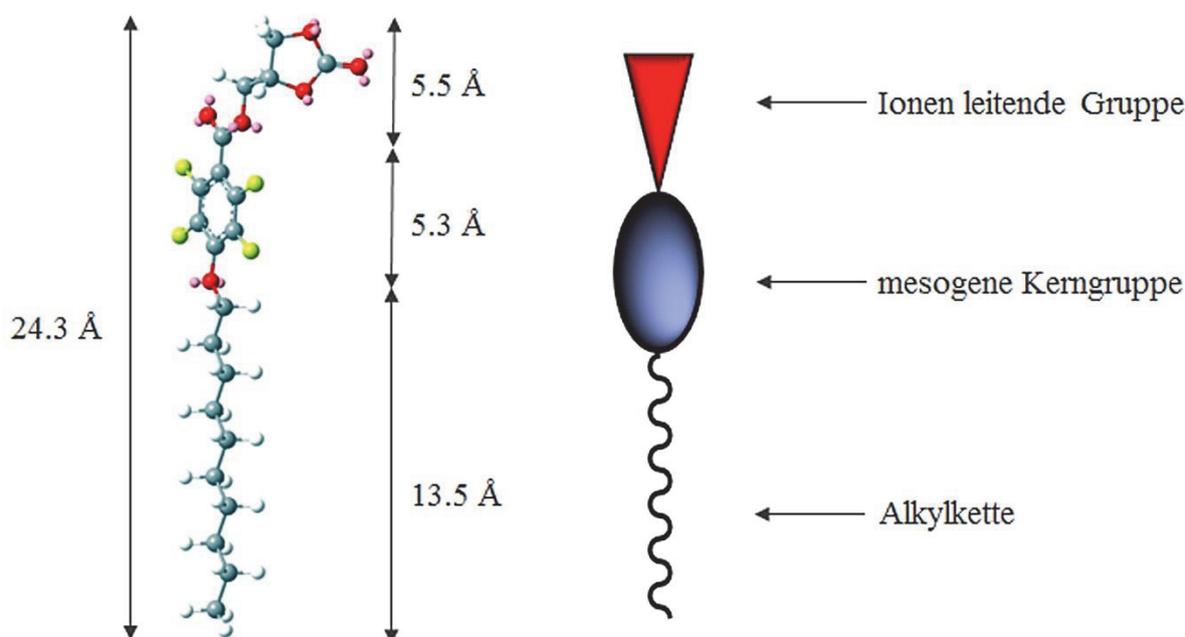


Abbildung 5.12 Links: Chemische Struktur von **3b** mit den berechneten Moleküllängen. Rechts: Schematische Darstellung der synthetisierten mesogenen Moleküle.

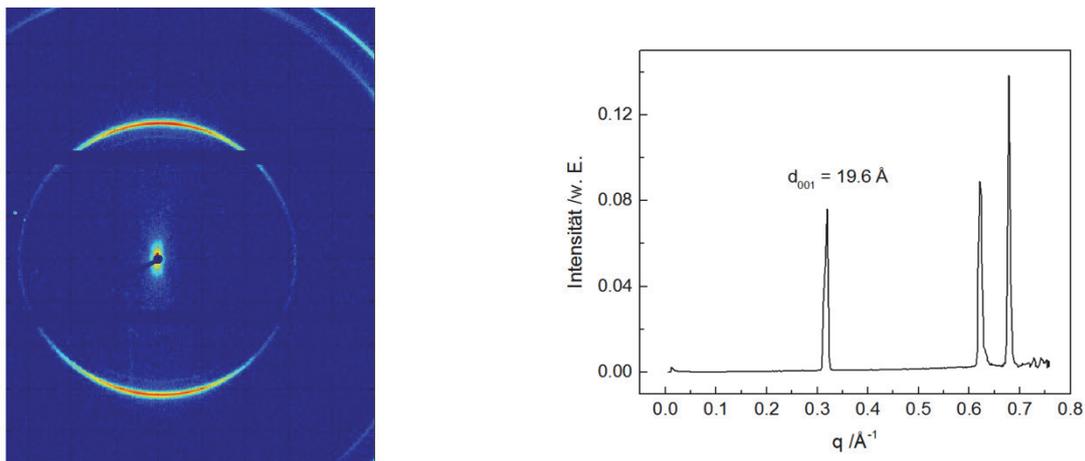


Abbildung 5.13 Links: SAXS Diffraktogramm von **3b** bei 40 °C. Rechts: Radiale Intensitätsverteilung entlang des Meridians, $d_{001} = 19.6 \text{ \AA}$.

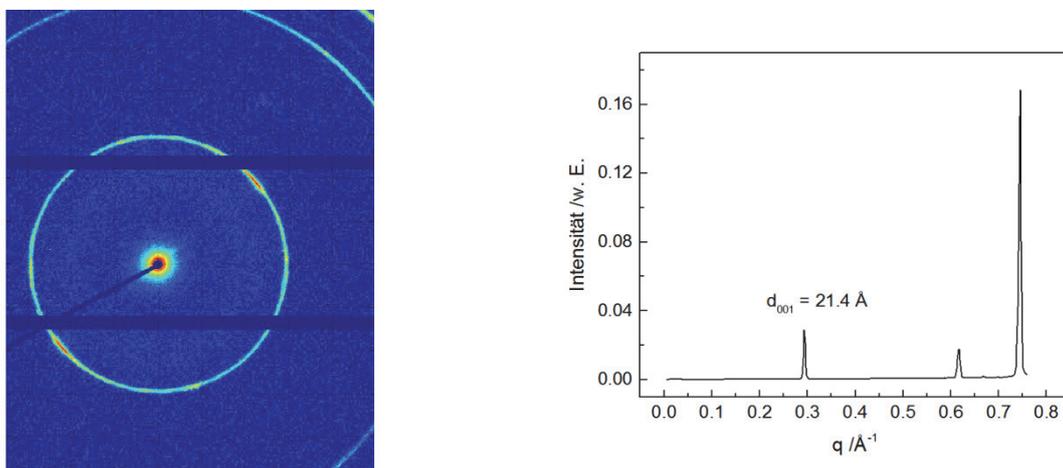


Abbildung 5.14 Links: SAXS Diffraktogramm von **3c** bei 40 °C. Rechts: Radiale Intensitätsverteilung entlang des Meridians, $d_{001} = 21.4 \text{ \AA}$.

Für die Substanzen **3b** (Abbildung 5.13) und **3c** (Abbildung 5.14) ergeben sich aus den ersten Bragg Reflexen $q = 0.320 \text{ \AA}^{-1}$ und $q = 0.293 \text{ \AA}^{-1}$ ein Schichtabstand von $d_{001} = 19.6 \text{ \AA}$ für **3b** und entsprechend von $d_{001} = 21.4 \text{ \AA}$ für **3c**. Aus den simulierten Moleküllängen von $l = 23.6 \text{ \AA}$ für **3b** und $l = 25.9 \text{ \AA}$ für **3c** berechnet sich ein d/l Verhältnis von 0.81 beziehungsweise 0.82; d.h. diese Moleküle ordnen sich in einer ineinander verflochtenen monomolekularen smektischen Schicht an (Abbildung 5.15a). Für **3a** (Abbildung 5.16) lassen sich die gleichen Berechnungen anstellen. Aus dem ersten Bragg-Reflex von $q = 0.339 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich $d_{001} = 18.5 \text{ \AA}$ und ein d/l Verhältnis von 0.81. Die d/l Verhältnisse für die Verbindungen **3a**, **3b** und **3c** sind sehr ähnlich. Vermutlich ordnen sie sich in einer ähnlichen smektischen Struktur an. Abbildung 5.15a zeigt ein vereinfachtes Strukturmodell von **3a**, **3b** und **3c** in einer orientierten monomolekularen, smektischen Phase.

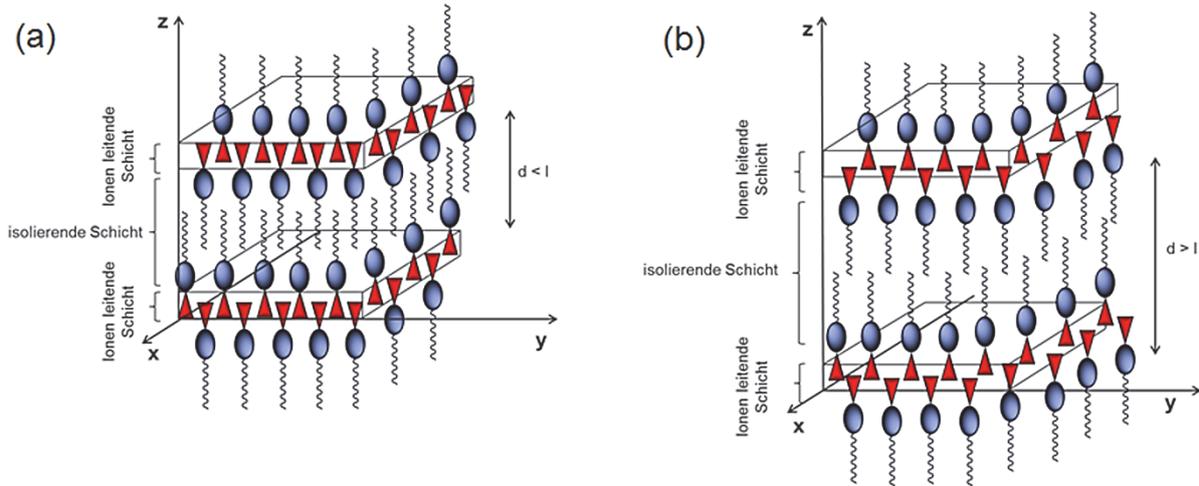


Abbildung 5.15 Strukturvorschlag für die smektische Anordnung. (a) ineinander verflochtenen monomolekularen Molekülschichten bei einem d/l Verhältnis < 1 . (b) ineinander verflochtenen bimolekularen Molekülschichten bei einem d/l Verhältnis > 1 .¹⁰⁴

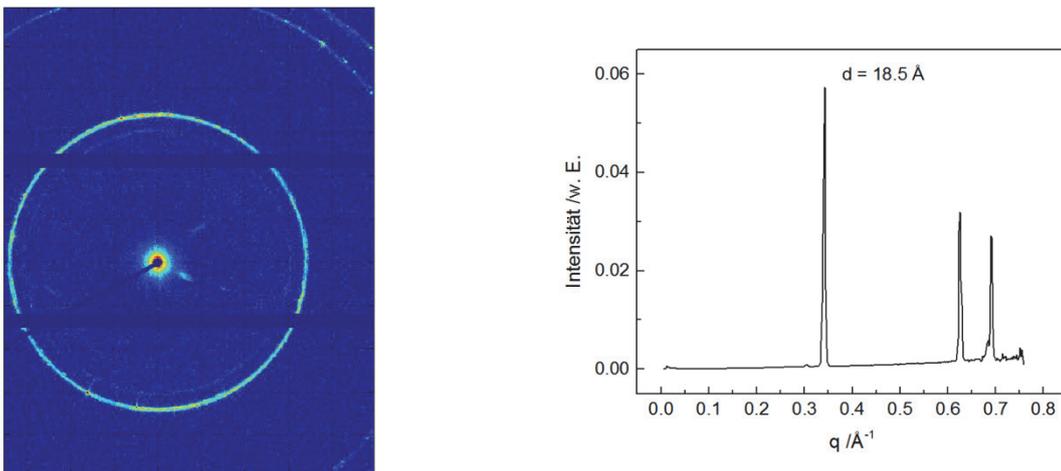


Abbildung 5.16 Links: SAXS Difraktogramm von **3a** bei 20 °C. Rechts: Radiale Intensitätsverteilung entlang des Meridians, $d_{001} = 18.5 \text{ Å}$.

Werden die Substanzen mit Li-Salz abgemischt dient das cyclische Carbonat als Ionen leitende Gruppe. Die mesogene Kerngruppe und die Alkylkette fungieren als isolierende Schicht. Aufgrund der Mikrophasenseparation wechseln sich die polaren Carbonatgruppen und die unpolaren Alkylgruppen schichtweise ab. Die gemessenen und berechneten Werte sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4 Röntgenstrukturanalyse und ionische Leitfähigkeit der Substanzen **3a**, **3b**, **3c**, **6a** und **8a**, sowie deren Mischungen mit verschiedenen Konzentrationen an LiTFSI. Die Leitfähigkeit wurde parallel zu den smektischen Schichten während des Abkühlens aus der isotropen Schmelze gemessen (x, y-Richtung) (siehe auch Kapitel 5.3).¹⁰⁴

Mol% LiTFSI	T /°C	d ₀₀₁ /Å	d ₀₀₂ /Å	Schichtab- stand /Å	Molekül- länge /Å	d/l ^a	σ _i /S cm ⁻¹ (55 °C)	Phase
3a								
0	20	18.5		18.5	20.9	0.89		monomolekular S _A
10	20	30.9		30.9	20.9	1.5	1.3 × 10 ⁻⁵	bimolekular S _A
3b								
0	25	19.6		19.6	24.3	0.81		monomolekular S _A
5	40	19.9		19.9	24.3	0.82	6.6 × 10 ⁻⁶	monomolekular S _A
10	40	20.1		20.0	24.3	0.82	6.7 × 10 ⁻⁶	monomolekular S _A
3c								
0	40	21.4		21.4	25.9	0.82		monomolekular S _A
5	45	21.3		21.3	25.9	0.83	5.5 × 10 ⁻⁶	monomolekular S _A
10	50	35.9	22.1	35.9	25.9	1.38	5.5 × 10 ⁻⁶	bimolekular S _A
20	40	37.6	18.9	37.6	25.9	1.45	5.4 × 10 ⁻⁶	bimolekular S _A
40	40	39.0	19.4	39.0	25.9	1.50	4.8 × 10 ⁻⁶	bimolekular S _A
6a								
10	40	34.8	17.4	34.8	23.6	1.47	9.0 × 10 ⁻⁷	bimolekular S _A
8a								
10	25	34.8	17.5	34.8	23.6	1.47	3.2 × 10 ⁻⁶	bimolekular S _A

^a Verhältnis des Schichtabstands, *d*, zur Moleküllänge, *l*

Das 2D SAXS Diffraktogramm zeigt für **3b** zwei scharfe sichelförmige Reflexe, welche auf eine starke Orientierung der Moleküle hindeuten. Bei **3c** sind die Reflexe nicht so stark ausgeprägt und sind leicht gekippt. Die Moleküle haben daher eine weniger stark geordnet Struktur, als bei **3b**. Ein gekippter Reflex deutet normalerweise auf eine S_C Phase hin. Dies konnte anhand der POM Aufnahmen jedoch nicht bestätigt werden. Auch das *d/l* Verhältnis von 0.82 deutet eher auf eine S_A Phase hin. Vermutlich sind die gekippten Reflexe messtechnisch bedingt. Die SAXS Aufnahmen von **3a** zeigen wieder intensivere Reflexe entlang des Meridians, die jedoch nicht so ausgeprägt sind, wie bei **3b**.

Substanz **3e** bildet in Abhängigkeit der Temperatur zwei verschiedenen Mesophasen. Diese sind während des Abkühlens eine S_A Phase (61 – 33 °C) und eine Col_h Phase (kolumnar, hexagonal) (33 – 26 °C). Durch die Aufnahme von POM Bilder konnten beide Phasen identifiziert werden (siehe Kapitel 5.1.1). Mit Hilfe von SAXS Aufnahmen wurden die Beobachtungen verifiziert.

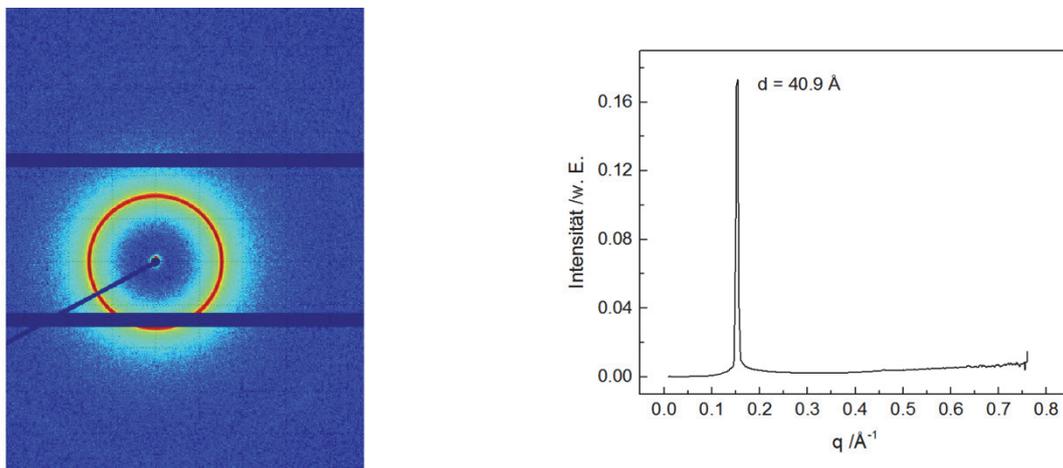


Abbildung 5.17 Links: SAXS Diffraktogramm von **3e** bei 55 °C; smektischer Mesophase. Rechts: Radiale Intensitätsverteilung entlang des Meridians, $d_{001} = 40.9 \text{ \AA}$.

Abbildung 5.17 zeigt das 2D SAXS Diffraktogramm von **3e** bei 55 °C in der smektischen Phase. Es ist ein scharfer Reflex bei $q = 0.153 \text{ \AA}^{-1}$ zu sehen. Dies entspricht einem Schichtabstand von $d_{001} = 40.9 \text{ \AA}$. Das Molekül hat eine Länge von $l = 29.1 \text{ \AA}$, daraus errechnet sich ein d/l Verhältnis von 1.4. Die Moleküle bilden daher eine ineinander verflochtene bimolekulare Schicht. Der geschlossene Ring des Reflexes deutet darauf hin, dass die Moleküle in der smektischen Phase keine starke Vorzugsrichtung haben.

Im 2D SAXS Diffraktogramm von **3e** bei 35 °C (siehe Abbildung 5.18) sind mehrere Reflexe zu erkennen. Die Reflexe können den Werten 54.7, 39.0, 27.4, 18.2, 13.7 und 10.8 Å zugeordnet werden und sie stehen in einem Verhältnis von $1:1/\sqrt{2}:1/2:1/3\dots$ zueinander. Diese Anordnung der Reflexe entspricht einer Col_h Struktur. Aus dem Hauptreflex $q = 0.133 \text{ \AA}^{-1}$ kann über die Bragg-Gleichung für kolumnare Strukturen $d_{100} = 54.7 \text{ \AA}$ berechnet werden. Dieser Wert gibt den Abstand zwischen den Mittelpunkten der kolumnaren Säulen an (Abbildung 5.19). Die Länge des Moleküls ist $l = 30.8 \text{ \AA}$. Da der Radius der Säulen größer ist, haben die Moleküle einen gewissen Abstand zueinander. Vermutlich lagern sich die Moleküle so zusammen, dass die polaren cyclischen Carbonatgruppen nach innen zeigen und die aliphatischen Ketten nach außen.

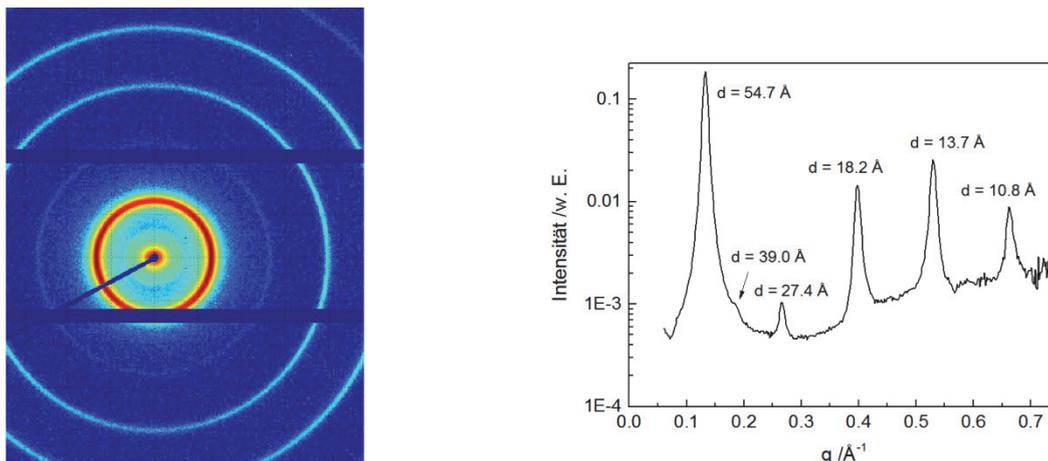


Abbildung 5.18 Links: SAXS Diffraktogramm von **3e** bei 35 °C; kolumnare Mesophase. Rechts: Radiale Intensitätsverteilung entlang des Meridians, $d_{100} = 54.7 \text{ \AA}$ (Abstand der Mittelpunkte von zwei Säulen). Logarithmische Skalierung zu besseren Darstellung der Messwerte.

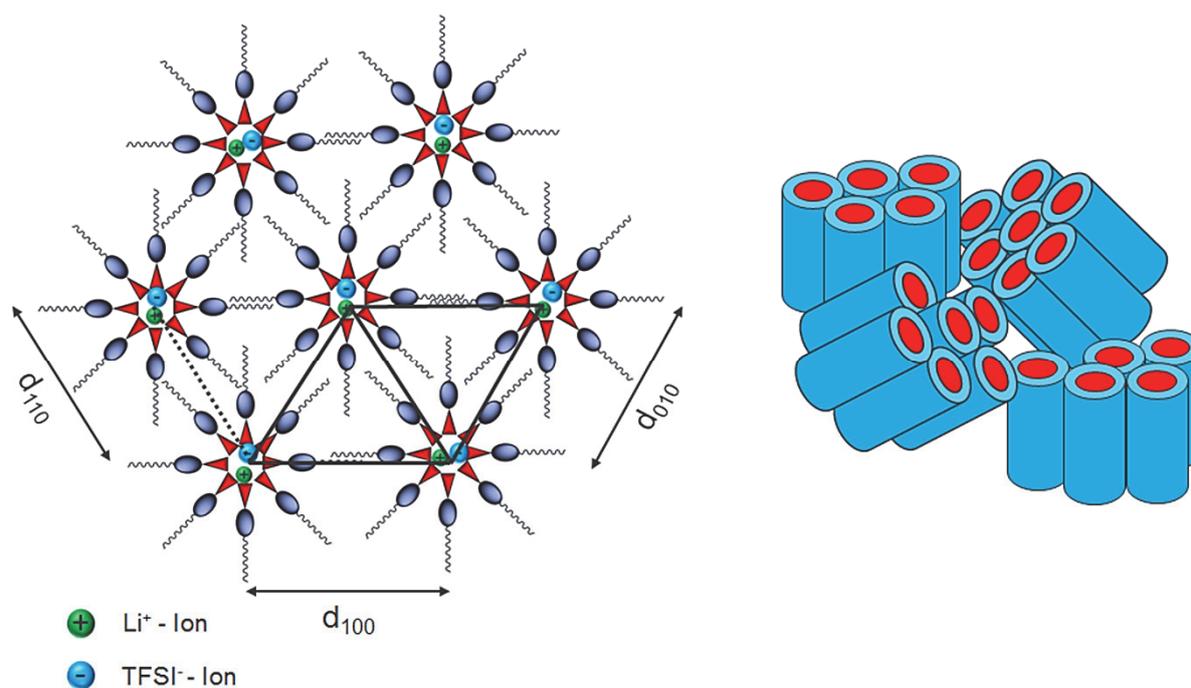


Abbildung 5.19 Links: Strukturelle Anordnung von **3e** in einer kolumnaren Phase mit der Ausbildung von Ionenkanälen (rot). Darstellung der hexagonalen Einheitszelle. Rechts: Schematische Illustration der makroskopischen Anordnung der Säulen in der kolumnaren Phase. Die Ionenkanäle sind in Rot dargestellt. Die Anzahl der Moleküle pro Säule sind frei gewählt.

Cyclische Carbonate können Li-Salze dissoziieren. Wird die Substanz mit einem Lithiumsalz gemischt, bilden sich daher sogenannte Ionenkanäle für Li-Ionen. Die Bildung von Ionenkanälen bei flüssigkristallinen Substanzen mit polaren Gruppen wird auch verschiedentlich in der Literatur beschrieben.^{14,16,17,64,75,124,125} So beschreibt *Kato et al.* die Ausbildung von

Ionenkanälen bei einem Gallussäurederivat mit C_8 Alkylketten und einem cyclischen Carbonat als polare Gruppe.¹⁴ Wie aus dem SAXS Diffraktogramm von **3e** zu entnehmen ist, sind die Säulen makroskopisch nicht geordnet und die einzelnen Ionenkanäle sind unterbrochen (Abbildung 5.19 rechts). Daher zeigen die Leitfähigkeitsmessungen von **3e** gemischt mit 10 mol% LiTFSI in der Col_h auch keine verbesserte Leitfähigkeit gegenüber den Messungen in der isotropen Phase (Kapitel 5.3).^{17,76,122,124}

5.2.1 Abmischungen mit LiTFSI

Um den Einfluss von Lithiumsalzen auf die molekulare Anordnung der flüssigkristallinen Substanzen zu untersuchen, wurden diese mit verschiedenen Konzentrationen an LiTFSI gemischt und von diesen Mischungen SAXS Messungen durchgeführt.

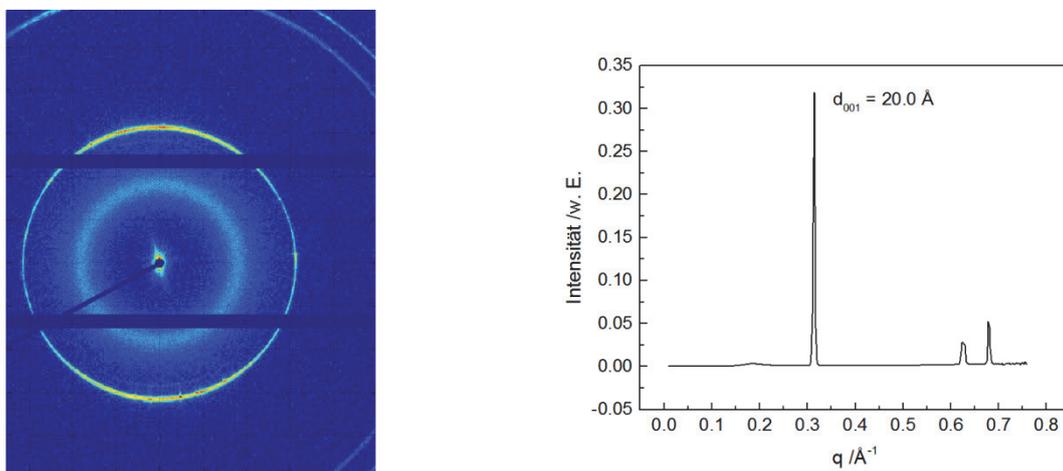


Abbildung 5.20 Links: SAXS Diffraktogramm von **3b** mit 10 mol% LiTFSI bei 40 °C. Rechts: Radiale Intensitätsverteilung entlang des Meridians, $d = 20.0 \text{ Å}$.¹⁰⁴

Bei der Abmischung von **3b** mit 10 mol% LiTFSI erkennt man zwei scharfe, sichelförmige Reflexe entlang des Meridians (Abbildung 5.20). Daraus resultiert, dass sich die Li-Salz Mischung von **3b** genauso wie die Reinsubstanz in einer smektischen Phase orientiert. Der intermolekulare Abstand von $d_{001} = 20.0 \text{ Å}$ und das d/l Verhältnis von 0.82 sind etwas größer, als bei der Reinsubstanz (Tabelle 5.4, Abbildung 5.23, links). Die Mischung von **3b** bildet wie die Reinsubstanz eine monomolekulare Schicht. Der größere Schichtabstand deutet darauf hin, dass sich die Li^+ und TFSI $^-$ Ionen zwischen die Schichten der smektischen Phasen eingelagert haben.

Von **3c** wurden Li-Salz Mischungen bei 5, 10, 20 und 40 mol% gemessen. Bei der Abmischung mit 5 mol% LiTFSI erkennt man zwei scharfe Reflexe entlang des Meridians bei

$d = 21.3 \text{ \AA}$ (Abbildung 5.21). Ähnlich wie bei **3c** ohne LiTFSI ergibt sich ein d/l Verhältnis von 0.83 und die Anordnung in einer monomolekularen Schicht; d.h. bis zu einer Konzentration von 5 mol% hat das Li-Salz fast keinen Einfluss auf die intermolekulare Struktur. Erhöht man die LiTFSI Konzentration auf 10 mol%, sind im SAXS Diffraktogramm zwei Reflexe zu erkennen (Abbildung 5.22). Dies sind die Reflexe bei $d_{001} = 35.9 \text{ \AA}$ und bei $d_{002} = 22.1 \text{ \AA}$. Der innerste Reflex wird als d_{001} Reflex indexiert und gibt den Abstand zwischen den Schichten in der smektischen Phase an. Das Verhältnis zwischen den beiden Reflexen ist 1:1.6.

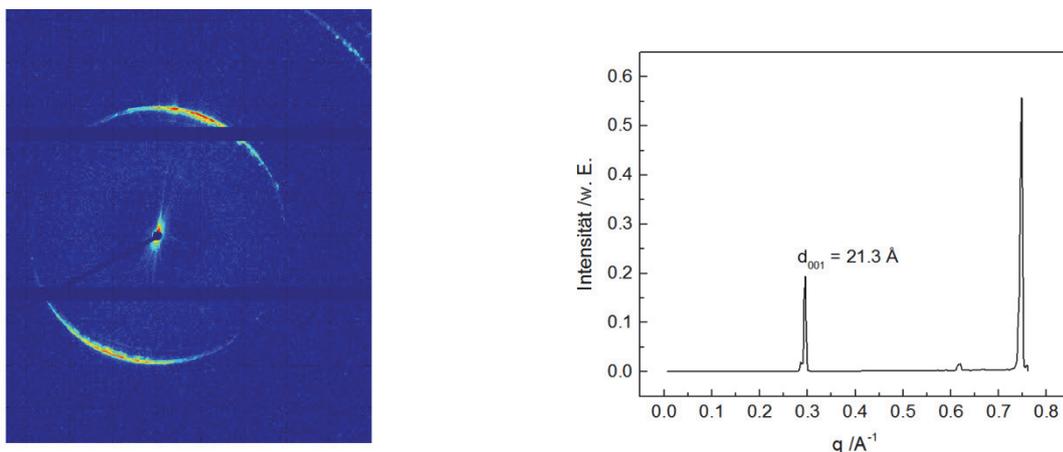


Abbildung 5.21 Links: SAXS Diffraktogramm von **3c** mit 5 mol% LiTFSI bei 45 °C; orientiert in smektischer Mesophase. Rechts: Radiale Intensitätsverteilung entlang des Meridians, $d = 21.3 \text{ \AA}$.

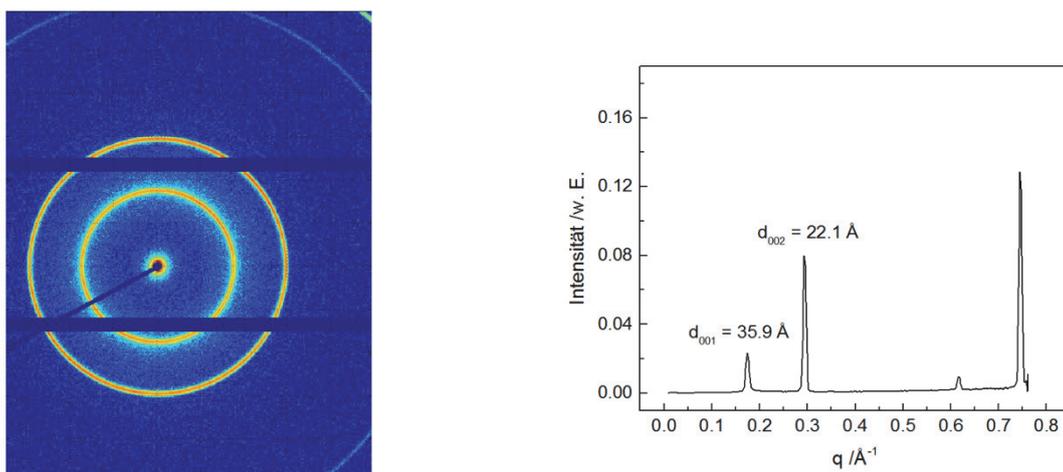


Abbildung 5.22 Links: SAXS Diffraktogramm von **3c** mit 10 mol% LiTFSI bei 40 °C; nicht orientiert. Rechts: Radiale Intensitätsverteilung entlang des Meridians, $d_{001} = 35.9 \text{ \AA}$ und $d_{002} = 22.1 \text{ \AA}$.

Eine weitere Erhöhung der Li-Salzkonzentration auf 20 mol% führt zu einer Veränderung des Abstandverhältnisses der beiden Reflexe. Wie bei 10 mol% LiTFSI sind im Diffraktogramm zwei scharfe Reflexe zu erkennen und zwar bei $d_{001} = 37.6 \text{ \AA}$ und $d_{002} = 18.9 \text{ \AA}$ (Abbildung 5.23, rechts). Die d-Werte der beiden Reflexe stehen nun im Verhältnis von 1:2 zueinander. Ein Verhältnis der Reflexe von 1:2 ist typisch für eine bimolekulare, laminare Struktur. Aus dem d_{001} Reflex, der den Schichtabstand angibt und der Moleküllänge $l = 25.9 \text{ \AA}$ errechnet sich ein d/l Verhältnis von 1.45 für 20 mol% LiTFSI, sowie 1.5 für 40 mol%. Die Moleküle orientieren sich daher in einer ineinander verflochtenen bimolekularen, smektischen Phase (Abbildung 5.15b). Die Bildung einer bimolekularen Schicht kann durch die bevorzugte Anlagerung der Ionen an die polaren Teile des Moleküls erklärt werden. Dadurch erhöht sich die Polarität der polaren Seite, welches zu einer verstärkten Mikrophasen Separation zwischen dem unpolaren und polaren Teil des Moleküls führt. Bei **3c** mit 10 mol% LiTFSI ist der Reflex bei d_{001} weniger scharf ausgeprägt und hat eine geringere Intensität. Vermutlich bildet sich keine klare bimolekulare Schicht. Das Verhältnis zwischen den beiden Reflexen von 1:1.6 deutet auch darauf hin.

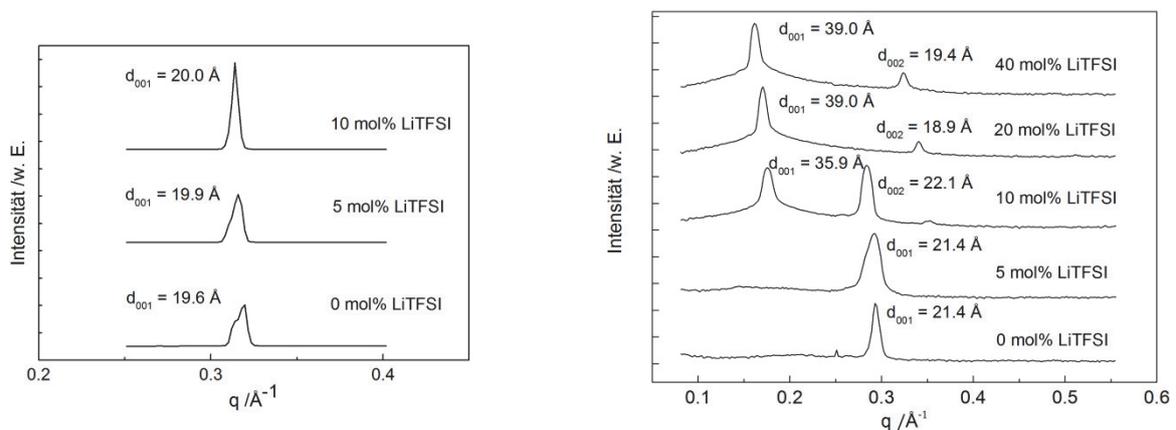


Abbildung 5.23 Links: SAXS Kurven von **3b** gemischt mit verschiedenen Konzentrationen an LiTFSI. Rechts: SAXS Kurven von **3c** gemischt mit verschiedenen Konzentrationen an LiTFSI. Logarithmische Darstellung. Die Kurven wurden für eine bessere Darstellung vertikal verschoben.¹⁰⁴

In den SAXS Diffraktogrammen von **6a** und **8a** gemischt mit 10 mol% LiTFSI erkennt man einen scharfen Reflex mit hoher Intensität bei $d_{001} = 34.8 \text{ \AA}$ und entsprechend bei $d_{001} = 34.8 \text{ \AA}$ und einen schwächeren Reflex bei $d_{002} = 17.4$ und $d_{002} = 17.5 \text{ \AA}$ (Abbildung 5.24 und 5.25). Das Verhältnis der beiden Reflexe d_{001} zu d_{002} ist 1:2, was auf eine bimolekulare, laminare Struktur hindeutet. Im Vergleich zum perfluorierten Molekül **3b**, bildet sich bei der teilfluorierten Substanz **6a** und der nichtfluorierten Verbindung **8a** schon

bei einer Li-Salz Konzentration von 10 mol% eine bimolekulare Schicht aus. Geringere Konzentrationen an Li-Salz haben daher schon eine Auswirkung auf die Anordnung der Moleküle.

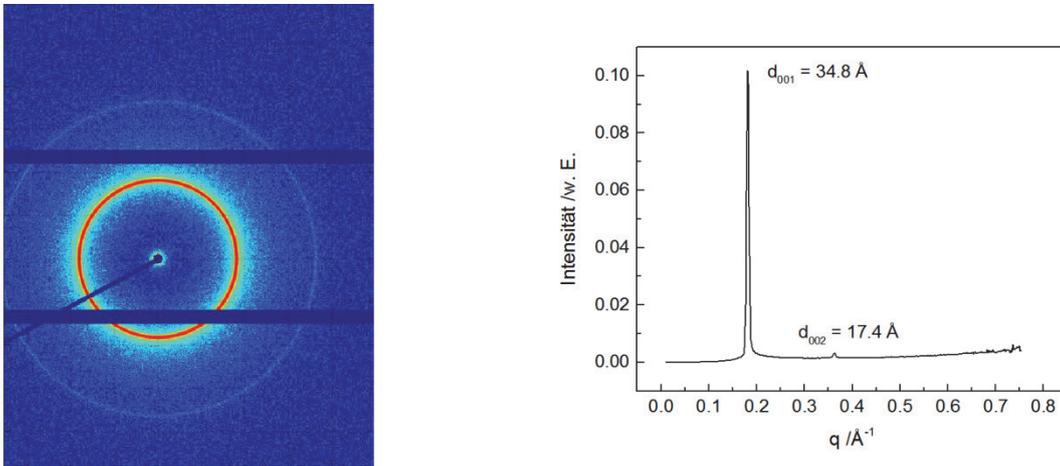


Abbildung 5.24 Links: SAXS Diffraktogramm von **6a** gemischt mit 10 mol% LiTFSI bei 40 °C. Rechts: Radiale Intensitätsverteilung entlang des Meridians, $d_{001} = 34.8 \text{ \AA}$ und $d_{002} = 17.4 \text{ \AA}$.

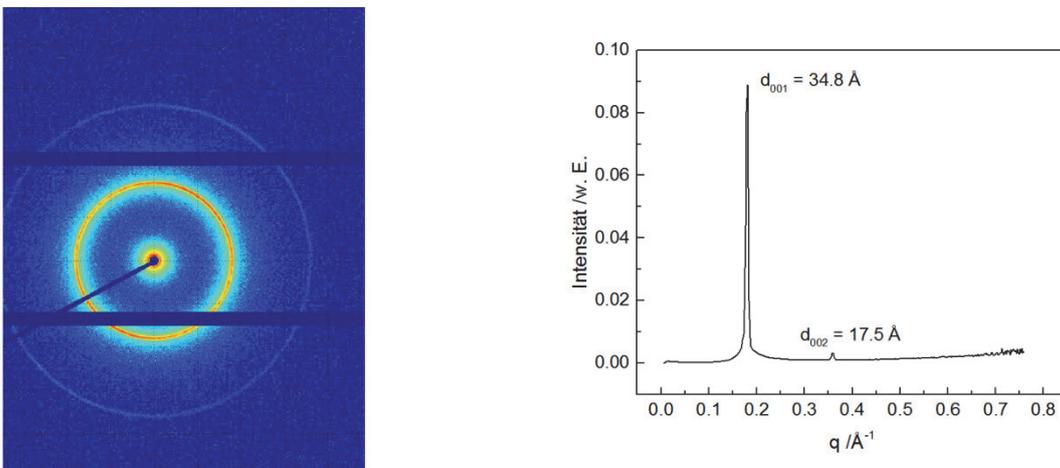


Abbildung 5.25 Links: SAXS Diffraktogramm von **8a** gemischt mit 10 mol% LiTFSI bei 25 °C. Rechts: Radiale Intensitätsverteilung entlang des Meridians, $d_{001} = 34.8 \text{ \AA}$ und $d_{002} = 17.5 \text{ \AA}$.

5.2.2 Ausrichtung der Li-Salz Mischung von **3a** im magnetischen Feld

Die Li-Salzmischungen von **3a** bilden, wie die Mischungen von **3b** und **3c** während des Abkühlens aus der isotropen Schmelze eine smektische Phase. Im Vergleich zu **3b** und **3c** zeigen die Moleküle jedoch keine bevorzugte Orientierung innerhalb der smektischen Phase. Um den Einfluss eines Magnetfeldes auf die Ausrichtung der Moleküle zu zeigen, wurden die Mischung von **3a** mit 10 mol% einem Magnetfeld von 9.4 T ausgesetzt. Dazu wurden der Probenhalter der WAXS/SAXS Messungen, in dem die Substanzen zwischen zwei Glimmer-

plättchen aufgebracht sind, in eine Magnetkammer gebracht, bis zur isotropen Temperatur erhitzt und dann unter dem Einfluss eines Magnetfeldes von 9.4 T mit 0.5 K min^{-1} auf 20 °C heruntergekühlt. Die magnetischen Feldlinien wirken senkrecht zur Filmoberfläche (Abbildung 5.26). Nach der Ausrichtung im Magnetfeld wurde sofort die Orientierung mit WAXS gemessen.

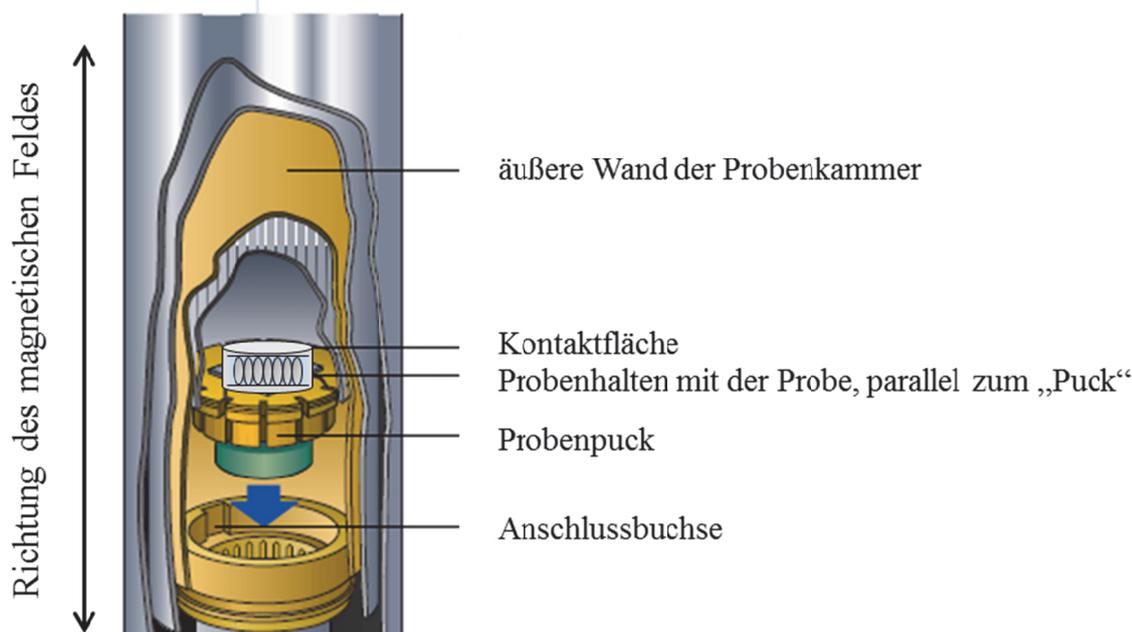


Abbildung 5.26 Schematische Zeichnung der Magnetkammer. Der Probenhalter mit der flüssigkristallinen Probe wurde parallel auf den Probenpuck gebracht. Das Magnetfeld wirkt senkrecht zum Puck, d.h. parallel zur Längsachse der Moleküle. Die Moleküle richten sich entlang des Magnetfeldes aus.¹²⁶

Das 2D WAXS Muster zeigt eine in-plane Orientierung für **3a** (Abbildung 5.27). Dies ist an der verstärkten Streuintensität des inneren Reflexes (Kleinwinkelreflex) entlang der x-Achse zu erkennen. Das heißt, die Längsachsen der Moleküle orientieren sich entlang des Magnetfeldes. Die Schichtebene der smektischen Mesophase ist senkrecht zu den Feldlinien ausgerichtet. Bei der nicht orientierten Probe ist im Kleinwinkelbereich nur ein diffuser Ring zu sehen. Aus dem q -Wert des innersten Reflexes ($q = 0.20 \text{ Å}^{-1}$) der orientierten Probe kann der Schichtabstand $d_{001} = 30.9 \text{ Å}$ berechnet werden. **3a** hat eine Moleküllänge $l = 20.9 \text{ Å}$, daraus errechnet sich ein $d/l = 1.5$. Dieser Wert deutet auf eine bimolekulare Struktur hin.

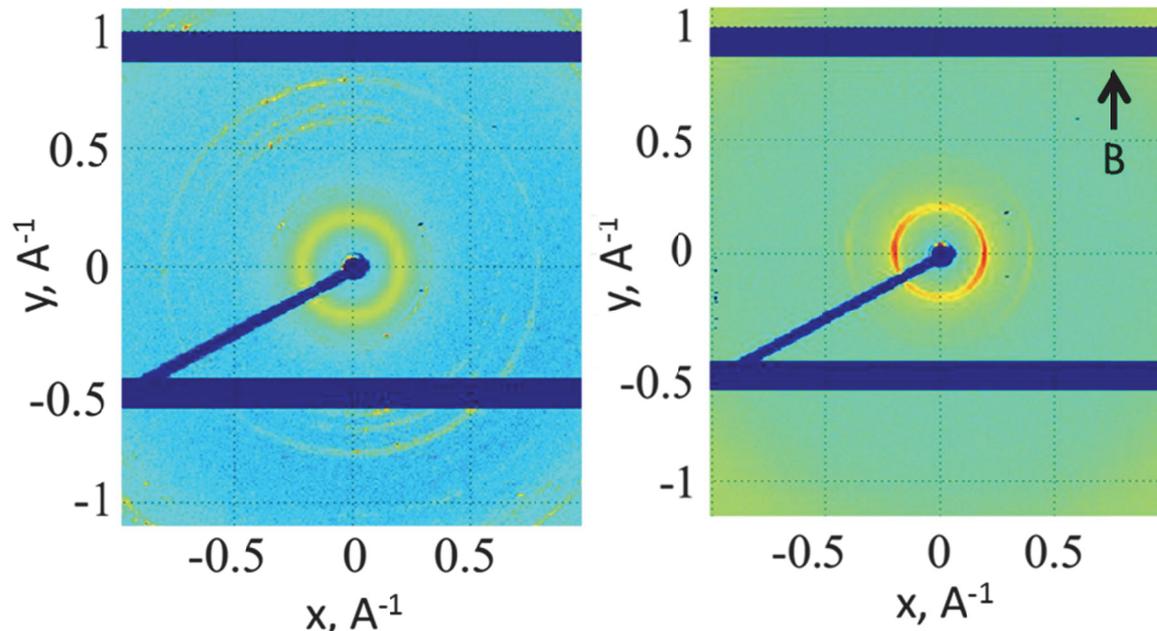


Abbildung 5.27 WAXS Diffraktogramm von **3a** gemischt mit 10 mol% LiTFSI bei 20 °C. Links: Nicht orientierte Probe; Rechts: In smektischen Schichten orientierte Probe, $d_{00l} = 30.9 \text{ \AA}$. Der Pfeil zeigt die Richtung des Magnetfeldes.

5.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den SAXS/WAXS Messungen

Die WAXS/SAXS Messungen zeigen, dass sich sowohl die Reinsubstanzen, als auch die Li-Salzmischungen in einer smektischen Phase anordnen. Ausnahme ist **3e** zwischen 33 – 26 °C, das eine Col_h Phase ausbildet. Perfluorierung verbessert die Orientierung innerhalb der smektischen Phase. Gemischt mit Li-Salz bilden die mesogenen Moleküle 2D Ionenkanäle. Die Messungen zeigen auch, dass sich das Li-Salz bevorzugt an die polaren Regionen der Moleküle anlagern und zu einer Erweiterung der Schichtabstände innerhalb der smektischen Struktur führt. Die Moleküle der Li-Salzmischung von **3a** konnten im magnetischen Feld orientiert werden.

5.3 Leitfähigkeitsmessungen und Diffusion

Von den Li-Salz Mischungen der flüssigkristallinen Substanzen wurde die temperaturabhängige Leitfähigkeit mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie gemessen. Wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit, wurden alle Messungen in einer mit Argon gefüllten Glovebox durchgeführt.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden zwei verschiedene Elektroden verwendet. Beide Messzellen erlauben eine Messung der ionischen Leitfähigkeit von allen drei Phasen (isotrop, flüssigkristallin und kristallin) der mesogenen Verbindungen. Die Richtung des Stromflusses ist in den Messzellen verschieden, dadurch ist es möglich die anisotrope Leitfähigkeit zu bestimmen. Messzelle A ist eine IDA Elektrode (Interdigitated Array), die von *ALS*, Japan gekauft wurde.¹²⁷ Bei Messzelle B handelt es sich um ein paar mit ITO beschichtete Glasplättchen. Zur Messung der Leitfähigkeit wurden die Li-Salzmischungen auf die Elektroden gebracht, oberhalb des isotropen Punktes erwärmt (100 °C) und die ionische Leitfähigkeit während des Abkühlens gemessen. Die Kühlrate betrug ca. 1 K min⁻¹.¹²⁸ Für die Messungen der Flüssigelektrolyte wurde mit eine Flüssigkeitselektrode der Firma *SI Analytics GmbH* verwendet.

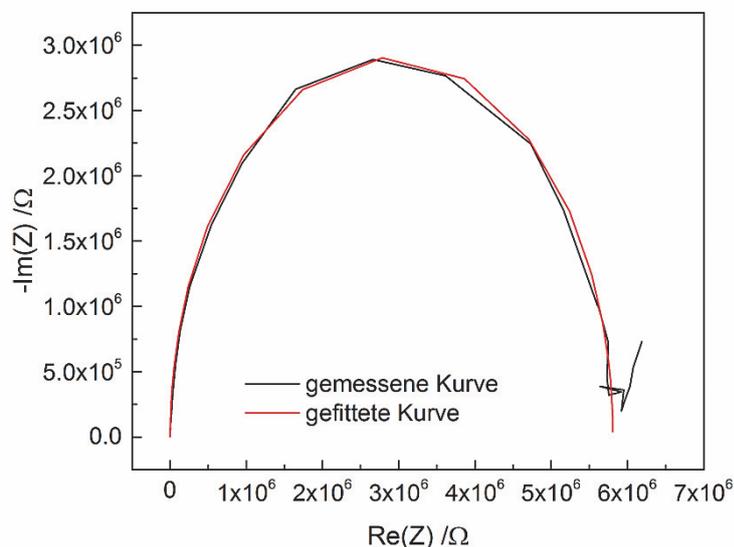


Abbildung 5.28 Nyquist-Plot (schwarz) der gemessenen Daten und die gefitteten Daten (rot) der Impedanzmessung von **15** mit 10 Mol% LiTFSI bei 25° C mit der ITO-Zelle (Zelle B).¹²⁹

Alle mittels Impedanzspektroskopie gemessenen Diagramme wurden als Nyquist-Plots dargestellt. Hier wird der negative Imaginärteil (y-Achse) gegen den Realteil (x-Achse) der Impedanz aufgetragen (Abbildung 5.28). Mittels eines passenden R,C-Ersatzschaltbildes wurden

die Kurven gefittet. Abbildung 5.28 demonstriert exemplarisch den fitting Vorgang an der 10%igen Li-Salzmischung von **15**. Die schwarze Kurve zeigt den Nyquist-Plot der gemessenen Daten und die mittels Ersatzschaltbild gefittete Kurve ist in Rot dargestellt. Als Ersatzschaltbild wurde für die meisten Messungen das R1+C2/R2 Ersatzschaltbild gewählt. Aus dem reziproken Wert des Widerstand R2 wird dann unter Berücksichtigung der Zellkonstanten d/A die Leitfähigkeit σ berechnet. A ist die Fläche der Elektrode und d der Abstand zwischen den Elektrodenflächen.

$$\sigma = \frac{d}{AR} \quad (23)$$

Die Warburg-Impedanz wurde bei den Messungen nicht berücksichtigt. Diese entsteht dadurch, dass Ionen in einer Lösung einer Diffusionslimitierung unterliegen. Im Nyquist-Diagramm ist die Warburg-Impedanz als Gerade bei sehr niedrigen Frequenzen nach dem Schnittpunkt des Halbkreises mit der x-Achse, sichtbar. Zur Beschreibung des temperaturabhängigen Ionentransportes in flüssigkristallinen Medium gibt es verschiedene Ansätze. In dieser Arbeit wurden das Model nach Arrhenius und das nach Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) gewählt (siehe Kapitel 2.3.1 und Kapitel 2.3.2).

5.3.1 Messzellen

5.3.1.1 IDA Elektrode (Messzelle A)

Bei einer IDA Elektrode wird mit Hilfe der Risographie ein mikroelektronisches Muster auf ein isoliertes Glas aufgebracht. Die Elektrode besteht aus 65 Paaren. Dadurch erzielt man hohe Empfindlichkeiten bei kleinen Probenmengen. Die Richtung des elektrischen Feldes ist parallel zur Probenoberfläche. Um die Orientierung der Substanzen in der flüssigkristallinen Phase zu verbessern, wurde die Probe auf der Probenfläche oberhalb der isotropen Temperatur mit einem Glasplättchen bedeckt. Bei den Substanzen, die eine smektische Phase ausbilden, wird die Leitfähigkeit parallel zur Schichtebenen der smektischen Struktur gemessen. Abbildung 5.29, links zeigt die IDA Elektrode und in Abbildung 5.29, rechts ist die Messanordnung mit den jeweiligen Anschlüssen dargestellt. Zur Messung der Leitfähigkeit werden folgende Anschlüsse kombiniert. Blau: Arbeitselektrode 1 (WE 1) + Referenzelektrode 1 (Ref 1); rot: Arbeitselektrode 2 (WE 2) + Gegenelektrode (CA 1). Die Temperierung der Messzelle erfolgt über einen Aluminiumheizblock (in Abbildung nicht dargestellt). Die meisten der hier untersuchten Substanzen bilden eine smektische Schichtstruktur. Daher wurde für die Messung der Ionenleitfähigkeit überwiegend die IDA Elektrode verwendet.^{67,130,131}

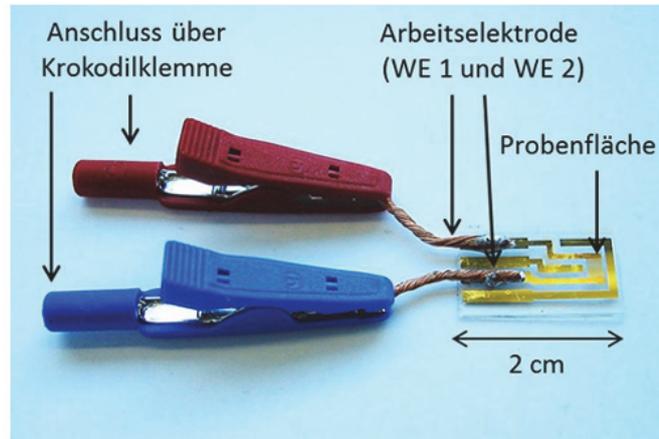
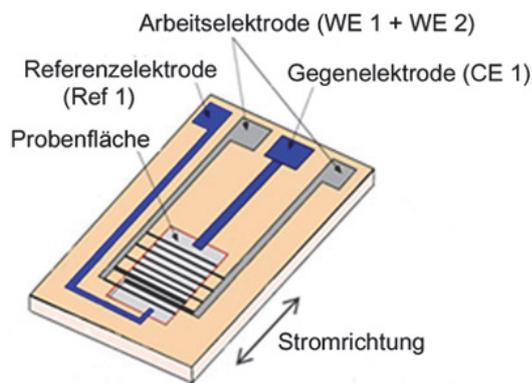


Abbildung 5.29 Messzelle A, IDA-Elektrode. Links: Schematische Zeichnung der IDA-Elektrode. Rechts: Versuchsaufbau mit Anschlüssen.¹²⁷

5.3.1.2 ITO Elektrode (Messzelle B)

Messzelle B besteht aus einem Paar Glasplättchen, die mit der leitenden Verbindung ITO (Indium Zinn Oxid) beschichteten sind (Abbildung 5.30).

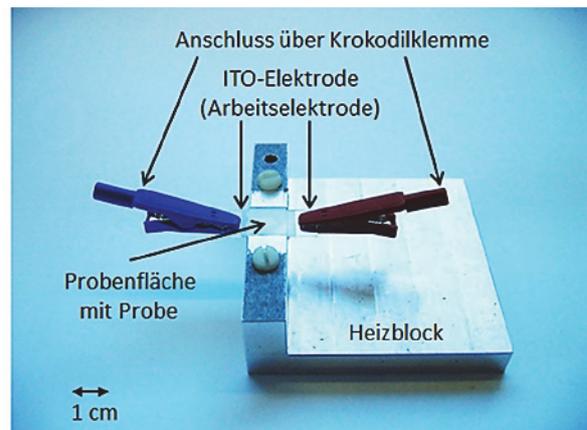
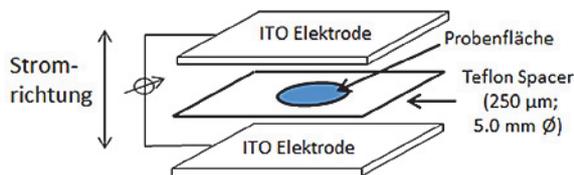


Abbildung 5.30 Messzelle B, ITO-Elektrode. Links: Schematische Zeichnung der ITO-Elektrode. Rechts: Versuchsaufbau mit Anschlüsse und Heizblock zur Temperierung der Probe.

ITO ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 3 – 4 eV und der besonderen Eigenschaft im Wellenlängenbereich von 300 – 2000 nm zu 80 – 90% lichtdurchlässig, also transparent zu sein.¹³² Der Abstand zwischen beiden Elektroden ist 250 µm und wird durch einen Teflon-spacer fixiert. Der Durchmesser der Probenfläche beträgt 5.0 mm. Die Kontaktierung erfolgt wie bei der IDA-Elektrode mit Krokodilklemmen, wobei wieder blau: WE 1 + Ref 1 und rot: WE 2 + CE 1 zusammengeschlossen wurden. Die Temperierung der Messzelle erfolgte über einen Aluminiumheizblock. Bei dieser Elektrode ist die Richtung des elektrischen Feldes senkrecht zur Probenoberfläche, d.h. der Stromfluss ist parallel zur Längsachse der Moleküle und senkrecht zur Schichtebenen der smektischen Phase.^{67,128}

5.3.2 Bestimmung der Zellkonstante für die Leitfähigkeitselektroden¹³³

Von den drei Elektroden wurde die Zellkonstante mit Hilfe einer Verdünnungsreihe von KCl-Lösungen bestimmt. Die Leitfähigkeit der jeweiligen Konzentration wird bei Raumtemperatur mittels Impedanzspektroskopie gemessen und anschließend gefittet. Die Leitfähigkeiten der KCl-Lösungen bei der jeweiligen Temperatur können aus der Literatur entnommen werden. Durch Multiplikation des gemessenen Widerstandes (R_{imp}) mit dem jeweiligen Literaturwert (σ_{KCl}) wird die Zellkonstante (K_{Zelle}) berechnet. Der Berechnung liegt folgende Gleichung zu Grunde

$$K_{Zelle} = \sigma_{KCl(lit)} \times R_{Imp} \quad (31)$$

Die erhaltenen Werte werden gemittelt um den Fehler zu minimieren. Die Fehlerberechnung erfolgt über die Bestimmung der Standardabweichung (Tabellen 5.5; 5.6 und 5.7).

Tabelle 5.5 Berechnete Werte zur Bestimmung der Zellkonstante für Messzelle A (IDA-Elektrode).

Konz. KCl/molL ⁻¹	R _{imp} /S ⁻¹	σ_{KCl} /S cm ⁻¹ (Lit, 25 °C)	K _{Zelle} /cm ⁻¹
0.001	373	1.47×10 ⁻⁴	0.055
0.01	48	1.41×10 ⁻³	0.068
0.1	6	1.29×10 ⁻²	0.077
Mittelwert:			0.07 ± 0.009

Die Zellkonstante für Messzelle A (IDA-Elektrode) beträgt 0.07 ± 0.009 cm⁻¹.

Tabelle 5.6 Berechnete Werte zur Bestimmung der Zellkonstante für Messzelle B (ITO-Elektrode).

Konz. KCl/molL ⁻¹	R _{imp} /S ⁻¹	σ_{KCl} /S cm ⁻¹ (Lit, 29 °C)	K _{Zelle} /cm ⁻¹
0.001	933	1.59×10 ⁻⁴	0.148
0.01	163	1.52×10 ⁻³	0.247
0.1	13	1.38×10 ⁻²	0.179
Mittelwert:			0.19 ± 0.04

Die Zellkonstante für die Messzelle B (ITO-Elektrode) beträgt 0.19 ± 0.04 cm⁻¹.

Tabelle 5.7 Berechnete Werte zur Bestimmung der Zellkonstante für die Flüssigelektrode.

Konz. KCl/molL ⁻¹	R _{imp} /S ⁻¹	σ_{KCl} /S cm ⁻¹ (Lit, 23 °C)	K _{Zelle} /cm ⁻¹
0.01	762	1.36×10 ⁻³	1.035
0.1	89	1.24×10 ⁻²	1.104
1.0	12	1.08×10 ⁻¹	1.296
Mittelwert:			1.14 ± 0.1

Die Zellkonstante für die Flüssigelektrode beträgt 1.14 ± 0.1 cm⁻¹.

5.3.3 Referenzmessung

Die Zuverlässigkeit der Messzelle A (IDA-Zelle) und der Messzelle B (ITO) wurde über die Leitfähigkeitsmessung einer literaturbekannten Verbindung bestimmt. In dieser Arbeit ist diese Substanz **15**.¹⁷ Wie aus den Messwerten zu entnehmen ist, erhält man gute Übereinstimmungen mit den Literaturwerten.

Tabelle 5.8 Leitfähigkeitsmessung σ /S cm⁻¹ von **15** mit 10 mol% LiTFSI bei 22 °C.

Shimura et al.	Zelle B (ITO)	Zelle A (IDA)
2.2×10^{-8}	2.1×10^{-8}	2.7×10^{-8}

5.3.4 Einfluss der Fluorierung am aromatischen Ring auf die Ionenleitfähigkeit

Um den Einfluss der Fluorierung am aromatischen Ring auf die ionische Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der perfluorierten, difluorierten und nichtfluorierten Substanzen mit einer C₁₀ und einer C₁₂ Alkylkette mit der IDA Elektrode gemessen und als Arrhenius-Plot gegen T⁻¹ aufgetragen (Abbildung 5.31). Alle Proben sind Mischungen mit 10 mol% LiTFSI. Die Messkurven wurden sowohl mit der Arrhenius Gleichung, als auch mit der Gleichung nach VFT gefittet und die fitting Parameter bzw. die berechneten Aktivierungsenergien in Tabelle 5.9 eingetragen. In den einzelnen Messkurven wurde die isotrope Temperatur (T_{iso}) jeweils mit einem Stern markiert.

Es lässt sich erkennen, dass die Messkurven oberhalb einer bestimmten Temperatur leicht gebogen sind und darunter eine lineare Temperaturabhängigkeit zeigen. Diese Temperatur entspricht dem isotropen Punkt, d.h. dem Übergang in die flüssigkristalline Phase. Oberhalb der isotropen Temperatur verhält sich das System wie ein Flüssigelektrolyt und lässt sich sehr gut mit dem VFT Model beschreiben. Die fitting Kurven (rote Kurven) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Messpunkten. Unterhalb der isotropen Temperatur, d.h. in der flüssigkristallinen Phase weicht die VFT fitting Kurve mit sinkender Temperatur immer mehr von der tatsächlichen Messkurve ab. Vor allem an den Kurven der Substanzen **3b**, **6a** und **8a** ist dies zu erkennen. Unterhalb der isotropen Temperatur ist der Kurvenverlauf linear und lässt sich durch eine Arrhenius Kurve (blau) beschreiben. Aus der Steigung der Arrhenius Kurve wird die Aktivierungsenergie E_A berechnet. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass die ionische Leitfähigkeit in den flüssigkristallinen Substanzen unterschiedlichen Leitfähigkeitsmechanismen folgt, je nachdem ob man sich oberhalb oder unterhalb der T_{iso} befindet.

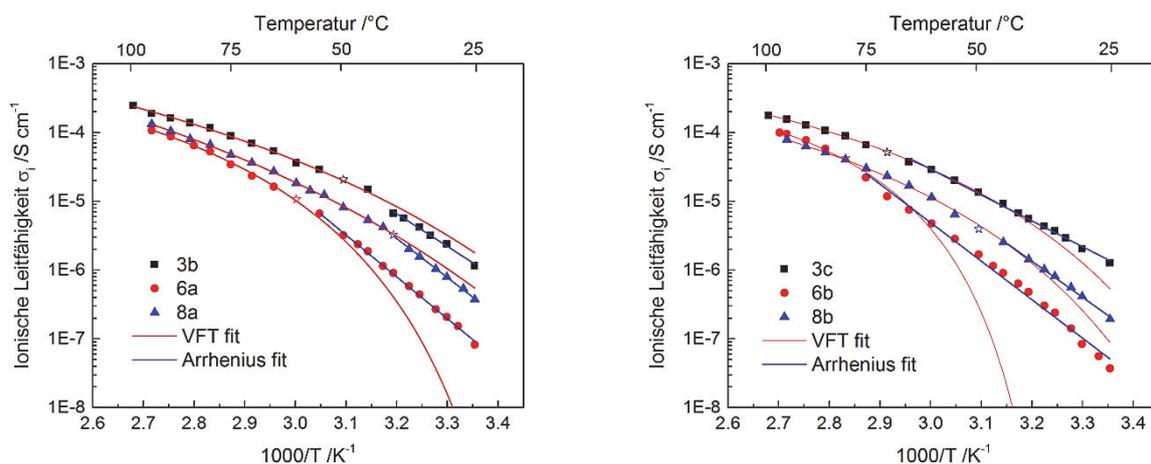


Abbildung 5.31 Arrhenius Plots der ionischen Leitfähigkeit der perfluorierten, difluorierten und nicht fluorierten flüssigkristallinen Verbindungen gemischt mit 10 mol% LiTFSI, gemessen mit Messzelle A. Links: Länge der Alkylkette C_{10} , Substanzen **3b**, **6a** und **8a**. Rechts: Länge der Alkylkette C_{12} , Substanzen **3c**, **6b**, **8b**. Die Sterne in der Kurve bezeichnen T_{iso} .

Wie in Kapitel 2.3.2 erwähnt, beschreibt das VFT Model die Ionenleitfähigkeit in amorphen Systemen in Abhängigkeit der Viskosität. In amorphen Systemen bewegen sich die einzelnen Moleküle, an denen die Ionen des Leitsalzes koordiniert sind als Gesamtes durch die Elektrolytmatrix. T_0 ist die ideale Glasübergangstemperatur, welche normalerweise 30 – 50 K unterhalb des gemessenen T_g liegt. D.h. je niedriger T_0 , desto höher ist auch die ionische Leitfähigkeit. Substanz **3b** hat mit $T_0 = 195.6 \text{ K}$ die niedrigste T_0 und mit $\sigma_i = 1.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei 363 K (90°C) auch die höchste ionische Leitfähigkeit. Dagegen hat **6b** mit $T_0 = 326.0 \text{ K}$ die höchste ideale Glasübergangstemperatur und bei 363 K mit $\sigma_i = 7.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ die geringste ionische Leitfähigkeit.

Die perfluorierten Substanzen **3a** und **3b** haben allgemein eine niedrigere T_0 und damit eine bessere ionische Leitfähigkeit, als die difluorierten Substanzen **6a** und **6b** und die nichtfluorierten Substanzen **8a** und **8b**. Vermutlich verringert die Pefluorierung am aromatischen Ring die intermolekularen Wechselwirkungen und führt somit zu einer Erhöhung der Beweglichkeit der Molekülketten. Eine Difluorierung am aromatischen Ring bewirkt ein zusätzliches Dipolmoment, welches zu einer verstärkten Wechselwirkung zwischen den Molekülen führt. Dadurch wird die Mobilität der Moleküle verringert. Daher haben die difluorierten Substanzen auch den höchsten T_0 .

Tabelle 5.9 Darstellung der thermischen Eigenschaften, der Leitfähigkeiten in der isotropen ($T = 363$ K) und mesogenen Phase (während des Kühlens aus der isotropen Phase, $T = 313$ K), sowie der fitting Parameter der Arrhenius und VFT Modelle der perfluorierten (**3b** und **3c**), difluorierten (**6a** und **6b**) und nichtfluorierten (**8a** und **8b**) Substanzen mit einer C_{10} und C_{12} Alkylkette.

Probe	$T_{\text{iso}} / \text{K}$	T_{g} / K	$\sigma_{\text{i}} / \text{S cm}^{-1}$ (363 K)	$\sigma_{\text{ii}} / \text{S cm}^{-1}$ (313 K)	T_0 / K	$\sigma_0 / \text{S cm}^{-1}$	B $/10^3 \text{ K}$	E_{A} / eV
C_{10} Alkylkette								
3b	326.2	228.6	1.6×10^{-4}	6.7×10^{-6}	195.6	3.0×10^1	12.412	0.94
6a	332.8	245.5	8.8×10^{-5}	9.0×10^{-7}	273.1	3.0×10^{-2}	2.256	1.13
8a	310.4	250.2	1.0×10^{-4}	3.2×10^{-6}	204.3	5.5×10^1	12.225	1.21
C_{12} Alkylkette								
3c	344.1	no	1.3×10^{-4}	5.5×10^{-6}	248.1	4.4×10^{-2}	3.069	0.75
6b	356.6	252.7	7.7×10^{-5}	4.8×10^{-7}	326.0	5.1×10^{-4}	0.258	1.11
8b	322.0	266.3	6.2×10^{-5}	1.4×10^{-6}	253.2	5.0×10^{-2}	3.460	1.04

Bei der Auswertung der Arrhenius Plots ergibt sich der gleiche Zusammenhang zwischen Fluorierung und Ionenleitfähigkeit. In der flüssigkristallinen Phase sind die Moleküle in festen Positionen angeordnet und die Ionen bewegen sich, indem sie von der einen Koordinationsstelle zur anderen springen. Die Aktivierungsenergie gibt die Energie der Potentialbarriere an, welche die Ionen überwinden müssen, um von den Koordinationsstellen zu springen. Die perfluorierten Substanzen **3a** und **3b** haben mit $E_{\text{A}} = 0.94$ eV und $E_{\text{A}} = 0.75$ eV die geringste Aktivierungsenergie von den gemessenen Substanzen. Daraus ergibt sich in der mesogenen Phase bei 313 K (40 °C) mit $6.7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ und $5.5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ die höchste ionischen Leitfähigkeiten. Es lässt sich allgemein feststellen, dass eine Perfluorierung am aromatischen Ring, sowohl zu einer Verringerung der E_{A} , als auch des T_0 führt. Daraus resultiert eine Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit.

Eine weitere Beobachtung ist, dass die Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit beim Übergang in die flüssigkristalline Phase abnimmt. Die Krümmung der VFT Kurven, welche das System in der isotropen Phase beschreibt, nimmt mit sinkender Temperatur stark zu, während die Steigung der Arrhenius Kurven gleich bleibt. Dies zeigt sich deutlich bei den VFT Kurven der Substanzen **3c**, **6a**, **6b** und **8b**. Unterhalb des isotropen Punktes beschreibt die Arrhenius Kurve die Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit. Da das Arrhenius Modell eine geringere Temperaturabhängigkeit zeigt, ergibt sich beim Übergang in die mesogene Phase im Vergleich zur isotropen Flüssigkeit eine Verbesserung der Leitfähig-

keit. Ein Beispiel dafür ist Substanz **3c**. Eine Extrapolation der VFT Kurve auf 25 °C würde eine Leitfähigkeit von ca. $5.1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ergeben; tatsächlich ist der gemessene Wert bei $1.3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ und damit um mehr als eine halbe Zehnerpotenz besser.

Der Grund dafür liegt vermutlich in der mesomorphen Struktur der Moleküle. Die flüssigkristallinen Substanzen bilden eine smektische Phase. Mit der IDA Elektrode wird die Leitfähigkeit parallel zu den Schichten gemessen. Durch die Anordnung der Moleküle in einer smektischen Struktur verringert sich die E_A parallel zu den einzelnen Schichten, dadurch wird der Ladungstransport bei niedrigeren Temperaturen erleichtert.

5.3.5 Einfluss der Länge der Alkylkette auf die Ionenleitfähigkeit

Als Modellsubstanz zur Untersuchung des Einflusses der Alkylkettenlänge auf die ionische Leitfähigkeit wurde das perfluorierte Molekül gewählt. Von den Salzmischungen mit 10 mol% LiTFSI der Substanzen **3a** (C_8), **3b** (C_{10}), **3c** (C_{12}), **3d** (C_{14}) und **3e** (C_{16}) wurde jeweils die ionische Leitfähigkeit gemessen und als Arrhenius Plot gegen T^{-1} aufgetragen. Wie aus Abbildung 5.32 zu erkennen ist, haben die Länge der Alkylkette und damit das Molekulargewicht vor allem bei niedrigeren Temperaturen einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Bei höheren Temperaturen, d.h. in der isotropen Schmelze ist diese Temperaturabhängigkeit nicht so stark.

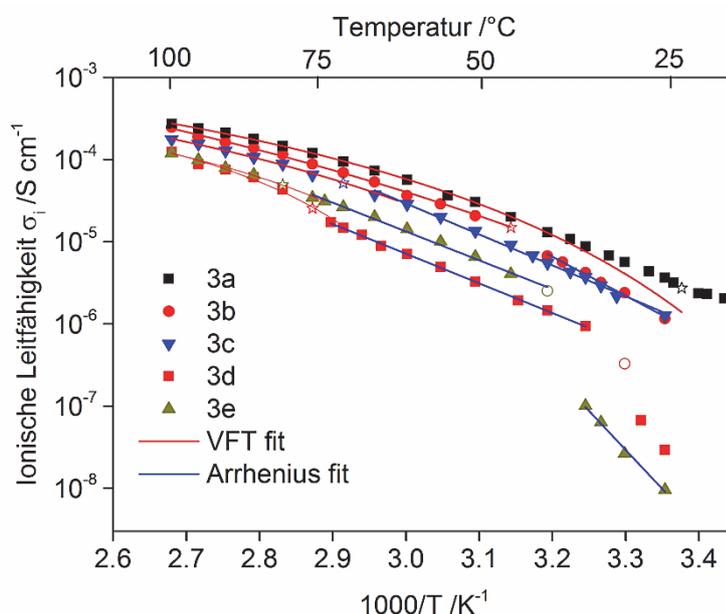


Abbildung 5.32 Arrhenius Plots der ionischen Leitfähigkeit der perfluorierten flüssigkristallinen Substanzen in Abhängigkeit der Länge der Alkylkette gemischt mit 10 mol% LiTFSI; Substanzen **3a** (C_8), **3b** (C_{10}), **3c** (C_{12}), **3d** (C_{14}) und **3e** (C_{16}) gemessen mit Messzelle A. Die Sterne in den Kurven bezeichnen T_{iso} und die Kreise T_{cr} . Oberhalb T_{iso} wurden die Messpunkte mit VFT gefittet (rote Kurve) unterhalb mit der Arrhenius Gleichung (blaue Kurve).

Wiederum können die Kurven in zwei Bereiche unterteilt werden. Oberhalb von T_{iso} (in den Kurven mit einem Stern markiert) ist der Kurvenverlauf leicht gebogen und lässt sich am besten mit der Näherung nach VFT beschreiben. Dagegen ist der Kurvenverlauf unterhalb von T_{iso} linear und lässt sich sehr gut mit der Arrhenius Gleichung beschreiben. Die fitting Parameter der VFT Näherung T_0 , σ_0 und B , sowie die E_A aus der Arrhenius Gleichung sind in Tabelle 5.10 dargestellt.

Tabelle 5.10 Darstellung der thermischen Eigenschaften, der Leitfähigkeit in der isotropen ($T = 373 \text{ K}$) und mesogenen Phase (während des Kühlens aus der isotropen Phase, $T = 313 \text{ K}$), sowie der fitting Parameter der Arrhenius und VFT Gleichungen der perfluorierten Substanzen mit unterschiedlicher Länge der Alkylkette, **3a** (C_8), **3b** (C_{10}), **3c** (C_{12}), **3d** (C_{14}), **3e** (C_{16}).

Probe	T_{iso} /K	T_g /K	T_{Cr} /K	σ_i /S cm ⁻¹ (373 K)	σ_{il} /S cm ⁻¹ (313 K)	T_0 /K	σ_0 /S cm ⁻¹	B /10 ³ K	E_A /eV
3a	292.0	223.2	no	2.7×10^{-4}	1.3×10^{-5}	246.0	4.6×10^{-2}	3.038	--
3b	326.2	228.6	no	2.5×10^{-4}	6.7×10^{-6}	195.6	3.0×10^1	12.412	0.94
3c	344.1	no	280.3	1.8×10^{-4}	5.5×10^{-6}	248.1	4.4×10^{-2}	3.069	0.75
3d	347.8	290.9	299.9	1.2×10^{-4}	1.5×10^{-6}	302.4	3.6×10^{-3}	0.930	0.72
3e	355.2	260.5	309.3	1.2×10^{-4}	2.5×10^{-6}	289.0	4.7×10^{-3}	1.243	1.89 (25 – 35 °C) 0.69 (40 – 75 °C)

Substanzen **3d** und **3e** haben innerhalb des Messbereichs einen Kristallisationspunkt (T_{Cr}) bei 299.9 K bzw. 309.3 K (in Abbildung 5.32 als Kreis dargestellt). Am Kristallisationspunkt bricht die Leitfähigkeit ab und zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Die hohe E_A von 1.89 eV bei Substanz **3e** unterhalb des Kristallisationspunktes drückt die starke Temperaturabhängigkeit aus. Diese Beobachtung entspricht der Theorie, dass in Polymerelektrolyten oder flüssigkristallinen Substanzen, im kristallinen Bereich fast keine ionische Leitfähigkeit mehr vorhanden ist.^{7,12} Wegen der geringen Anzahl an Messpunkten konnte von **3d** die E_A im kristallinen Bereich nicht berechnet werden.

In der isotropen Phase, die nach VFT gefittet wurde, hängt die Ionenleitfähigkeit von T_0 und damit vom T_g ab. Mit Ausnahme von **3a** stimmt dieser Zusammenhang zwischen T_0 und der Ionenleitfähigkeit bei den untersuchten Substanzen. Je länger die Alkylkette und damit der T_g , desto höher ist T_0 und desto geringer ist die Ionenleitfähigkeit. Daher haben die Li-Salz Abmischungen von **3d** und **3e** mit einem T_0 von 302.4 K bzw. 289.0 K den höchsten Wert und damit bei 373 K mit jeweils $1.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ die geringste Ionenleitfähigkeit. Substanz **3a** hat mit $T_0 = 246.0 \text{ K}$ eine höhere T_0 als **3b** ($T_0 = 195.6 \text{ K}$), trotzdem hat **3a** mit

$2.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ($T = 373 \text{ K}$) die höchste Ionenleitfähigkeit von allen gemessenen Verbindungen.

Das Modell von VFT zur Beschreibung der Ionenleitfähigkeit stößt bei **3a** an seine Grenzen. Die Leitfähigkeit in der isotropen Phase ist neben T_0 auch von den Dielektrizitätskonstanten abhängig. Je kürzer die Alkylkette, desto höher ist die Dielektrizitätskonstante, da der Einfluss der polaren Carbonatgruppe immer größer wird. Substanz **3a** hat folglich die höchste Dielektrizitätskonstante. Vermutlich ist deren Einfluss nun so groß, dass das VFT Modell, welches die Ionenleitfähigkeit anhand der Viskosität und damit anhand der Beweglichkeit der Moleküle beschreibt, nicht mehr angewendet werden kann.

In der flüssigkristallinen Phase kann die Ionenleitfähigkeit wieder gut mit der Arrhenius-Näherung beschrieben werden. Für alle Substanzen ist die $E_A < 1 \text{ eV}$, was im Vergleich zu anderen Polymerelektrolyten eine relativ geringe E_A ist.⁴³ Wegen der geringen Anzahl an Messpunkten konnte für **3a** keine E_A berechnet werden. Aus den Messwerten ist zu erkennen, dass die E_A von **3b** über **3c** bis zu **3e** abnimmt, d.h. je länger die Alkylkette, desto geringer ist die E_A . Vermutlich hat die Polarität des Moleküls einen Einfluss auf die E_A . Je polarer das Molekül ist, desto stärker werden die Ionen an das Molekül gebunden und desto höher ist die Potentialbarriere, d.h. die E_A die Überwunden werden muss, damit das Ion von einer Koordinationsstelle zur nächsten hüpf. Wegen der hohen Dielektrizitätskonstanten von cyclischen Carbonaten, neigen diese zur Agglomeration. Eine längere Alkylkette verringert diese und senkt somit die E_A .

Neben den bisher genannten Einflüssen auf die Ionenleitfähigkeit spielt auch das Molgewicht eine Rolle. Je höher das Molgewicht, desto geringer ist der Anteil des cyclischen Carbonats am Molekül. Da nur das cyclische Carbonat zur Ionenleitung beiträgt, sinkt die Ionenleitfähigkeit mit steigendem Molgewicht. Außerdem führt eine längere Alkylkette zu einer früheren Kristallisation der Verbindungen. Wegen diesen Einflüssen haben **3d** und **3e** bei 313 K die geringste ionische Leitfähigkeit.

5.3.6 Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Konzentration an LiTFSI

Substanzen **3b**, **11** (TEO-Einheit) und **12** (Amid-Einheit) wurden mit verschiedenen Konzentrationen an LiTFSI gemischt. Während Substanz **3b** eine flüssigkristalline Phase ausbildet, sind die beiden Verbindungen **11** und **12** innerhalb der Messtemperatur flüssig.

In der flüssigkristallinen Phase bei $T < 50 \text{ °C}$ erzielt man die höchste Leitfähigkeit bei einer Li-Salz Konzentration von 10 mol%. In Abbildung 5.33 ist die temperaturabhängige Leitfähigkeit für Substanz **3b** mit verschiedenen Konzentrationen an LiTFSI dargestellt. Der iso-

trope Phasenübergang ist mit einem Stern gekennzeichnet. Oberhalb des isotropen Punktes wurden die Messpunkte mit dem Modell nach VFT gefittet, unterhalb mit der Arrhenius Gleichung.

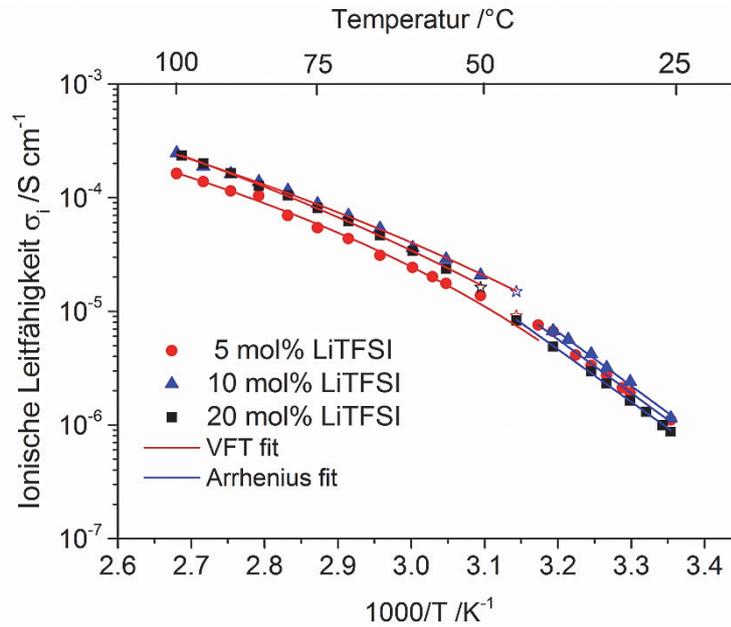


Abbildung 5.33 Arrhenius Plot von **3b** gemischt mit verschiedenen Konzentrationen an LiTFSI. Die Sterne markieren die T_{iso} .

Wie oben schon erwähnt, hängt die Leitfähigkeit beim VFT Modell von T_0 ab. Die Erhöhung der Li-Salzkonzentration von 5 auf 10 mol% senkt die T_0 von 233.4 K bei 5 mol% auf 195.6 K bei 10 mol% LiTFSI. Gleichzeitig erhöht sich die Ionenleitfähigkeit bei 373 K von $1.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ auf $2.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Bis 10 mol% LiTFSI führt eine Erhöhung der Li-Salzkonzentration zu einer Erniedrigung von T_0 und einer Verbesserung der Ionenleitfähigkeit. Höhere Li-Salzkonzentration als 10 mol% LiTFSI führen zu keiner Erhöhung der Ionenleitfähigkeit mehr. Auch bleibt die T_0 annähernd gleich (Tabelle 5.11).

Tabelle 5.11 Darstellung der thermischen Eigenschaften, der Leitfähigkeit in der isotropen ($T = 373 \text{ K}$) und mesogenen Phase (während des Kühlens aus der isotropen Phase, $T = 303 \text{ K}$), sowie der fitting Parameter der Arrhenius und VFT Gleichungen von **3b** mit unterschiedlichen Konzentration an LiTFSI.

LiTFSI /mol%	T_{iso} /°C	T_g /K	σ_i /S cm ⁻¹ (373 K)	σ_{II} /S cm ⁻¹ (303 K)	T_0 /K	σ_0 /S cm ⁻¹	B /10 ³ K	E_A /eV
5	44	253.2	1.6×10^{-4}	1.9×10^{-6}	233.9	3.2×10^{-1}	5.244	0.94
10	47	228.6	2.5×10^{-4}	2.4×10^{-6}	195.6	3.0×10^1	12.412	0.94
20	51	230.5	2.5×10^{-4}	1.6×10^{-6}	194.2	1.3×10^2	14.111	0.92

Eine Erklärung für diese Beobachtung erhält man durch die Betrachtung des Leitfähigkeitsmechanismus. Nach Gleichung 1 (siehe Kapitel 2.2.2) hängt die ionischen Leitfähigkeit sowohl von der Anzahl an kationischen Ladungsträgern n_+ , als auch von deren Mobilität, μ_+ ab.

$$\sigma_i = F n_+ \mu_+ \quad (1)$$

Bei höheren Salzkonzentrationen steigt zwar die Anzahl der Ladungsträger, aber deren Mobilität nimmt ab. In der isotropen Phase verhält sich das flüssigkristalline Molekül wie ein Polymerelektrolyt. D.h. die Leitfähigkeit ist von der Kettenbeweglichkeit abhängig. Bei höheren LiTFSI Konzentrationen bilden sich Ionenkomplexe, die zu einer Verringerung der Molekülbeweglichkeit und damit zu einer Verringerung der Ionenleitfähigkeit führen.^{44,47}

In der mesogenen Phase hat man einen anderen Leitungsmechanismus. Da die Moleküle an festen Gitterplätzen gebunden sind, hängt die Ionenleitfähigkeit von der E_A ab. Die aus den Arrhenius Gleichungen berechneten Aktivierungsenergien sind bei allen Konzentrationen fast gleich. Folglich hat eine Erhöhung der Ionenkonzentration keinen Einfluss auf die E_A und damit auf E_{hop} .¹³⁴⁻¹³⁷

Beide Modelle geben nur eine vereinfachte Betrachtung des Leitungsmechanismus wider. So werden die Wechselwirkungen zwischen den Ionen und zwischen Ionen und cyclischem Carbonat kaum betrachtet. Diese steigen mit steigender Ionenkonzentration jedoch auch an, was wiederum zu einer Verschlechterung der Ionenleitfähigkeit führen kann.^{45,135}

Ein anderes Leitfähigkeitsverhalten zeigen die Li-Salz Mischungen der Substanzen **11** und **12**. Diese Verbindungen verhalten sich ähnlich wie ein Flüssigelektrolyt. Dies erkennt man auch an den Arrhenius Plots. Die Ionenleitfähigkeit weist bei beiden Substanzen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit auf. Das erkennt man deutlich an der geringen Steigung der Arrhenius Kurve und damit der geringen E_A von 0.16 eV bei Substanz **11** (TEO-Endgruppe) und 0.31 eV bei **12** (Amid-Endgruppen) (Abbildung 5.34, rechts). In einem Flüssigelektrolyt ist die Diffusion isotropisch. Steigende Konzentrationen an Li-Salz führen zu einer verbesserten Ionenleitfähigkeit. Bei Substanz **11** (TEO Endgruppe) erhält man selbst bei 0.8 mol L⁻¹ LiTFSI noch eine Steigerung der Leitfähigkeit, während bei **12** (Amid-Endgruppe) schon bei 0.4 mol L⁻¹ Salzlösung eine Sättigung eintritt und höhere Konzentrationen zu einer geringeren Leitfähigkeit führen (Abbildung 5.34, links). Daraus ergibt sich, dass Amide eine geringere Dissoziationskraft haben und dadurch höhere Konzentrationen an LiTFSI nicht mehr vollständig dissoziiert sind.

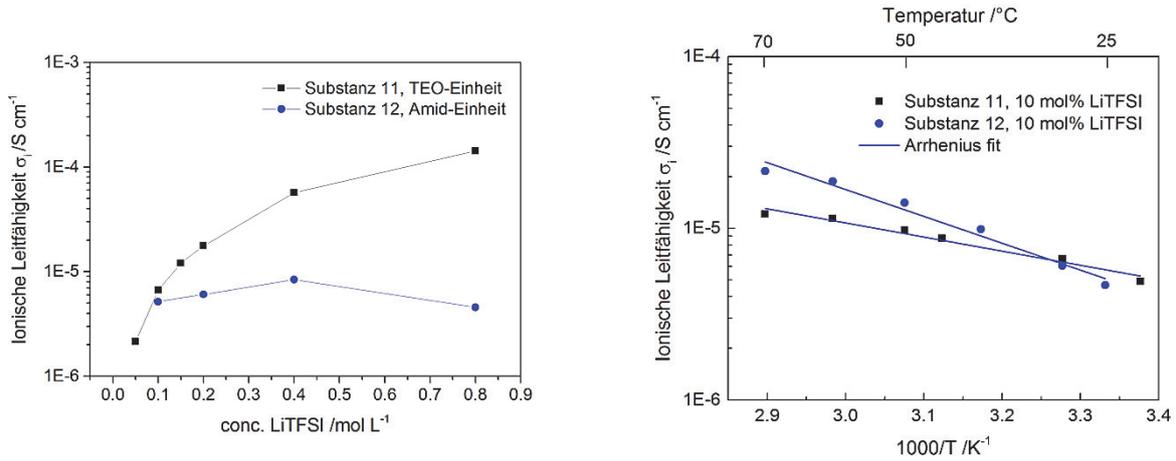


Abbildung 5.34 Ionische Leitfähigkeit von **11** und **12** gemischt mit LiTFSI. Links: Konzentrationsreihe bei 30 °C. Rechts: Arrhenius-Plot der 10 mol% LiTFSI Mischung.

5.3.7 Untersuchung der anisotropen Leitfähigkeit

Wie die SAXS Messungen in Kapitel 5.2 zeigen, orientieren sich die Substanzen **3a**, **3b**, **3c**, **3d** und **3e** und deren Abmischungen mit LiTFSI in einer smektischen Schichtstruktur. Daher ist eine anisotrope Leitfähigkeit zu erwarten. Zur Messung der anisotropen Leitfähigkeit wurden wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben zwei verschiedene Messzellen verwendet. Bei Zelle A wird die Leitfähigkeit parallel zur Schichtstruktur der smektischen Phase gemessen und bei Zelle B senkrecht dazu. Als Vergleich zu den perfluorierten Molekülen wurde auch die anisotrope Leitfähigkeit von Substanz **6a** und **8a** gemischt mit 10 mol% LiTFSI gemessen. Abbildung 5.35 zeigt die ionische Leitfähigkeit von **3a** und **3b** gemessen mit Messzelle A und Messzelle B.

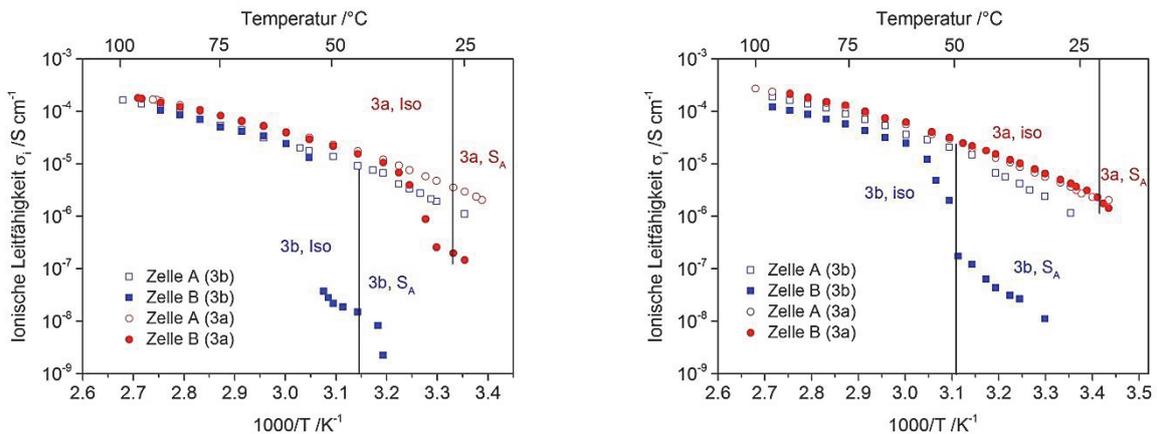


Abbildung 5.35 Arrhenius Plots der ionischen Leitfähigkeit der LiTFSI Mischungen von **3a** und **3b** gemessen parallel (Zelle A, $\sigma_{||}$) und senkrecht (Zelle B, σ_{\perp}) zur smektischen Schichtebene der geordneten Flüssigkristalle. Links: mit 5 mol% LiTFSI; rechts: mit 10 mol% LiTFSI.¹⁰⁴

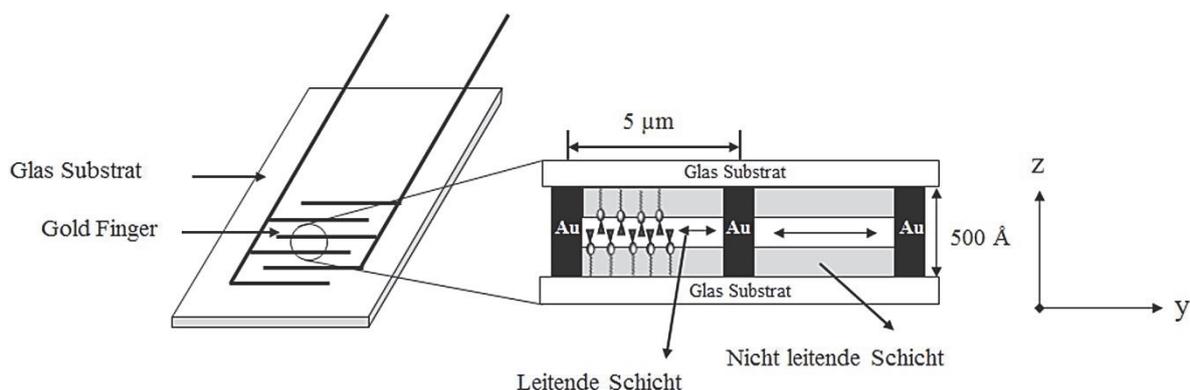


Abbildung 5.36 Schematische Darstellung des anisotropen Leitfähigkeitsmechanismus entlang der smektischen Schichtebenen in y-Richtung, wenn sich die Moleküle in der IDA ausrichten. Die weißen Streifen symbolisieren die Ionen leitende Schicht (Pfeile zeigen die Richtung des Ionenflusses), während die grauen Streifen die nicht leitende Schicht zeigen.^{138,139}

Sowohl die Moleküle von **3a** und **3b** richten sich in der Zelle A in einer smektischen Schichtstruktur aus, wenn die Substanzen von der isotropen Schmelze abgekühlt werden (Abbildung 5.36). Die Leitfähigkeit wurde parallel zur Filmoberfläche gemessen (y-Richtung, σ_{il}). Den Übergang von der isotropen Schmelze in die smektische Phase erkennt man an der Änderung der Steigung des Arrhenius-Plots (Abbildung 5.35, Zelle A). Wie oben näher beschrieben ändert sich der Leitfähigkeitsmechanismus. Parallel zu den smektischen Schichten sind die Li-Ionen noch frei beweglich, obwohl die Substratmoleküle fixiert sind. In Messzelle B (ITO-Zelle) wurde die Leitfähigkeit senkrecht zur Filmoberfläche gemessen (z-Richtung, σ_{iL}). Die POM Bilder von **3b** mit 5 und 10 mol% LiTFSI und **3a** mit 5 mol% LiTFSI zeigen die Bildung einer fächerartigen Struktur. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass sich Polydomänen in der Messzelle gebildet haben und daher keine makroskopische Orientierung mehr vorliegt. Durch die Ausbildung von Polydomänen sinkt die ionische Leitfähigkeit von **3b** mit 10 mol% LiTFSI (σ_{iL}) auf $1.2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ bei 45 °C da die Bewegung des Kations an den Korngrenzen nun gehindert wird (Abbildung 5.37). Die Leitfähigkeit ist somit 125mal schlechter als mit Zelle A ($\sigma_{il} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) bei 45 °C, bei welchen die Moleküle in einer smektischen Phase orientiert sind.¹⁰⁴ Ein ähnliches Bild zeigt sich bei **3a** und **3b** mit 5 mol% LiTFSI.

Substanz **3a** mit 10 mol% LiTFSI zeigt ein etwas anderes Verhalten. Die Bildung der smektischen Phase findet bei ca. 20 °C statt und nach den POM Bildern zu urteilen, bilden sich keine Polydomänen. In der isotropen Phase von 100 °C bis 20 °C ist die Leitfähigkeit in Zelle A und Zelle B fast gleich. Die Moleküle zeigen keine Orientierung und somit ist die Ionenleitfähigkeit parallel und senkrecht zur Oberfläche gleich. An der Phasengrenze erkennt

man für Zelle B im Arrhenius Plot einen leichten Abfall der Leitfähigkeit, während in Zelle A kaum eine Änderung der Leitfähigkeit zu erkennen ist. Eine Ursache kann eine teilweise Orientierung der Moleküle in einer smektischen Schichtstruktur sein. Dadurch verbessert sich die Leitfähigkeit bei Messzelle A gegenüber Messzelle B unterhalb von 20 °C. Da sich keine Polydomänen wie in **3b** ausbilden, fällt die Leitfähigkeit auch nicht so stark ab.

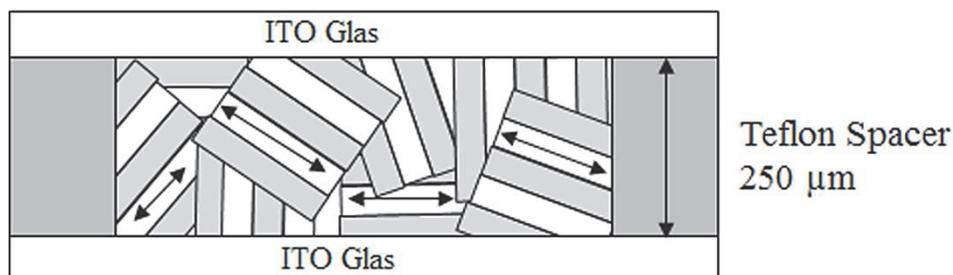


Abbildung 5.37 Schematische Darstellung der Bildung von Polydomänen in der ITO Zelle. Die weißen Streifen symbolisieren die Ionen leitende Schicht (Pfeile zeigen die Richtung des Ionenflusses), während die grauen Streifen die nicht leitende Schicht zeigen.¹³⁸

Die senkrechten schwarzen Balken in Abbildung 5.35 zeigen die Phasengrenzen analog der Ergebnisse aus den DSC Messungen. Diese stimmen für **3a** und **3b** mit 10 mol% (Abbildung 5.35, rechts) mit den Beobachtungen aus den Leitfähigkeitsmessungen recht gut überein. Bei den Abmischungen mit 5 mol% LiTFSI (Abbildung 5.35, links) weichen die Beobachtungen in den Messzellen jedoch von den DSC-Messungen ab. Vor allem in Zelle B bilden sich die Polydomänen bei höheren Temperaturen, als dies in den DSC-Messungen angezeigt ist. Vermutlich ist ein Grund dafür, dass das System in der ITO Zelle durch das Anlegen einer Spannung gestört wird und es dadurch früher zur Ausbildung von Polydomänen kommt. In der DSC Messzelle ist das System von äußeren Einflüssen abgeschirmt. Obwohl die SAXS Messungen für **3c** eine Orientierung in einer smektischen Schichtstruktur anzeigen, ist bei den Leitfähigkeitsmessungen keine anisotrope Leitfähigkeit zu beobachten. Vermutlich ist die Alkylkette (C_{12}) für eine spontane Ausrichtung innerhalb der Messzelle zu lang.

Die Li-Salzmischungen von **6a** und **8a**, das difluorierte und nicht fluorierte Pendant zu **3b** bilden auch eine smektische Mesophase. Wie die SAXS Messungen in Kapitel 5.2 zeigen, haben die Moleküle nur eine geringe Orientierung innerhalb der smektischen Phase. Unter dem POM ist auch keine Ausbildung von Polydomänen zu beobachten. Daher ergibt sich für beide Substanzen keine anisotrope Leitfähigkeit und die ionische Leitfähigkeit in Zelle A und Zelle B sind beinahe gleich (Abbildung 5.38). Sowohl **6a** als auch **8a** mit 10 mol% LiTFSI bilden eine bimolekulare Struktur.

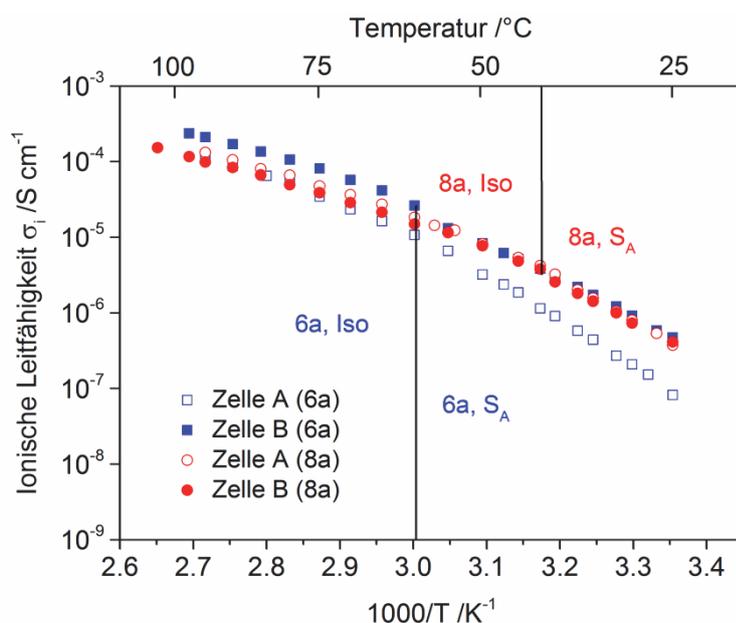


Abbildung 5.38 Arrhenius Plot der ionischen Leitfähigkeit der Leitsalzmischungen von **6a** und **8a** mit 10 mol% LiTFSI gemessen parallel (Zelle A, σ_{\parallel}) und senkrecht (Zelle B, σ_{\perp}) zur smektischen Schichtebene.

5.4 Diffusion und Salzdissoziation¹

Die Diffusionskoeffizienten des Kations, als auch des Anions der Li-Salz Mischungen von **3a**, **3b** und **11** wurden mit Hilfe der PFG-NMR Technik bestimmt. Da es nur mit der MAS-NMR Technik möglich ist, den Selbstdiffusionskoeffizienten in der flüssigkristallinen und der kristallinen Phase zu bestimmen (siehe Kapitel 2.7), wurden bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen, die Diffusionskoeffizienten in der isotropen und am Übergang von der isotropen in die smektische Phase gemessen. In der Mesophase sind die Signalintensitäten für eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten zu gering. Die Messungen erfolgten während des Abkühlens einer zuvor auf 80 °C erhitzten Probe. Dichte, molare Masse und die molare Salzkonzentration, welche für die Berechnungen verwendet wurden, sind in Tabelle 5.12 zusammengefasst.

In Abbildung 5.39 sind die 1D-NMR Spektren von **3a** mit 10 mol% LiTFSI, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen, dargestellt. Diese Spektren sind die Grundlage für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten. Das ^7Li Spektrum zeigt nur einen Peak, der vom Li^+ im LiTFSI herrührt (Abbildung 5.39, links). Im ^{19}F sind drei Peaks zu erkennen (Abbildung 5.39, rechts). Der Peak bei 0 ppm stammt vom Fluor aus dem Anion TFSI, während die zwei

¹ PFG-Messungen wurden von R. Bhandary am Institut für physikalische Chemie der Universität Münster durchgeführt

anderen Peaks bei ca. -80 und -90 ppm von den vier Fluoratomen der flüssigkristallinen Matrix stammen. Da jeweils zwei Fluoratome chemisch äquivalent sind, sind im Spektrum nur zwei Peaks zu erkennen. Tabelle 5.13 fasst die gemessenen Halbwertsbreiten für **3a** mit 10 mol% LiTFSI zusammen und Tabelle 5.14 die entsprechenden Werte für **3b**.

Tabelle 5.12 Molekulargewicht (M_w), Dichte (ρ) und molare Salzkonzentration (c) der Substanzen **3a**, **3b** und **11** gemischt mit 10 mol% LiTFSI.

Compound	M_w /g mol ⁻¹	ρ /g cm ⁻³	c /mol cm ⁻³
3a/10 mol% LiTFSI	422.4	1.15	3.3×10^{-4}
3b/10 mol% LiTFSI	450.4	1.18	2.7×10^{-4}
11/10mol% LiTFSI	554.7	1.20	1.9×10^{-4}

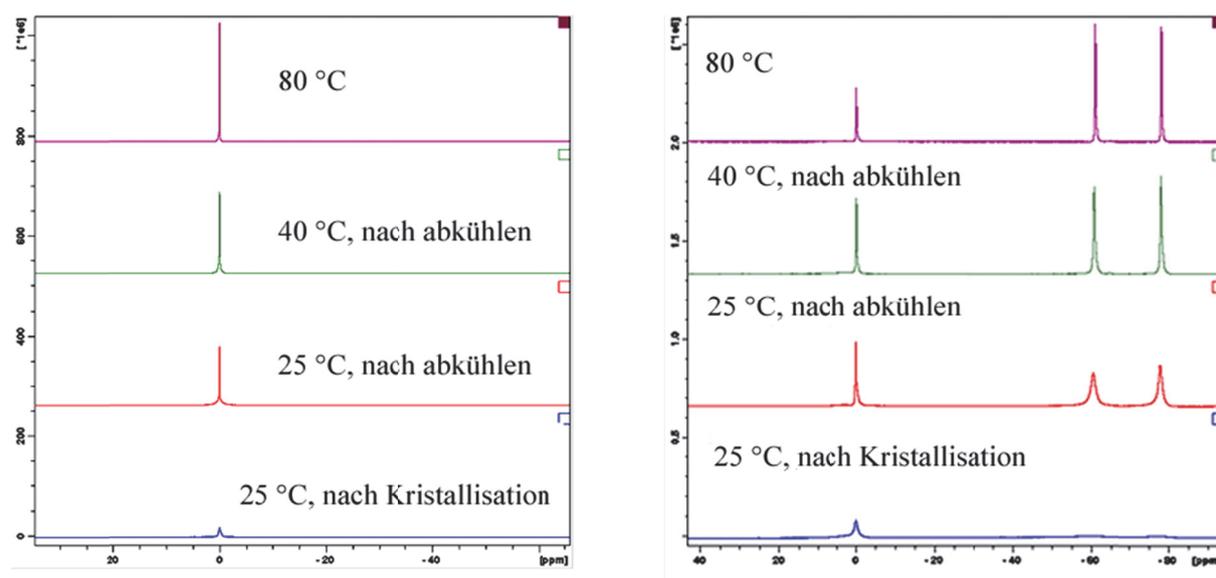


Abbildung 5.39 1D-NMR Spektren von **3a** mit 10 mol% LiTFSI bei verschiedenen Temperaturen. Links: ⁷Li 1-D NMR Spektrum; rechts: ¹⁹F 1-D NMR Spektrum.

Auffällig ist die starke Peak Verbreiterung der beiden Molekülpeaks bei $\delta = 80$ bzw. 90 ppm im ¹⁹F Spektrum mit sinkender Temperatur. Dies ist auf eine zunehmende Immobilität der Moleküle beim Übergang in die flüssigkristallinen Matrix zurückzuführen. In der isotropen Phase bei 80 °C und 40 °C haben die Moleküle eine hohe Beweglichkeit, d.h. die Selbstdiffusion des Moleküls ist hoch, beim Übergang in die flüssigkristallinen Phase ab 25 °C verringert sich die Selbstdiffusion, welches zu einer Verbreiterung der ¹⁹F-Peaks führt. Nach zwei Tagen bei 25 °C kristallisiert die Substanz und die Moleküle sind im Kristallgitter fixiert. Verschiedene Effekte, wie dipolare und quadrupole Wechselwirkung, chemische Ver-

schiebung und die skalare spin-spin Kupplung sind von anisotroper Natur. Daher sind sie von der Orientierung der Moleküle im Magnetfeld abhängig. In der flüssigkristallinen Phase und vor allem in der kristallinen Phase haben die Moleküle nur eine sehr geringe Beweglichkeit. Die Selbstdiffusion der Moleküle ist nun so gering, dass mit der PFG-NMR Methode fast keine Intensität mehr gemessen werden kann.

Tabelle 5.13 Substanz **3a**, 10 mol% LiTFSI, Halbwertsbreite des ^7Li und ^{19}F Peaks bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur /°C	Halbwertsbreite (Hz) bei FWHM; ^7Li	Halbwertsbreite (Hz) bei FWHM; ^{19}F
80	10.4	54.9
40 (nach abkühlen)	11.4	64.9
25 (nach abkühlen)	13.1	95.0
25 (nach Kristallisation)	74.1	374.8

Tabelle 5.14 Substanz **3b**, 10 mol% LiTFSI, Halbwertsbreite des ^7Li und ^{19}F Peaks bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur /°C	Halbwertsbreite (Hz) bei FWHM; ^7Li	Halbwertsbreite (Hz) bei FWHM; ^{19}F
80	8.2	54.9
55(nach abkühlen)	15.7	56.0
40(nach abkühlen)	54.2	230.0
25(nach Kristallisation)	152.1	906.5

Die Peaks von ^7Li zeigen bis 25 °C kaum eine Verbreiterung. Der Grund dafür liegt in der Mobilität der Ionen in der flüssigkristallinen Phase bei ca. 25 °C. Erst nach dem Auskristallisieren nach Lagerung der Probe über mehrere Tage bei 25 °C, verbreitert sich der ^7Li Peak.⁹⁸ Auffällig ist jedoch die starke Abnahme der Intensität des ^7Li Peaks mit sinkender Temperatur. Dies ist auf die Bildung von Molekülcluster zurückzuführen.

Bei Substanz **3b** zeigt sich ein ähnliches Bild. Da der Übergang in die flüssigkristalline Phase schon bei ca. 55 °C auftritt, kommt es schon ab dieser Temperatur zu einer Peak Verbreiterung. Bei 40 °C war die Signalintensität zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten zu gering. (Tabelle 5.14). Als Vergleich wurde auch die Diffusion von **11** gemessen. Diese Sub-

stanz verhält sich ähnlich einem Flüssigelektrolyt, daher kommt es bei sinkender Temperatur zu fast keiner Peak Verbreiterung.

In Tabelle 5.15 sind die Diffusionskoeffizienten für Fluor und Lithium, sowie die Leitfähigkeiten und das berechnete Haven Verhältnis zusammengefasst. Das Haven Verhältnis wurde nur bei 80 °C in der isotropen Phase berechnet, da dieses von der Richtung der Leitfähigkeit abhängt. Nur in der isotropen Phase ist ein Vergleich mit **11** möglich. Die gepulsten Feldgradienten wurden in Richtung des magnetischen Feldes B_0 appliziert. Die Längsachsen der Moleküle richten sich entlang des magnetischen Feldes aus. Dies bedeutet, dass die Diffusion entlang der Längsachsen der Moleküle gemessen wird (z-Richtung) und daher senkrecht zur Schichtebenen der smektischen Phase.

Tabelle 5.15 Diffusionskoeffizient des Kations und des Anions bei verschiedenen Temperaturen. Ionischen Leitfähigkeit und Haven Verhältnis $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$ für **3a**, **3b** und **11** mit 10 mol% LiTFSI in der isotropen Phase.

	T /°C	D_{Li} /cm ² s ⁻¹	D_{F} /cm ² s ⁻¹	σ_i /S cm ⁻¹	$\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$
3a/10 mol% LiTFSI	80	1.3×10^{-7}	1.8×10^{-7}	1.5×10^{-4}	0.52
	55	2.3×10^{-8}	4.2×10^{-8}		
	40	7.8×10^{-9}	9.7×10^{-9}		
3b/10 mol% LiTFSI	80	1.7×10^{-7}	2.4×10^{-7}	1.2×10^{-4}	0.33
	55	1.8×10^{-8}	3.1×10^{-8}		
11/10 mol% LiTFSI	55	4.5×10^{-7}	7.9×10^{-7}	1.1×10^{-5}	0.01
	30	7.9×10^{-8}	1.5×10^{-7}		

Wie erwartet sinken die Diffusionskoeffizienten mit Erniedrigung der Temperatur und zeigen für die Substanzen **3a** und **3b** eine starke Temperaturabhängigkeit. Dieser Trend ist auch bei isotropen Verbindungen zu beobachten. Je niedriger die Temperatur desto weniger Moleküle haben die notwendige Energie um die Barriere der Aktivierungsenergie zu überspringen, die für die Diffusion notwendig ist. Bei den flüssigkristallinen Verbindungen spielt noch die Orientierung in der smektischen Phase eine Rolle. Die Orientierung des magnetischen Feldes wurde parallel zum magnetischen Felddirektor angelegt. Wie die Messungen im magnetischen Feld bewiesen haben, orientieren sich die Moleküle entlang der Längsachse, d.h. senkrecht zur smektischen Schichtebenen (siehe Kapitel 5.2.2). Die Diffusion wurde entlang der Längsachse der Moleküle, d.h. senkrecht zur smektischen Schichtebenen gemessen. Zwischen 80 °C und 55 °C verringert sich der Diffusionskoeffizient von **3b** mehr (Faktor 9 für ⁷Li und 8 für ¹⁹F), als für **3a** (Faktor 6 für ⁷Li und 4 für ¹⁹F). Wenn man in Betracht zieht, dass bei 55 °C

3b am Übergang in die smektischen Phase befindet und **3a** in der isotropen und man eine teilweise Orientierung der Moleküle von **3b** im magnetischen Feld annimmt, hat die Orientierung in einer smektischen Schichtstruktur einen Einfluss auf die Diffusion. Da die Diffusion senkrecht zur smektischen Schichtebene erfolgt, verringert sich die Diffusion mit sinkender Temperatur bei den ausgerichteten Molekülen schneller, als bei den Molekülen in der isotropen Phase. Ein weiterer Effekt kann auch die starke Bindung des Li^+ -Ions (und damit auch des Anions durch Ionenpaare) an die in hohen Konzentrationen vorhandenen Carbonate in der polaren Schicht sein. Ein anderer Grund kann die nicht perfekte Orientierung der Moleküle und damit die Ausbildung von Polydomänen sein. Dadurch ist die Bewegung der Moleküle an den sich bildenden Korngrößen gehindert. Ein ähnlicher Effekt wurde bei den Leitfähigkeitsmessungen mit der ITO Elektrode beobachtet. (siehe Kapitel 5.3.5).

Der Diffusionskoeffizient von Li^+ ist allgemein geringer, als der von ^{19}F . Dies deutet darauf hin, dass Li^+ von den polaren Gruppen des Moleküls stärker beeinflusst wird. Li^+ zeigt eine Wechselwirkung mit dem Sauerstoff der Carbonatgruppe, in dem es mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs koordiniert. Das Kation bewegt sich in der Weise durch die Elektrolytmatrix, indem es von einer Koordinationsstelle zur anderen springt. Das Verhältnis zwischen Li und F Diffusion ist im Bereich zwischen 0.5 und 0.8 ohne einen systematischen Zusammenhang. Es zeigt, dass das Anion allgemein schneller diffundiert, seine Diffusion jedoch von der des Kations abhängt. Am wahrscheinlichsten ist, dass sich verbundenen Ionenpaare bilden, so dass das Anion und Li^+ teilweise gemeinsam durch die Elektrolytmatrix diffundieren, wie es auch bei Polymerelektrolyten zu beobachten ist.¹⁴⁰ Da das Anion weniger stark an die Carbonatgruppe koordiniert, zeigt es bei geringerer Temperatur einen höheren Diffusionskoeffizienten. Diese entspricht auch den Beobachtungen bei polymeren Gелеlektrolyten auf der Basis von Poly(ethylenoxid).^{44,55,134,135,141}

Auf Grund der hohen Werte, ergibt auch die Berechnung des Haven Verhältnisses interessante Ergebnisse (Tabelle 5.16). Cyclische Carbonate haben eine hohe Dielektrizitätskonstante, daher begünstigen die polaren Gruppen der flüssigkristallinen Substanzen **3a** und **3b** die Salzdissoziation. Dies resultiert in einem höheren Haven Verhältnis, als für flüssigkristalline Moleküle mit anderen polaren Gruppen (Tabelle 5.17) und ist höher als von Substanz **11** mit einer TEO Gruppe.¹⁴² Obwohl die Korrelation zwischen der Anionen und Kationen Bewegung immer noch vorhanden ist, ist sie hier weniger stark ausgeprägt. Ein Haven Verhältnis >1 würde bedeuten, dass Ionen unterschiedlicher Ladung in dieselbe Richtung fließen, d.h. die Bildung von Ionenpaaren. Bei den hier untersuchten flüssigkristallinen Substanzen ist dies nicht der Fall.¹⁴³

Die flüssigkristallinen Substanzen **3a** und **3b** haben fast die gleiche Überföhrungszahl t_+ . Dies bedeutet, dass in beiden Substanzen das Li^+ den gleichen Beitrag zu Ionenleitfähigkeit leistet. Beide Verbindungen haben ein cyclisches Carbonat als polare Gruppe und unterscheiden sich nur in der Länge der Alkylkette. Substanz **11** hat im Vergleich zu **3a** und **3b** eine kleinere t_+ . Die Überföhrungszahlen von **3a** und **3b** entsprechen mit ihren Werten Flüssigelektrolyte, wie PC und EC, die LiPF_6 oder LiTFSI als Leitsalze enthalten.^{27,37} Der Grund für die vergleichsweise hohe Überföhrungszahl ist das cyclische Carbonat. Im Vergleich zu anderen polaren Gruppen verbessern daher cyclische Carbonate an einem Molekül die Überföhrungszahl und damit die Leistungsfähigkeit des Elektrolyten. In cyclischen Carbonaten tragen vor allem die Li^+ -Ionen zur Ionenleitfähigkeit bei, welches für einen leistungsfähigen Elektrolyten erwünscht ist. Die starken Wechselwirkungen zwischen dem Li-Salz und den cyclischen Carbonaten verringern jedoch die Ionenleitfähigkeit im Vergleich zu Polymerelektrolyten mit TEO-Einheiten.^{144, 145}

Tabelle 5.16 Haven Verhältnis und Überföhrungszahl t_+ für die Abmischungen von **3a**, **3b** und **11** mit 10 mol% LiTFSI

Verbindung	T /°C	Λ_{imp} /S cm ² mol ⁻¹	Λ_{NMR} /S cm ² mol ⁻¹	$\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$	Überföhrungs- zahl t_+
3a/10 mol% LiTFSI	80	0.551	0.983	0.56	0.419
3b/10 mol% LiTFSI	80	0.458	1.300	0.35	0.415
11/10 mol% LiTFSI	55	0.051	4.233	0.01	0.363

Tabelle 5.17 Haven Verhältnis für verschiedene Elektrolyte bestimmt aus der molaren Ionenleitfähigkeit und den Diffusionskoeffizienten D_F und D_{Li} bei 35 °C^a

Verbindung	$\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$
LiTFSI – PC (0,1M)	0.5
LiTFSI – PC (1M)	0.3
LiPF₆ – EC/EMC – PEO (5wt% LiPF₆)	0.4
LiTFSI – 5CB^b (5mol% LiTFSI)	0.08

^a Werte übernommen aus ref.¹⁴²

^b 5CB steht für 4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl

5.4.1 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Diffusionsmessungen

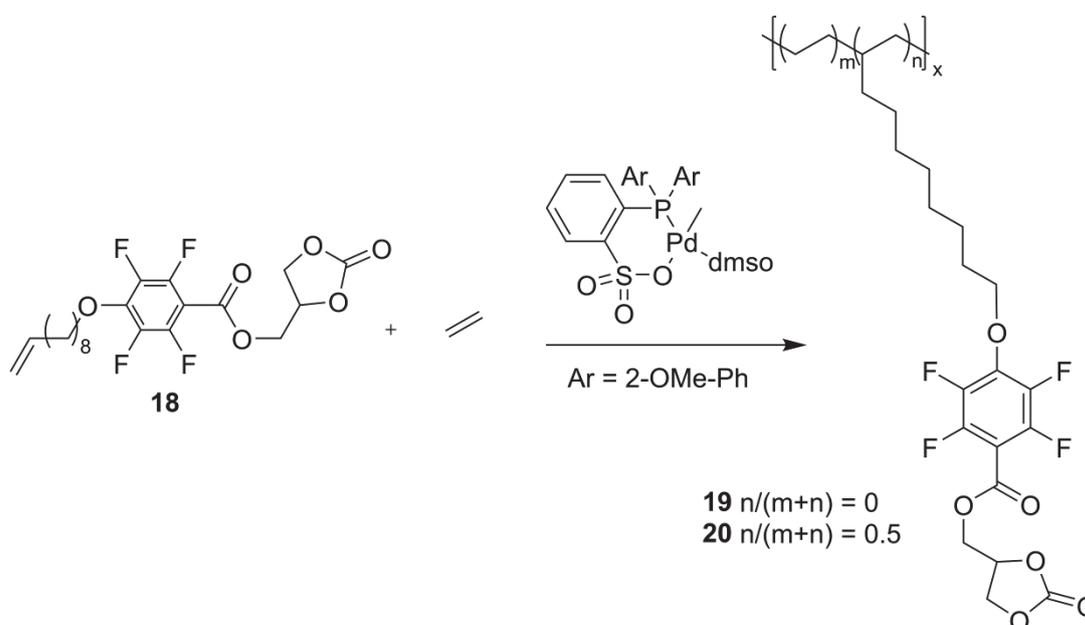
Die Ausbildung einer smektischen Phase verbessert die Leitfähigkeit parallel zu den einzelnen Schichten. Dies wurde durch die Messungen mit der IDA Elektrode nachgewiesen. Daher haben die Moleküle eine der besten Ionenleitfähigkeiten von flüssigkristallinen Substanzen mit einer cyclischen Carbonat Einheit. Perfluorierung am aromatischen Ring verbessert zusätzlich die Ionenleitfähigkeit der Li-Salzmischungen. Die maximale Ionenleitfähigkeit ist bei einer Li-Salzkonzentration von 10 mol% LiTFSI zu beobachten. Weitere Erhöhung der Konzentration führt zu keiner Verbesserung der Leitfähigkeit, da sich Agglomerate ausbilden. Abhängig von der Temperatur haben die Substanzen einen unterschiedlichen Leitfähigkeitsmechanismus. Oberhalb der isotropen Temperatur verhalten sich die Substanzen wie Polymerelektrolyte und die Leitfähigkeit hängt von der Viskosität ab. Sie lassen sich sehr gut mit der Näherung nach VFT beschreiben. Unterhalb zeigen die Verbindungen ein Arrhenius Verhalten. Die Leitfähigkeit ist von der Aktivierungsenergie abhängig und die einzelnen Ionen springen von einer Koordinationsstelle zur nächsten. Durch die Messung des Diffusionskoeffizienten und der Berechnung des Haven-Verhältnisses konnte nachgewiesen werden, dass die cyclische Carbonat Einheit am Molekül die Li-Salz Dissoziation im Vergleich zu Molekülen mit einer TEO- oder Amidgruppe verbessern und vor allem die Li^+ -Ionen zur Leitfähigkeit beitragen.

6 Flüssigkristallines Seitenkettenpolymer

Neben niedermolekularen Flüssigkristallen, haben vor allem polymere Flüssigkristalle eine große Bedeutung als Elektrolyte. Polymerelektrolyte können den Separator in der Batteriezelle ersetzen, der bei Flüssigelektrolyten nötig ist um die Ladungen zu trennen. Eine bedeutende Gruppe an flüssigkristallinen Polymeren sind die Seitenkettenpolymere. Als Polymerbackbone dienen oft amorphe Polymere auf Basis von Acrylaten, Methacrylaten oder Styrole, an denen das Mesogen als Seitenkette hängt. Amorphe Polymere verhindern eine frühzeitige Kristallisation und erleichtern somit die Ausbildung einer Mesophase.^{146–151}

In dieser Arbeit wurde jedoch ein Polyethylenbackbone gewählt. Obwohl Polyethylen eher kristalline Polymere bildet, ist es mit einer hohen Insertionsrate eines mesogenen Monomers möglich, ein flüssigkristallines Polymer zu erhalten.

Für die Co-Polymerisation mit Ethylen wurde das perfluorierte, flüssigkristalline Monomer (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(decenyloxy)-2,3,5,6-tetra-fluorobenzoessäureester (**18**) verwendet (siehe Kapitel 4.1.8). Das Monomer hat einen C₁₀ Alkylspacer. Dieser entkoppelt die mesogene Seitengruppe von der Bewegung der Polymerhauptgruppe. Daher unterstützt ein Spacer die Bildung einer mesogenen Phase (Schema 6.1).



Schema 6.1 Co-Polymerisation des LC-Monomers (**18**) und Ethylen mit (Phosphinsulfonat)Pd(Me) (DMSO) Komplex.

Allylverbindungen, wie das in dieser Arbeit synthetisierte LC Monomer lassen sich wegen der Resonanzstabilisierung des Radikals nur sehr schwer radikalisch polymerisieren. Ferner ist zu erwarten, dass ein durch radikalische Polymerisation entstandenes, ataktisches Homopolymer keine flüssigkristallinen Eigenschaften aufweist. Daher wurde das LC Monomer über eine koordinative Insertionspolymerisation, mit Ethylen als Co-Monomer, polymerisiert. Als Katalysator für die koordinative Insertionspolymerisation wurde ein (Phosphin-sulfonate) Pd(Me)(DMSO) Komplex gewählt (siehe Schema 6.1). Dieser Katalysator erzielt hohe Einbauraten für polare Co-Monomere.^{152–155}

Die flüssigkristallinen Eigenschaften des Monomers wurden durch DSC und SAXS Messungen nachgewiesen. Die Abkühlkurve des DSC-Diagramms zeigt die Ausbildung einer mesogenen Phase zwischen -45.1 °C und -0.9 °C . In der Abkühlkurve hat das LC Monomere bei -45.1 °C einen Glaspunkt. Eine Kristallisation findet erst beim erneuten Aufheizen bei -11.4 °C (49.2 J g^{-1}) statt, bevor die Substanz bei 56.1 °C (70.1 J g^{-1}) wieder aufschmilzt (Abbildung 6.1). Bei der flüssigkristalline Phase handelt es sich um eine monotrope Mesophase. Das SAXS Diagramm zeigt die Orientierung in einer S_A Phase mit einem Schichtabstand von 20.5 Å . Die Länge des Moleküls ist 23.1 Å . Daraus errechnet sich ein d/l Verhältnis von 0.89 (Abbildung 6.2). Das Molekül bildet also monomolekulare, smektische Schichten.

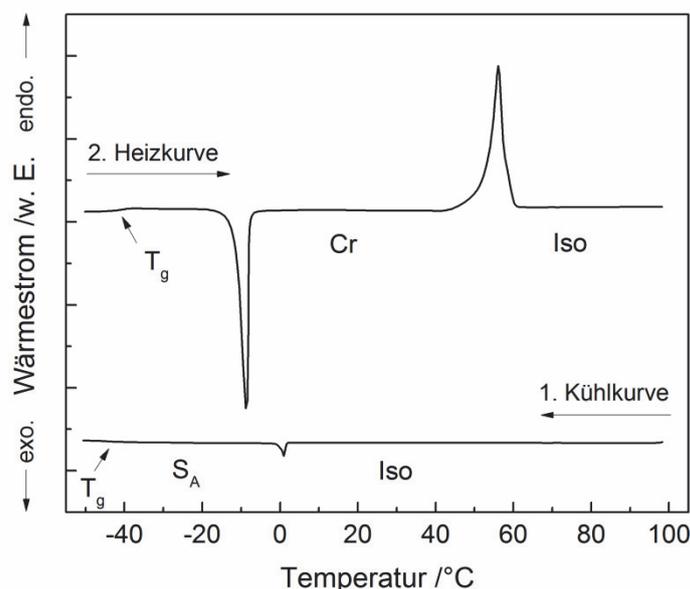


Abbildung 6.1 DSC-Diagramm von Substanz **18**, 2. Heizkurve und die 1. Kühlkurve.

Schema 6.1 zeigt den Ablauf der Polymerisation. Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Da der Katalysator die Polymerisation von Ethylen viel mehr bevorzugt, als den Einbau des LC Monomers, wurde mit einem hohen Überschuss an LC Monomer gearbeitet. Der Ethylen druck hat einen starken Einfluss auf die Einbauraten. Je

niedriger der Ethylendruck, desto höher ist die Einbaurrate des LC Monomeren. Die Einbaurrate wurde über den Fluorgehalt aus der Elementaranalyse im Co-Polymeren und durch Endgruppenbestimmung aus den ^1H -Spektren bestimmt. Bei einem Ethylendruck von 2.5 bar erhält man eine Einbaurrate von 50 %. Das Co-Polymer **20** hat eine Molmasse von 3000 g/mol und einen PDI (M_w/M_n) von 1.01. Die Molmasse wurde über Gelpermeationschromatographie bestimmt (GPC-MALS) und der für die Berechnung notwendige dn/dc ($dn/dc = 0.0709$) aus einer Konzentrationsreihe des Co-Polymeren **20** in THF ermittelt. Als Vergleichssubstanz diente das Homopolymer **19**, welches von *Rieger et al.* synthetisiert wurde.¹⁵²

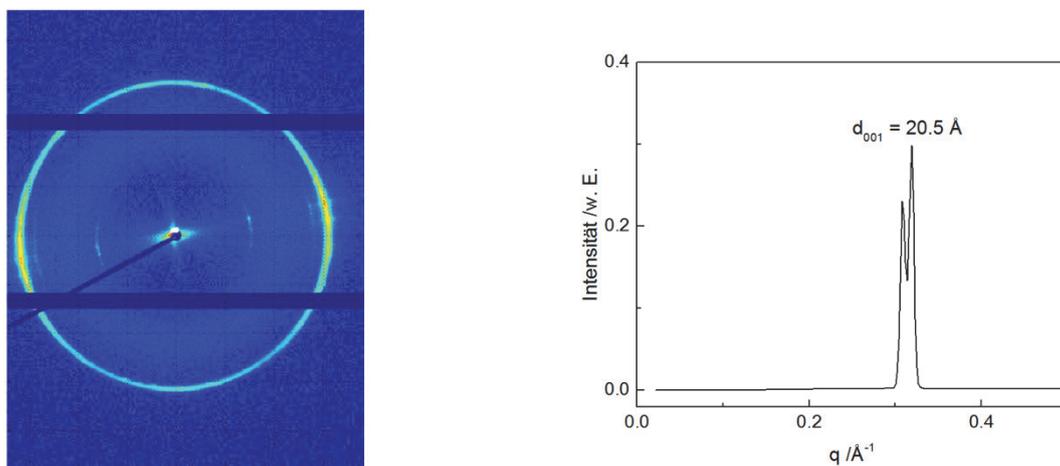


Abbildung 6.2 Links: SAXS Diffraktogramm von **18** bei 0 °C. Rechts: Radiale Intensitätsverteilung, $d_{001} = 20.5 \text{ \AA}$.

Tabelle 6.1 Co-Polymerisation von Ethylene und LC Monomer **18**

Sub.	p(C ₂ H ₄) in bar	M _n in g mol ⁻¹	M _w /M _n	F in %	n/(n+m)	Phasen in °C, in Klammern Enthalpie in J g ⁻¹ (1. Kühlkurve)
19	5.0	9900	1.60	0	0	Iso 119 (194.3) Cr
20	2.5	3000	1.01	16.2	0.5	Iso 114 (4.2) S _A -10 Cr

Das Co-Polymer **20** wurde über ^1H , ^{13}C und ^{19}F NMR-Spektroskopie charakterisiert. Als Lösungsmittel wurde für das ^1H Spektrum $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ und für die ^{13}C und ^{19}F Spektren DMSO gewählt. Die Co-Polymeren sind in beiden Lösungsmitteln gut löslich. DMSO hat als polares, aprotisches Lösungsmittel den Vorteil, dass es die Knäuelbildung des Polymeren verhindert. Dadurch verbessert sich vor allem im ^{13}C Spektrum die Auflösung. Die ^1H - und ^{13}C Spektren wurden bei $T = 130 \text{ °C}$ aufgenommen, während das ^{19}F -Spektrum bei $T = 25 \text{ °C}$ gemessen wurde.

Wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zu erkennen ist, sind die Peaks der olefinischen Doppelbindung des LC Monomeren bei $\delta = 4.90 - 4.95$ ppm und $\delta = 5.79$ ppm verschwunden (Abbildung 6.3). Daraus resultiert, dass das Monomer vollständig in das Co-Polymer eingebaut wurde.

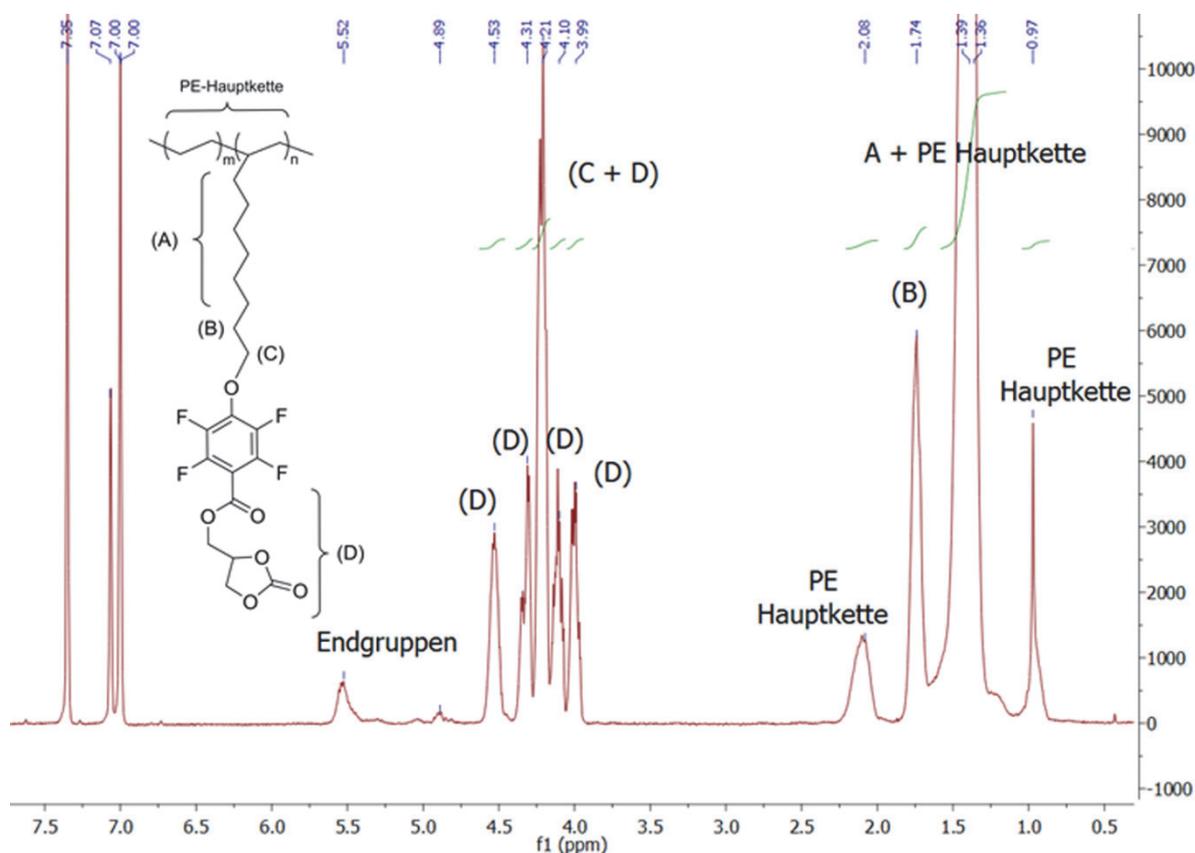


Abbildung 6.3 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$, 130 °C) des Ethylen/LC-Copolymers **20**.

Im $^{19}\text{F-NMR}$ konnten die vier Fluoratome am aromatischen Ring der LC Seitengruppe identifiziert werden. Bei $\delta = -140.2$ ppm sind die beiden F-Atome in 2,6-Position und bei $\delta = -157.06$ ppm die zwei F in 3,5-Position zuerkennen. Im Vergleich zum Monomeren ändert sich die chemische Verschiebung im Co-Polymeren nur minimal. Ein Grund dafür ist der lange Alkylspacer, so dass die Polymerhauptkette keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung der aromatischen Fluoratome hat.

Im Spektrum konnte die LC Seitengruppe anhand der charakteristischen Peaks nachgewiesen werden. Typisch sind die sechs C-Atome am aromatischen Ring bei $\delta = 103.77$, 139.95, 141.51, 142.86 und 146.50 ppm und die vier Peaks des Propylencarbonats bei $\delta = 64.07$, 65.05, 72.90 und 153.26 ppm. Auch das C-Atom der Carboxygruppe aus der Esterbindung bei $\delta = 157.79$ ppm ist klar zu erkennen. Der Peak bei $\delta = 138.06$ ppm stammt vermutlich aus einer internen Doppelbindung.

Anhand des ^1H -NMR Spektrums wurde die Struktur des Co-Polymeren genauer untersucht. Abbildung 6.3 zeigt das ^1H -NMR des Co-Polymeren. Die Polyethylenhauptkette (PE-Hauptkette) ist anhand der ^1H -NMR Spektrum mit der chemischen Verschiebung $\delta = 0.97, 1.39, 2.08$ ppm zu erkennen. Die teilweise breiten Peaks sind typische für polymere Substanzen. Die chemische Verschiebung der Peaks stimmt gut mit den Werten aus der Literatur für Co-Polymeren bestehend aus Ethylene und einem fluorierten Co-Monomeren, überein.¹⁵¹ Die Peaks der LC Seitengruppe sind im ^1H -NMR klar zu erkennen. So sind die Peaks bei $\delta = 1.39, 1.74$ und 4.21 ppm dem Alkylspacer zuzuordnen. Da im Peak $\delta = 1.39$ ppm sowohl die Protonen der Ethylenkette, als auch des Alkylspacer zu sehen sind, ist das Integral größer, als beim Monomeren alleine. Die einzelnen Peaks des cyclischen Carbonates erkennt man bei $\delta = 3.99, 4.10, 4.21, 4.31$ und 4.53 ppm.

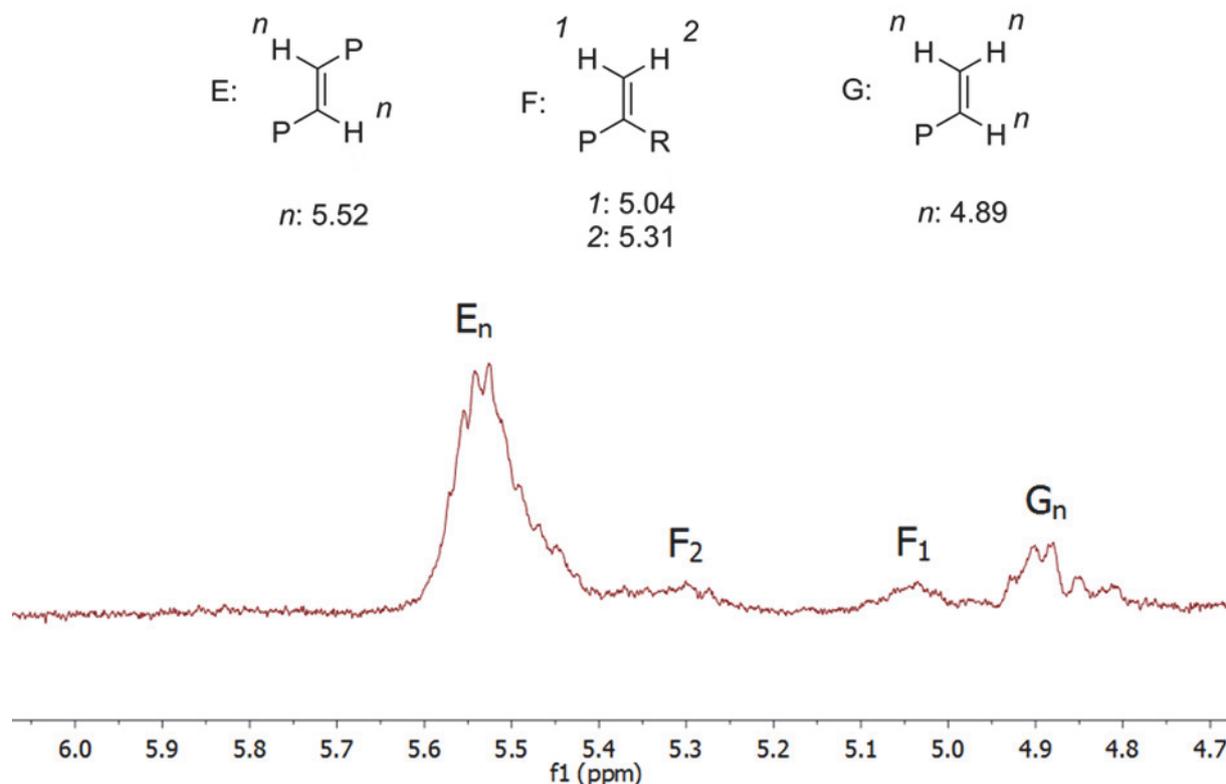


Abbildung 6.4 Olefinregion des ^1H NMR Spektrum ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$, 130 °C) des Co-Polymeren **20** mit der Zuordnung der einzelnen Peaks zu den olefinischen Gruppen (chemische Verschiebung in ppm). P: bezeichnet die Polymerhauptkette; R: die LC Seitenkette.

Die Peaks im olefinischen Bereich konnten identifiziert werden und den Gruppen **E**, **F** und **G** zugeordnet werden (Abbildung 6.4). Bei **E** handelt es sich um eine interne Doppelbindung. In **E** stehen die beiden Polymerketten (mit LC-Seitenkette (R) oder ohne LC-Seitenkette (P)) in *trans* Position zueinander. Interne Doppelbindungen können durch den sogenannten „chain

„walking“ Prozess entstehen. Beim „chain walking“ wird wiederholt ein beta Proton (β -H) zum Palladiumzentrum übertragen, gefolgt von einer Rotation und Insertion. Dies führt zu einer Migration des Metallzentrums in die Polymerkette. Nach dem Kettenabbruch wird eine interne Doppelbindung gebildet. Die Endgruppen ergeben die Signale **F** und **G**. Endgruppen entstehen durch einen β -H Transfer zum Metallzentrum. Ein weiterer Hinweis auf einen „chain walking“ Prozess ist das Verhältnis zwischen interner Doppelbindung **E** und den Endgruppen **F** und **G** von $E/(F+G) = 2.9$.^{152,156}

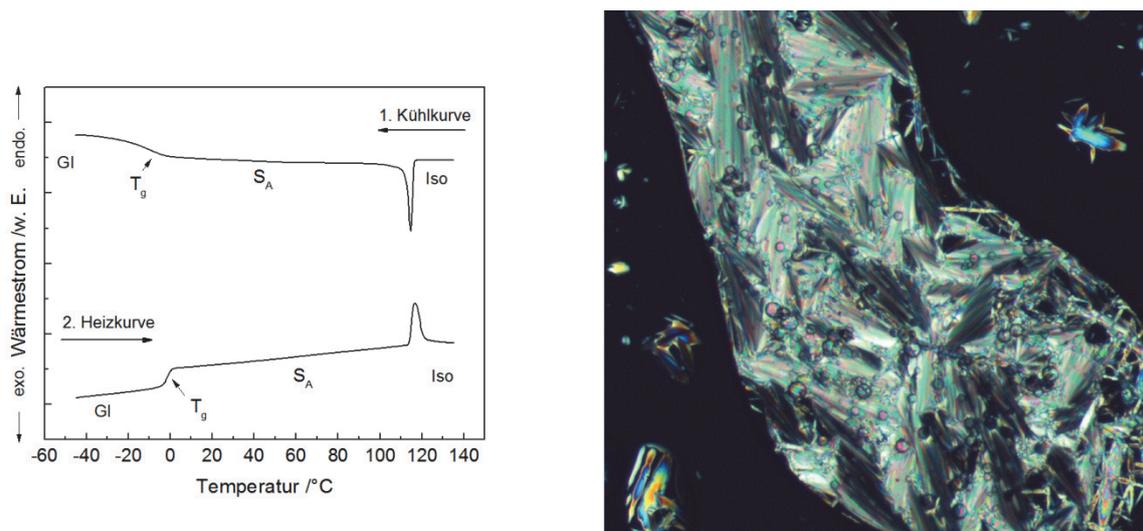


Abbildung 6.5 Links: DSC-Diagramm von Co-Polymer **20**, es zeigt die 2. Aufheizkurve, sowie die 1. Kühlkurve mit einer Heizrate von 10 K/min. Rechts: POM des Co-Polymer **20** während des Abkühlens aufgenommen bei 110 °C. Gl, glasartig; S_A , smektisch A; Iso, isotropisch; T_g , Glasübergangstemperatur.

DSC Untersuchungen zeigen, dass das Co-Polymer **20** bei einer Einbaurate von 50% LC-Monomer, sowohl in der Abkühlkurve zwischen 114 – (-10 °C), als auch in der 2. Aufheizkurve zwischen -1 – 114 °C eine smektische Mesophase aufweist (Abbildung 6.5, links). Es handelt sich um eine enantiotrope flüssigkristalline Phase. Das Co-Polymer hat innerhalb des Messbereichs von -50 °C – 150 °C weder einen Kristallisations- noch einen Schmelzpunkt. Daher hat es im Vergleich zum Homopolymeren keine kristalline Phase. Die flüssigkristalline Phase wurde durch POM und SAXS/WAXS Messungen charakterisiert (Abbildung 6.5, rechts und Abbildung 6.6). Im POM zeigt sich die Bildung einer fächerartigen Struktur. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich eine smektische Phase (S_A) ausbildet. Das Homopolymer **19** kristallisiert beim Abkühlen ohne dass sich eine Mesophase ausbildet.

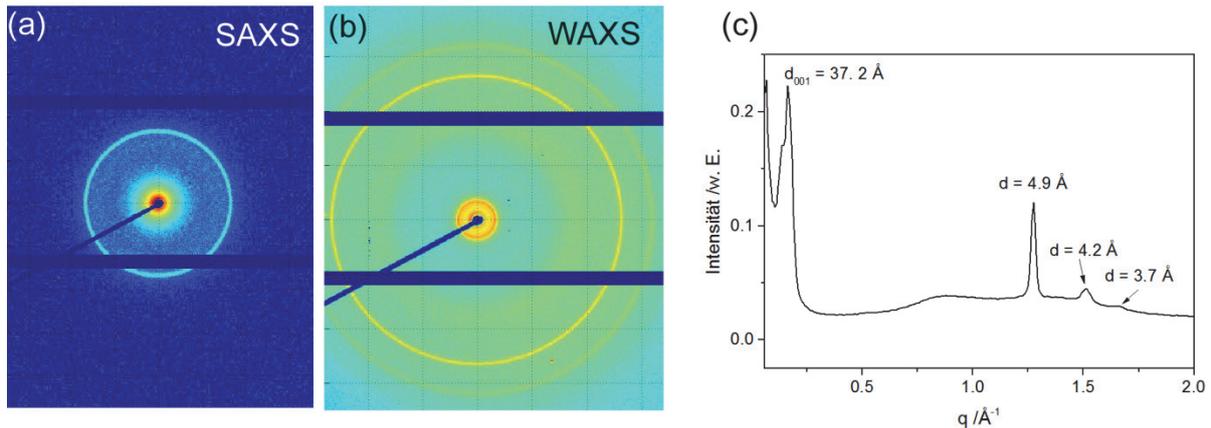


Abbildung 6.6 (a) und (b): SAXS bzw. WAXS Diffraktogramm von Co-Polymer **20** bei 25 °C. (c): Radiale Intensitätsverteilung SAXS/WAXS, $d_{001} = 37.2 \text{ \AA}$.

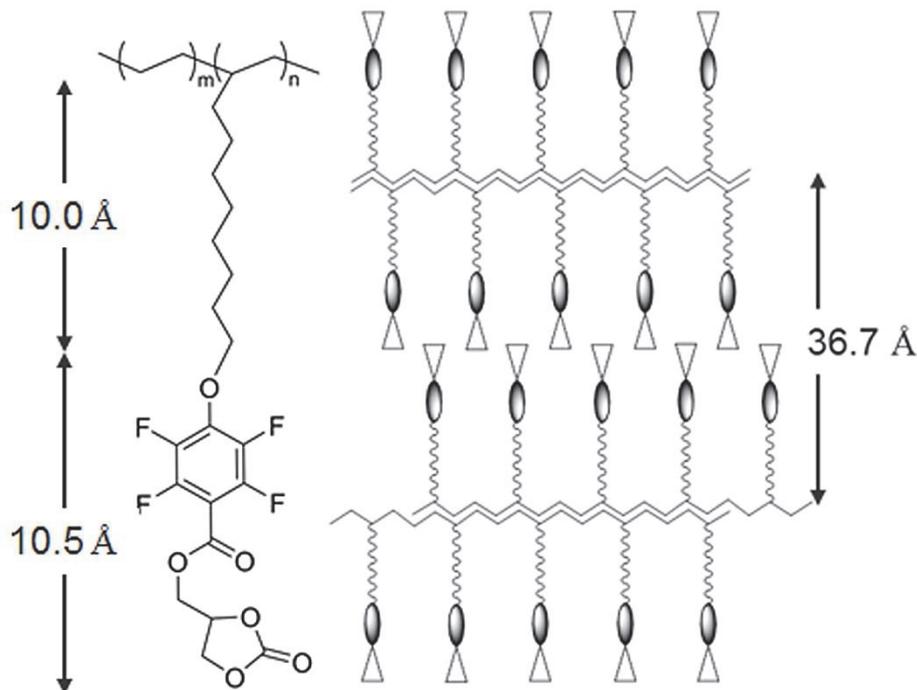


Abbildung 6.7 Schematische Darstellung der Anordnung des Co-Polymers **20** in einer smektischen Phase.

Mit Hilfe von SAXS/WAXS Messungen wurde die genaue Struktur des Co-Polymers untersucht. Das Co-Polymer zeigt in der Kleinwinkelregion (SAXS) einen scharfen Reflex bei $d_{001} = 37.2 \text{ \AA}$, der dem Schichtabstand einer smektischen Phase entspricht (Abbildung 6.6, c). In der Weitwinkelregion (WAXS) sind Reflexe bei $d = 3.7 \text{ \AA}$, 4.2 \AA und 4.9 \AA zu erkennen. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass das Co-Polymer eine definierte Schichtstruktur bildet, die einer S_A Phase zugeordnet werden kann.¹⁴⁶ Der Schichtabstand des Co-Polymers

ist ungefähr das Doppelte der Länge des Moleküls. Dies kennzeichnet die Bildung einer smektischen Doppelschicht aus zwei mesogenen Schichten (Abbildung 6.7).

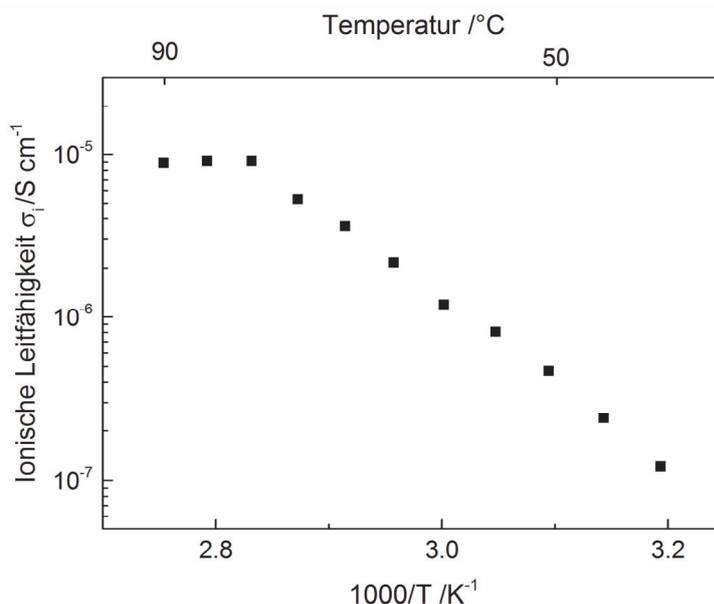


Abbildung 6.8 Ionische Leitfähigkeit des Co-Polymers **20** gemessen mit IDA Zelle während des Abkühlens.

Das Co-Polymer **20** wurde mit 10 mol% LiTFSI abgemischt. Von der Li-Salzmischung wurde die temperaturabhängige Ionenleitfähigkeit mit einer IDA Elektrode gemessen. Die ionische Leitfähigkeit steigt bis $9.2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bei 353 K (80 °C). Bei höheren Temperaturen sinkt sie wieder leicht. Dies kann anhand der unterschiedlichen Leitungsmechanismen in der isotropen Phase und der flüssigkristallinen Phase erklärt werden. In der Nähe des isotropen Punkt zwischen 90 – 110 °C geht die flüssigkristalline Struktur allmählich verloren. Dieser Verlust in der Orientierung der Polymerketten führt zu einer Verringerung der Leitfähigkeit bei steigender Temperatur. Daraus resultiert, dass die Ionen in der smektischen Struktur schneller transportiert werden, als in der isotropen Phase.^{66,70} In der flüssigkristallinen Phase sind die Polymerketten angeordnet und das Li-Ion wird durch die Beweglichkeit der Seitenketten transportiert. Dieser Prozess hat eine höhere Aktivierungsenergie und daher zeigt die Leitfähigkeit eine starke Temperaturabhängigkeit. Obwohl der Glaspunkt der Li-Salzmischung bei -20 °C liegt und die Ketten daher bei Raumtemperatur eine hohe Beweglichkeit besitzen, ist die Leitfähigkeit mit $1.2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ bei 40 °C relativ gering. Ein Grund dafür kann sein, dass die Anzahl der Carbonatgruppen im Co-Polymer für einen effektiven Ionen-transport zu gering ist. Ein Co-Polymer mit einer höheren Konzentration an LC-Monomer kann die Glasübergangstemperatur weiter erniedrigen und zu einer höheren Ionenleitfähigkeit führen.

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurde ein mesogenes Monomer mit einer endständigen Doppelbindung und einem C₁₀ Alkylspacer synthetisiert, welches als mesogene Kerngruppe einen perfluorierten aromatischen Ring und als polare Gruppe ein cyclische Carbonat hat. Mit Hilfe der koordinativen Insertionspolymerisation konnte ein Seitenketten flüssigkristallines Polymer hergestellt werden, das eine moderate ionische Leitfähigkeit besitzt. Die flüssigkristallinen Eigenschaften wurden mit Hilfe der DSC, POM und WAXS/SAXS Messungen nachgewiesen. Die Struktur des Polymers wurde über NMR Spektroskopie aufgeklärt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden flüssigkristalline Substanzen, die als Elektrolyte in Li-Ionen Batterien Verwendung finden können, synthetisiert und ihre Struktur, sowie der Transportmechanismus der Ionen, über verschiedenen Analysemethoden charakterisiert. Die Grundstruktur der Moleküle besteht aus einem aromatischen Ring als mesogene Kerngruppe und einem cyclischen Carbonat als polare Einheit. Die Ausrichtung in einer Mesophase wird durch die stark polare Carbonatgruppe unterstützt. Daher sind die synthetisierten Moleküle einige der wenigen flüssigkristallinen Substanzen, mit nur einem aromatischen Ring, die beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze eine flüssigkristalline Phase ausbilden. Die Mesophase der Verbindungen liegt in einem Temperaturbereich von 10 – 70 °C. Dieser Bereich ist ideal für eine Vielzahl an Analysemethoden. Deswegen eignen sich die Verbindungen optimal als Modellschubstanz für die Untersuchung des Leitfähigkeitsmechanismus in einer flüssigkristallinen Elektrolytmatrix. Abgemischt mit Li-Salzen haben die Substanzen eine gute ionische Leitfähigkeit. SAXS/WAXS Messungen und POM Untersuchungen zeigten, dass die Moleküle mit einer cyclischen Carbonatgruppe beim Abkühlen aus der isotropen Phase spontan eine S_A Phase ausbilden. Daneben formen die Moleküle mit einem C₁₄ und C₁₆ Alkylspacer zusätzlich noch eine Col_h Phase.

Mit Hilfe von zwei verschiedenen Leitfähigkeitsmesszellen wurde die anisotrope, ionische Leitfähigkeit der Li-Salzmischungen bestimmt. Bei der einen Messzelle handelt es sich um eine IDA Elektrolyte. Hier wird die Leitfähigkeit parallel zu den ausgerichteten, smektischen Schichten gemessen. Als zweite Messzelle dient eine ITO Elektrode, bei welcher die Leitfähigkeit quer zu den Schichten ermittelt wird. Die Li-Salzmischungen der flüssigkristallinen Substanzen orientieren sich spontan in den Messzelle und bilden sogenannte 1D und 2D Ionenkanäle. Parallel zur smektischen Orientierung (2D Ionenkanal, IDA Elektrode) ist die Leitfähigkeit von **3b** gemischt mit 10 mol% LiTFSI 125 größer, als quer dazu (ITO Elektrode).

Ferner zeigten die Auswertungen der temperaturabhängigen Ionenleitfähigkeiten einen unterschiedlichen Leitfähigkeitsmechanismus für die isotrope und die flüssigkristalline Phase. In der isotropen Phase verhalten sich die Substanzen wie Polymerelektrolyte und die Leitfähigkeit folgt dem Model nach VFT, d.h. die Leitfähigkeit ist von T₀ und der Viskosität abhängig. Die Temperaturabhängigkeit nimmt mit sinkender Temperatur stark zu und in der

Nähe von T_0 ist die Leitfähigkeit fast Null. Unterhalb des isotropen Punktes in der Mesophase, zeigt die Leitfähigkeit ein Arrhenius Verhalten und die Leitfähigkeitskurve $\log \sigma_i$ gegen T^{-1} ist linear. In diesem Temperaturbereich ist die Leitfähigkeit von der Aktivierungsenergie abhängig, welche die Li-Ionen brauchen um von einer Koordinationsstelle am cyclischen Carbonate zur nächsten zu springen. In der Literatur wird dies als sogenannter „*hopping*“ Mechanismus beschrieben.^{135,137} Durch die Änderung des Leitfähigkeitsmechanismus in der Mesophase haben flüssigkristalline Substanzen in der Nähe von T_0 eine höhere Leitfähigkeit, als Polymerelektrolyte. Die Ausbildung einer smektischen Struktur erhöht so die Leitfähigkeit parallel zu den einzelnen Schichten. Senkrecht dazu ist diese, auch durch die Ausbildung von Polydomänen, deutlich schlechter.

Zusätzlich verbessert die Perfluorierung am aromatischen Ring die Leitfähigkeit. So hat **3b** gemischt mit 10 mol% LiTFSI bei 313 K (40 °C) eine 7,5 mal höhere Leitfähigkeit als **6a** (difluoriert) und eine doppelt so hohe Leitfähigkeit als **8a** (nicht fluoriert). Die perfluorierten Moleküle haben eine niedrigere E_A , dadurch wird der „*hopping*“ Mechanismus erleichtert. Substanz **3b** gemischt mit 10 mol% LiTFSI hat daher bei 373 K (100 °C) mit $\sigma_i = 2.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ eine der höchsten Ionenleitfähigkeiten von flüssigkristallinen Substanzen mit einer cyclischen Carbonatgruppe. Bei **6a** induziert die Difluorierung am aromatischen Kern ein Dipolmoment senkrecht zur Längsachse des Moleküls und erhöht dadurch die E_A .

Durch SAXS/WAXS Messungen wurde nachgewiesen, dass sich die Li^+ und TFSI⁻ Ionen vor allem an die polaren Gruppen der flüssigkristallinen Molekülen anlagern. Die Einlagerung von LiTFSI vergrößert den Abstand zwischen den einzelnen Schichten. Das Li-Salz macht die polaren Gruppen am Molekül noch polarer und verbessert so die Phasensegregation. Dies drückt sich in einer Vergrößerung des Temperaturbereichs der Mesophase aus. Beispielsweise steigt der Temperaturbereich in der Mesophase bei **3b** von 24.6 °C für die Reinsubstanz bis auf 97.4 °C für die Abmischung mit 20 mol% LiTFSI. Ab einer Li-Salzkonzentration von 10 mol% bilden die Moleküle eine bimolekulare Schicht. Leitfähigkeitsmessungen zeigen jedoch, dass die Anordnung in einer monomolekularen oder bimolekularen Schicht, fast keinen Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit hat. Li-Salzkonzentrationen von mehr als 10 mol% führen zu keiner weiteren Erhöhung der Ionenleitfähigkeit, da die Ionenmobilität durch die Bildung von Agglomeraten zunehmend behindert wird.

Mit Hilfe der PFG-NMR Experimente können die Li^+ und TFSI⁻ Diffusionskoeffizienten in der Elektrolytmatrix bestimmt werden und daraus das Haven Verhältnis und die Kationenüberführungszahl berechnet werden. Experimente mit starken Magnetfeldern zeigten, dass

sich die Längsachsen der Moleküle parallel zum Magnetfeld ausrichten. Die gepulsten Feldgradienten bei den PFG-NMR Messungen werden parallel zur Moleküllängsachse und damit senkrecht zur Schichtebenen der S_A Phase appliziert. Folglich wird die Diffusion quer zu den Schichten gemessen. Daher ergibt sich für die flüssigkristallinen Substanzen eine stärkere Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, als für isotrope Moleküle. Dies ist auch ein indirekter Beweis für die Ausbildung von Ionenkanälen. Der Ionentransport wird senkrecht zu den Ionenkanälen erschwert, welches sich in der starken Verringerung des Diffusionskoeffizienten beim Übergang in die flüssigkristalline Phase ausdrückt. F^- -Ionen haben allgemein einen höheren Diffusionskoeffizienten als die Li^+ -Ionen. D.h. Li^+ -Ionen sind an die polare Gruppe, vor allem an den Sauerstoff des cyclischen Carbonates stärker koordiniert, als die F^- -Ionen.

Interessante Ergebnisse lieferte auch die Berechnung des Haven Verhältnisses. Im Vergleich zu Molekülen mit anderen polaren Gruppen oder im Vergleich zu einer TEO Gruppe, ist das Haven Verhältnis der Moleküle mit einer cyclischen Carbonateinheit recht hoch. So hat die Salzmischung von **3a** ein Haven Verhältnis von 0.56, während **11**, mit einer TEO Einheit als polare Gruppe, nur eines von 0.01 hat. Auch eine Li^+ Überföhrungszahl von 0.419 für **3a** ist höher, als bei vergleichbaren Molekülen. Dies bedeutet, dass vor allem das Li^+ Ion zur Leitfähigkeit beiträgt. Je höher die Überföhrungszahl des Kations, desto leistungsfähiger ist ein Elektrolyt. Cyclische Carbonate verbessern demzufolge die Li-Salz Dissoziation und Erhöhen somit die Leistungsfähigkeit des Elektrolyten und damit der Batteriezelle.

In Li-Ionen Batterien gewinnen vor allem die Polymerelektrolyte zunehmend an Bedeutung, da mit ihnen der Separator ersetzt werden kann. Als Monomeres für die Synthese eines Polymerelektrolyten wurde ein perfluoriertes Molekül, mit einer cyclischen Carbonatgruppe und einer endständigen olefinischen Gruppe gewählt. Mit Hilfe der koordinativen Insertationspolymerisation wurde das Monomere mit Ethylen co-polymerisiert. Bei einer Einbaurrate der flüssigkristallinen Komponente von 50% bildet das Co-Polymere eine enantiotrope S_A Phase. Dies wurde durch DSC, SAXS/WAXS und POM nachgewiesen. Das Polymer dissoziiert Li-Salze und hat eine für einen Polymerelektrolyten durchschnittliche Ionenleitfähigkeit. Eine Erhöhung der Konzentration an ionenleitenden Gruppen kann die Ionenleitfähigkeit weiter steigern.

Die vorliegende Arbeit zeigte, dass auch flüssigkristalline Substanzen mit einer cyclischen Carbonatgruppe eine hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen. So ist die Ionenleitfähigkeit signifikant höher, als für das Gallusäurederivat mit einer cyclischen Carbonatgruppe, das von *Kato et al.* synthetisiert wurde.¹⁷ Das Molekül von *Kato et al.* bildet eine Col_h Phase, ist nicht

fluoriert und hat eine höhere Molmasse. Wie in den Kapiteln oben gezeigt, senkt Perfluorierung am aromatischen Ring die Aktivierungsenergie für den Ladungstransfer und verbessert somit die Ionenleitfähigkeit. Auch die Ausrichtung in einer smektischen Phase erleichtert den Ladungstransfer. Dies sind mögliche Gründe für die hohe Ionenleitfähigkeit der Substanzen **3a**, **3b** und **3c**.

Vor allem die Synthese von flüssigkristallinen Polymeren über die Koordinationspolymerisation bietet noch vielfältige Entwicklungsmöglichkeiten. So verspricht die Synthese von perfluorierten, flüssigkristallinen Polymeren mit einer Carbonatgruppe, hohe Ionenleitfähigkeiten. Damit die Bildung einer mesophase erleichtert wird, sollten die Monomere als polymerisierbare Einheit eine Acrylat- bzw. Methacrylatgruppe haben. Eine Möglichkeit um flüssigkristalline Polymere zu erhalten ist die Ausrichtung der Monomere in einer smektischen Phase und die anschließende koordinative Polymerisation. *Kato et al.*⁷¹ erzielte mit der radikalischen Polymerisation eines difluorierten Dreiringmesogens, welches als polare Einheit eine TEO-Gruppe hat, eine hohe Leitfähigkeit parallel zur smektischen Orientierung. Durch Co-Polymerisation mit flüssigkristallinen Molekülen, die eine cyclische Carbonatgruppe haben, könnte die Leitfähigkeit weiter verbessern. Allerdings muss die Agglomeration zwischen den cyclischen Carbonateinheiten verhindert werden, da diese den Ionentransport stark einschränkt.¹¹⁹

Durch die SnCl_4 oder FeCl_2 katalysierte Umwandlung von Epoxiden mit CO_2 in cyclische Carbonate, sind flüssigkristalline Substanzen, auch Monomere mit cyclischen Carbonateinheiten einfach zugänglich.^{157,158} Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von flüssigkristallinen Polymeren ist die Verwendung eines Siloxan-Backbones.⁷³ *West et al.* erreichten mit einem Kammpolymer auf Polysiloxanbasis, das als Seitenketten sowohl cyclische Carbonate, als auch Triethylenglykol hat, eine hohe Ionenleitfähigkeit.^{159,160} Durch die Verwendung von perfluorierten, flüssigkristallinen Molekülen mit einer cyclischen Carbonatgruppe oder einer TEO Gruppe und die Ausrichtung des Polymers in einer smektischen Phase, könnte die Leitfähigkeit weiter gesteigert werden.

Ein Hauptproblem bei der Herstellung von flüssigkristallinen Substanzen ist deren makroskopische Ausrichtung. Meistens geschieht dies durch mechanische Reibung oder als spontane Ausrichtung beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze. Es gibt ein paar Beispiele von Molekülen, die sich im elektrischen Feld ausrichten.^{17,161,162} Allerdings ist die Ionenleitfähigkeit dieser Moleküle noch sehr gering. Durch die Erkenntnisse aus dieser Arbeit, kann es möglich sein, neue Moleküle zu synthetisieren, die sich im elektrischen Feld ausrichten und eine verbesserte Ionenleitfähigkeit zeigen.

8 Conclusions

Liquid crystalline substances with a propylene carbonate unit for the use as electrolytes in Li-ion batteries were synthesized and characterized by various analyzing methods. Furthermore the transport mechanism of Li-ions in a liquid crystalline electrolyte matrix was investigated by WAXS/SAXS, conductivity measurements and diffusion experiments via PFG-NMR technique. All substances have an aromatic ring as mesogenic core and a cyclic carbonate unit as polar moiety. The self-assembly is driven by the interaction of the polar carbonate group. Hence, it is one of the few examples, of a mesogenic substance with only one phenyl group, which is able to self-assemble. The temperature range of the mesophase lies between 10 – 70 °C. This temperature range is ideal for the use of many analyzing tools. Thus, the synthesized compounds are optimal to analyze the structure and the conductivity mechanism of liquid crystalline electrolytes. Mixed with Li-salts, the substances showed a good ionic conductivity. POM and SAXS experiments revealed that the molecules with a cyclic carbonate group, spontaneously formed a S_A phase, when they were cooled from the isotropic melt. Beside a S_A phase, the compounds with a C_{14} and C_{16} alkyl spacer form a Col_h phase. Two different electrodes were used to analyze the anisotropic ionic conductivity. One of them is a so-called IDA (Interdigitated Array) electrode purchased at ALS, Japan and the other one a home-made ITO electrode. When cooled from the isotropic melt, the Li-salt mixtures of the liquid crystalline substances self-assemble in the measurement cells and form 1D and 2D ion channels. The conductivity of **3b** mixed with 10 mol% LiTFSI is parallel to the smectic layer (measured with IDA electrode) 125 times higher than perpendicular to them (measured with the ITO electrode). In the ITO cell, the formation of polydomains can be observed. This hinders the ion transport, additionally.

Analyzes of the temperature dependent ionic conductivity showed a different conductivity mechanism for the Li-salt mixtures influenced by the temperature. In the isotropic phase, above T_{iso} , the substances behave more like polymer electrolytes and the temperature dependent conductivity can be described with the VFT model. Thus, the conductivity relies on T_0 and the viscosity. The temperature dependence of the ionic conductivity increases with decreasing temperature and is almost zero at T_0 . A different conductivity mechanism is observed below the isotropic point, in the mesophase. In this region, the ionic conductivity reveals an Arrhenius behavior and the plot $\log \sigma_i$ against T^{-1} is linear. The conductivity relies

on E_a which the ions need to move from one coordination site to another. This is described as “*hopping-mechanism*” in literature.^{135,137} The change of the conductivity mechanism at the isotropic point leads to an improved conductivity near T_0 and a higher one, than for polymer electrolytes. Hence, the formation of a smectic structure improves the conductivity parallel to the smectic layers.

Additionally, the experiments showed that perfluorination on the aromatic ring enhance ionic conductivity. Therefore, the ionic conductivity of the **3b** (perfluorinated aromatic ring, C_{10} alkyl chain) mixed with 10 mol% LiTFSI is at 313 K (40 °C) 7.5 times higher than for **6a** (difluorinated aromatic ring, C_{10} alkyl chain) and twice as high than for **8a** (non-fluorinated aromatic ring, C_{10} alkyl chain). The ionic conductivity of **3b** is $2.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at 373 K (100 °C) and is one of the best reported for liquid crystalline molecules with cyclic carbonate groups so far. Perfluorination on the aromatic ring lowers E_a , which enhances ion hopping and thus the conductivity. The difluorinated molecule **6a** has an additional dipole moment perpendicular to the molecular axes, which increases E_a .

SAXS/WAXS measurements revealed that the Li^+ and TFSI $^-$ ions preferably coordinate on the polar groups of the liquid crystalline molecules. Coordination of LiTFSI widens the distance between the smectic layers and makes the polar sites more polar. Therefore phase segregation is favored, which increases the temperature range of the mesophase. The temperature range of **3b** increases from 24.6 °C without Li-salt to 97.4 °C with 20 mol% LiTFSI. A bimolecular structure is formed at a Li-salt concentration of 10 mol% and higher. There is no improvement of the conductivity at salt concentrations higher than 10 mol% as the ion mobility is hindered due to the formation of agglomerates.

The self-diffusion coefficient of both the cation and the anion species in the LiTFSI mixtures were measured by the PFG-NMR technique. To show the influence of a magnetic field on the orientation of the molecules, they were placed into a magnetic chamber with field strength of 9.4 T. The long axes of the molecules are oriented parallel to the magnetic field gradients, hence perpendicular to the smectic layers. This means that the diffusion is measured perpendicular to the smectic layer planes. Therefore, between 80 °C and 55 °C, the diffusion coefficients of **3b**, decrease stronger than for **3a**. At 55 °C **3b** is in the smectic phase and **3a** is in the isotropic phase. The strong temperature dependence of the diffusion coefficient can be seen as an indication for the formation of ion channels. Generally, F^- ions have a higher diffusion coefficient than Li^+ -ions. This reveals that the Li^+ is more affected by the polar sites of the molecule.

Calculation of the Haven ratios and the cation transfer number give quite high values compared to molecules with other polar groups. The Li^+ -transfer number for **3a** is 0.419 and the Haven ratio is 0.56. These values are comparable to standard liquid electrolytes. The higher the transfer number and the Haven ratio the higher is the performance of the electrolyte. Electrolytes based on liquid crystals with carbonate group can improve the performance of the battery cell.

Polymer electrolytes have gained more and more attraction as an alternative to liquid electrolytes, as they can substitute the separator. In chapter 6 a liquid crystalline side chain polymer was synthesized that can be used as electrolyte. The liquid crystalline monomer, which was used for the polymerization has a cyclic carbonate moiety and an olefinic group. On the basis of coordinative insertion polymerization, the monomer was co-polymerized with ethylene and the catalyst (phosphine-sulfonate) $\text{Pd}(\text{Me})(\text{DMSO})$. The co-polymer forms an enantiotropic S_A phase at an insertion rate of 50%. This was verified by POM, SAXS/WAXS and DSC measurements. The co-polymer can dissociate Li-salts and has a moderate ionic conductivity. Raising the concentration of the conducting monomer, it can be possible to achieve co-polymers with an ever higher ionic conductivity.

The results of this thesis showed the possibility to synthesize liquid crystalline electrolyte with a cyclic carbonate moiety and a high ionic conductivity. The ionic conductivity is significantly higher than for the gallic acid derivate with a cyclic carbonate moiety, which was synthesized by *Kato et al.*¹⁷ Compared to the molecule of *Kato et al.*, the molecules synthesized in this thesis have a perfluorinated aromatic ring, form a S_A phase instead of a Col_h one and have a lower molecular weight. These characteristics could be a reason for the higher ionic conductivity.

Coordination insertion polymerization has a great potential for the development of new polymer electrolytes. For example it can be possible to synthesize liquid crystalline monomers with a cyclic carbonate moiety. To enhance the formation of a liquid crystalline state, the monomers could be perfluorinated and have an acrylate or methacrylate as a polymerizable unit. Alignment of the molecules in a smectic phase and subsequent polymerization with coordinative polymerization can result in new liquid crystalline polymer electrolytes. *Kato et al.*⁷¹ synthesized a liquid crystalline monomer with a TEO group and a methacrylate group. After homeotropic alignment of the monomers and subsequent radical polymerization under UV light, he obtained a liquid crystalline polymer electrolyte with a high ionic conductivity parallel to the smectic layers. Using perfluorinated monomers with a cyclic carbonate group,

it can be possible to further increase the ionic conductivity. However, high concentrations of cyclic carbonate groups can lead to agglomeration, which decreases ionic conductivity.¹¹⁹

Monomers with cyclic carbonate units can easily be synthesized by a SnCl_4 or FeCl_2 catalyzed conversation of epoxides with CO_2 .^{157,158} Another possibility for the synthesis of liquid crystalline side chain polymers is the use of a siloxane backbone.⁷³ *West et al.* obtained with a comb-polymer, based on a polysiloxane backbone and cyclic carbonate as well as triethyleneglycol side chains, a polymer electrolyte with good ionic conductivity.^{159,160} Using a perfluorinated liquid crystalline molecules with a cyclic carbonate group, this can induce a smectic phase by phase segregation. The aligned molecules may form ion channels that enhance ion mobility and increase the conductivity.

One of the major challenges of liquid crystalline substances is their macroscopic alignment. Mostly, this is done by rubbing in a certain direction or through spontaneously alignment, when the substances are cooled from the isotropic melt. There are few examples of molecules that align in the electric field described in literature.^{17,161,162} Unfortunately the ionic conductivity of the described molecules is rather low. The findings of this thesis may help to find molecules with an improved ionic conductivity, which align in the electric field.

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Reagenzien wurden unter Standard-Schlenktechniken durchgeführt. Als Schutzgas wurde *Argon 4.8* der Firma *Westfalen* verwendet. Die Probenpräparation für die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einer Glove-Box unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Alle Chemikalien, sowie die verwendeten Lösungsmittel wurden von den Firmen *Aldrich*, *Acros*, *ABCR*, *Alfa Aesar*, *TCI* und *Gruessing* bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die trockenen Lösungsmittel wurden mittels einer *SPS-800* der Firma *MBraun* getrocknet. Das für die Herstellung der Li-Salzmischungen verwendete THF wurde über Molsieb (4 Å) getrocknet und anschließend destilliert um den enthaltenen Stabilisator BHT zu entfernen.

Säulenchromatographie

Die säulenchromatischen Aufreinigungen erfolgten an einem *IntelliFlash 310* System der Firma *Varian*. Die Detektion basiert auf UV-Absorptionsmessung ($\lambda_{\max} = 254$ nm).

9.2 Analytische Methoden

9.2.1 Charakterisierung

NMR

^1H und ^{13}C NMR Spektren wurden entweder an einem *Bruker AVIII-300* (^1H , 300 MHz, ^{13}C , 75 MHz) oder an einem *Bruker 500Cryo* Spektrometer (^1H , 500 MHz, ^{13}C , 126 MHz) bei $T = 300$ K aufgenommen. ^{19}F NMR Spektren wurden bei 300 K an einem *Bruker 500Cryo* Spektrometer gemessen. Chemische Verschiebungen wurden in ppm angegeben. Die Spektren wurden auf das Restprotonensignal des jeweiligen Lösungsmittels kalibriert. Normierung der jeweiligen Lösungsmittel: ^1H NMR, δ/ppm : $\text{CDCl}_3 = 7.26$; Aceton- $\text{d}_6 = 2.05$; DMSO = 2.5; Brombenzol- $\text{d}_5 = 7.1 - 7.5$. ^{13}C NMR, δ/ppm : $\text{CDCl}_3 = 77.2$; Aceton- $\text{d}_6 = 206.3$; DMSO = 39.5. Die Kopplungskonstanten J wurden in Hz angegeben. Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s – Singulett, d – Dublett, t – Triplett, q – Quartett, p – Quintett, m – Multipllett, br – breites Signal.

IR Spektroskopie

Die IR Messungen wurden an einem *Bruker Vertex 70 FT/IR* mit ATR Einheit durchgeführt.

Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS)

Die ESI-MS Messungen zur Bestimmung der Molmasse der monomeren Flüssigkristalle wurde an einem *Varian 500 MS* durchgeführt.

Molmassenbestimmung

Die Molmassen wurden über Gelpermeationschromatographie bei Raumtemperatur in THF bestimmt. Absolute Molekulargewichte wurden mittels „*multi-angle static light scattering*“ (MALS) gewonnen. Zur Analyse wurde ein *Varian 920LC* mit zwei analytischen PL Polargel M-Säulen verwendet, das mit einem Lichtstreuer *Wyatt Dawn Heleos II* und einem Differentialrefraktometer *Wyatt Optilab rex* ausgestattet ist.

Elementaranalyse

Die Analysen zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung wurden am mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München mit einem *Vario EL analyzer* (Elementar) durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die DC wurden Fertigfolien der Firma *Machery-Nagel* (0.2 mm Kieselgel, Polygram Sil G/UV254) verwendet. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht ($\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$).

9.2.2 Charakterisierung der flüssigkristallinen Verbindungen

Dynamische Differenzenkalorimetrie (DSC)

DSC-Messungen wurden an einem *Q 2000* der Firma *TA Instruments* mit den Tiegel *Tzero premium hermetic* durchgeführt. Bei allen Messungen wurden jeweils fünf Messzyklen mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K min^{-1} aufgenommen. Als Temperatur der Phasenübergänge 1. Ordnung wurden das Maximum der endothermen Peaks und das Minimum der exothermen Peaks genommen.

Polarisationsmikroskopie (POM)

POM wurde an einem Polarisationsmikroskop *MZ8* der Firma *Leica*, ausgestattet mit einer *Leica KL 1500* Lichtquelle, Polarisationsfilter und einem *Mettler FP52* Heiztisch, durchgeführt.

Röntgenkleinwinkelstreuung- und weitwinkelstreuung (SAXS/WAXS)

Für die Messungen von SAXS/WAXS wurde ein *Ganesha 300XL SAXS-WAXS* System (*SAXSLAB ApS*, Copenhagen/Denmark) verwendet. Die Röntgenstrahlen wurden mit einer *GENIX 3D* Mikrofokus Röntgenquelle erzeugt, die eine Leistung von 50 kV/0.6 mA hat und mit einer Cu Anode (K_{α} , $\lambda = 0.1542$ nm) arbeitet. Ein beweglicher zwei dimensionaler (2D) *Pilatus 300K* Detektor wurde verwendet. Alle Messungen wurden in einer vollständig evakuierten Messkammer durchgeführt. Zur Messung der temperaturabhängigen Strukturänderungen der flüssigkristallinen Verbindungen wurden die Proben zwischen zwei Glimmerplättchen (Dicke = 5 – 7 μm) aufgebracht. In der Messkammer wurden diese dann bis oberhalb der isotropen Temperatur erhitzt und anschließend mit einer Kühlrate von 10 K min^{-1} langsam bis zum Kristallisationspunkt abgekühlt. Der Abstand Probe – Detektor (SDD, sample – detector – distance) war bei den WAXS Messungen 101 mm und bei den SAXS Messungen 401 mm. Dies ergibt einen q -Bereich von $0.01 - 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ (q ist der Pulsübertrag, momentum transfer). Die erhaltenen 2D Bilder wurden azimuthal gemittelt. Zur Berechnung der Schichtdicken der smektischen Phasen wurde nach einem fitting der Messdaten der 1. Bragg-Reflex mit dem Bragg Verhältnis $d = 2\pi/q_0$ verwendet. Die Durchmesser der kolumnaren Phasen wurden nach der Formel $d = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \frac{2\pi}{q}$ bestimmt.

9.2.3 Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit

Die Messungen der elektronischen Impedanz (EIS) wurden an einem *BioLogic Science Instruments VMP3* Potentiostat (Frequenzbereich 20 Hz bis 500 KHz) durchgeführt. Die Temperatursteuerung erfolgte über einen eigens dafür hergestellten Heizblock. Zur Analyse der Messdaten wurde das Programm *BioLogic EC-Lab*[®] verwendet. Sowohl die Probenvorbereitung, als auch die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einer Glove-Box der Firma *MBraun* unter Argonatmosphäre (Ar 5.0) durchgeführt.

Lithium-Salzmischungen

Als Leitsalz für die Lithiumsalzmischungen wurde Lithiumbis(trifluoromethansulfonyl)formimid (LiTFSI), 99.95% der Firma *Sigma-Aldrich* verwendet. Dieses wurde vor der Verwendung 48 h bei $T = 90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Hochvakuum getrocknet. Das LiTFSI wird als 0.1 molare Lösung zu den in THF gelösten flüssigkristallinen Substanzen gegeben. Danach wird für 30 min gerührt und anschließend das THF langsam unter vermindertem Druck entfernt. Die Li-Salzmischung wird anschließend für 24 h unter Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Leitfähigkeitselektroden

Für die Messung der ionischen Leitfähigkeit der flüssigkristallinen Substanzen wurden zwei Arten von Leitfähigkeitselektroden verwendet. Zum einen eine IDA Elektrode (Interdigitated Array), die von *ALS*, Japan erworben wurde (Zellkonstante: $0.07 \pm 0.009 \text{ cm}^{-1}$) und eine selbst hergestellte ITO Elektrode (Zellkonstante: $0.19 \pm 0.04 \text{ cm}^{-1}$).

Die ionische Leitfähigkeit der Flüssigelektrolyte wurden mit einer Flüssigkeitselektrode der Firma *SI Analytics GmbH* durchgeführt (Zellkonstante: $1.14 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$).

9.2.4 Magnetfeld

Die Ausrichtung der flüssigkristallinen Substanzen wurden an einem *PPM System* (Physical Properties Measurement System) der Firma *Quantum Design, Inc.*, San Diego, durchgeführt. Dazu wurden die flüssigkristallinen Proben, wie bei den SAXS/WAXS Messungen, zwischen zwei Glimmerplättchen (Dicke = $5 - 7 \mu\text{m}$) aufgebracht. Die Messzelle mit der Probe wurde anschließend auf einen Puck des *PPM System* fixiert. Einmal parallel zum Puck; hier wirkt das Magnetfeld senkrecht zur Probe, d.h. parallel zur Längsachse der Moleküle und einmal senkrecht zum Puck; hier wirkt das Magnetfeld parallel zur Probe, senkrecht zur Längsachse der Moleküle (siehe Abbildung 9.1).

Danach wurden die Proben in die Magnetkammer gebracht und oberhalb der isotropen Temperatur erhitzt. Nun wird ein Magnetfeld mit der Feldstärke 9.4 T angelegt und die Proben langsam mit einer Kühlrate von 0.5 K min^{-1} auf 20 °C heruntergekühlt. Unmittelbar anschließend wurden SAXS/WAXS Messungen bei $T = 20 \text{ °C}$ durchgeführt.

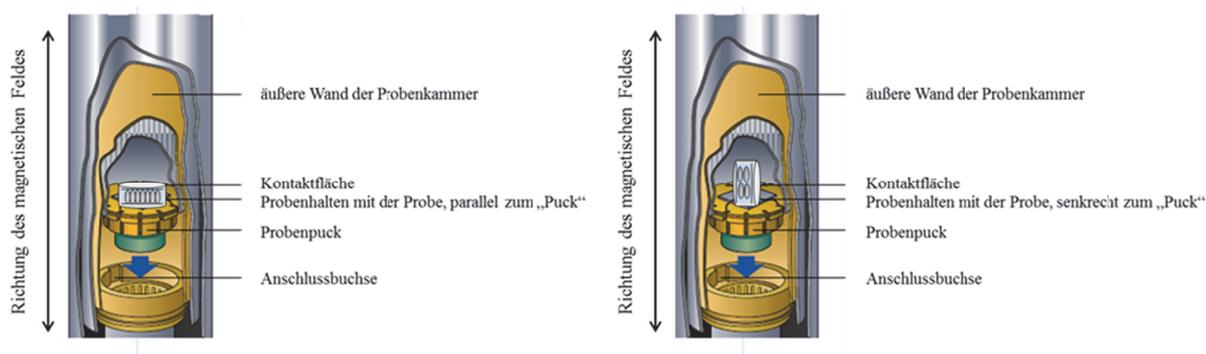


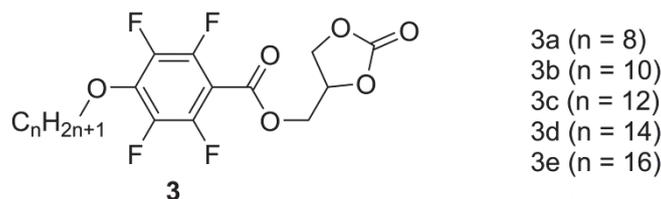
Abbildung 9.1: Probenkammer des PPM Systems. Links: Probe parallel zum Puck, d.h. senkrecht zum angelegten Magnetfeld; rechts: Probe senkrecht zum Puck, d.h. parallel zum angelegten Magnetfeld.¹²⁶

9.2.5 Pulsed Field Gradient NMR (PFG-NMR)

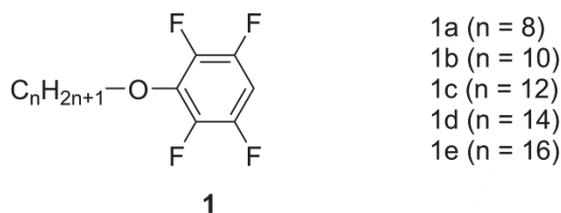
Die Diffusionskoeffizienten der ionischen Spezies Li^+ und F^- in den flüssigkristallinen Elektrolyten wurde mit Hilfe der sogenannten „*pulsed gradient stimulated echo*“ PFG-NMR Technik an einem *Bruker* 400 MHz FT-NMR (*Bruker, Avance*) bei einer Magnetfeldstärke bis zu 12 Tm^{-1} durchgeführt. Der Probenkopf war ein *Bruker Diff 30* mit RF-selektiven Einsätzen für die entsprechenden Kerne. Für die Messungen wurden die Proben in 5 mm NMR Röhren gefüllt, die anschließend luftdicht verschlossen wurden. Eine stimulierte Echo Pulssequenz wurde für die Messungen verwendet. Der Gradientenpuls hatte eine Dauer von $\delta = 1.9 - 2.5 \text{ ms}$ und eine Beobachtungszeit von $\Delta = 200 \text{ ms}$ für ^{19}F ; und von $\delta = 2.5 \text{ ms}$, $\Delta = 150 \text{ ms}$ für die ^7Li Experimente. Die Berechnung der Selbstdiffusionskoeffizienten von TFSI^- und Li^+ wurde über das Flächenintegral der Peaks von ^{19}F und dem entsprechenden Integral von ^7Li , durchgeführt. Die Abnahme der Stärke des Signals in Abhängigkeit der Gradientenstärke g ergibt nach dem fitting mit der Stejskal-Tanner Gleichung die entsprechenden Diffusionskoeffizienten.¹⁶³⁻¹⁶⁶ Die Gradientenpulse wurden in Richtung des Magnetfeldes angelegt, d.h. bei den smektischen Flüssigkristallen parallel zur Längsachse der Moleküle und senkrecht zu den einzelnen Schichtebenen.

9.3 Synthese der flüssigkristallinen Verbindungen

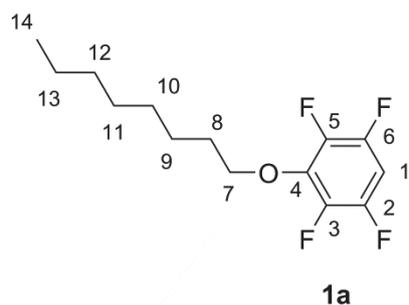
9.3.1 (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(alkyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester (3)



9.3.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese von 4-(Alkoxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (1)



In einen ausgeheizten 250 mL Druckschlenkkolben werden 2,3,5,6-Tetrafluorphenol (50.0 mmol, 1.0 Äq.) und wasserfreies Kaliumcarbonat (75 mmol, 1.5 Äq.) in Acetonitril (80 mL) dispergiert. Unter Rühren wird die Suspension auf 70 °C in einem Ölbad erhitzt. Daraufhin wird über eine Spritze 1-Bromalkan (52.5 mmol, 1.1 Äq.) innerhalb von 10 min zugegeben und die Reaktion auf 82 °C erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem Abkühlen auf Raumtemperatur wird Wasser (200 mL) unter starkem Rühren zur Reaktionslösung gegeben, die organische Phase in einem Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Phase mit Petrolether (4 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer 10%igen NaOH (200 mL) gewaschen, mit Wasser (2 × 200 mL) neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält **1** als klare, leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit. Die Substanz wird ohne weitere Aufreinigung verwendet.

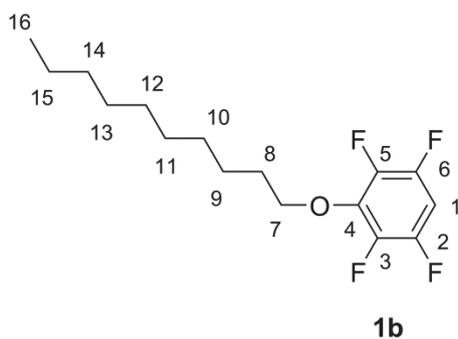
4-(Octyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (1a)

Ausbeute: 98% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.89 (t, $^3J = 6.71$ Hz, 3H, 14- CH_3), 1.30 (m, 8H, 10- CH_2 – 13- CH_2), 1.46 (p, $^3J = 6.96$ Hz, 2H, 9- CH_2), 1.78 (p, $^3J = 6.65$ Hz, 2H, 8- CH_2), 4.22 (t, $^3J = 6.57$ Hz, 2H, 7- CH_2), 6.75 (tt, $^3J = 7.03, 10.03$ Hz, 1H, 1- CH_{para}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 13.77 (C-14), 22.39 (C-13), 25.28 (C-12), 26.67 (C-11), 28.64 (C-10), 29.64 (C-9), 31.53 (C-8), 75.11 (C-7), 98.88 (C-1), 138.34 – 138.71 (C-4), 139.59 – 139.88 und 142.85 – 143.09 (C-3, C-5), 144.85 und 148.17 (C-2, C-6).

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -157.30 (m, 1F), -157.24 (m, 1F), -140.46 (m, 1F), -140.41 (m, 1F).

4-(Decyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (1b)

Ausbeute: 97% d.Th.

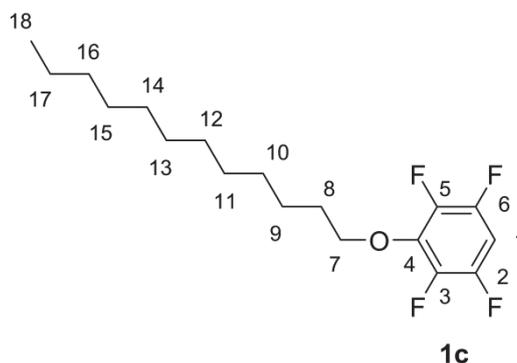
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.88 (t, $^3J = 6.71$ Hz, 3H, 16- CH_3), 1.27 (m, 12H, 10- CH_2 – 15- CH_2), 1.46 (p, $^3J = 6.96$ Hz, 2H, 9- CH_2), 1.79 (p, $^3J = 6.65$ Hz, 2H, 8- CH_2), 4.22 (t, $^3J = 6.57$ Hz, 2H, 7- CH_2), 6.75 (tt, $^3J = 7.03, 10.03$ Hz, 1H, 1- CH_{para}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 14.23 (C-15), 22.87 (C-14), 25.71 (C-13), 29.44 (C-12), 29.51 (C-11), 29.72 (C-8, C-10), 30.06 (C-9), 32.09 (C-8), 75.41 – 75.52 (C-7),

99.39 (C-1), 138.27 – 138.70 (C-4), 139.52 – 139.82 und 142.79 – 143.16 (C-3, C-5), 144.84 und 148.12 (C-2, C-6).

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) = -157.33 (m, 1F), -157.20 (m, 1F), -140.50 (m, 1F), -140.37 (m, 1F).

4-(Dodecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (**1c**)

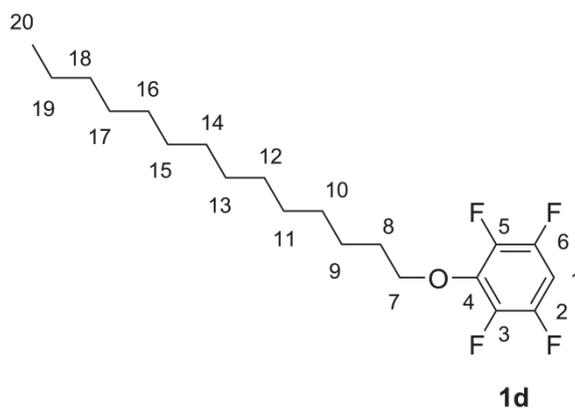


Ausbeute: 98% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.88 (t, $^3J = 6.71$ Hz, 3H, 18- CH_3), 1.26 (m, 16H, 10- CH_2 – 17- CH_2), 1.44 (p, $^3J = 6.96$ Hz, 2H, 9- CH_2), 1.77 (p, $^3J = 6.65$ Hz, 2H, 8- CH_2), 4.21 (t, $^3J = 6.57$ Hz, 2H, 7- CH_2), 6.75 (tt, $^3J = 7.03$, 10.03 Hz, 1H, 1- CH_{para}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 14.27 (C-18), 22.85 (C-17), 25.69 (C-16), 29.40 (C-15), 29.51 (C-14), 29.68 (C-13) 29.72 (C-12), 29.79 (C-10, C-11), 30.04 (C-9), 32.08 (C-8), 75.49 (C-7), 99.32 (C-1), 138.34 – 138.71 (C-4), 139.60 – 139.81 und 142.86 – 143.06 (C-3, C-5), 144.81 und 148.08 (C-2, C-6).

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -157.16 (m, 1F), -157.11 (m, 1F), -140.27 (m, 1F), -140.32 (m, 1F).

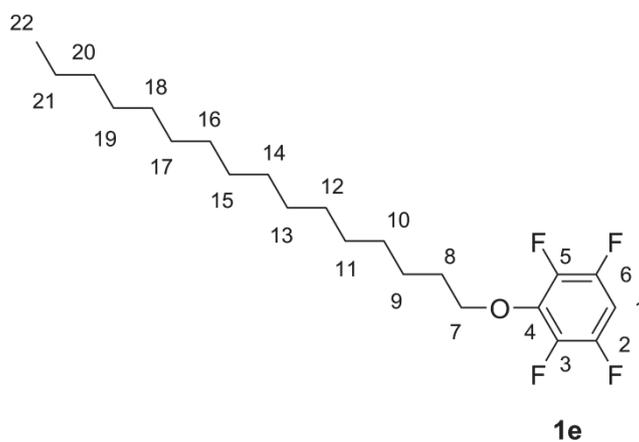
4-(Tetradecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (**1d**)

Ausbeute: 98% d.Th.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = 0.88 (t, ³J = 6.71 Hz, 3H, 20-CH₃), 1.27 (m, 20H, 10-CH₂-19-CH₂), 1.43 (p, ³J = 6.96 Hz, 2H, 9-CH₂), 1.78 (p, ³J = 6.67 Hz, 2H, 8-CH₂), 4.22 (t, ³J = 6.57 Hz, 2H, 7-CH₂), 6.75 (tt, ³J = 7.02, 10.02 Hz, 1H, 1-CH_{para}).

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = 13.84 (C-20), 22.45 (C-19), 25.57 (C-18), 28.99 (C-17), 29.12 (C-16), 29.27 (C-15) 29.32 (C-14), 29.41 (C-12, C-13), 29.45 (C-11), 29.63 (C-9, C-10), 31.68 (C-8), 75.05 (C-7), 98.88 (C-1), 138.35 – 138.67 (C-4), 139.56 – 139.86 und 142.83 – 143.12 (C-3, C-5), 144.87 und 148.14 (C-2, C-6).

¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = -157.22 (m, 1F), -157.16 (m, 1F), -140.38 (m, 1F), -140.33 (m, 1F).

4-(Hexadecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (**1e**)

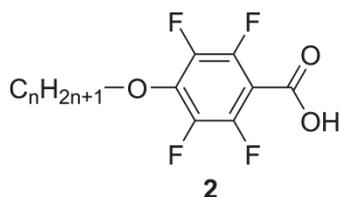
Ausbeute: 99% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.90 (t, $^3J = 6.71$ Hz, 3H, 22- CH_3), 1.26 (m, 24H, 10- CH_2 – 21- CH_2), 1.46 (p, $^3J = 6.96$ Hz, 2H, 9- CH_2), 1.78 (p, $^3J = 6.67$ Hz, 2H, 8- CH_2), 4.21 (t, $^3J = 6.57$ Hz, 2H, 7- CH_2), 6.74 (tt, $^3J = 7.02, 10.02$ Hz, 1H, 1- CH_{para}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 14.23 (C-22), 22.89 (C-21), 25.74 (C-20), 29.41 (C-19), 29.46 (C-18), 29.59 (C-17), 29.73 (C-15, C-16), 29.78 (C-14), 29.86 (C-12, C-13), 29.92 (C-10, C-11), 30.10 (C-9), 32.15 (C-8), 75.48 (C-7), 99.26 (C-1), 138.59 (C-4), 139.59 – 140.11 und 142.66 – 142.83 (C-3, C-5), 145.20 und 147.92 (C-2, C-6).

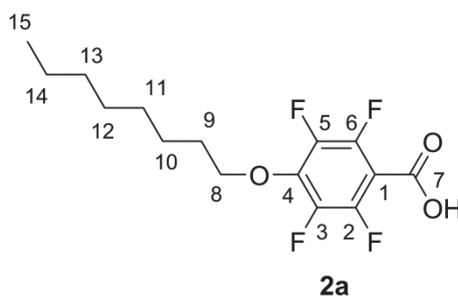
$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -157.22 (m, 1F), -157.17 (m, 1F), -140.38 (m, 1F), -140.33 (m, 1F).

9.3.1.2 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese von 4-(Alkoxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (2)



2a (n = 8)
 2b (n = 10)
 2c (n = 12)
 2d (n = 14)
 2e (n = 16)

In einen ausgeheizten Dreihalskolben mit Schlenkhahn und Überdruckventil wird Substanz **1** (67.4 mmol, 1.0 Äq) in trockenem Diethylether (200 mL, K.-F. Titration: 0,4 ppm Wasser) gelöst und die Lösung in einem Kältebad (Trockeneis/Aceton) auf -78 °C heruntergekühlt. Dann wird über eine Spritze *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) (67.4 mmol, 1.0 Äq.) langsam zugegeben und die Reaktionsmischung für 3h bei dieser Temperatur gerührt. Durch die Lösung wird nun für 30 min bei -78 °C trockenes CO_2 Gas eingeleitet. Unter kontinuierlichen CO_2 Fluss lässt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und leitet für weitere 30 min CO_2 ein. Anschließend wird das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen und der erhaltene weiße Niederschlag in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird mit HCl (1N) bis $\text{pH} \approx 2$ angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit gesättigter NaCl-Lösung vorgetrocknet und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abgezogen und man erhält das Rohprodukt als einen weißen Feststoff mit charakteristischem Geruch. Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt in Cyclohexan umkristallisiert. Das Endprodukt ist ein weißer, kristalliner Feststoff.

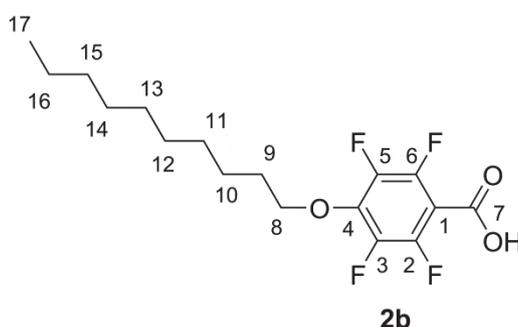
4-(Octyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (2a)

Ausbeute: 57% d.Th.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = 0.89 (t, ³J = 6.74 Hz, 3H, 15-CH₃), 1.31 (m, 8H, 11-CH₂ – 14-CH₂), 1.43 (p, ³J = 6.84 Hz, 2H, 10-CH₂), 1.80 (p, ³J = 6.61 Hz, 2H, 9-CH₂), 4.37 (t, ³J = 6.54 Hz, 2H, 8-CH₂), 10.61 (s, 1H, 7-COH).

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = 14.24 (C-15), 22.79 (C-14), 25.59 (C-13), 29.30 (C-11, C-12), 30.01 (C-10), 31.90 (C-9), 75.52 (C-8), 103.61 (C-1), 139.07 – 139.33 (C-4), 141.91 und 142.31 – 142.62 (C-3, C-5), 144.95 – 145.22 und 148.43 – 148.84 (C-2, C-6), 165.29 (C-7).

¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = -156.67 (m, 1F), -156.62 (m, 1F), -138.23 (m, 1F), -138.17 (m, 1F).

4-(Decyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (2b)

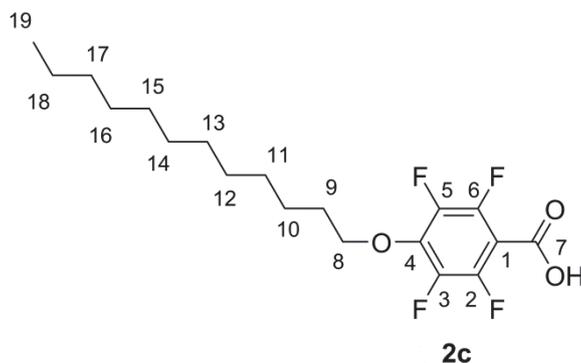
Ausbeute: 88% d.Th.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = 0.88 (t, ³J = 6.74 Hz, 3H, 17-CH₂), 1.27 (m, 12H, 11-CH₂– 16-CH₂), 1.46 (p, ³J = 6.84 Hz, 2H, 10-CH₂), 1.80 (p, ³J = 6.65 Hz, 2H, 9-CH₂), 4.37 (t, ³J = 6.44 Hz, 2H, 8-CH₂), 9.56 (s, 1H, 7-COH).

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = 14.12 (C-17), 22.70 (C-16), 25.45 (C-15), 29.20 (C-14), 29.32 (C-13), 29.57 (C-11, C-12), 29.87 (C-10), 31.90 (C-9), 75.38 (C-8), 103.49 (C-1), 138.88 – 139.14 (C-4), 141.77 und 142.22 – 142.48 (C-3, C-5), 144.86 – 145.17 und 148.30 - 148.86 (C-2, C-6), 165.80 (C-7).

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -156.69 (m, 1F), -156.64 (m, 1F), -138.24 (m, 1F), -138.19 (m, 1F).

4-(Dodecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (2c)

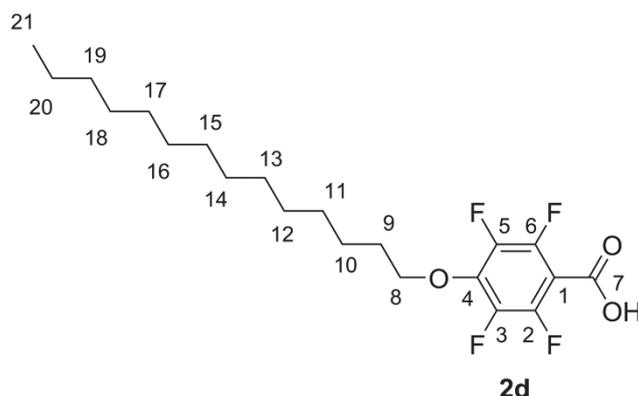


Ausbeute: 95% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.88 (t, $^3J = 6.74$ Hz, 3H, 19- CH_3), 1.26 (m, 16H, 11- CH_2 – 18- CH_2), 1.46 (p, $^3J = 6.84$ Hz, 2H, 10- CH_2), 1.80 (p, $^3J = 6.64$ Hz, 2H, 9- CH_2), 4.37 (t, $^3J = 6.54$ Hz, 2H, 8- CH_2), 11.42 (s, 1H, 7-COH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 14.26 (C-19), 22.85 (C-18), 25.61 (C-17), 29.34 (C-16), 29.50 (C-15), 29.64 (C-14), 29.70 (C-13), 29.78 (C-11, C-12), 30.03 (C-10), 32.07 (C-9), 75.55 (C-8), 103.64 (C-1), 139.05 – 139.36 (C-4), 141.90 und 142.39 – 142.60 (C-3, C-5), 145.04 – 145.30 und 148.51 - 148.75 (C-2, C-6), 165.60 (C-7).

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -156.68 (m, 1F), -156.53 (m, 1F), -138.30 (m, 1F), -138.13 (m, 1F).

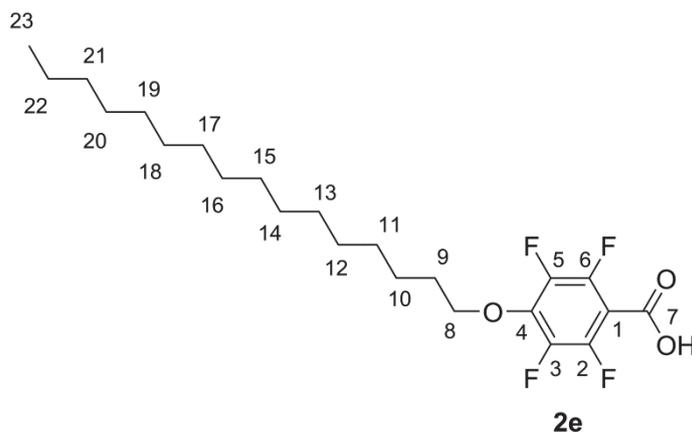
4-(Tetradecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (2d)

Ausbeute: 88% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.88 (t, $^3J = 6.74$ Hz, 3H, 21- CH_3), 1.27 (m, 20H, 11- CH_2 - 20- CH_2), 1.46 (p, $^3J = 6.84$ Hz, 2H, 10- CH_2), 1.80 (p, $^3J = 6.65$ Hz, 2H, 9- CH_2), 4.37 (t, $^3J = 6.44$ Hz, 2H, 8- CH_2), 9.56 (s, 1H, 7-COH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 14.27 (C-21), 22.86 (C-20), 25.60 (C-19), 29.35 (C-18), 29.54 (C-17), 29.66 (C-16), 29.72 (C-15), 29.81 – 29.86 (C-11, C-12, C-13, C-14), 30.02 (C-10), 32.10 (C-9), 75.52 (C-8), 103.66 (C-1), 139.08 – 139.28 (C-4), 141.90 und 142.31 – 142.61 (C-3, C-5), 145.00 – 145.31 und 148.44 – 148.76 (C-2, C-6), 165.97 (C-7).

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -156.57 (m, 1F), -156.64 (m, 1F), -138.27 (m, 1F), -138.20 (m, 1F).

4-(Hexadecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (2e)

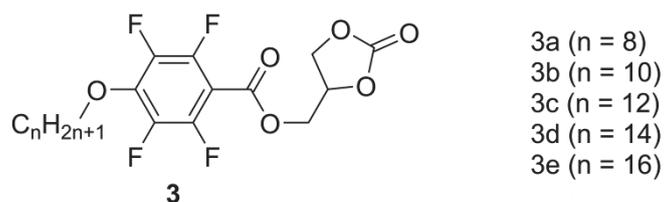
Ausbeute: 54% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.88 (t, $^3J = 6.74$ Hz, 3H, 23- CH_3), 1.26 (m, 24H, 11- CH_2 – 22- CH_2), 1.46 (p, $^3J = 6.84$ Hz, 2H, 10- CH_2), 1.80 (p, $^3J = 6.65$ Hz, 2H, 9- CH_2), 4.37 (t, $^3J = 6.44$ Hz, 2H, 8- CH_2), 10.70 (s, 1H, 7-COH).

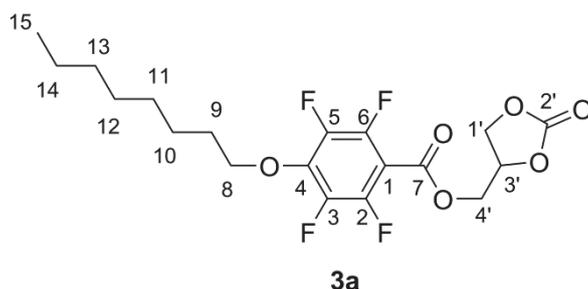
$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 14.26 (C-23), 22.86 (C-22), 25.61 (C-21), 29.36 (C-20), 29.42 (C-19), 29.54 (C-18), 29.65 (C-17), 29.68 (C-15, C-16), 29.71 (C-14), 29.84 (C-12, C-13), 30.05 (C-11), 32.10 (C-10), 33.90 (C-9), 75.52 (C-8), 103.63 (C-1), 139.16 – 139.32 (C-4), 141.64 und 142.31 - 142.65 (C-3, C-5), 145.05 - 145.37 und 148.15 – 148.41 (C-2, C-6), 165.15 (C-7).

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -156.64 (m, 1F), -156.59 (m, 1F), -138.26 (m, 1F), -138.21 (m, 1F).

9.3.1.3 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese von (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(alkoxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester (**3**)



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird zu einer Lösung von 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimid hydrochlorid (EDC) (24.2 mmol, 1.1 Äq.) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) (24.2 mmol, 1.1 Äq.) in trockenem DCM (140 mL) 4-(Alkoxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (**2**) (22.0 mmol, 1.0 Äq.) unter Eisbad Kühlung zugegeben und für eine Stunde gerührt. Dann gibt man mit einer Spritze über ein Septum 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on (44.0 mmol, 2.0 Äq.) zu und lässt die Reaktionsmischung zwei Tage bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionslösung wird anschließend in gesättigte NH_4Cl Lösung gegossen und die organische Lösung im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit einer gesättigten NaCl Lösung vorgetrocknet und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt über Säulenchromatographie aufgereinigt (Fließmittel: $\text{DCM}/\text{MeOH} = 95/5$). Man erhält das Reinprodukt als viskose Flüssigkeit die nach wenigen Minuten zu einem weißen Feststoff auskristallisiert.

(2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(octyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester (3a)

Ausbeute: 55% d.Th.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = 0.88 (t, ³J = 6.69 Hz, 3H, 15-CH₃), 1.30 (m, 8H, 11-CH₂ – 14-CH₂), 1.45 (p, ³J = 6.86 Hz, 2H, 10-CH₂), 1.79 (p, ³J = 6.59 Hz, 2H, 9-CH₂), 4.35 (tt, ³J = 1.39, 6.54 Hz, 2H, 8-CH₂), 4.40-4.51 (m, 2H, 1'-CH₂), 4.60 – 4.71 (m, 2H, 4'-CH₂), 5.01 (ddt, ³J = 3.50, 6.21, 9.58 Hz, 1H, 3'-CH).

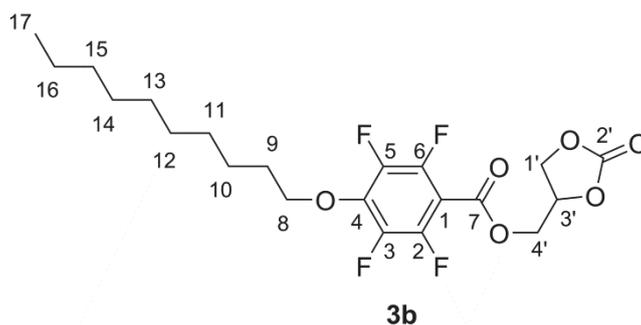
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 295 K) δ (ppm) = 14.14 (C-15), 22.70 (C-14), 25.50 (C-13), 29.21 (C-11, C-12), 29.92 (C-10), 31.81 (C-9), 62.23 (C-1'), 65.91 (C-4'), 73.43 (C-3'), 75.50 (C-8), 103.59 (C-1), 139.69 – 139.88 (C-4), 141.49 – 141.86 (C-3, C-5), 145.21 – 145.40 und 147.26 – 147.42 (C-2, C-6), 154.44 (C-2'), 159.41 (C-7).

¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = -156.22 (m, 1F), -156.16 (m, 1F), -139.23 (m, 1F), -139.17 (m, 1F).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2919, 2853, 1800, 1780, 1731, 1645, 1505, 1486, 1405, 1384, 1314, 1211, 1183, 1091, 1051, 1006, 850, 776, 713.

ESI-MS (m/z): [M⁺] berechnet für C₁₉H₂₂F₄O₆, 422.4; gefunden, 445.4 ([M + Na⁺]).

EA (%) berechnet: C 54.03, H 5.25, F 17.99, O 22.73; gefunden: C 54.05, H 5.52 F 17.70.

(2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(decyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester (3b)

Ausbeute: 58% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.88 (t, $^3J = 6.67$ Hz, 3H, 17- CH_3), 1.27 (m, 12H, 11- CH_2 – 16- CH_2), 1.45 (p, $^3J = 6.86$ Hz, 2H, 10- CH_2), 1.79 (p, $^3J = 6.60$ Hz, 2H, 9- CH_2), 4.35 (tt, $^3J = 1.39, 6.54$ Hz, 2H, 8- CH_2), 4.40-4.47 (m, 2H, 1'- CH_2), 4.59 – 4.70 (m, 2H, 4'- CH_2), 5.00 (ddt, $^3J = 3.51, 6.12, 8.52$ Hz, 1H, 3'- CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 295 K) δ (ppm) = 14.25 (C-17), 22.81 (C-16), 25.56 (C-15), 29.30 (C-14), 29.42 (C-13), 29.62 (C-11, C-12), 29.88 (C-10), 32.00 (C-9), 64.21 (C-1'), 65.91 (C-4'), 73.31 (C-3'), 75.52 (C-8), 103.59 (C-1), 139.71 – 139.86 (C-4), 141.52 – 141.87 (C-3, C-5), 145.23 – 145.42 und 147.28 – 147.47 (C-2, C-6), 154.41 (C-2'), 159.43 (C-7).

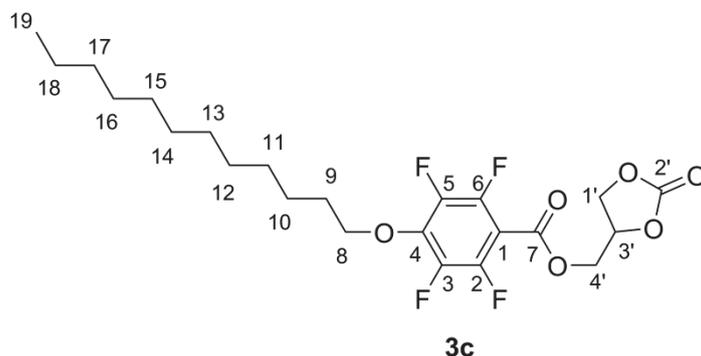
$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -156.17 (m, 1 F), -156.12 (m, 1F), -139.19 (m, 1F), -139.13 (m, 1F). IR (ATR): $\nu = 2919, 2852, 1800, 1780, 1731, 1644, 1504, 1486, 1405, 1384, 1314, 1211, 1183, 1091, 1050, 1004, 850, 776, 715$.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2919, 2853, 1797, 1780, 1731, 1646, 1504, 1486, 1405, 1383, 1314, 1211, 1183, 1091, 1051, 1003, 851, 775, 715.

ESI-MS (m/z): $[\text{M}^+]$ berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{F}_4\text{O}_6$, 450.4; gefunden, 473.4 ($[\text{M} + \text{Na}^+]$).

EA (%) berechnet: C 56.00, H 5.82, F 16.87, O 21.31; gefunden: C 56.06, H 5.97, F 16.80.

(2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(dodecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester
(3c)



Ausbeute: 63% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.88 (t, $^3J = 6.69$ Hz, 3H, 19- CH_3), 1.26 (m, 16H, 11- CH_2 – 18- CH_2), 1.45 (p, $^3J = 6.86$ Hz, 2H, 10- CH_2), 1.79 (p, $^3J = 6.59$ Hz, 2H, 9- CH_2), 4.35 (t, $^3J = 6.54$ Hz, 2H, 8- CH_2), 4.41-4.47 (m, 2H, 1'- CH_2), 4.59 – 4.70 (m, 2H, 4'- CH_2), 5.04 (ddt, $^3J = 3.50, 6.21, 9.58$ Hz, 1H, 3'- CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 295 K) δ (ppm) = 14.23 (C-19), 22.81 (C-18), 25.56 (C-17), 29.30 (C-16), 29.46 (C-15), 29.60 (C-14), 29.66 (C-13), 29.74 (C-11, C-12), 29.97 (C-10), 32.03 (C-9), 64.22 (C-1'), 65.92 (C-4'), 73.35 (C-3'), 75.54 (C-8), 103.60 (C-1), 139.71 – 139.86 (C-4), 141.52 – 141.87 (C-3, C-5), 145.25 – 145.44 und 147.30 – 147.49 (C-2, C-6), 154.41 (C-2'), 159.46 (C-7).

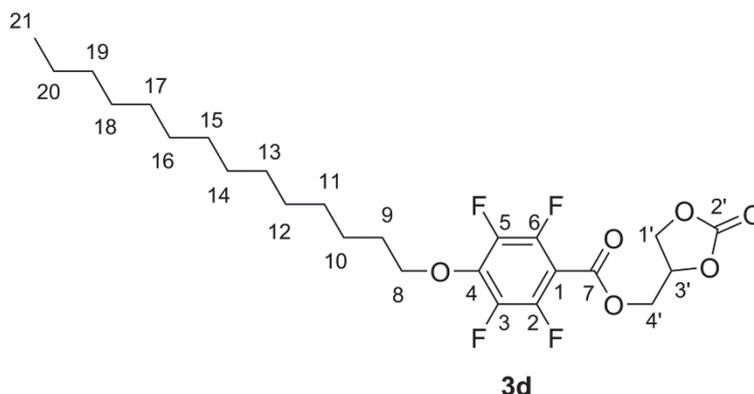
$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -156.22 (m, 1 F), -156.17 (m, 1F), -139.23 (m, 1F), -139.18 (m, 1F).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2919, 2853, 1799, 1780, 1731, 1644, 1504, 1485, 1405, 1384, 1314, 1211, 1182, 1091, 1050, 1005, 852, 758, 714, 611.

ESI-MS (m/z): $[\text{M}^+]$ berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{F}_4\text{O}_6$, 478.4; gefunden, 501.4 ($[\text{M} + \text{Na}^+]$).

EA (%) berechnet: C 57.70, H 6.30, F 15.88, O 20.06; gefunden: C 58.17, H 6.34, F 15.86.

**(2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(tetradecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester
(3d)**



Ausbeute: 67% d.Th.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = 0.87 (t, ³J = 6.69 Hz, 3H, 21-CH₃), 1.25 (m, 20H, 11-CH₂ – 20-CH₂), 1.44 (p, ³J = 6.86 Hz, 2H, 10-CH₂), 1.78 (p, ³J = 6.59 Hz, 2H, 9-CH₂), 4.34 (t, ³J = 6.54 Hz, 2H, 8-CH₂), 4.41 - 4.51 (m, 2H, 1'-CH₂), 4.60 – 4.70 (m, 2H, 4'-CH₂), 5.04 (ddt, ³J = 3.42, 6.31, 9.43 Hz, 1H, 3'-CH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 295 K) δ (ppm) = 14.26 (C-21), 22.82 (C-20), 25.56 (C-19), 29.31 (C-18), 29.49 (C-17), 29.62 (C-16), 29.67 (C-15), 29.76 – 29.81 (C-11, C-12, C-13, C-14), 29.98 (C-10), 32.05 (C-9), 64.21 (C-1'), 65.91 (C-4'), 73.32 (C-3'), 75.54 (C-8), 103.58 (C-1), 139.07 – 139.33 (C-4), 141.56 – 141.90 (C-3, C-5), 145.25 – 145.44 und 147.30 – 147.49 (C-2, C-6), 154.36 (C-2'), 159.46 (C-7).

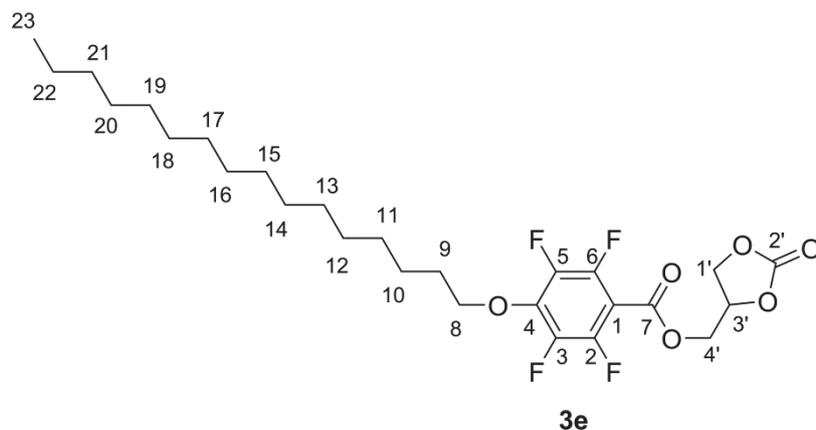
¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = -156.22 (m, 1 F), -156.17 (m, 1F), -139.23 (m, 1F), -139.18 (m, 1F).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2919, 2853, 1799, 1780, 1731, 1644, 1505, 1486, 1404, 1384, 1314, 1211, 1182, 1091, 1050, 1006, 850, 776, 715, 606.

ESI-MS (m/z): [M⁺] berechnet für C₂₅H₃₄F₄O₆, 506.5; gefunden, 529.5 ([M + Na⁺]).

EA (%) berechnet: C 59.28, H 6.77, F 15.00 O 18.95; gefunden: C 59.15, H 7.09, F 14.60.

**(2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(hexadecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester
(3e)**



Ausbeute: 56% d.Th.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = 0.85 (t, ³J = 6.69 Hz, 3H, 23-CH₃), 1.25 (m, 24H, 11-CH₂ – 22-CH₂), 1.45 (p, ³J = 6.86 Hz, 2H, 10-CH₂), 1.79 (p, ³J = 6.59 Hz, 2H, 9-CH₂), 4.35 (tt, ³J = 1.39, 6.54 Hz, 2H, 8-CH₂), 4.40-4.52 (m, 2H, 1'-CH₂), 4.60 – 4.72 (m, 2H, 4'-CH₂), 5.04 (ddt, ³J = 3.50, 6.21, 9.58 Hz, 1H, 3'-CH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 295 K) δ (ppm) = 14.26 (C-23), 22.83 (C-22), 25.59 (C-21), 29.33 (C-20), 29.50 (C-19), 29.63 (C-18), 29.69 (C-17), 29.77 – 29.83 (C-11, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16), 30.01 (C-10), 32.07 (C-9), 64.22 (C-1'), 65.93 (C-4'), 73.41 (C-3'), 75.52 (C-8), 103.60 (C-1), 139.71 – 139.86 (C-4), 141.52 – 141.87 (C-3, C-5), 145.28 – 145.42 und 147.28 – 147.44 (C-2, C-6), 154.41 (C-2'), 159.42 (C-7).

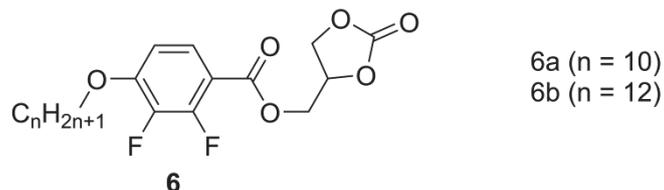
¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = -156.16 (m, 1 F), -156.11 (m, 1F), -139.17 (m, 1F), -139.12 (m, 1F).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2918, 2852, 1799, 1780, 1731, 1644, 1504, 1486, 1404, 1384, 1314, 1211, 1182, 1091, 1050, 1004, 850, 776.

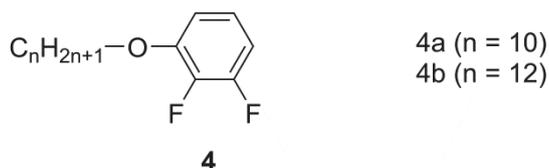
ESI-MS (m/z): [M⁺] berechnet für C₂₇H₃₈F₄O₆, 534.5; gefunden, 557.5 ([M + Na⁺]).

EA (%) berechnet: C 60.66, H 7.16, F 14.22, O 17.96; gefunden: C 60.65, H 7.49, F 13.80.

9.3.2 (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(alkoxy)-2,3-difluorbenzoesäureester (6)

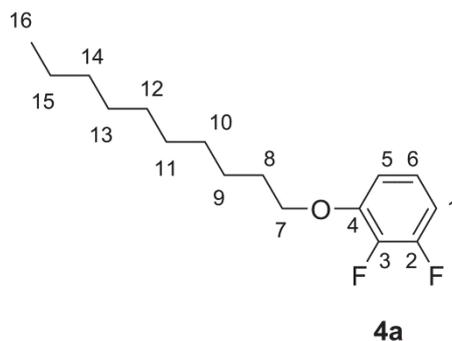


9.3.2.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese von 4-(Alkoxy)-2,3-difluorbenzol (4)



In einen ausgeheizten 250 mL Druckschlenkkolben werden 2,3-Difluorphenol (50.0 mmol, 1.0 Äq.) und wasserfreies K_2CO_3 (75 mmol, 1.5 Äq.) in Acetonitril (80 mL) dispergiert. Unter Rühren wird die Suspension auf 70 °C in einem Ölbad erhitzt. Daraufhin wird über eine Spritze 1-Bromalkan (52.5 mmol, 1.1 Äq.) innerhalb von 10 min zugegeben und die Reaktion auf 82 °C erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem Abkühlen auf Raumtemperatur wird Wasser (200 mL) unter starkem Rühren zur Reaktionslösung gegeben, die organische Phase in einem Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Phase mit Petrolether (4 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer 10 %igen NaOH (200 mL) gewaschen, mit Wasser (2 × 200 mL) neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält **4** als klare, leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit. Die Substanz wird ohne weitere Aufreinigung verwendet.

4-(Decyloxy)-2,3-difluorbenzol (4a)



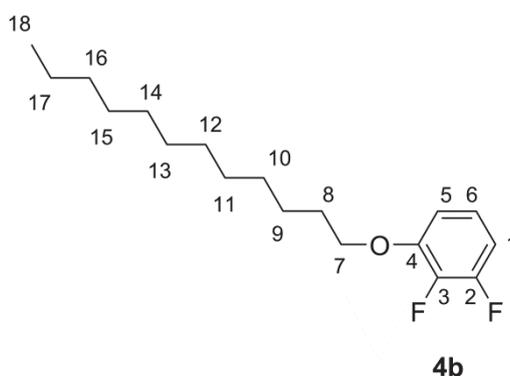
Ausbeute: 93% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.89 (t, $^3J = 6.78$ Hz, 3H, 16- CH_3), 1.30 (m, 12H, 10- $\text{CH}_2 - 15\text{-CH}_2$), 1.54 (p, $^3J = 6.96$ Hz, 2H, 9- CH_2), 1.85 (p, $^3J = 6.65$ Hz, 2H, 8- CH_2), 4.04 (t, $^3J = 6.58$, 2H, 7- CH_2) 6.72 (m, 2H, 5- CH , 6- CH), 6.96 (m, 1H, 1- CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 14.24 (C-16), 22.84 (C-15), 26.03 (C-14), 29.29 (C-13), 29.49 (C-11, C-12), 29.71 (C-9, C-10), 32.06 (C-8), 69.89 (C-7), 108.79 (C-1), 109.79 (C-5), 123.17 (C-6), 149.00 (C-3), 149.86 (C-4), 150.00 (C-2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -159.94 – (-159.68) (m, 1F), -137.81 – (-137.85) (m, 1F).

4-(Dodecyloxy)-2,3-difluorbenzol (4b)



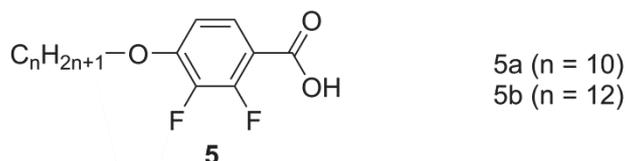
Ausbeute: 94% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.89 (t, $^3J = 6.78$ Hz, 3H, 18- CH_3), 1.29 (m, 16H, 10- $\text{CH}_2 - 17\text{-CH}_2$), 1.46 (p, $^3J = 6.96$ Hz, 2H, 9- CH_2), 1.81 (p, $^3J = 6.65$ Hz, 2H, 8- CH_2), 4.03 (t, $^3J = 6.58$, 2H, 7- CH_2) 6.72 (m, 2H, 5- CH , 6- CH), 6.95 (m, 1H, 1- CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 14.24 (C-18), 22.85 (C-17), 26.03 (C-16), 29.29 (C-15), 29.51 (C-13, C-14), 29.73 (C-11, C-12), 29.81 (C-9, C-10) 32.08 (C-8), 69.94 (C-7), 108.99 (C-1), 109.84 (C-5), 123.18 (C-6), 143.21 (C-3), 149.00 (C-4), 149.95 (C-2).

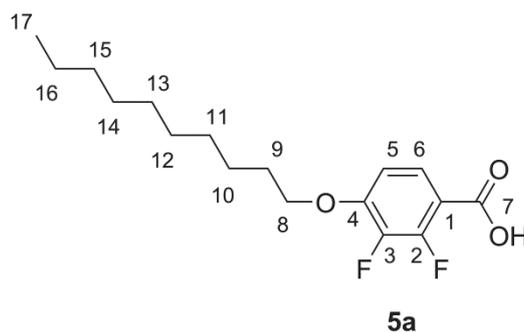
$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -159.89 – (-159.94) (m, 1F), -137.76 – (-137.81) (m, 1F).

9.3.2.2 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese von 4-(Alkoxy)-2,3-difluorbenzoesäure (5)



In einen ausgeheizten Dreihalskolben mit Schlenkhahn und Überdruckventil wird Substanz **4** (20.0 mmol, 1.0 Äq) in trockenem THF (60 mL) gelöst und die Lösung in einem Kältebad (Trockeneis/Aceton) auf -78 °C heruntergekühlt. Dann wird über eine Spritze *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) (20.0 mmol, 1.0 Äq.) langsam zugegeben und die Reaktionsmischung für 3h bei dieser Temperatur gerührt. Durch die Lösung wird nun für 30 min bei -78 °C trockenes CO₂ Gas eingeleitet. Unter kontinuierlichen CO₂ Fluss lässt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und leitet für weitere 30 min CO₂ ein. Anschließend wird das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen und der erhaltene weiße Niederschlag in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird mit HCl (1N) bis pH ≈ 2 angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit gesättigter NaCl-Lösung vorgetrocknet und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abgezogen und man erhält das Rohprodukt als einen weißen Feststoff. Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt in Cyclohexan umkristallisiert. Das Endprodukt ist ein weißer, kristalliner Feststoff.

4-(Decyloxy)-2,3-difluorbenzoesäure (5a)



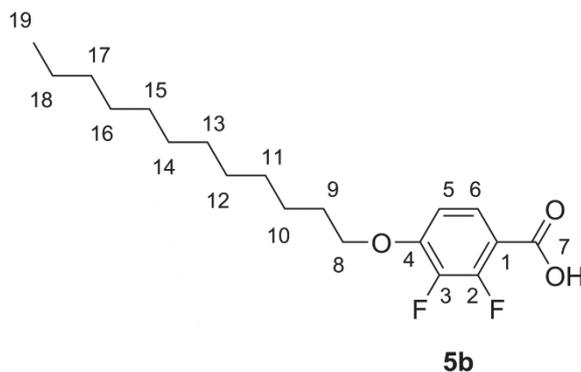
Ausbeute: 72% d.Th.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 0.87 (t, ³J = 6.95 Hz, 3H, 17-CH₃), 1.28 (m, 12H, 11-CH₂ – 16-CH₂), 1.49 (m, 2H, 10-CH₂), 1.84 (m, 2H, 9-CH₂), 4.21 (t, ³J = 6.52 Hz, 2H, 8-CH₂), 7.08 (m, 1H, 5-CH), 7.74 (m, 1H, 6-CH), 11.44 (s, 1H, COOH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6) δ (ppm) = 14.28 (C-17), 22.83 (C-16), 25.93 (C-15), 29.45 (C-10, C-11, C-12, C-13, C-14), 32.03 (C-9), 70.06 (C-8), 108.47 (C-1), 123.51 (C-5), 127.39 (C-6), 143.65 (C-3), 150.51 (C-4), 156.35 (C-2), 167.82 (C-7).

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, Aceton- d_6 , 300 K) δ (ppm) = -161.06 – (-161.10) (m, 1F), -135.88 - (-135.92) (m, 1F).

4-(Dodecyloxy)-2,3-difluorbenzoesäure (5b)



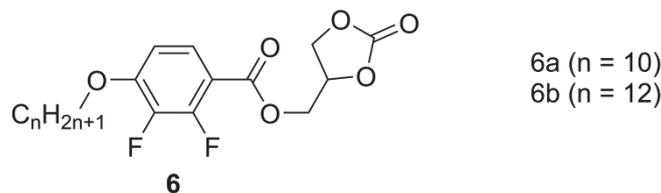
Ausbeute: 85% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 0.87 (t, $^3J = 6.91$ Hz, 3H, 19- CH_3), 1.26 (m, 16H, 11- CH_2 – 18- CH_2), 1.50 (m, 2H, 10- CH_2), 1.84 (m, 2H, 9- CH_2), 4.22 (t, $^3J = 6.52$ Hz, 2H, 8- CH_2), 7.08 (m, 1H, 5- CH), 7.75 (m, 1H, 6- CH), 11.46 (s, 1H, COOH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6) δ (ppm) = 14.28 (C-19), 22.85 (C-18), 25.94 (C-17), 29.05 (C-15, C-14), 29.46 (C-12, C-13), 29.74 (C-10, C-11), 32.03 (C-9), 70.06 (C-8), 108.42 (C-1), 120.36 (C-5), 127.37 (C-6), 142.94 (C-3), 148.87 (C-4), 151.78 (C-2), 168.20 (C-7).

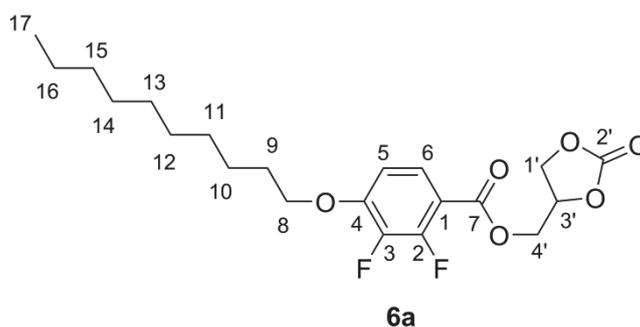
$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, Aceton- d_6 , 300 K) δ (ppm) = -161.08 – (-161.12) (m, 1F), -135.90 – (-135.94) (m, 1F).

9.3.2.3 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese von (2'-oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(alkyloxy)-2,3-difluorbenzoesäureester (6)



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird zu einer Lösung von EDC (8.8 mmol, 1.1 Äq.) und DMAP (8.8 mmol, 1.1 Äq.) in trockenem DCM (40 mL) 4-(Alkoxy)-2,3-difluorbenzoesäure (**5**) (8.0 mmol, 1.0 Äq.) unter Eisbad Kühlung zugegeben und für eine Stunde gerührt. Dann gibt man bei 0 °C mit einer Spritze über ein Septum 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on (16.0 mmol, 2.0 Äq.) zu, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und lässt die Reaktionsmischung zwei Tage bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionslösung wird anschließend in gesättigte NH₄Cl Lösung gegossen und die organische Lösung im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit einer gesättigten NaCl Lösung vorgetrocknet und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das Rohrprodukt über Säulenchromatographie aufgereinigt (Fließmittel: DCM/MeOH = 95/5). Man erhält das Reinprodukt als viskose Flüssigkeit die nach wenigen Minuten anfängt, zu einem weißen Feststoff auszukristallisieren.

(2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl-4-(decyloxy)-2,3-difluorbenzoesäureester (6a)



Ausbeute: 61% d.Th.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.87 (t, ³J = 6.32 Hz, 3H, 17-CH₃), 1.28 (m, 12H, 11-CH₂– 16-CH₂), 1.46 (m, 2H, 10-CH₂), 1.84 (m, 2H, 9-CH₂), 4.09 (t, ³J = 6.58 Hz, 2H, 8-CH₂), 4.38 – 4.52 (m, 2H, 1'-CH₂), 4.56 – 4.74 (m, 2H, 4'-CH₂), 5.05 (ddt, ³J = 6.89, 6.02, 3.51 Hz, 1H, 3'-CH), 6.78 (m, 1H, 5-CH), 7.66 (m, 1H, 6-CH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 14.25 (C-17), 22.80 (C-16), 25.89 (C-15), 29.00 (C-14), 29.41 (C-12, C-13), 29.63 (C-10, C-11), 32.00 (C-9), 63.68 (C-1'), 66.18 (C-4'),

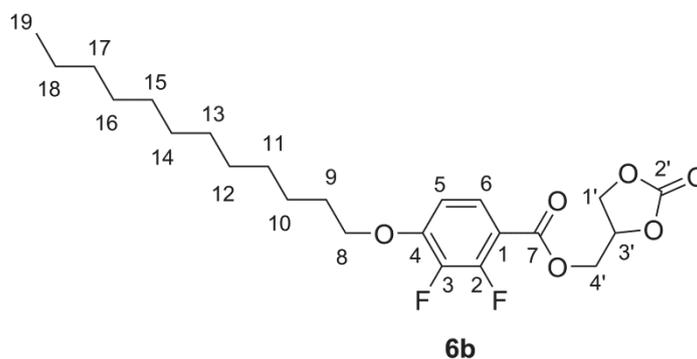
70.05 (C-3'), 73.75 (C-8), 108.60 (C-1), 110.56 (C-5), 126.82 (C-6), 143.11 (C-3), 150.05 (C-4), 153.36 (C-2), 154.55 (C-2'), 163.03 (C-7)

¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = -158.06 – (-158.10) (m, 1F), -133.17 – (-133.21) (m, 1F).

ESI-MS (m/z): [M⁺] berechnet für C₂₁H₂₈F₂O₆, 414.4; gefunden, 437.4 ([M + Na⁺]).

EA (%) berechnet: C 60.80, H 6.51, F 9.17, O 23.16; gefunden: C 61.26, H 6.92, F 9.04.

(2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl-4-(dodecyloxy)-2,3-difluorbenzoesäureester (6b)



Ausbeute: 64% d.Th.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.87 (t, ³J = 6.71 Hz, 3H, 19-CH₂), 1.25 (m, 16H, 11-CH₂– 18-CH₂), 1.59 - 1.36 (m, 2H, 10-CH₂), 1.93 - 1.76 (m, 2H, 9-CH₂), 4.09 (t, ³J = 6.61 Hz, 2H, 8-CH₂), 4.38 – 4.53 (m, 2H, 1'-CH₂), 4.56 – 4.74 (m, 2H, 3'-CH₂), 5.05 (ddt, ³J = 6.88, 6.01, 3.52 Hz, H, 3'-CH), 6.77 (m, 1H, 5-CH), 7.70 - 7.63 (m, 1H, 6-CH).

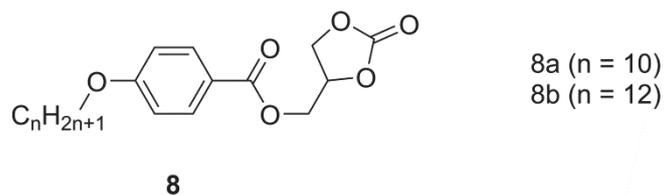
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 14.25 (C-19), 22.81 (C-18), 25.90 (C-17), 29.49 (C-16, C-15, C-14, C-13, C-12, C-11, C-10), 32.03 (C-9), 63.68 (C-1'), 66.18 (C-4'), 70.05 (C-3'), 73.76 (C-8), 108.58 (C-1), 110.56 (C-5), 126.80 (C-6), 143.10 (C-3), 150.04 (C-4), 153.39 (C-2), 154.55 (C-2'), 163.02 (C-7).

¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = -157.94 – (-157.98) (m, 1F), -133.02 – (-133.06) (m, 1F).

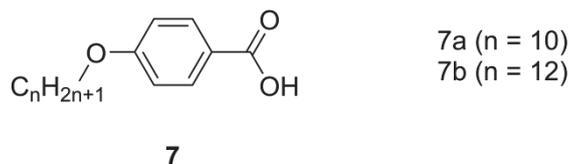
ESI-MS (m/z): [M⁺] berechnet für C₂₃H₃₂F₂O₆, 442.5; gefunden, 465.5 ([M + Na⁺]).

EA (%) berechnet: C 62.43, H 7.29, F 8.59, O 21.69; gefunden: C 62.28, H 7.53, F 8.20.

9.3.3 (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-alkoxybenzoesäureester (8)

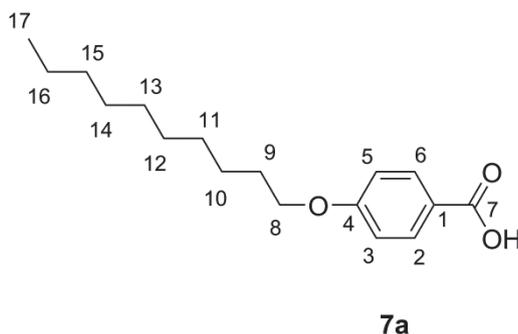


9.3.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese von 4-Alkoxybenzoesäure (7)



Hydroxybenzoesäure (40.0 mmol, 1.0 Äq.) wird in einer ethanolischen KOH Lösung (100 mL Ethanol; KOH 6.7 g, 120 mmol, 3.0 Äq.) gelöst. Zu dieser Lösung gibt man langsam mit einer Spritze 1-Bromalkan (40.0 mmol, 1.0 Äq.) unter Rühren. Die Reaktionslösung wird 16 h unter Rückfluss gerührt. Dann wird konz. HCl zugegeben um das entstandene Kaliumsalz zu hydrolysieren (pH = 2). Es entsteht ein weißer Niederschlag. Der Niederschlag wird in heißem Toluol gelöst, es bleibt ungelöstes Kaliumbromid zurück. Das Kaliumbromid wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man erhält das Rohprodukt als weißen Feststoff. Das Rohprodukt wird in Toluol umkristallisiert und man erhält **7** als weißen, kristallinen Feststoff.

4-Decyloxybenzoesäure (7a)



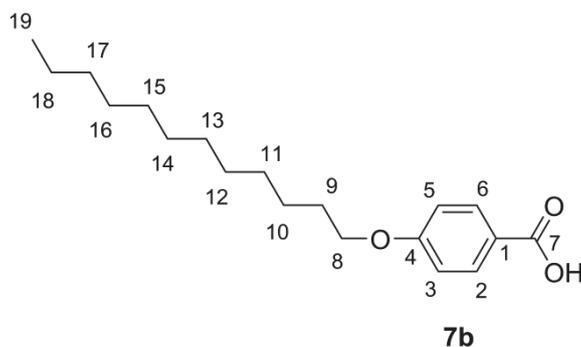
Ausbeute: 69% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.87 (t, $^3\text{J} = 6.73$ Hz, 3H, 17- CH_3), 1.26 (m, 12H, 11- CH_2 – 16- CH_2), 1.45 (p, $^3\text{J} = 6.82$ Hz, 10- CH_2), 1.79 (p, $^3\text{J} = 6.60$ Hz, 9- CH_2), 4.00 (t, $^3\text{J} = 6.55$ Hz, 2H, 8- CH_2), 6.94 (d, $^3\text{J} = 8.89$ Hz, 2H, 3 CH , 5- CH), 8.07 (d, $^3\text{J} = 8.85$, 2H, 2- CH , 6- CH), 9.56 (s, 1H, 7-COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 13.86 (C-17), 25.69 (C-16), 28.80 (C-15), 29.04 (C-13, C-14), 29.08 (C-12), 29.27 (C-10, C-11), 31.62 (C-9), 68.10 (C-8), 113.89 (C-3, C-5), 121.05 (C-1), 132.04 (C-2, C-6), 163.38 (C-4), 171.58 (C-7).

EA (%) berechnet: C 73.35, H 9.41, O 17.24; gefunden: C 73.16, H 9.46.

4-Dodecyloxybenzoesäure (7b)



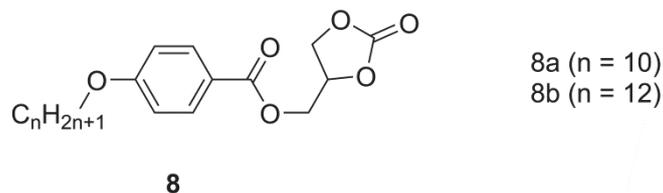
Ausbeute: 72% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.88 (t, $^3J = 6.73$ Hz, 3H, 17- CH_3), 1.26 (m, 16H, 11- CH_2 – 18- CH_2), 1.44 (p, $^3J = 6.72$ Hz, 10- CH_2), 1.83 (p, $^3J = 6.11$, 6.18 Hz, 9- CH_2), 4.02 (t, $^3J = 6.26$ Hz, 2H, 8- CH_2), 6.95 (d, $^3J = 8.35$ Hz, 2H, 3- CH , 5- CH), 8.04 (d, $^3J = 8.45$, 2H, 2- CH , 6- CH), 9.56 (s, 1H, 7-COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 14.29 (C-19), 22.85 (C-18), 26.12 (C-17), 29.23 (C-15, C-16), 29.51 (C-13, C-14), 29.79 (C-10, C-11, C-12), 32.07 (C-9), 68.43 (C-8), 114.32 (C-3, C-5), 121.42 (C-1), 132.47 (C-2, C-6), 163.81 (C-4), 171.77 (C-7).

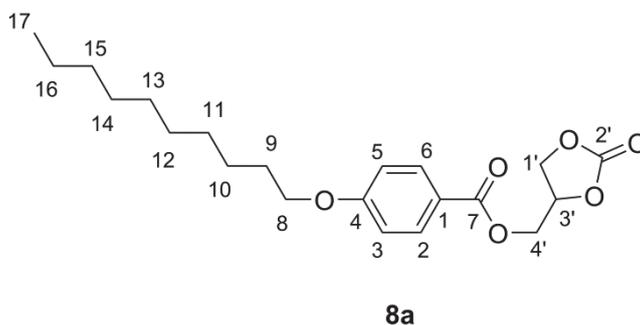
EA (%) berechnet: C 74.47, H 9.87; O 15.66; gefunden: C 73.32, H 9.93.

9.3.3.2 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese von (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-alkoxybenzoesäureester (8)



In einem ausgeheizten Schlenkcolben wird zu einer Lösung von EDC (30.0 mmol, 6.0 Äq.) und DMAP (5.5 mmol, 1.1 Äq.) in trockenem DCM (120 mL) 4-Alkyloxybenzoesäure (7) (30.0 mmol, 6.0 Äq.) unter Kühlung mit einem Eisbad zugegeben und für eine Stunde gerührt. Dann gibt man bei 0 °C mit einer Spritze über ein Septum 4-Hydroxymethyl-1,3-Dioxolan-2-on (30.0 mmol, 6.0 Äq.) zu, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und lässt die Reaktionsmischung zwei Tage bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionslösung wird anschließend in gesättigte NH₄Cl Lösung gegossen und die organische Lösung im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit einer gesättigten NaCl Lösung vorgetrocknet und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das Rohrprodukt über Säulenchromatographie aufgereinigt (Fließmittel: DCM/MeOH = 95/5). Man erhält das Reinprodukt als viskose Flüssigkeit die nach wenigen Minuten anfängt, zu einem weißen Feststoff auszukristallisieren.

(2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-decyloxybenzoesäureester (8a)



Ausbeute: 42% d.Th.

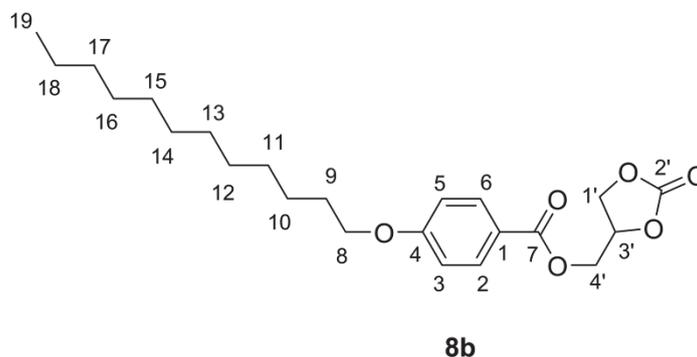
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = 0.87 (t, ³J = 6.95 Hz, 3H, 17-CH₃), 1.26 (m, 12H, 11-CH₂ – 16-CH₂), 1.45 (p, ³J = 7.46 Hz, 2H, 10-CH₂), 1.79 (p, ³J = 6.62 Hz, 2H, 9-CH₂), 4.00 (t, ³J = 6.57 Hz, 2H, 8-CH₂), 4.41 (dd, ²J = 8.74, ³J = 5.62, 1H, 1'-CH₂), 4.48 (dd, ²J = 12.60, ³J = 3.83, 1H, 4'-CH₂), 4.54 (dd, ²J = 12.60, ³J = 3.10, 1H, 4'-CH₂), 4.61 (t, ³J = 8.59, 1H, 1'-CH₂), 5.04 (m, 1H, 3'-CH), 6.91 (d, ³J = 8.93, 2H, 3-CH, 5-CH), 7.95 (d, ³J = 8.91, 2H, 2-CH, 6-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 295 K) δ (ppm) = 14.25 (C-17), 22.79 (C-16), 26.06 (C-15), 29.16 (C-14), 29.42 (C-13), 29.46 (C-11), 29.66 (C-10, C-11), 32.00 (C-9), 63.45 (C-1'), 66.25 (C-4'), 68.41 (C-3'), 74.16 (C-8), 114.44 (C-3, C-5), 120.80 (C-1), 131.99 (C-2, C-6), 154.69 (C-2'), 163.69 (C-4), 165.82 (C-7).

IR (ATR): ν = 2953, 2918, 2851, 1781, 1714, 1605, 1511, 1399, 1282, 1254, 1162, 1047, 780.

EA (%) berechnet: C 66.65, H 8.00, O 25.35; gefunden: C 65.84, H 7.98.

(2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-dodecyloxybenzoesäureester (8b)



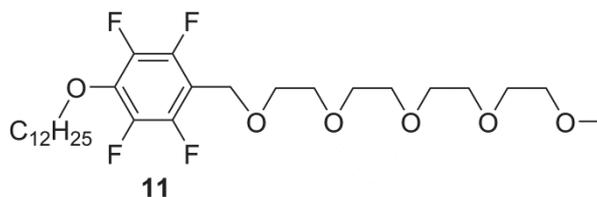
Ausbeute: 55% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.87 (t, 3J = 6.96 Hz, 3H, 19- CH_3), 1.26 (m, 16H, 11- CH_2 – 18- CH_2), 1.44 (p, 3J = 7.36 Hz, 2H, 8- CH_2), 1.79 (p, 3J = 6.62 Hz, 2H, 9- CH_2), 3.99 (t, 3J = 6.57 Hz, 2H, 8- CH_2), 4.41 (dd, 2J = 8.76, 3J = 5.63, 1H, 1'- CH_2), 4.47 (dd, 2J = 12.60, 3J = 3.85, 1H, 4'- CH_2), 4.54 (dd, 2J = 12.61, 3J = 3.12, 1H, 4'- CH_2), 4.61 (t, 3J = 8.80, 1H, 1'- CH_2), 5.04 (m, 1H, 3'- CH), 6.90 (d, 3J = 8.94, 2H, 3- CH , 5- CH), 7.95 (d, 3J = 8.94, 2H, 2- CH , 6- CH).

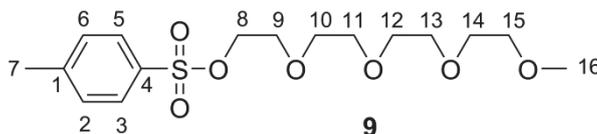
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 295 K) δ (ppm) = 14.25 (C-19), 22.80 (C-18), 26.06 (C-17), 29.06 (C-16), 29.15 (C-15), 29.46 (C-13, C-14), 29.66 (C-12), 29.69 (11-C), 29.76 (10-C) 32.02 (C-9), 63.45 (C-1'), 66.25 (C-4'), 68.40 (C-3'), 74.16 (C-4'), 114.43 (C-3, C-5), 120.80 (C-1), 131.98 (C-2, C-6), 154.69 (C-2'), 163.68 (C-4), 165.81 (C-7).

EA (%) berechnet: C 67.96, H 8.43, O 23.61; gefunden: C 67.83, H 8.48.

9.3.4 Synthese von 2-{2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethyl-4-(dodecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl (11)



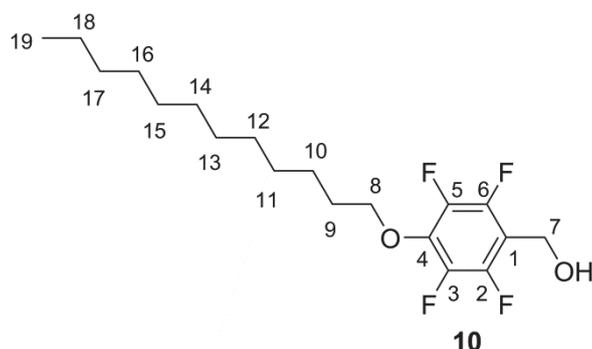
9.3.4.1 2-{2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethyl *p*-tosylat (9)



In einen Rundkolben wird Tetraethylenglykol-monomethylether (4.2 g, 20.0 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt. Dazu gibt man langsam bei 0 °C und unter kräftigem Rühren eine wässrige NaOH-Lösung ($w = 0.05$, 1.5 mL). Nach 30 min Rühren bei 0 °C wird eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonylchlorid (4.6 g, 24.0 mmol, 1.0 Äq.) gelöst in THF (20 mL) langsam zur Reaktionslösung dazugegeben und für weitere 3 h bei 0 °C gerührt. Danach wird die Reaktionslösung in Wasser gegossen und mit CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt und man erhält 2-{2-[2-(2-Methoxyethoxy) ethoxy]ethoxy}ethyl *p*-tosylat (**9**) in einer Ausbeute von 4.9 g (68%) als farblose, ölige Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) = 2.43 (s, 3 H, 7- CH_3), 3.36 (s, 3 H, 16- CH_3), 3.60 (m, 14 H, 9- CH_2 – 15- CH_2), 4.14 (t, $^3J = 4.91$ Hz, 2 H, 8- CH_2), 7.33 (d, $^2J = 7.98$ Hz, 2 H, 2- CH , 6- CH), 7.78 (d, $^2J = 8.17$ Hz, 2H, 3- CH , 5- CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 21.75 (C-7), 59.13 (C-16), 68.74 (C-15), 69.35 (C-14), 70.60 (C-12, C-13), 70.67 (C-10, C-11), 70.81 (C-9), 71.99 (C-8), 128.07 (C-3, C-5), 129.91 (C-2, C-6), 133.01 (C-1), 144.89 (C-4).

9.3.4.2 4-(Dodecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluormethanol (**10**)

Zu einer Lösung bestehend aus 4-(Dodecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (**2c**) (15.0 g, 39.6 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (100 mL), wird langsam über einen Tropftrichter bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine BH_3 -THF Lösung (1M) (139 mL, 139.0 mmol, 3.5 Äq.) zugetropft. Danach lässt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und für 1 h bei Raumtemperatur rühren, gefolgt von 2 h bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Danach wird die Reaktionslösung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt, mit einer verdünnten HCl-Lösung gequenchet und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nun trennt man die beiden Phasen in einem Scheidetrichter und extrahiert die wässrige Phase drei Mal mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung vorgetrocknet und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Fließmittel: Hexan/Ethylacetat = 95/5) aufgereinigt. Man erhält das Reinprodukt als farblose, ölige Flüssigkeit in 13.1 g (91%) Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.88 (t, $^3\text{J} = 7.00$ Hz, 3 H, 19- CH_3), 1.26 (m, 16 H, 11- CH_2 – 18- CH_2), 1.45 (m, 2H, 10- CH_2), 1.76 (dt, $^3,4\text{J} = 14.59, 6.66$, 2 H, 9- CH_2), 4.21 (t, $^3\text{J} = 6.7$ Hz, 2H, 8- CH_2), 4.78 (t, $^3\text{J} = 4.8$ Hz, 2H, 7- CH_2O).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 295 K) δ (ppm) = 14.15 (C-19), 22.71 (C-18), 25.52 (C-17), 29.25 (C-16), 29.37 (C-15), 29.53 (C-14), 29.58 (C-13), 29.65 (C-11, C-12), 29.86 (C-10), 31.93 (C-9), 55.76 (C-7), 75.34 (C-8), 111.92 (C-1), 137.79 (C-4), 139.59 (C-5), 142.81 (C-3), 143.93 (C-6), 147.15 (C-2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -146.49 (m, 1F), -146.55 (m, 1F), -157.21 (m, 1F), -157.58 (m, 1F).

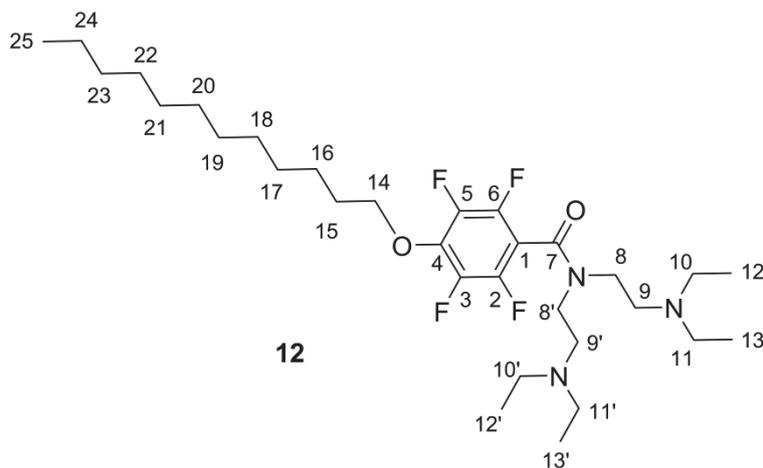
EA (%) berechnet: C 62.62, H 7.74, F 20.85, O 8.78; gefunden: C 62.73, H 7.70, F 20.70.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2923, 2854, 1653, 1493, 1468, 1386, 1353, 1294, 1248, 1199, 1130, 1103, 1048, 998, 935, 881, 852, 761, 722, 633.

ESI-MS (m/z): [M⁺] berechnet für C₂₈H₄₆F₄O₆, 554.7; gefunden, 577.7 ([M + Na⁺]).

EA (%) berechnet: C 60.60, H 8.40, F 13.70, O 17.30; gefunden: C 60.24, H 8.56.

9.3.5 N,N-Bis[2-(diethylamino)ethyl]-4-(dodecyloxy)-2,3,4,5-tetrafluorbenzamid (**12**)



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird zu einer Lösung von EDC (3.2 g, 16.5 mmol, 1.1 Äq.) und DMAP (0.2 g, 1.65 mmol, 0.1 Äq.) in trockenem DCM (140 mL) 4-(Dodecyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (**2c**) (5.7 g, 15.0 mmol, 1.0 Äq.) unter Eisbad Kühlung zugegeben und für 1 h gerührt. Dann gibt man mit einer Spritze über ein Septum N,N,N,N-Tetraethyldiethylentriamin (6.5 g, 30.0 mmol, 2.0 Äq.) zu und lässt die Reaktionsmischung 2 Tage bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionslösung wird anschließend in gesättigte NH₄Cl Lösung gegossen und die organische Lösung im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit einer gesättigten NaCl Lösung vorgetrocknet und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt über Säulenchromatographie aufgereinigt (Fließmittel: DCM (1% Triethylamin)/MeOH = 95/5). Man erhält das Reinprodukt als leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4.8 g (56%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = 0.87(m, 9H, 25-CH₃, 12-CH₃, 13-CH₃), 1.05 (t, ³J = 7.13, 6 H, 12'-CH₃, 13'-CH₃), 1.24 (m, 16 H, 17-CH₂ – 24-CH₂), 1.42 (m, 2H, 16-CH₂) 1.73 (p, ³J = 6.63, 2H, 15-CH₂), 2.34 (q, ³J = 7.13 Hz, 4H, 10-CH₂, 11-CH₂), 2.46 (tt, ³J = 6.72, 2H, 9-CH₂N), 2.55 (q, ³J = 7.06, 4H, 10'-CH₂, 11'-CH₂), 2.69 (t, ³J = 6.79, 2H,

9'-CH₂N), 3.28 (t, ³J = 7.23, 2H, 8-NCH₂), 3.58 (t, ³J = 6.78, 2H, 8'-NCH₂), 4.20 (t, ³J = 6.55, 2H, 14-CH₂).

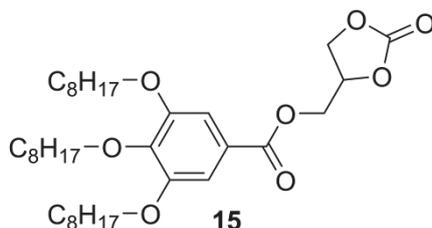
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 295 K) δ (ppm) = 11.73 (C-12', C-13), 12.04 (C-12, C-13), 14.26 (C-25), 22.83 (C-24), 25.62 (C-23), 29.35 (C-22), 29.49 (C-21), 29.64 (C-20), 29.69 (C-19), 29.77 (C-17, C-18), 29.96 (C-16), 32.05 (C-15), 47.60 (4C, C-8, C-9, C-8', C-9'), 48.78 (C-10', C-11'), 50.81 (C-11), 51.36 (C-10), 75.66 (C-14), 110.36 (C-1), 138.85 (C-4), 139.80 (C-5), 143.19 (C-3), 146.23 (C-6), 149.92 (C-2), 159.88 (C-7).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2955, 2922, 2853, 2808, 1636, 1580, 1501, 1463, 1422, 1379, 1331, 1293, 1227, 1182, 1113, 1069, 992, 722, 636.

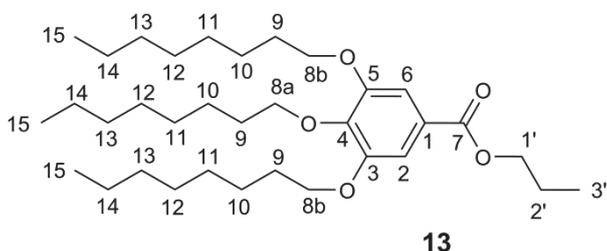
ESI-MS (m/z): [M⁺] calculated for C₃₁H₅₃F₄N₃O₂, 575.8; found, 598.8 ([M + Na⁺]).

EA (%) berechnet: C 64.67, H 9.28, N 7.30 F 13.20 O 5.55; gefunden: C 64.68, H 9.34, N 7.23.

9.3.6 4'-(3,4,5-Tris(octyloxy)benzoyloxymethyl)-1',3'-dioxolan-2'-one (15)



9.3.6.1 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoesäurepropylester (13)



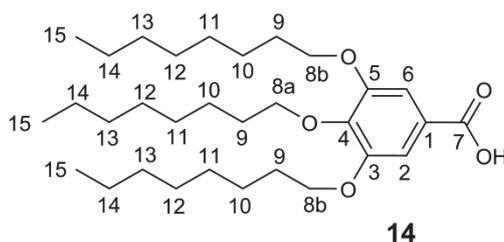
In einen ausgeheizten Schlenk Kolben mit Rückflusskühler werden Propylgallat (12.5 g, 59.0 mmol, 1.0 Äq.), K₂CO₃ (28.5 g, 206 mmol, 3.5 Äq.) eingewogen und mit Cyclohexanon (250 mL) suspendiert. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird 1-Bromooctan (35.3 g, 182.6 mmol, 3.1 Äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung bis zum leichten Rückfluss (T ~ 156 °C) erhitzt. Nach 16 h rühren bei dieser Temperatur wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 180 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wird ab-

getrennt und die wässrige Phase mit Cyclohexanon (3×50 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Anschließend mit ges. NaCl -Lösung vorgetrocknet und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach abziehen des Lösungsmittel im Vakuum erhält man das Rohprodukt, welches durch Umkristallisation in Ethanol aufgereinigt wird. Als Endprodukt erhält man einen weißen Feststoff in einer Ausbeute von 31.6 g (98%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.98 (m, 9 H, 15- CH_3), 1.11 (t, $^3J = 7.43$, 3H, 3'- CH_3), 1.39 (m, 24 H, 11- CH_2 – 14- CH_2), 1.55 (m, 6 H, 10- CH_2), 1.78 (m, 6 H, 9- CH_2), 2.38 (t, $^3J = 6.93$, 2H, 2'- CH_2), 4.10 (q, $J^3 = 6.4$ Hz, 6 H, 8- CH_2), 4.32 (m, 2H, 1'- CH_2), 7.34 (s, 2H, 2- CH , 6- CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 295 K) δ (ppm) = 10.51 (C-1'), 14.22 (C-15), 22.1 (C-2'), 22.79, 26.13, 29.37, 29.63, 30.42, 31.95 (C-9 – C-14), 66.41 (C-1'), 69.22 (2C, C-8b), 74.04 (C-8a), 107.9 (C-2, C-6), 125.1 (C-1), 142.2 (C-4), 152.7 (C-3, C-5), 166.4 (C-7).

9.3.6.2 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoesäure (14)

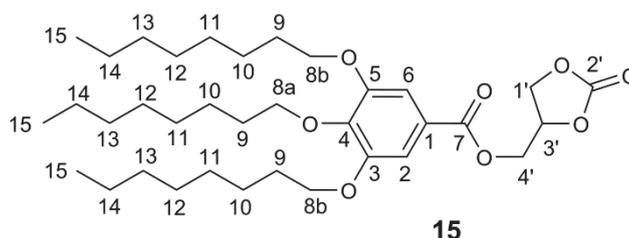


In einem Rundkolben wird 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoesäurepropylester (**13**) (31.0 g, 56.5 mmol) vorgelegt und in einer ethanolischen KOH -Lösung (6.4 g KOH in 310 mL Ethanol) gelöst. Die Lösung wird bis zum Rückfluss erhitzt und 2.5 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach kühlt man auf Raumtemperatur ab, gibt Wasser (500 mL) hinzu, fällt die Benzoesäure mit konz. HCl (ca. 65 – 75 mL) und lässt für 30 min rühren. Nach dem Ausschalten des Rührers lässt man die Reaktionslösung noch 60 min stehen, der entstandene Niederschlag ballt sich zusammen und lässt sich besser abfiltrieren. Der Niederschlag wird abfiltriert und in Ethanol umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum erhält man das Endprodukt als weißen, kristallinen Feststoff in 18.7 g (66%) Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.89 (m, 9 H, 15- CH_3), 1.34 (m, 24 H, 11- CH_2 – 14- CH_2), 1.48 (m, 6 H, 10- CH_2), 1.78 (m, 6 H, 9- CH_2), 4.10 (q, $J^3 = 6.4$ Hz, 6 H, 8- CH_2), 7.33 (s, 2H, 2- CH , 6- CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 295 K) δ (ppm) = 14.20 (C-15), 22.81, 26.13, 29.37, 29.63, 30.42, 31.95 (C-9 – C-14), 69.22 (2C, C-8b), 74.04 (C-8a), 107.9 (C-2, C-6), 125.1 (C-1), 142.2 (C-4), 152.7 (C-3, C-5), 171.21 (C-7).

9.3.7 4'-(3,4,5-Trisocetylbenzoyloxymethyl)-1',3'-dioxolan-2'-one (15)



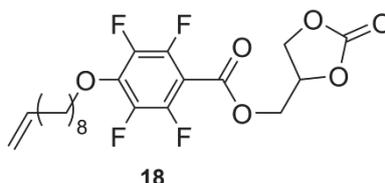
Zu einer Lösung von **14** (5.1 g, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) in 75 ml DCM werden unter Rühren und Eisbadkühlung EDC (2.1 g, 11.0 mmol, 1.1 Äq.) und DMAP (1.4 g, 11.0 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben. Es wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt und anschließend 4-Hydroxymethyl-1,3-Dioxolan-2-on (2.4 g, 20.0 mmol, 2.0 Äq.) zuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Gemisch über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf eine gesättigte NH_4Cl (200 mL) gegossen. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige mit Chloroform (3 x 150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die anschließende Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (DCM/Methanol = 98/2). Es werden 4.24 g **15** (7.0 mmol, 70%) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 0.87 (m, 9 H, 15- CH_3), 1.30 (m, 24 H, 11- CH_2 – 14- CH_2), 1.46 (m, 6 H, 10- CH_2), 1.77 (m, 6 H, 9- CH_2), 4.01 (q, $J^3 = 6.4$ Hz, 6 H, 8- CH_2), 4.40 (dd, $J^3 = 8.8$ Hz, 5.2 Hz, 1 H, 1'- CH_2), 4.52 (t, $J^3 = 3.37$ Hz, 2 H, 4'- CH_2), 4.62 (t, $J^3 = 8.56$ Hz, 1 H, 1'- CH_2), 5.04 (m, 1 H, 3'- CH), 7.22 (s, 2 H, 2- CH , 6- CH).

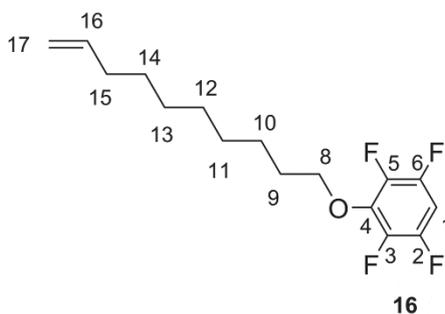
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 14.26 (C-15), 22.81, 26.15, 29.38, 29.48, 29.63, 30.43, 31.96 (C-9 – C-14), 64.02 (C-1'), 66.34 (C-4'), 69.25 (2C, C-8b), 73.66 (C-3'), 74.04 (C-8a), 108.06 (C-2, C-6), 123.18 (C-1), 143.00 (C-4), 153.06 (C-3, C-5), 154.63 (C-2'), 165.95 (C-7).

EA (%) berechnet: C 69.28, H 9.63, O 21.09. gefunden: C 69.18, H 10.18.

9.3.8 (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(decenyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester (18)



9.3.8.1 4-(Decenyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (16)



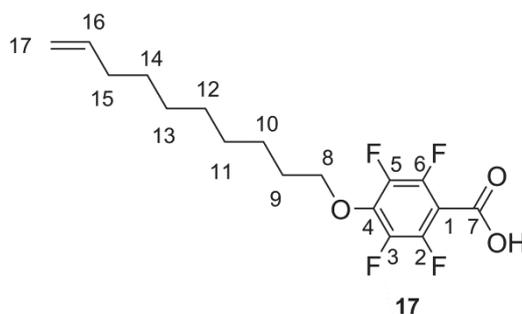
In einen trockenen Schlenk Kolben ausgestattet mit einem Rückflusskühler werden 2,3,5,6-Tetrafluorphenol (10.4 g, 75.0 mmol, 1.5 Äq.), wasserfreies K_2CO_3 (10.4 g, 75.0 mmol, 1.5 Äq.) eingewogen und in wasserfreiem Acetonitril (80 mL) gelöst. Unter Rühren wird die Reaktionslösung bis zum Rückfluss ($T = 85\text{ }^\circ\text{C}$) erhitzt. Sobald die Reaktionslösung refluxiert wird 10-Brom-1-decene (11.5 g, 52.5 mmol, 1.1 Äq.) mit einer Spritze innerhalb von 10 min zugegeben und die Reaktionslösung anschließend 16 h unter Rühren refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Wasser (200 mL) zugegeben, die organische und wässrige Phase von einander in einem Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Petrolether ($4 \times 100\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaOH ($w = 0.1$, 200 mL) gereinigt, danach mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen wurde, erhält man das Endprodukt **16** als leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit in 14.5 g (95%) Ausbeute. Die Substanz wird ohne Aufreinigung für die nächste Stufe verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ (ppm) = 1.32 – 1.49 (m, 10H, 11- CH_2 – 15- CH_2), 1.78 (p, $^3J = 6.65\text{ Hz}$, 2H, 10- CH_2), 2.03 (q, $^3J = 6.82\text{ Hz}$, 2H, 9- CH_2), 4.22 (t, $^3J = 6.55\text{ Hz}$, 2H, 8- CH_2), 4.90 – 4.99 (m, 2H, 17- CH_2), 5.81 (ddt, $^3J = 6.67$, 10.15, 16.91 Hz, 1H, 16- CH), 6.75 (tt, $^3,4J = 7.03$, 10.04, 1H, 1- CH_{para}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 26.67 (C-15), 29.04 (C-14), 29.18 (C-13), 29.34 (C-12), 29.51 (C-11), 30.03 (C-10), 33.95 (C-9), 75.44 (C-8), 99.30 (C-1), 114.27 (C-17), 138.34 – 138.66 (C-4), 139.27 (C-16), 139.55 – 139.81 und 142.82 – 143.11 (C-3, C-5), 144.55 – 144.98 und 147.92 – 148.30 (C-2, C-6).

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -157.28 – (-157.22) (m, 2F), -140.43 – (-140.36) (m, 2F).

9.3.8.2 4-(Decenyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (17)



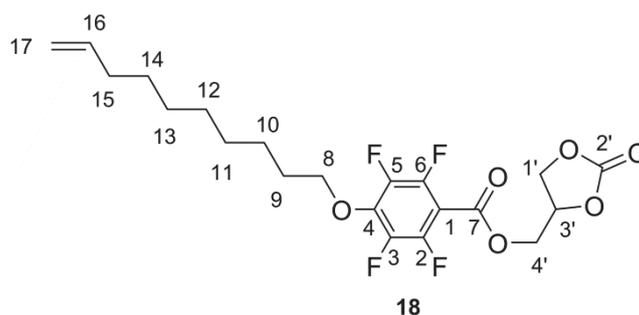
In einen ausgeheizten Dreihalskolben mit Schlenkhahn und Überdruckventil wird 4-(Decenyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (**16**) (11.6 g, 38.0 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Diethylether (200 mL, K.-F. Titration: 0,4 ppm Wasser) gelöst und die Lösung in einem Kältebad (Trockeneis/Aceton) auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt. Dann wird über eine Spritze *n*-Butyllithium (2,5 M in Hexan) (38.0 mmol, 1.0 Äq.) langsam zugegeben und die Reaktionsmischung für 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Durch die Lösung wird nun für 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ trockenes CO_2 Gas eingeleitet. Unter kontinuierlichen CO_2 Fluss lässt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und leitet für weitere 30 min CO_2 ein. Anschließend wird das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen und der erhaltene weiße Niederschlag in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird mit HCl (1N) bis $\text{pH} \approx 2$ angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit gesättigter NaCl-Lösung vorgetrocknet und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abgezogen und man erhält das Rohprodukt als einen weißen Feststoff. Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt in Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält das Endprodukt als weißen, kristallinen Feststoff in 12.0 g (95%) Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 1.46 - 1.31 (m, 10H, 11- CH_2 – 15- CH_2), 1.80 (p, $^3\text{J} = 6.64$ Hz, 2H, 10- CH_2), 2.04 (q, $^3\text{J} = 7.05$ Hz, 2H, 9- CH_2), 4.36 (t, $^3\text{J} = 6.51$ Hz, 2H, 10- CH_2), 4.91 – 5.02 (m, 2H, 17- CH_2), 5.81 (ddt, $^3\text{J} = 6.67, 10.16, 16.91$ Hz, 16- CH), 11.02 (s, 1H, 7-COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 25.57 (C-15), 29.01 (C-14), 29.14 (C-13), 29.27 (C-12), 29.46 (C-11), 30.00 (C-10), 33.93 (C-9), 75.50 (C-8), 103.56 (C-1), 114.32 (C-17), 139.28 (C-16), 139.93 (C-4), 141.91 (2C, C-3, C-5), 145.92 und 147.80 (2C, C-2, C-6), 165.72 (C-7).

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = -156.62 (m, 1F), -156.59 (m, 1F), -138.17 (m, 1F), -138.15 (m, 1F).

9.3.9 (2'-Oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(decenyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäureester (18)



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird zu einer Lösung von EDC (4.2 g, 22.0 mmol, 1.1 Äq.) und DMAP (2.7 g, 22.0 mmol, 1.1 Äq.) in trockenem DCM (280 mL) 4-(Decenyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure (17) (7.0 g, 20.0 mmol, 1.0 Äq.) unter Kühlung mit einem Eisbad zugegeben und für eine Stunde gerührt. Dann gibt man mit einer Spritze über ein Septum 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on (4.8 g, 40.0 mmol, 2.0 Äq.) zu und lässt die Reaktionsmischung 2 Tage bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionslösung wird anschließend in gesättigte NH_4Cl Lösung gegossen und die organische Lösung im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit einer gesättigten NaCl Lösung vorgetrocknet und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt über Säulenchromatographie aufgereinigt (Fließmittel: $\text{DCM}/\text{MeOH} = 95/5$). Man erhält das Reinprodukt als viskose Flüssigkeit die nach wenigen Minuten anfängt, zu einem weißen Feststoff auszukristallisieren in einer Ausbeute von 4.1 g (46%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ (ppm) = 1.32 – 1.46 (m, 10H, 11- CH_2 – 15- CH_2), 1.77 (p, $^3\text{J} = 6.65$ Hz, 2H, 10- CH_2), 2.04 (p, $^3\text{J} = 6.86$ Hz, 2H, 9- CH_2), 4.35 (t, $^3\text{J} = 6.54$ Hz, 2H, 8- CH_2), 4.44 - 4.51 (m, 2H, 1'- CH_2), 4.65 – 4.70 (m, 2H, 4'- CH_2), 4.90 – 4.95 (m, 2H,

17-CH₂), 5.05 (ddt, ³J = 3.37, 6.32, 9.24 Hz, 1H, 3'-CH), 5.79 (ddt, ³J = 6.69, 10.18, 16.93 Hz, 1H, 16-CH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 295 K) δ (ppm) = 25.47 (C-15), 28.91 (C-14), 29.05 (C-13), 29.18 (C-12), 29.37 (C-11), 29.90 (C-10), 33.84 (C-9), 64.22 (C-1'), 66.90 (C-4'), 73.41 (C-3'), 75.47 (C-8), 103.59 (C-1), 114.21 (C-17), 139.20 (C-16), 139.72 – 139.84 (C-4), 141.48 – 141.73 (C-3, C-5), 145.20 – 145.39, 147.25 – 147.44 (C-2, C-6), 154.43 (C-2'), 159.38 (C-7).

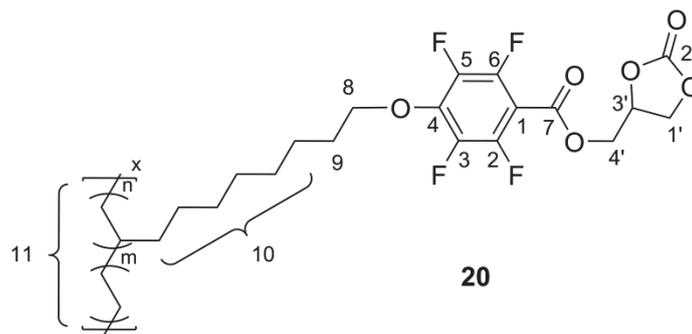
¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃, 300 K) δ (ppm) = -156.30 (m, 1F), -156.27 (m, 1F), -139.30 (m, 1F), -139.27 (m, 1F).

EA (%) berechnet: C 56.25, H 5.40, F 16.95, O 21.41; gefunden: C 56.20, H 5.42 F 16.90.

9.4 Polymerisation

Die Polymerisationsexperimente wurden in einem 50 mL Stahlautoklaven durchgeführt. Das flüssigkristalline Monomer **18** (5.0 g) wurde in trockenem Toluol (10 mL) gelöst. Die Monomerlösung wurde dann mit einer Spritze in den Autoklaven überführt und auf 95 °C unter Rühren erhitzt. Der Katalysator (Phosphin-sulfonat)Pd(Me)(DMSO) Komplex wurde in 1 mL trockenem DCM gelöst und unter Lichtausschluss in einen Probenbehälter, der mit dem Autoklaven verbunden ist, eingebracht. Der Ethylendruck wird auf den gewünschten Druck eingestellt und über die gesamte Reaktionsdauer konstant gehalten. Sobald der Ethylendruck eingestellt ist, wird die Katalysatorlösung in den Reaktor mit Hilfe des Ethylens in den Reaktor eingeschossen. Nach einer Polymerisationsdauer von 60 min bei 95 °C wird der Reaktor auf Raumtemperatur heruntergekühlt und der Druck abgelassen um die Reaktion zu stoppen. Das entstandene Polymer wird durch eingießen in Methanol gefällt und anschließend durch Zentrifugieren abgetrennt. Danach wird das Polymer 24 h bei 60 °C getrocknet. Durch nochmaliges Lösen in Toluol und anschließendem Fällen in Methanol wird das Polymer gereinigt. Die Charakterisierung des Polymers erfolgte durch ¹H, ¹³C, ¹⁹F-NMR Spektroskopie und durch Elementaranalyse.

**Ethylen-(2'-oxo-1',3'-dioxolan-4'-yl)methyl 4-(decyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure-
ester-co-polymer (20)**



¹H-NMR (300 MHz, Brombenzol-d₅, 408 K) δ (ppm): 0.97 (s, 1H, 11-CH₂), 1.36 und 1.39 (s, 15 H, 10-CH₂, 11-CH₂), 1.74 (m, 2H, 9-CH₂), 2.08 (m, 1H, 11-CH₂), 3.99 (m, 1H, 1'-CH₂) 4.10 (m, 1H, 4'-CH₂) , 4.21 (m, 3H, 8-CH₂, 4'-CH₂), 4.31 (m, 1H, 1'-CH₂), 4.53 (m, 1H, 3'-CH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO, 408 K) δ (ppm): 24.26 (C-11), 25.44 (C-10), 27.75 (C-10, C-11), 28.02 (C-10, C-11), 28.59 (C-9, C-11), 64.07 (C-1'), 65.05 (C-4'), 72.90 (C-3'), 74.48 (C-8), 103.77 (C-1), 138.06 (C-4), 139.96 und 141.51 (C-3, C-5), 142.86 und 146.50 (C-2, C-6), 153.26 (C-2'), 157.79 (C-7).

¹⁹F-NMR (235 MHz, DMSO, 300 K) δ (ppm) = -157.06 (m, 2F), -140.20 (m, 2F).

EA (%) gefunden: C 56.45, H 5.82, F 16.20.

10 Literaturverzeichnis

- [1] E. U. von Weizsäcker, A. B. Lovins, L. H. Lovins, in *Faktor Vier: Doppelter Wohlstand – halbiertes Verbrauch*, Droemer Knauer, 1997.
- [2] E. U. von Weizsäcker, K. Hargroves, M. Smith, in *Faktor Fünf: Die Formel für nachhaltiges Wachstum*, Droemer HC, 2010.
- [3] http://www.bmbf.de/pubRD/programm_elektromobilitaet.pdf, aufgerufen am 24.07.2015.
- [4] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3242.
- [5] A. Yoshino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 2.
- [6] F. T. Wagner, B. Lakshmanan, M. F. Mathias, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2204.
- [7] W. H. Meyer, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 439.
- [8] M. Armand, *Solid State Ionics*, 1994, **69**, 309.
- [9] B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2461.
- [10] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature*, 2008, **451**, 652.
- [11] J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 587.
- [12] K. Xu, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4303.
- [13] T. Kato, *Science*, 2002, **295**, 2414.
- [14] T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 7847.
- [15] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.*, 2006, **118**, 44.
- [16] G. Ungar, S. V. Batty, V. Percec, J. Heck, G. Johansson, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 1994, **4**, 303.
- [17] H. Shimura, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1591.
- [18] Y. Chernyak, *J. Chem. Eng. Data*, 2006, **51**, 416.
- [19] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science*, 2011, **334**, 928.
- [20] M. Yoshido, in *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies*, Springer, New York, 2009.
- [21] C. Daniel und J. O. Besenhard, in *Handbook of Battery Materials*, Volume 1, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [22] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3243.

- [23] M. S. Whittingham, R. F. Savinell, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4271.
- [24] S. Patoux, L. Sannier, H. Lignier, Y. Reynier, C. Bourbon, S. Jouanneau, F. Le Cras, S. N Martinet, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 4137.
- [25] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chemie in unserer Zeit*, 1999, **33**, 252.
- [26] J. Garche, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand, B. Scrosati, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Volume 1, Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [27] C. Daniel und J. O. Besenhard, in *Handbook of Battery Materials*, Volume 2, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [28] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, *Polymer*, 1973, **14**, 589.
- [29] P. G. Bruce, C. A. Vincent, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 3187.
- [30] F. M. Gray, in *Solid Polymer Electrolytes, Fundamentals and Technological Applications*, Wiley-VCH, New York, 1991.
- [31] F. M Gray, in *Polymer Electrolytes*, RSC Materials Monographs (ed. J. A. Connor), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
- [32] M. Armand, W. Gorecki, R. Andréani, *Second International Symposium on Polymer Electrolytes*, Elsevier, London, 1990, p. 91.
- [33] S.-Y. Lee, W. H. Meyer, G. Wegner, *ChemPhysChem.*, 2005, **6**, 49.
- [34] S.-Y. Lee, G. Scharfenberger, W. H. Meyer, G. Wegner, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 626.
- [35] D. Fish, I. M. Khan, J. Smid, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.*, 1986, **7**, 115.
- [36] R. Spindler, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **10**, 3036.
- [37] J. R. MacCallum and C.A. Vincent, in *Polymer Electrolyte Reviews*, Elsevier Applied Science, London and New York, 1987.
- [38] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 4603.
- [39] H. Vogel, *Phys. Zeit.*, 1921, **22**, 645.
- [40] G. Tamman, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1926, **156**, 245.
- [41] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1925, **8**, 339.
- [42] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3701.
- [43] Th. Jaykumar Singh, S. V. Bhat, *Bull. Mater. Sci.*, 2003, **26**, 707.
- [44] D. Fragiadakis, S. Dou, R. H. Colby, J. Runt, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 064907.
- [45] D. Fragiadakis, S. Dou, R. H. Colby, J. Runt, *Macromolecules*, 2008, **41**, 5723.
- [46] J.-L. Souquet, M. Duclot, M. Levy, *Solid State Ionics*, 1996, **85**, 149.
- [47] M Duclos, F. Alloin, O. Brylev, J. Y. Sanchez, J. L. Souquet, *Solid State Ionics*, 2000, **136 – 137**, 1153.
- [48] L. A. Dominey, V. R. Koch, T. J. Blakely, *Electrochim. Acta*, 1992, **37**, 1551.

- [49] D. Benrabah, D. Baril, J. Y. Sanchez, M. Armand, G. G. Card, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 355.
- [50] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 1888, **9**, 421.
- [51] G. Vertogen, W. H de Jeu, in *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1988.
- [52] I. Dierking, in *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [53] H. Stegemeyer, in *Topics in Physical Chemistry, Liquid Crystals*, Vol. 3, Springer, Darmstadt and New York, 1994.
- [54] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1485.
- [55] L. M. Blinov, in *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer, 2011.
- [56] K. V. Axenow, S. Laschat, *Materials*, 2011, **4**, 206.
- [57] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2647.
- [58] M.-J. Brienne, J. Babard, J.-M. Lehn, I. Stibor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, **24**, 1868.
- [59] F. Bazuin, D. Guillin, A. Skoulios, F.-F. Nicoud, *Liq. Cryst.*, 1986, **1**, 181.
- [60] U. Stebani, G. Latterman, *Adv. Mater.*, 1995, **18**, 693.
- [61] K. Kanie, M. Nishii, T. Yasuda, T. Taki, S. Ujiie, T. Kato, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2875.
- [62] H. Fischer, T. Plesniviy, H. Ringsdorf, M. Seitz, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 343.
- [63] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. Schenning, *J. Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1491.
- [64] M. Yoshio, T. Kagata, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5570.
- [65] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 529.
- [66] V. Percec, D. Tomazos, H. Heck, H. Blackwell, G. Ungar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1994, **2**, 31.
- [67] T. Ohtake, M. Ogasawara, K. Ito-Akita, N. Nishina, S. Ujiie, H. Ohno, T. Kato, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 782.
- [68] Y. Zheng, J. Lui, G. Ungar, P. V. Wright, *Chem. Rec.*, 2004, 176.
- [69] K. Kishimoto, M. Yoshio, T. Mukai, M. Yoshizawa, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3196.
- [70] Y. Akachi, K. Kawamura, N. Koide, *Polym. Adv. Technol.*, 2001, **12**, 422.
- [71] K. Kishimoto, T. Suzawa, T. Yokota, T. Mukai, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15618.

- [72] K. Hoshina, K. Kanie, T. Ohtake, T. Mukai, M. Yoshizawa, S. Ujiie, H. Ohno, T. Kato, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**, 1547.
- [73] C. J. Hsieh, G. H. Hsuie, C.S. Hsu, *Macromol. Chem.*, 1990, **191**, 2195.
- [74] R. L. Kerr, S. A. Miller, R. K. Shoemaker, B. J. Elliott, D. L. Gin. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15972.
- [75] K. Hoshino, M. Yoshio, T. Mukai, K. Kishimoto, H. Ohno, T. Kato, 2003, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2003, **41**, 3486.
- [76] T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, J. Kagimoto, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2163.
- [77] P. W. Atkins, in *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 1996.
- [78] J. W. Dodd, K. H. Tonge, in *Thermal Methods*, Wiley-VCH, London, 1987.
- [79] M. Sorai, in *Comprehensive Handbook of Calorimetry & Thermal Analysis*, John Wiley & Sons Inc., Chichester, 2004.
- [80] V. Percec, A. Keller, *Macromol.*, 1990, **23**, 4347.
- [81] A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **131**, 125.
- [82] E. Nishikawa, H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.*, 1997, **18**, 67.
- [83] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, in *Impedance Spectroscopy*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005.
- [84] <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>, aufgerufen am 16. Juni 2015.
- [85] B. Antalek, *Concept Magnetic Res.*, 2002, **14(4)**, 225.
- [86] C. S. Johnson Jr., *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.*, 1999, **34**, 203.
- [87] J. Kärger, H. Pfeifer, W. Heink, *Adv. Magn. Reson.*, 1988, **12**, 1.
- [88] W. S. Price, *Concepts Magn. Reson.*, 1997, **9**, 299.
- [89] E.O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 288.
- [90] E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 746.
- [91] E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 580.
- [92] A. Abragam, in *The Principles of Nuclear Magnetism*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1962.
- [93] G. J. Krüger, *Phy. Rep.*, 1982, **82**, 229.
- [94] G.J. Krüger, in *Highlights of Materials Science*, ed. P. Fenici, Commission of the European Communities, Luxembourg, 1978.
- [95] G. E. Murch, *Solid State Ionics*, 1982, **7**, 177.
- [96] H. Kataoka, Y. Saito, Y. Uetani, S. Murata, K. Kii, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12084.

- [97] I. M. Ward, N. Boden, J. Cruickshank, S. A. Leng, *Electrochim. Acta*, 1995, **40**, 2071.
- [98] I. Nicotera, C. Oliviero, W. A. Henderson, G. B. Appetecchi, S. Passerini, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 22814.
- [99] T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10662.
- [100] D. W. Bruce, P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, C. Präsang, G. Rednati, G. Terraneo, S. G. Wainwright, A. Whitwood, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 9511.
- [101] G. Sandford, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 437.
- [102] Z. Luo, Q. Zhang, Y. Oderaotoshi, D. P. Curran, *Science*, 2001, **291**, 1766.
- [103] Y. Sasada, H. Monobe, Y. Ueda, Y. Shimizu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, **509**, 186.
- [104] A. Eisele, K. Kyriakos, R. Bhandary, M. Schönhoff, C. M. Papadakis, B. Rieger, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 2942.
- [105] J. S. Thorson, I. Shin, E. Chapman, G. Sternberg, B. Mannervik, P. G. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 451.
- [106] L. I. Kruse, W. E. de Wolf, P. A. Chambers, P. J. Goodhart, *Biochemistry*, 1986, **25**, 7271.
- [107] F. S. Gibson, M. Sook Park, H. Rapoport, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 7503.
- [108] H. Zhao, A. Pendri, R. B. Greenwald, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 7559.
- [109] R. Shelkov, M. Nahmany, A. Melman, *Org. Biomol. Chem.*, 2004, **2**, 397.
- [110] A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Lett.* 1978, **46**, 4475.
- [111] C. J. Booth, E. J. Walton, EP 1160233 A2, 2001.
- [112] C. C. Dong, M. Hird, J. W. Goodby. P. Styring, K. J. Toyne, *Ferroelectrics*, 1996, **180**, 245.
- [113] V. Reiffenrath, J. Krause, A. Wächtler, G. Weber, T. Geelhar, DE 3906059 A1, 1989.
- [114] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, in *Organic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 3rd edition, 1999, pp 1002 – 1006.
- [115] R. Nandi, H. K. Singh, S. K. Singh, B. Singh, R. K. Singh, *Spectrochim. Acta A*, 2014, **128**, 248.
- [116] H. C. Brown, T. P. Stocky, *J. Am Chem. Soc.*, 1977, **99**, 8218.
- [117] S. Weinmann, Universität Ulm, 2000
- [118] <http://www.sow.com/ethyleneglycol/about/properties.htm>, aufgerufen am 12. Nov 2014.
- [119] Z. Zhu, A.-G. Einset, C.-Y. Yang, W.-X. Chen, G. E. Wnek. *Macromol.*, 1994, **27**, 4076.

- [120] C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16578.
- [121] S. Kelly, *Liq. Cryst.*, 1991, **2**, 261.
- [122] T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 994.
- [123] M. Lee, B.-K. Cho, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 1894.
- [124] H. Shimura, M. Yoshio, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1759.
- [125] M. Funahashi, H. Shimura, M. Yoshio, T. Kato, *Struct. Bond*, 2008, **128**, 151.
- [126] <http://www.qdusa.com/sitedocs/productBrochures/1070-002.pdf>, aufgerufen am 15. Mai 2015.
- [127] <http://www.als-japan.com>, aufgerufen am 6. Juni 2014.
- [128] K. Ito-Akita, N. Nishina, Y. Asai, H. Ohno, T. Ohtake, Y. Takamitsu and T. Kato, *Polym. Adv. Technol.*, 2000, **11**, 529.
- [129] EC-Lab® Software V10.32, released on March 12, 2013
- [130] T. Ohtake, K. Ito, N. Nishina, H. Kihara, H. Ohno, T. Kato, *Polymer J.*, 1999, **31**, 11-2, 1155.
- [131] C. Chen, T. A. Postlethwaite, J. E. Hutchison, E. T. Samulski, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 8804.
- [132] P. Zanello, F. F. de Biani, C. Nervi, in *Inorganic Electrochemistry*, 2nd edition, RCS, Cambridge, 2012.
- [133] J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder, R. Wachter, *J. Solution Chem.*, 1980, **9(3)**, 209.
- [134] C. T. Imrie, M. D. Ingram, G. S. McHattie, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 4132.
- [135] S. Liang, U. H. Choi, W. Liu, J. Runt, R. H. Colby, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 2316.;
- [136] J. Britz, W. H. Meyer, G. Wegner, *Macromol.*, 2007, **40**, 7558.
- [137] N. Boden, S. A. Leng, I. M. Ward, *Solid State Ionics*, 1991, **45**, 261.
- [138] M. Yoshizawa, T. Mukai, T. Ohtake, K. Kanie, T. Kato, H. Ohno, *Solid State Ionics* 2002, **154 – 155**, 779.
- [139] T. Mukai, M. Yoshio, T. Kato, M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chem. Commun.*, 2005, **10**, 1333.
- [140] M. Kunze, Y. Karatas, H.-D. Wiemhöfer, H. Eckert, M. Schönhoff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6844.
- [141] M. Duclot, F. Alloin, O. Brylev, J. Y. Sanchez, J. L. Souquet, *Solid State Ionics*, 2000, **136 – 137**, 1153.
- [142] Y. Saito, K. Hirai, S. Murata, Y. Kishii, K. Kii, M. Yoshio, T. Kato, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 11563.

- [143] T. Frömling, M. Kunze, M. Schönhoff, J. Sundermeyer, B. Roling, *J. Phys. Chem. B* 2008, **112**, 12985.
- [144] C. Capiglia, Y. Saito, H. Kageyama, P. Mustarelli, T. Iwamoto, T. Tabuchi, H. Tukamoto, *J. Power Sources*, 1999, **81** – **81**, 859.
- [145] L. F. Li, H. S. Lee; H. Li, X. Q. Yang, K. W. Man, W. S. Yoon, J. McBreen, X. J. Huang, *J. Power Sources*, 2008, **184**, 517.
- [146] C. B. McArdle, in *Side chain liquid crystal polymers*, 1st ed, Blackie and Son Ltd: Glasgow, 1989.
- [147] O. W. Webster, W. Kreuder, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1986, **7**, 5.
- [148] V. Percec, D. Tomazos, *Polym. Bull.*, 1987, **18**, 239.
- [149] G. Nestor, M. S. White, G. W. Gray, D. Lacey, K. J. Toyne, *Makromol. Chem.* 1987, **188**, 2759.
- [150] N. A. Platé, S. Y. Freidzon, V. P. Shibaev, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **11**, 1715.
- [151] T. S. Chung, *Polym. Eng. Sci.* 1986, **13**, 901.
- [152] D. Lanzinger, M. M. Giuman, T. M. J. Anselment, B. Rieger, *ACS Macro Lett.*, 2014, **3**, 931.
- [153] A. Nakamura, T. M. J. Anselment, J. Claverie, B. Goodall, R. F. Jordan, S. Mecking, B. Rieger, A. Sen, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Nozaki, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 1438.
- [154] D. Guironnet, P. Roesle, T. Rünzi, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **131**, 422.
- [155] S. Ito, M. Kanazawa, K. Munakata, J. Kuroda, Y. Okumura, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 1232.
- [156] S. Noda, A. Nakamura, T. Kochi, L. W. Chung, L. Morokuma, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14088.
- [157] M. Philipp, R. Bernhard, H. A. Gasteiger, B. Rieger, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **7**, A1319.
- [158] H. Jing, S. T. Nguyen, *J. Mol. Catal. A*, 2007, **261** (1), 12.
- [159] Z. Zhan, L. J. Lyons, R. West, K. Amine, R. West, *Silicon Chemistry*, 2005, **3**, 259.
- [160] N. A. A. Rossi, R. West, *Polym. Int.*, 2009, **58**, 267.
- [161] M. Yoshio, R. Konishi, T. Sakamoto, T. Kato, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 143.
- [162] K. Kishikawa, S. Nakahara, Y. Nishikawa, S. Kohmoto, M. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2565.
- [163] J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 2523.
- [164] P. Stilbs, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1987, **19**, 1.

[165] J. Kösters, M. Schönhoff, A. N. Stolwijk, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 2527.

[166] M. Joost, M. Kunze, S. Jeong, M. Schönhoff, M. Winter, S. Passerini, *Electrochim. Acta*, 2012, **86**, 330.

11 Liste der Publikationen

Veröffentlichtes Manuskript

Andreas Eisele, Konstantinos Kyriakos, Rajesh Bhandary, Monika Schönhoff, Christine M. Papadakis und Bernhard Rieger,
„Structure and ionic conductivity of liquid crystals having propylene carbonate units“,
Journal of Materials Chemistry A, 2015, **3**, 2942.

Manuskript in Vorbereitung

Andreas Eisele, Dominik Lanzingen, Bernhard Rieger
„Side chain liquid-crystalline polymers synthesized by coordinative insertion polymerization“
in Vorbereitung

Mündlicher Vortrag auf einer internationalen Konferenz

248th ACS National Meeting and Exposition, August 10 – 14, 2014, San Francisco, CA
(USA)
“Structure and conductivity of liquid crystals having carbonate units for the use as electrolytes
in lithium-ion batteries”

Posterpräsentation

Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 30. März – 4. April 2014,
Dresden
“Structure and Conductivity of Liquid Crystals having Carbonate Segments”

Sonstige Beiträge

Beitrag zum Jahresbericht des Lehrstuhl für Funktionelle Materialien mit dem Fachgebiet
Physik Weicher Materie, TU München, 2014, München
„A small-angle X-ray scattering study of liquid crystals having propylene carbonate units“