

Flüssigkristalle mit monosubstituierten alicyclischen und heteroalicyclischen Ringen

V. Vill und J. Thiem

Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg, Deutschland

Z. Naturforsch. **45a**, 1345–1348 (1990); eingegangen am 21. Oktober 1990

Liquid Crystals Derived from Mono-Substituted Alicyclic and Heteroalicyclic Rings

Twenty two liquid crystalline mono-substituted cyclopentanes and cyclohexanes including their oxygen analogues were prepared and studied. Smectic phases with clearing temperatures $\leq 80^\circ\text{C}$ were observed, and these do not differ considerably between the esters of the more flexible five-membered ring derivatives and those of the conformationally more rigid six-membered rings. In case of the latter, decreasing clearing points are observed with increasing ratios of the axial conformation (static conformational effect). Altogether rather low clearing points are observed, which may be interpreted by a dynamic conformational effect owing to which fast ring inversion causes the compounds to appear in a bulkier shape, and this results in a disadvantageous packing in the mesophase.

Key words: Alicyclic rings, Liquid crystals, Conformation, Oxygen heterocycles.

Im Gegensatz zu den planaren aromatischen Ringen führen alicyclische Ringe thermisch angeregte Ringinversionen zwischen energetisch unterschiedlichen Konformationen durch. Aus rein sterischen Gesichtspunkten sollte dabei die äquatoriale Ausrichtung einer Gruppe dominieren, da hier der Substituent nicht so weit in die van-der-Waals-Radien anderer Atome eindringen muß. Durch steigende Polarität des Substituenten wird dieser Einfluß aber durch elektrostatische und andere elektrosterische Effekte teilweise kompensiert, so daß die axiale Lage weniger ungünstig erscheint [1, 2]. Zwei polare Substituenten können durch zusätzliche transannulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sogar die axiale Konformation zur bevorzugten Form machen [3].

In der Flüssigkristallsynthese haben in neuerer Zeit alicyclische Sechsringssysteme, wie z.B. Cyclohexan, 1,3-Dioxan, Piperidin, erhebliche Bedeutung erlangt, da sie die Herstellung von Flüssigkristallen mit hohen Klärpunkten und niedrigen Viskositäten ermöglichen [4]. Die Konformation dieser 1,4-transsubstituierten Ringe hat man anfänglich nicht hinterfragt; man ging von einer diaquatorialen Lage der Substituenten aus (s. Fig. 1 links). Dagegen wurde die diaxiale Konformation (s. Fig. 1 rechts), die das Molekül verkürzt und bauchiger gestaltet und dadurch eine geringere

Reprint requests to Prof. Dr. J. Thiem, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Deutschland.

Packungsdichte in der Mesophase ermöglicht, nicht in Betracht gezogen.

Bei der Untersuchung von flüssigkristallinen 2,5-trans-Benzoyloxy-substituierten 1,4-Dioxanen zeigt sich, daß durch den anomeren Effekt eine reine diaxiale Lage der Substituenten bewirkt wird, die zu einem drastischen Absinken der Klärtemperaturen führt [5, 6]. Untersuchungen an Cyclohexan- und 1,3-Dioxan-Derivaten ergaben, daß ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Klärpunkt der nematischen Phase und der Konformation besteht [7–9]. Für smektische Phasen gelten dagegen zusätzliche Gesetzmäßigkeiten. Für S_A und S_C müssen bei der Konformationsänderung die Dipolmomentänderungen mit berücksichtigt werden. Die hochgeordnete S_B -Phase zeigt sogar nicht einmal eine Beeinträchtigung durch die diaxiale Konformation [5]. Kleinpeter et al. [7–9] zeigen in ihren Arbeiten den direkten Zusammenhang zwischen ΔG -Werten und den Klärtemperaturen der nematischen Phase. Für smektische Phasen liegen noch keine systematischen Untersuchungen vor, und ob die ΔG -Werte hinreichende Parameter für den Einfluß der Konfor-

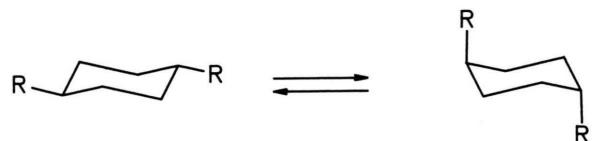


Fig. 1. Konformerengleichgewicht alicyclischer Sechsringe.

0932-0784 / 90 / 1100-1345 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

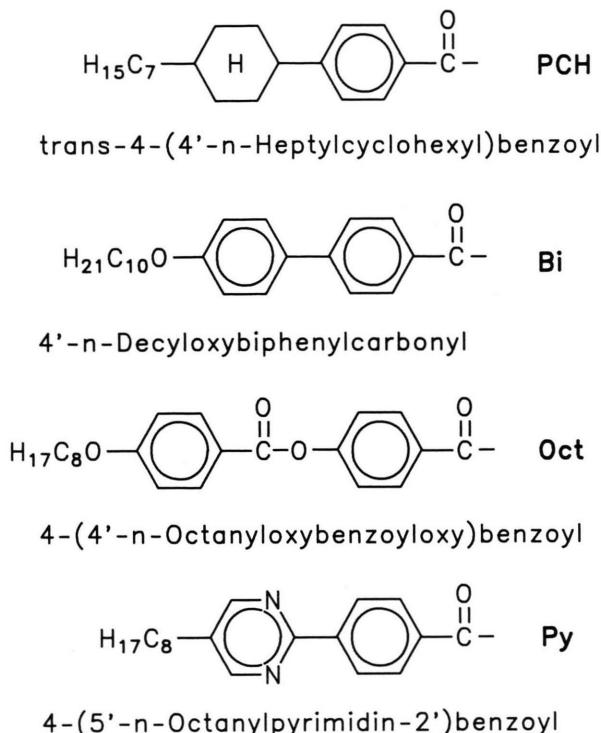


Fig. 2. Verwendete Acyl-Reste.

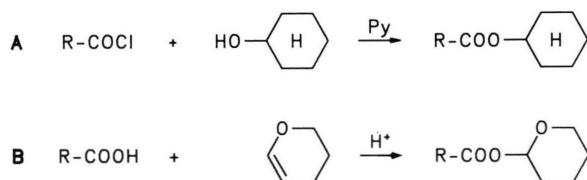


Fig. 3. Synthese der monosubstituierten Ringsysteme.

mation auf die mesomorphen Eigenschaften sind, ist bisher nicht geklärt.

In dieser Arbeit sollen darum flüssigkristalline Dreiring-Esterderivate mit monosubstituierten alicyclischen Ringen untersucht werden. Dazu wurden vier sehr unterschiedliche Säurereste ausgewählt (s. Figur 2).

Als alicyclische Ringe wurden Cyclohexan (CH_6), Tetrahydropyran mit allen drei Substitutionsmöglichkeiten (THP-2, THP-3, THP-4), 1,3-Dioxan (Dio-1,3), Cyclopentan (CP), die beiden Tetrahydrofurane (THF-2, THF-3) und Cylohexen-2 (CHen) ausgewählt.

Bei der einfachen Darstellung (s. Fig. 3) wird entweder das Säurechlorid in Pyridin mit einem Alkohol

verestert (Fig. 3 A), oder aber die Säure wird unter Protonenkatalyse an einen Vinylether addiert (Figur 3 B). Die zweite Darstellungsmethode entspricht der Nutzung der THP- und THF-Schutzgruppe für Alkohole [10], nur daß hier die sehr säurelabile Form des Didesoxyacetylglucosids vorliegt. Versetzt man die 4'-Decyloxybiphenyl-4-carbonsäure mit Dihydropyran unter Zusatz eines Toluolsulfonsäurekristalls, bildet sich **9** quantitativ. Dampft man das überschüssige Dihydropyran aber bei Raumtemperatur ab, zerlegt sich die Verbindung ebenso quantitativ. Dem kann man vorbeugen, indem man nach der Reaktion einige Tropfen Triethylamin zugibt. Beim Fünfringderivat **17** wird eine noch ausgeprägtere Labilität beobachtet. Zudem neigt die ganze Reaktionsmischung dazu, unter Toluolsulfonsäurekatalyse durchzopolymerisieren.

Die Eigenschaften der dargestellten Ester 1 bis 22 können am besten zusammengefaßt diskutiert werden. Innerhalb eines Ringsystems steigt der Klärpunkt in der Reihenfolge PCH < Py < Oct < Bi an. Während bei PCH vornehmlich S_B -Phasen beobachtet wurden, dominieren bei den anderen Systemen die S_A -Phasen. Alle Klärpunkte sind außerordentlich niedrig. Für Dreiring-Ester-Flüssigkristalle würde man Klärpunkte zwischen 120 °C und 200 °C erwarten, statt dessen findet man Klärpunkte von ca. 80 °C bis unter Raumtemperatur. Diese Verbindungen sind also nicht wegen, sondern trotz der alicyclischen Ringe flüssigkristallin. Die Eigenschaften der sehr flexiblen Fünfringester sind nur wenig schlechter als die der konformativ stärker fixierten Sechsringester.

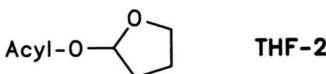
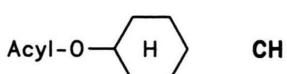
In Tab. 2 sind die Biphenylester zusammengefaßt. Die Verbindungen schmelzen alle sehr hoch und lassen sich nur wenig unterkühlen, so daß nicht für alle Verbindungen Klärpunkte bestimmt werden können. In Tab. 3 wird versucht die Klärtemperaturen mit den ΔG -Werten zu vergleichen.

Für die acetylierten Ringe liegen experimentelle Werte vor. Diese wurden aber von verschiedenen Autoren unter unterschiedlichen Bedingungen bestimmt. Deshalb wurden für alle Acetate mit dem MM2-Kraftfeld ΔH -Werte bestimmt, die, da keine Entropie-Terme berücksichtigt werden müssen, mit den ΔG -Werten übereinstimmen sollten. Dieses ist mit Ausnahme des THP-4-Derivates in etwa gegeben.

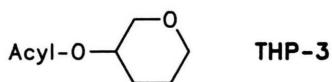
Man sieht, daß die Klärpunkte von CH über THP-4 zu THP-3 etwas sinken, die ΔG -Werte sich aber beträchtlich ändern. Demnach ergibt sich, daß eine deutliche Änderung der ΔG -Werte einen geringen Einfluß auf ohnehin sehr niedrige Klärpunkte hat. Andere

Tab. 1. Flüssigkristalle mit monosubstituierten Ringen.

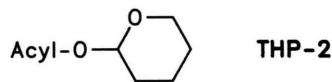
Nr.	Acyl	Phasen-Schemata			
		K	S _B	S _A	I
1	PCH	61	34,2		
3	Bi	59,2	52,0	79,3	I



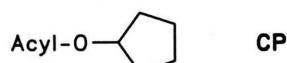
Nr.	Acyl	Phasen-Schemata			
3	PCH	K 66,4	S _B 25,7		I
4	Bi	K 74,6		S _A 75,8 I	
5	Oct	K 76,9		S _A 63,1 I	
6	Py	K 84,4		S _A 28,5 I	



Nr.	Acyl	Phasen-Schemata			
7	PCH	K 50,3 S	4,8	Ch 12,2	I
8	Bi	K 78,8	S _A 61,4		I

^a reine Enantiomere.

Nr.	Acyl	Phasen-Schemata			
9	Bi	K 78,5			I

^a Racemat.

Nr.	Acyl	Phasen-Schemata			
10	PCH	K 28,7	S _B < 20		I
11	Bi	K 78,1		S _A 57,5 I	
12	Oct	K 63,8	S ₂ < 20	S _A 47,3 I	



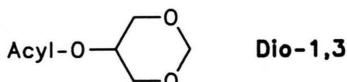
Nr.	Acyl	Phasen-Schemata			
13	PCH	K 33,9			I
14	Bi	K ?	P 90		I
15	Oct	K 67,5		X < 45	I
16	Py	K 70,1			I

^a reine Enantiomere.

Nr.	Acyl	Phasen-Schemata			
17	Bi	K 77,0			I
^a Racemat.					



Nr.	Acyl	Phasen-Schemata			
18	PCH	K < 20	S _B < 20		I
19	Bi	K 90,6			I
20	Oct	K 57,1	S ₂ < 20	S _A 35,5 I	
21	Py	K 46,7		S _A 15	I

^a Racemate.

Nr.	Acyl	Phasen-Schemata			
22	Bi	(100)	K 106,9	I	

Zeichenerklärung:

K = kristallin, S_A = smektisch A, S_B = smektisch B,
 P = plastisch kristallin, X = nicht identifizierte Mesophase,
 I = isotrop; Temperaturen in °C.

Tab. 2. Vergleich der Bi-Ester.

Bi-O-Ring

Nr.	Ring	Phasen-Schemata			
2	CH	K 59,2	S _B 52,0	S _A 79,3 I	
4	THP-4	K 78,1		S _A 75,8 I	
8	THP-3 ^a	K 78,8		S _A 61,4 I	
9	THP-2 ^b	K 78,5			I
11	CP	(46) ^c	K 78,1		S _A 57,5 I
14	THF-3 ^a	K ?		P 90	I
17	THF-2 ^b	(50) ^c	K 77,0		I
19	CHen ^b	(55) ^c	K 90,6		I
22	Dio-1,3	(100) ^c	K 106,9		I

^a reine Enantiomere,^b Racemate,^c Rekristallisationstemperatur.

konformative Effekte müssen für die schlechten mesomorphen Eigenschaften herangezogen werden.

Bei den ΔG-Werten handelt es sich um statische Werte, mit denen das Konformerengleichgewicht wiedergegeben wird, ohne etwas über die Dynamik aus-

Tab. 3. Vergleich zwischen ΔG -Werten und Klärtemperatur.

Ring	exper. ΔG ^a [kJ/mol]	kalk. ΔH ^b [kJ/mol]	Klärtemp. $S_A \rightarrow I$
CH	-2,7 [2]	-2,0	79,3
THP-4	-3,3 [11]	+0,7	75,8
THP-3	-0,7 [12]	+0,3	61,4
THP-2	+2,5 [13]	+3,3	-

^a gemessen für die Acetate.^b berechnet mit dem MM2-Kraftfeld [14] für die Acetate.

zusagen. Für monosubstituierte Ringe wird aber die Ringinversion wesentlich schneller ablaufen, als für einen Ring mit zwei trügen Substituenten, unabhängig von den ΔG -Werten. Ist die Geschwindigkeit der Ringinversion vergleichbar mit der Translation, wird das Molekül in der Mesophase Raum für beide Konformationen beanspruchen, d.h. die scheinbare Molekülgestalt ist die Vereinigungsmenge der räumlichen Strukturen beider Konformationen.

So könnte es zwei konformativ Effekte für die Mesphasen geben. Einen statischen Effekt, der die Eigenschaften der Gleichgewichtskonformation angibt und durch den ΔG -Wert beschrieben werden kann, und einen dynamischen (kinetischen) Effekt, der Moleküle mit schnellen Konformationsänderungen benachteiligt. „Schnell“ ist dabei ein relativer Begriff auf einer noch zu bestimmenden Zeitskala.

Zusammenfassung

Zweiundzwanzig flüssigkristalline Dreiring-Esterivate mit monosubstituierten alicyclischen Fünf-

und Sechsringen wurden dargestellt und untersucht. Es wurden smektische Phasen mit Klärpunkten $\leq 80^\circ\text{C}$ gefunden. Die Ester der flexiblen Fünfringe unterschieden sich dabei nur wenig von denen der konformativ fixierteren Sechsringe. Bei letzteren fällt der Klärpunkt mit steigendem Anteil der axialen Konformation (statischer konformativer Effekt). Die insgesamt sehr niedrigen Klärpunkte lassen sich durch einen dynamischen konformativen Effekt erklären, da die Verbindungen durch schnelle Ringinversion volumöser erscheinen und dadurch Packungsnotanfälle in der Mesophase hervorrufen.

Experimentelles

Alle Verbindungen wurden durch Säulenchromatographie mit Dichlormethan und Kristallisation aus Ethanol gereinigt. Sie wurden durch $^1\text{H-NMR}$ und CH-Analyse charakterisiert. Die Übergangstemperaturen wurden an einem Olympus Polarisationsmikroskop BH, ausgerüstet mit einem Mettler Heiztisch FP 82, bestimmt. Die Phasenzuordnung geschah aufgrund charakteristischer Texturen.

Danksagungen

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Fond der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

- [1] R. Borsdorf, E. Kleinpeter, C. Meinel u. D. Lenk, Z. Chem. **18**, 185 (1978).
- [2] R. Borsdorf, R. Müller, R. Tenner u. E. Kleinpeter, Z. Chem. **16**, 106 (1976).
- [3] R. Borsdorf, M. Arnold u. E. Kleinpeter, Z. Chem. **17**, 378 (1977).
- [4] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause u. L. Pohl, Angew. Chem. **89**, 103 (1977).
- [5] V. Vill, Diplomarbeit (Chemie), Münster 1986.
- [6] J. Thiem, V. Vill u. F. Fischer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **170**, 43 (1989).
- [7] E. Kleinpeter, H. Köhler, A. Lunov, C. Tschierske u. H. Zaschke, Tetrahedron **44**, 1609 (1988).
- [8] E. Kleinpeter, H. Köhler, C. Tschierske u. H. Zaschke, J. Prakt. Chem. **330**, 484 (1988).
- [9] E. Kleinpeter, H. Köhler, R. Krieg u. H.-J. Deutscher, J. Prakt. Chem. **331**, 171 (1989).
- [10] Th. W. Greene, Protective Groups in Organic Synthesis, John Wiley & Sons, New York 1981.
- [11] H. Remane, R. Borsdorf, G. Nord u. E. Kleinpeter, Z. Chem. **13**, 473 (1973).
- [12] C. B. Anderson, D. T. Sepp, M. P. Geis u. A. A. Roberts, Chem. Ind. London 1968, p. 1805.
- [13] C. B. Anderson u. D. T. Sepp, Chem. Ind. London 1964, p. 2054.
- [14] K. E. Gilbert u. J. J. Gajewski, Quantum Chemical Program Exchange, Indiana University, Bloomington, IN 47402-3076, USA.