

## 2 Paracyclophane mit lateralen Alkylketten

Nachdem auch für andere Systeme, z.B. für calamitische Bolaamphiphile **XII**, durch Verlängerung lateral fixierter lipophiler Substituenten (Methyl bis Undecyl), ein Übergang von lamellaren (SmA Phasen) zu kolumnaren Mesophasen (Col, Col<sub>r</sub> Phasen) gefunden wurde,<sup>56</sup> sollte es möglich sein, durch Synthese von Paracyclophanen mit entsprechend langen lateralen Alkylketten (Verb. **19**) zu Verbindungen mit kolumnaren Flüssigkristallphasen zu gelangen. Ein weiterer Grund für diese Annahme ist die strukturelle Verwandtheit beider Systeme, da sich die Moleküle jeweils aus drei inkompatiblen Segmenten zusammensetzen: rigide aromatische Einheiten, flexible lipophile laterale Ketten und hydrophile terminale Gruppen (Abbildung 2-1).

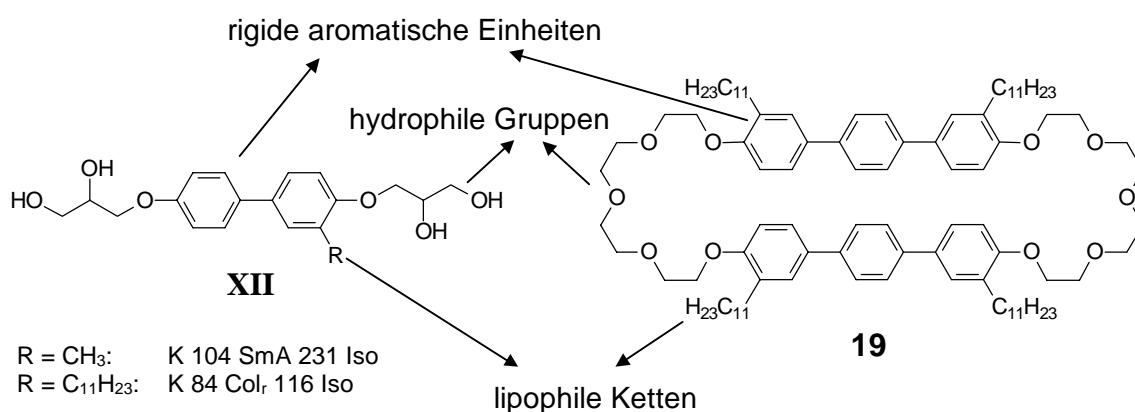


Abbildung 2-1: Flüssigkristalline Block-Moleküle<sup>57</sup> wie die dargestellten Bolaamphiphile mit lateralen Alkylsubstituenten **XII**<sup>56</sup> im Vergleich mit den Paracyclophanderivat **19**.

### 2.1 Synthese

Zu diesem Zweck sollen *p*-Terphenyl- und/oder 2,5-Diphenylthiopheneinheiten, die laterale Undecylsubstituenten tragen, über deren terminale Enden mit Tri- oder Tetraethylenglykospacern miteinander verknüpft werden. Ausgehend von 2-Chloranisol bzw. 3,4-Dibromthiophen wird über eine KUMADA-Kupplung<sup>58</sup> das 2-Undecylanisol **1** bzw. 3,4-Diundecylthiophen **11** synthetisiert. Nach Bromierung mit NBS<sup>59</sup> bzw. elementarem Brom wird das Monobromid **2** und das Dibromid **12**<sup>60</sup> in einer SUZUKI-Kupplung<sup>61</sup> mit der Phenyl-1,4-diboronsäure bzw. der 4-Methoxyphenylboronsäure **13** zu den dreikernigen Aromaten **3** und **14** umgesetzt. Anschließend Etherspaltung mit BBr<sub>3</sub> zu den zweiwertigen Phenolen **4** und **15**<sup>62</sup> und WILLIAMSON-Veretherung mit den Monotosylaten des Tri- bzw. Tetraethylenglykols **5**, **6**<sup>63</sup> führt zu den Bis[oligo(oxyethylen)]derivaten **7**, **8** und **16**. Vor der Makrocyclisierung werden diese noch in die entsprechenden Bistosylate **9**, **10** und **17** überführt<sup>64</sup> (Abbildung 2-2).

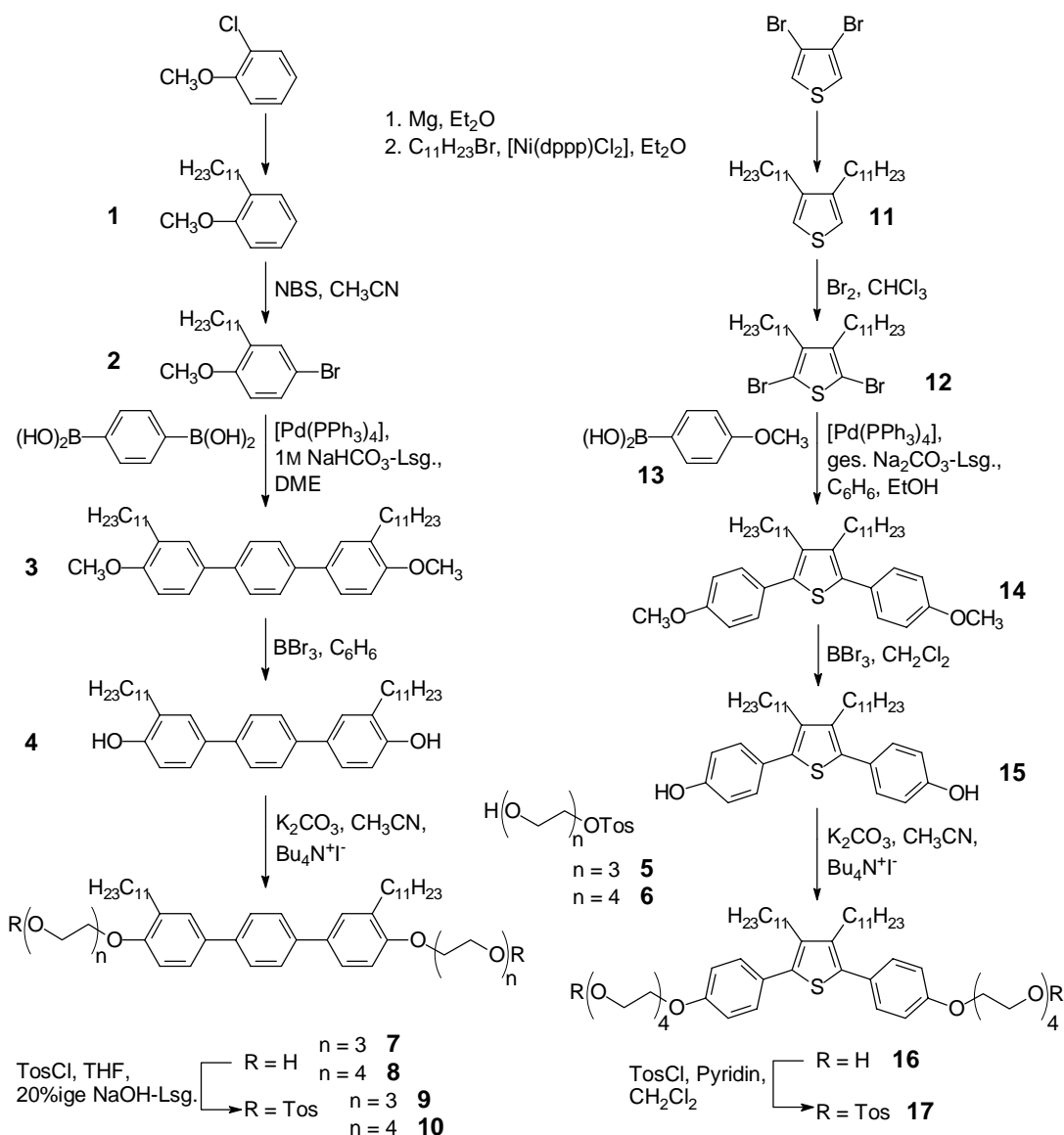


Abbildung 2-2: Synthese der Bistosylate 9, 10 und 17 – Vorstufen zur Darstellung der Paracyclophan-derivate 18 – 21.

Die Synthese von großen Ringsystemen bereitet in der Regel Schwierigkeiten. Als Konkurrenzreaktion zum notwendigen intramolekularen Ringschluss treten intermolekulare Umsetzungen zu linearen Polymeren oder größeren Cyclen auf. Um diese Nebenreaktionen zurückzudrängen, kann bei sehr hohen Verdünnungen (RUGGLI-ZIEGLER'sches Verdünnungsprinzip)<sup>65</sup> gearbeitet werden, da die Geschwindigkeit der intramolekularen Reaktion direkt und die Geschwindigkeit der intermolekularen Reaktion dem Quadrat der Konzentration der Ausgangsstoffe proportional ist. Eine zusätzliche Möglichkeit besteht in dem Einsatz von Templaten.<sup>66</sup> So wird eine Vororientierung der funktionellen Gruppen eines Moleküls erreicht und somit die intramolekulare Reaktion unterstützt.

Da die Veretherung von aliphatischen Halogeniden oder Tosylaten mit Phenolen in polar aprotischen Lösungsmitteln in hohen Ausbeuten verlaufen<sup>67</sup> und die Reaktion bei Verwendung von Polyetherketten templatgestützt durchgeführt werden kann,<sup>68</sup> wurde diese Reaktion in den meisten Fällen als Cyclisierungsschritt verwendet. DMF erwies sich bei diesen Reaktionen als das geeignetste Lösungsmittel, da es neben einer hohen Polarität auch

ein relativ gutes Löslichkeitsvermögen für das zugegebene Kaliumtosylat (KOTos) zeigt. Hier dient das Kalium-Ion als Templat, da es die Oligo(oxyethylen)-Einheiten vororganisiert.

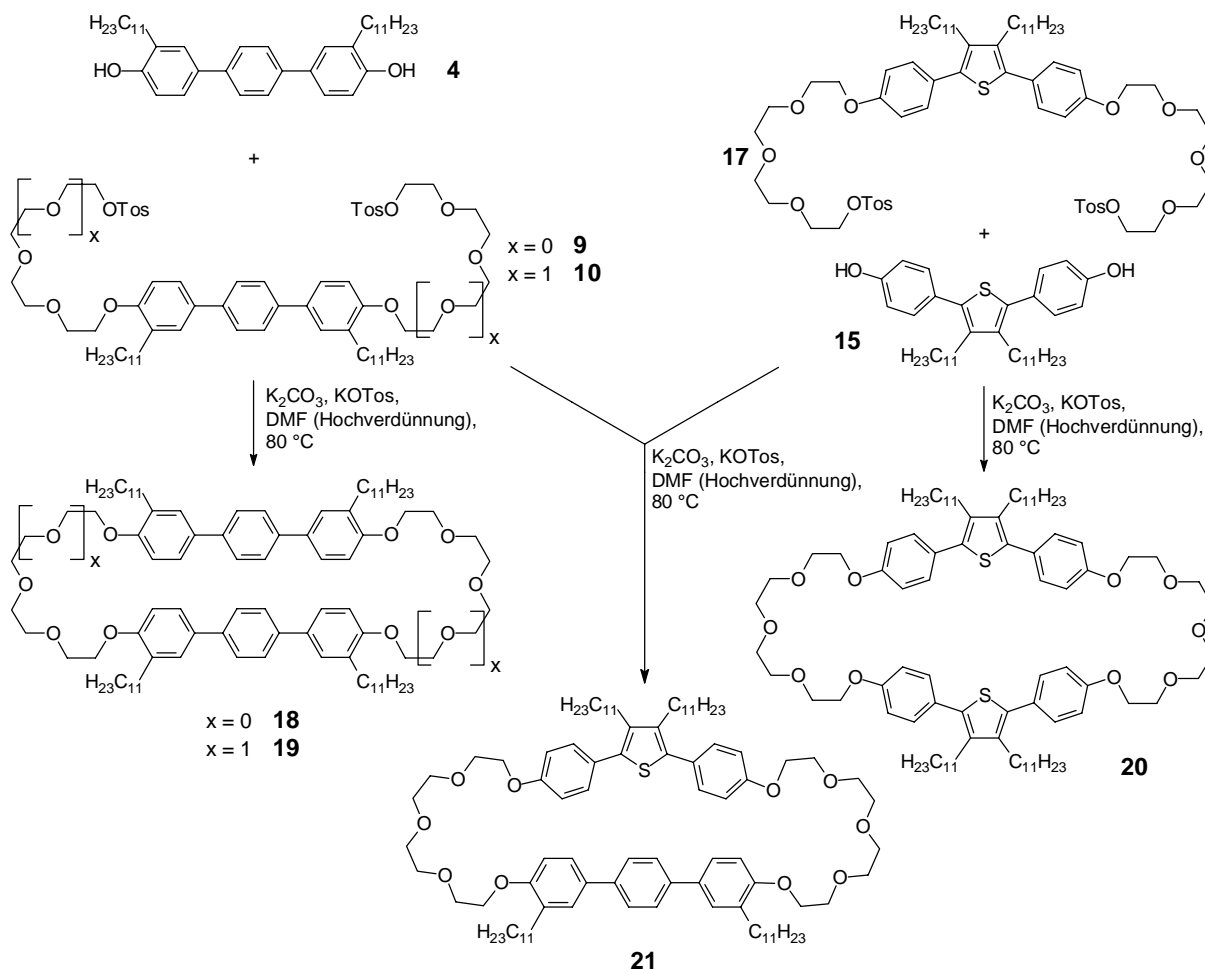


Abbildung 2-3: Synthese der Paracyclophane mit lateralen Alkylketten 18 – 21.

## 2.2 Eigenschaften

Bemerkenswert ist, dass sich speziell die symmetrischen Paracyclophanderivate 18 – 20 auch ohne aufwendige chromatographische Trennmethode isolieren und reinigen ließen. Einfache Aufnahme der Rohmaterialien in entsprechenden Lösungsmittelgemischen führte zu einer selektiven Ausfällung der gewünschten Makrocyclen, was auf eine ausgesprochene Kristallisationstendenz dieser Substanzen zurückzuführen sein muss. Dies ist wahrscheinlich auch ein Grund dafür, dass keine dieser Verbindungen flüssigkristalline Eigenschaften aufweist. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze aller vier Paracyclophane 18 – 21 kristallisieren diese, ohne unterkühlbar zu sein, rasch wieder aus.

Tabelle 2-1:

Umwandlungstemperaturen der Paracyclophane 18 – 21.

Verbindung	K	$T\text{ [}^\circ\text{C]}$	Iso
18	•	175	•
19	•	146	•
20	•	71	•
21	•	62	•

Bei den Thiophenderivaten **20** und **21** beobachtet man zwar eine drastische Erniedrigung der Schmelzpunkte (Tabelle 2-1), was durch die Winkelung der Moleküle (und/oder auch durch die Position der Alkylketten) zustande kommt, doch bleibt auch hier die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen aus.

Offensichtlich erweist sich die Synthese von Paracyclophanderivaten mit nur vier langkettigen lateralen Substituenten als keine geeignete Strategie, um zu makrocyclischen Verbindungen mit kolumnaren flüssigkristallinen Phasen zu gelangen. Es bestand nun die Möglichkeit, durch Synthese von Paracyclophanen mit einer höheren Anzahl an lateralen Alkylketten zu Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften zu gelangen. Obwohl die synthetischen Zugänge zu derartigen Systemen auf der Grundlage rein organischer Verbindungen limitiert sind, könnte durch den Einbau von cyclometallisierbaren Strukturen in derartige Paracyclophanderivate die Verknüpfung mit weiteren Struktureinheiten, die eine beliebig höhere Anzahl an langkettigen Alkylresten aufweisen, realisiert werden.