

7 Pentaerythritoltetrabenzoate mit perfluorierten Ketten

Die bisher in dieser Arbeit vorgestellten flüssigkristallinen Materialien können als sternförmige Block-Moleküle betrachtet werden. Dabei wurden jeweils aliphatische Ketten an polaren Bereichen, bestehend aus Carboxylgruppen, Phenylringen und Ethersauerstoffatomen, fixiert. Die Inkompatibilität der miteinander kombinierten Molekülteile bedingt deren Tendenz, sich in getrennten Mikrodomänen anzuordnen. Dies wurde als wesentliche Triebkraft der Formation der flüssigkristallinen Phasen in dieser Substanzklasse diskutiert.

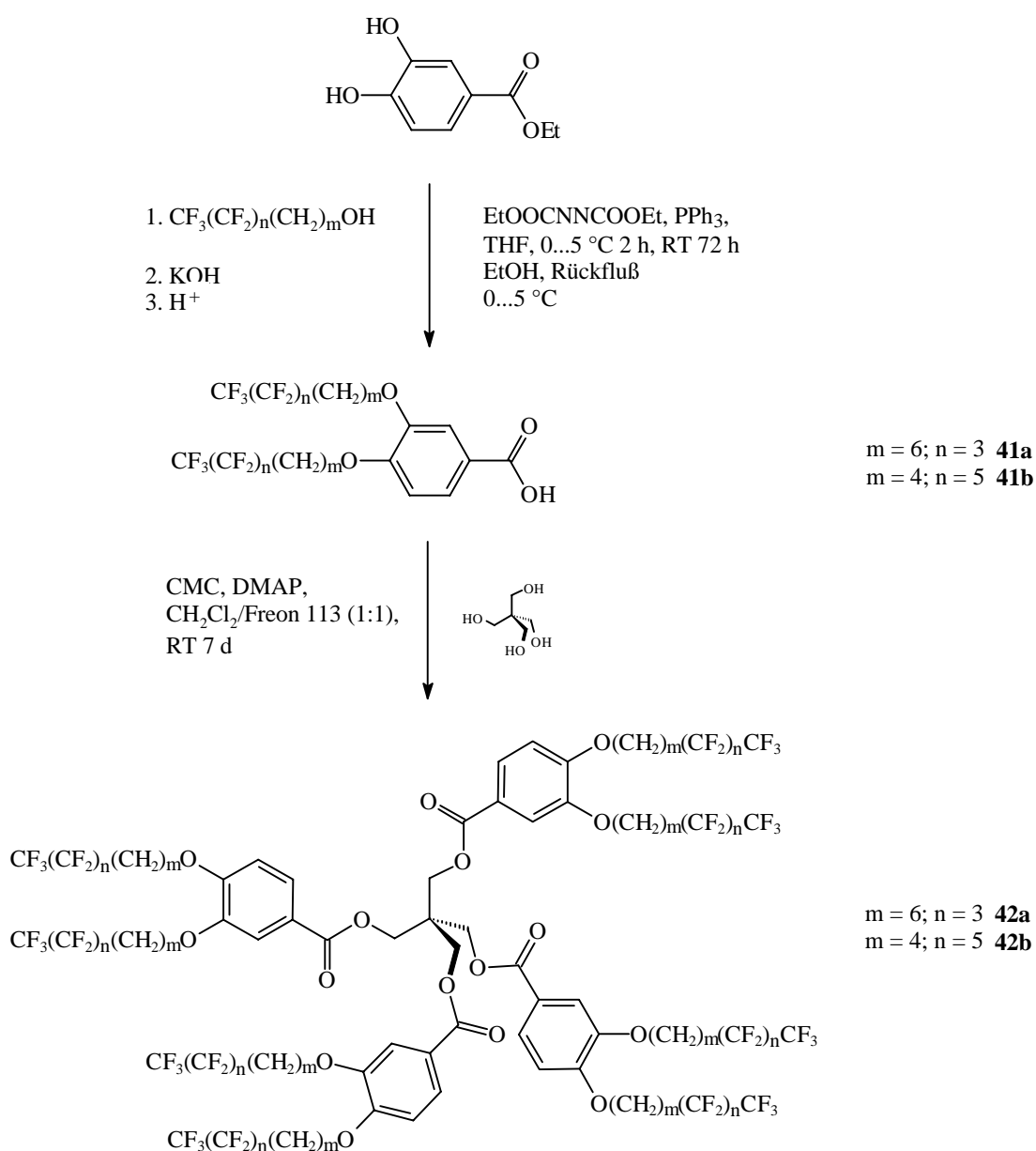
Die Unverträglichkeit von perfluorierten Segmenten mit Kohlenwasserstoffketten und anderen Bausteinen ist als sogenannter fluorophober Effekt bekannt, und deren Einfluß auf das Aggregationsverhalten von Molekülen wird intensiv studiert [73]. Eine wichtige Rolle bei der Selbstorganisation der Moleküle spielt neben Inkompatibilitätseffekten auch, daß auf Grund der Größe der F-Atome fluorierte Ketten im Unterschied zu ihren unfluorierten Analoga nahezu vollständig in all-trans-Konformation vorliegen und deutlich steifer sind. Ebenso nimmt der mit 27-35 Å² gegenüber einer Kohlenwasserstoffkette (ca. 20 Å²) drastisch gestiegene Platzbedarf, der auch im Vergleich zu einem Biphenylsystem (ca. 22 Å²) höher ausfällt, entscheidend Einfluß auf die Anordnung der Moleküle in einer flüssigkristallinen Phase [74].

So ist bei calamitischen Molekülen mit fluorierten terminalen Ketten die Anordnung in Schichten gegenüber der Ausbildung einer nematischen Phase bevorzugt und es werden höhere Klärtemperaturen verglichen mit den unfluorierten Vertretern festgestellt [74-80]. Eine Stabilisierung der kolumnaren Mesophasen von Diskoten [81] und keilförmigen amphiphilen Molekülen [82-84] wird durch den Einbau fluorierter Ketten erzielt. Außerdem ist bekannt, daß durch den gezielten Einsatz des fluorophoben Effekts die flüssigkristallinen Eigenschaften polykatenarer Verbindungen beeinflußt werden können [12, 85].

Es stellte sich nun die Frage, welche Auswirkungen der Einbau fluorierter Segmente auf das Mesophasenverhalten bei dem von uns untersuchten System der Pentaerythritoltetrabenzoate hat. Um diesen Aspekt näher zu beleuchten, wurden analoge Verbindungen des Tetraesters **10d** mit endständig perfluorierten Ketten dargestellt.

7.1 Synthese

Die MITSUNOBU-Veretherung [86] von 3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester mit den entsprechenden Perfluoralkoholen gelingt in Ausbeuten um 30 %. Nach der Verseifung der Ester **40a** und **b** werden die entsprechenden Säuren mit Pentaerythritol nach der „Carbodiimidmethode“ von SHEEHAN [43] zu den Tetrabenzoaten **42a** und **b** verestert. Dabei werden 1.5 Äquivalente **41a** und **b** je freier OH-Gruppe eingesetzt. Als Lösungsmittel dient ein 1:1-Gemisch von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_2\text{FCCl}_2$. Der Einsatz von Freon 113 ist notwendig, da sich **41a** und **b** nicht in erforderlichem Maße in Methylchlorid lösen. Die Synthese ist in Schema 7-1 veranschaulicht.



Schema 7-1: Synthese der perfluorierten Pentaerythritoltetrabenzoate **42a, b**

7.2 Flüssigkristalline Eigenschaften

Beide perfluorierte Pentaerythritoltetrabenzoate **42a** und **b** zeigen flüssigkristallines Verhalten. Wie auch für **10d** wird zwischen gekreuzten Polarisatoren eine für viele kolumnare Mesophasen typische sphärolithische Textur beobachtet.

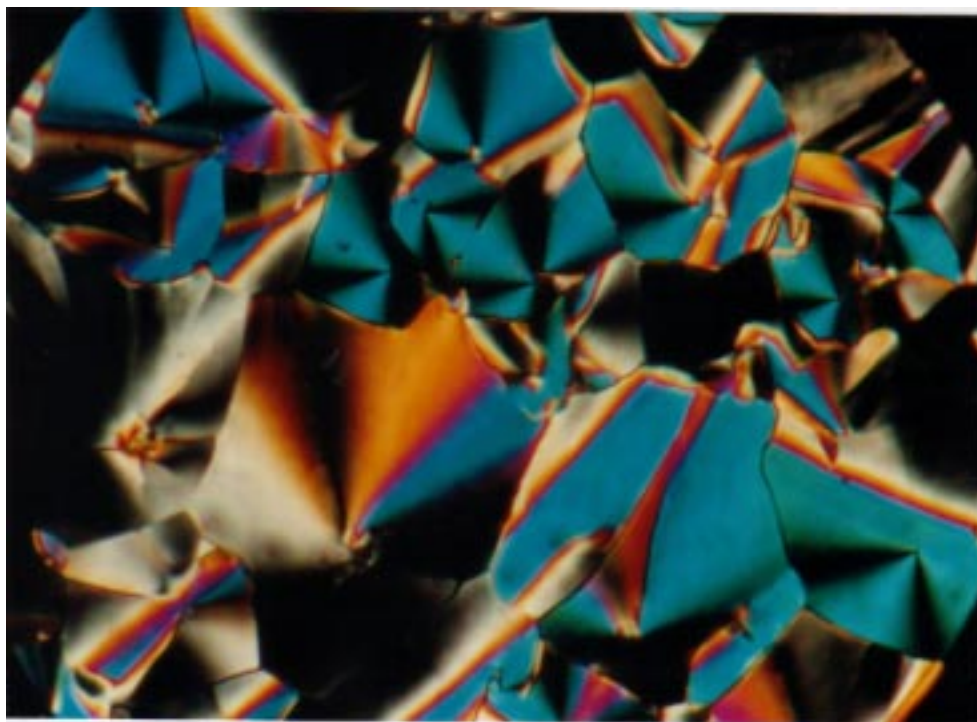


Abbildung 7-1: Textur des Tetrabenzoats **42b** bei 128 °C

Bei röntgenographischen Untersuchungen werden für **42a** drei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich gefunden, deren zugehörige d -Werte im für hexagonal kolumnare Phasen charakteristischen Verhältnis $1 : \sqrt{3} : 2$ zueinander stehen. Der hexagonale Gitterparameter kann bei 25 °C mit $a_{\text{hex}} = 3.4$ nm angegeben werden. Eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich, die den mittleren Abstand der peripheren Ketten angibt, liegt bei 5.4 nm und ist damit deutlich größer als bei **10d**, wo ein Wert von 4.5 nm festgestellt wurde. Bei teilfluorierten Systemen wird häufig die Aufspaltung des diffusen Weitwinkelreflexes in zwei Maxima gefunden, was auf eine Separation von fluorierten und nichtfluorierten Molekülteilen hinweist. [79, 87]. Diese Ergebnisse wurden bei der vorliegenden Substanz nicht gefunden. Trotzdem sollten die fluorhaltigen Segmente in der Peripherie angereichert sein. Das Röntgenstreubild von **42b** gleicht im Weitwinkelbereich dem von Verbindung **42a**. Der Kleinwinkelbereich ist zwar auch durch drei scharfe Reflexe gekennzeichnet, die stehen aber im Verhältnis von $1 : 2 : \sqrt{7}$ und lassen sich gleichfalls mit einer hexagonal kolumnaren Phase indizieren ($a_{\text{hex}} = 3.5$ nm bei 100 °C). Die Frage, warum der $\sqrt{3}$ -Reflex fehlt, kann bisher noch nicht abschließend beantwortet werden. Generell ist dieser Reflex intensitätsschwach, so daß er oftmals nicht detektiert werden kann. Überraschend hingegen ist das

Auftreten des $\sqrt{7}$ -Reflexes mit deutlicher Intensität. Auf Grund dieses ungewöhnlichen Verhaltens wurde das Röntgenbild der Verbindung **42b** mit CERIUS [88] auf der Basis eines Molekülmodells das bezüglich der Energie minimiert wurde simuliert. Die Simulation lieferte eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Bei dem in Abbildung 7-2 dargestellten Strukturmodell wird im Röntgenstreubild der $\sqrt{3}$ -Reflex stark unterdrückt während der $\sqrt{7}$ -Reflex mit höherer Intensität berechnet wird. PERCEC erklärt ähnliche Röntgenstreubilder bei hexagonal kolumnaren Phasen keilförmiger Moleküle mit perfluorierten Ketten durch die erhöhte Elektronendichte in den fluorhaltigen Segmenten [84].

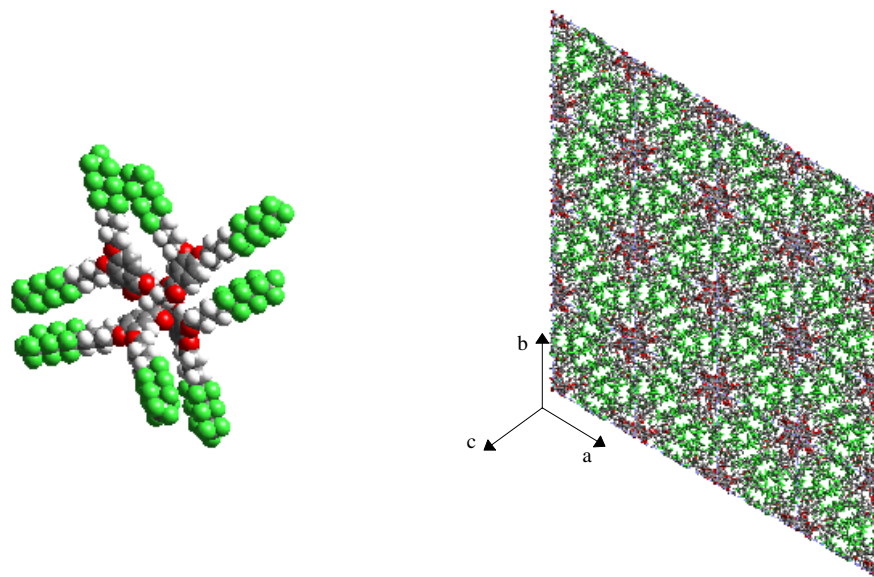
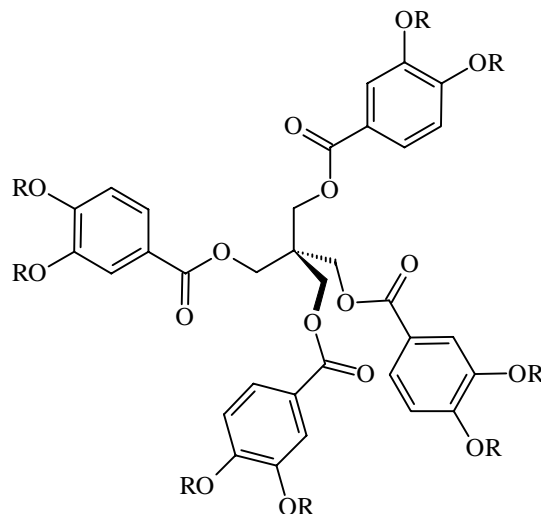


Abbildung 7-2: Molekülmodell und modellierte Elementarzelle der Verbindung 42b in der Draufsicht

In Tabelle 7-1 sind die Phasenumwandlungstemperaturen der Tetraester **42a** und **b** denen der unfluorierten Verbindung **10d** gegenübergestellt. Wenn man die Verbindungen **10d** und **42a** miteinander vergleicht, so kann durch den Ersatz der Alkylketten durch teilfluorierte Alkylketten eine Stabilisierung der hexagonal kolumnaren Phase von **10d** um mehr als 50 K festgestellt werden. Ein weiterer Austausch von jeweils zwei CH_2 -Gruppen gegen zwei CF_2 -Gruppen je Alkylkette (Verbindung **42b**) läßt die Klärtemperatur noch einmal um 30 K ansteigen. Die Erhöhung der Mesophasenstabilität wird auch darin deutlich, daß **42b** eine enantiotrope flüssigkristalline Phase ausbildet, während **10d** nur eine monotrope Col_h -Phase zeigt. Bei Tetraenzoat **42a** konnte bisher noch kein Schmelzpunkt gefunden werden. Im Gegensatz dazu kristallisiert Tetraester **42b**, der den höchsten Fluoranteil aufweist, schnell aus und besitzt verglichen mit **10d** einen um ca. 30 K erhöhten Schmelzpunkt.

Tabelle 7-1: Phasenumwandlungstemperaturen der Pentaerythritoltetrabenzoate 10d, 42 a und b; in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate: 10 K/min)



Nr	R	cr	Col _h	is	
10d	C ₁₀ H ₂₁	•	54 [102.3]	(• 47) [5.4]	•
42a	(CH ₂) ₆ (CF ₂) ₃ CF ₃	?		• 100 [4.3]	•
42b	(CH ₂) ₄ (CF ₂) ₅ CF ₃	•	88 [86.5]	• 131 [5.6]	•

Die Stabilität des flüssigkristallinen Zustands wird durch die Einführung eines dritten inkompatiblen Molekülteils, der perfluorierten Segmente, drastisch erhöht, wobei mit steigendem Fluorierungsgrad ein Anstieg der Klärtemperaturen zu verzeichnen ist²². Der fluorophobe Effekt verstärkt offensichtlich die Tendenz zur Mikroseggregation und verbessert somit die Fähigkeit der Moleküle zur Selbstorganisation.

²² Eine möglicherweise bessere Raumauffüllung durch die größeren perfluorierten Ketten sollte keinen wesentlichen Beitrag zur Mesophasenstabilisierung leisten, da gezeigt wurde, daß bei 3,4-Dialkoxybenzoaten des Pentaerythritols optimale Bedingungen vorliegen und ein Einbau weiterer Alkylketten einen mesophasendestabilisierenden Einfluß hat.

In Weiterführung dieser Arbeiten wurden von X. H. CHENG auch die Pentaerythritoltetraester **I** und **II** dargestellt und bezüglich ihrer mesogenen Eigenschaften untersucht [89].

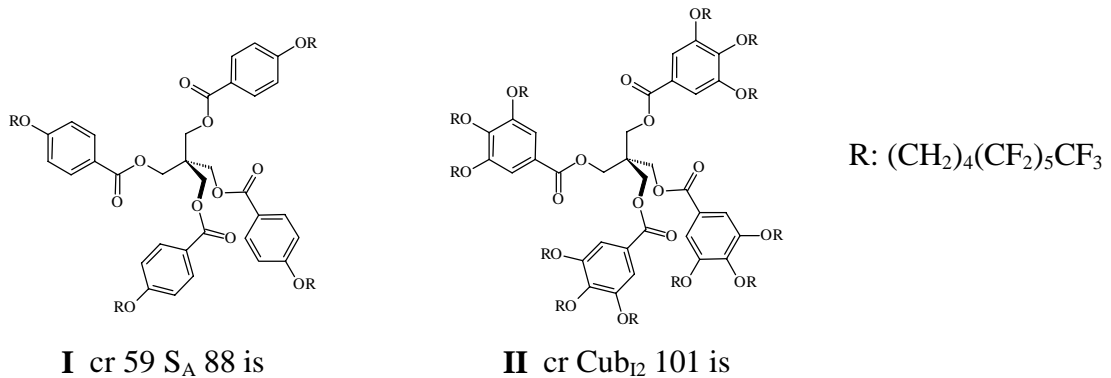


Abbildung 7-3: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen der Pentaerythritoltetraester I und II

Die vierkettige Verbindung **I** bildet eine smektische Schichtstruktur aus. Diese Anordnung der Moleküle wurde bereits für den analogen unfluorierten Ester **11a** vermutet, da beide im Molekül enthaltenen unverträglichen Bereiche ungefähr den gleichen Platz beanspruchen sollten. Die Verbindung **11a** bildet jedoch keine Mesophase aus. Bei **II** wird eine kubische Phase beobachtet, während der entsprechende Ester **12b**, der keine fluorierten Segmente enthält, eine kolumnare Organisation der Moleküle aufweist.

Diese Beispiele machen nochmals deutlich, daß durch den fluorophoben Effekt die Inkompatibilität der verschiedenen Molekülteile vergrößert wird. Dies begünstigt die Organisation der Moleküle zu Mesophasen. Damit wird die Tragfähigkeit des in dieser Arbeit herausgearbeiteten Konzeptes der Mikrosegregation zur Erklärung der flüssig-kristallinen Eigenschaften der betrachteten Verbindungen unterstrichen.