

Komplexe Mesophasenstrukturen polyphiler Blockmoleküle

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie und Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Chem. Marko Prehm
geb. am 13.08.1976 in Halle

Gutachter:

1. Prof. Dr. C. Tschierske
2. Prof. Dr. R. Zentel

Halle (Saale), den 21.12.2006

urn:nbn:de:gbv:3-000011679

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000011679>]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Der flüssigkristalline Zustand	1
1.2	Mesophasenstrukturen anisometrischer Moleküle.....	2
1.3	Mesophasenstrukturen amphiphiler Moleküle.....	4
1.3.1	Lyotrope Mesophasen amphiphiler Moleküle.....	4
1.3.2	Thermotrope Mesophasen amphiphiler Moleküle	6
1.3.3	Mesophasenstrukturen amphiphiler Polymere – Blockcopolymerer....	8
1.4	Kombination von Mikroseggregation und Anisometrie	10
1.5	Zielstellung	12
2	Synthese	14
2.1	Synthese der lateralen Substituenten	15
2.1.1	Synthese der semiperfluorierten ω -Bromalkane 2.X	15
2.1.2	Synthese der verzweigten Bromalkane 6.X	15
2.1.3	Synthese der alkylsubstituierten semiperfluorierten ω -Bromalkane 10.X	16
2.1.4	Synthese der verzweigten semiperfluorierten Bromalkane 14.X und 20	16
2.1.5	Synthese der chiralen Substituenten 23 , 25 und 26	18
2.2	Synthese der kalamitischen Strukturelemente	19
2.2.1	Synthese der Biphenylolderivate 36.X	19
2.2.2	Synthese von 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)- 1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol 38	22
2.2.3	Synthese von 3,3'-Ethin-1,2-diylbis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan- 4-ylmethoxy)phenol] 44	22
2.3	Synthese der Zielverbindungen	23
2.3.1	Synthese der lateral substituierten bolaamphiphilen Biphenylderivate	23
2.3.2	Synthese der lateral substituierten bolaamphiphilen Terphenylderivate.....	26
2.3.3	Synthese der lateral substituierten bolaamphiphilen Tolanderivate....	27
3	Flüssigkristalline Eigenschaften und Phasenstrukturen	28
3.1	Bolaamphiphile mit unverzweigten Alkylsubstituenten.....	28
3.2	Bolaamphiphile mit unverzweigten semiperfluorierten Substituenten.....	36

3.2.1	Lamellare Phasen der Verbindungen Bn/m	39
3.2.2	Kolumnare Phasen der Verbindungen Bn/m	47
3.3	Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten.....	53
3.3.1	Bolaamphiphile mit einer kurzen Verzweigungsgruppe im lateralen Substituenten	53
3.3.2	Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei Alkyl-Armen bzw. einem Alkyl-Arm und einem semiperfluorierten Arm.....	57
3.3.3	Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei semiperfluorierten Alkyl-Armen.....	62
3.4	Bolaamphiphile mit Carbosilansubstituenten	73
3.5	Bolaamphiphile mit chiralen Substituenten.....	78
3.6	Variationen am kalamitischen Strukturelement bolaamphiphiler Moleküle	87
3.6.1	Positionsänderung des lateralen Substituenten	87
3.6.2	Einfluss von lateralen Methylgruppen	89
3.7	Verlängerung des kalamitischen Segmentes – bolaamphiphile Terpenyl- und Tolanderivate	91
3.7.1	Bolaamphiphile Terpenylderivate	91
3.7.2	Bolaamphiphile Tolanderivate	96
4	Zusammenfassung	100
5	Experimenteller Teil	107
5.1	Allgemeine Bemerkungen	107
5.2	Chemikalien	108
5.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	109
5.3.1	Suzuki-Kupplung	109
5.3.2	Einführung der Benzylschutzgruppe	109
5.3.3	Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe	110
5.3.4	Bromierung substiuierter Phenole	110
5.3.5	Iodierung substiuierter Phenole.....	110
5.3.6	Dihydroxylierung von Alkenen nach VANRHEENEN	111
5.3.7	WILLIAMSON-Ethersynthese	111
5.3.8	Einführung der Isopropylidenschutzgruppe	111
5.3.9	Saure Hydrolyse der Isopropylidenschutzgruppe	111
5.3.10	Alkylierung von β -Dicarbonsäureestern	112
5.3.11	Decarbalkoxylierung substituierter β -Dicarbonsäureester	112

5.3.12	Reduktion aliphatischer Carbonsäureester	113
5.3.13	Radikaladdition perfluorierter Iodalkane an Alkene und anschließende Reduktion.....	113
5.3.14	Bromierung aliphatischer Alkohole	114
5.3.15	Tosylierung aliphatischer Alkohole	114
5.3.16	<i>O</i> -Alkylierung von 2-Hydroxypropansäureestern.....	114
5.3.17	Hydrosylierung.....	114
5.4	Synthese und analytische Daten der Zielverbindungen	115
5.4.1	Bolaamphiphile mit unverzweigten Alkylsubstituenten A/n	115
5.4.2	Bolaamphiphile mit unverzweigten semiperfluorierten Substituenten Bn/m	118
5.4.3	Bolaamphiphile mit einer kurzen Verzweigungsgruppe im lateralen Substituenten Cn/m	122
5.4.4	Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei Alkyl-Armen D/n	123
5.4.5	Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit einem Alkyl-Arm und einem semiperfluorierten Arm En/m	125
5.4.6	Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei semiperfluorierten Alkyl-Armen Fn/m	131
5.4.7	Bolaamphiphile mit Carbosilansubstituenten Gn/m und GSi/F	134
5.4.8	Bolaamphiphile mit chiralen Substituenten (S)-Lact* , rac-Lact , Chol-1* , Chol-2* und Menth*	138
5.4.9	In 2-Position substituierte Biphenylderivate B6/10-2 , E9/6-2 und (S)-Lact*-2	142
5.4.10	Biphenylderivate mit zusätzlichen Methylgruppen in 3'- bzw. 2'- Position B11/8-3'Me , B11/8-2'Me , E7/4-3'Me , E7/4-2'Me , F11/6-3'Me und F11/6-2'Me	144
5.4.11	Bolaamphiphile Terphenylderivate Hn/m und In/m	149
5.4.12	Bolaamphiphile Tolanderivate J	154

Literaturverzeichnis

157

Anhang

Abkürzungen und Symbole

δ	chemische Verschiebung
θ	BRAGG-Winkel
χ	Azimutwinkel der zweidimensionalen Streuung
a, b, γ	Gitterparameter
abs.	absolut
a. u.	willkürliche Einheiten
Abb.	Abbildung
Äqu.	Äquivalent
Ar	Aryl-
ber.	berechnet
Bn	Benzyl-
Bu	Butyl-
Bz	Benzoyl-
Col	kolumnare Mesophase
Col _h	hexagonal kolumnare Phase
Col _{ob}	schiefwinklig kolumnare Phase
Col _r	rechtwinklig kolumnare Phase
Cr	kristallin
Cub	kubische Phase
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
d	Schichtdicke
d. Th.	der Theorie
DC	Dünnschichtchromatographie
DEAD	Diethylazodicarboxylat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EE	Essigsäureethylester
Et	Ethyl-
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
Fp.	Schmelzpunkt
f_R	relativer Raumbedarf
gef.	gefunden
h, k, l	MILLERSche Indizes
Iso	isotrope Phase
J	Kopplungskonstante
Kp.	Siedepunkt
L	Moleküllänge

Lam	lamellare Phase
Lam _{Iso}	lamellar isotrope Phase
Lam _N	lamellar nematische Phase
Lam _{Sm}	lamellar smektische Phase
m	Multipllett
M	Mesophase unbekannter Struktur
Me	Methyl-
MeOH	Methanol
N	nematische Phase
NMMNO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
PE	Petrolether
Ph	Phenyl-
PPTS	Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat
q	Quartett
quint	Quintett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sm	smektische Phase
SmA	smektische A-Phase
SmC	smektische C-Phase
t	Tripllett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran