

# **Mesophasenverhalten von perfluoralkylierten Flüssigkristallen unkonventioneller Molekülgestalt**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Dipl.-Chem. Laura Kovalenko  
geboren am 06.09.1970 in Riga (Lettland)

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Weissflog
2. Prof. Dr. G. Pelzl
3. Prof. Dr. H. Dehne

Halle (Saale), 16.12.2004

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Weissflog danke ich sehr herzlich für die Überlassung des interessanten Forschungsthemas und für die Betreuung, Vorschläge und interessanten Diskussionen bei der Anfertigung meiner Arbeit.

Bei Herrn Dr. S. Diele möchte ich mich für die röntgenographischen Untersuchungen und die Hilfe bei deren Auswertung bedanken.

Herrn Prof. Dr. G. Pelzl danke ich sehr für die elektrooptischen Untersuchungen sowie die zahlreichen produktiven Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. S. Grande möchte ich für die Durchführung und Auswertung der NMR-Messungen danken.

Mein herzlichster Dank gilt weiterhin dem technischen Personal des Instituts, insbesondere Frau G. Naumann und Frau D. Gottschlich.

Weiterhin danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das stetig gute Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft, hier seien insbesondere genannt Hajni, Bedrich, Aleksej, Ina, Jens, Grit, Karsten und Martin.

Weiterhin danke ich alle hier ungenannten Personen, welche direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Nicht zuletzt gilt mein grosser Dank meiner Familie, die zu Gunsten der Wissenschaft auf schöne gemeinsame Stunden mit mir so lange verzichten mußten.

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

abs.	absolut
ber.	berechnet
B <sub>1-8</sub> -Phasen	„Bananen-Phasen“, Mesophasen gebogener „bananenförmiger“ Moleküle
B <sub>Cr</sub>	B-Crystallin-Phase
Cr	kristalliner Zustand
d	d-Werte (Schichtdicke)
d <sup>25</sup>	Dichte (bei 25°C)
d. Th.	der Theorie
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
Fp	Schmelzpunkt
gef.	gefunden
I	isotrope Phase
Kp	Siedepunkt
L	Moleküllänge
N	nematische Phase
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie
SmA, B, C	smektische Phase des Typs A, B, C
SmCP	„Bananen-Phasen“ des Typs B <sub>2</sub> , polare SmC-Phase
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
ΔH <sub>v</sub>	Verdampfungsenthalpie
T <sub>c</sub>	kritische Temperatur
η <sup>25</sup>	Viskosität (bei 25°C)
γ <sup>25</sup>	Oberflächenspannung (bei 25°C)
β	Kompressibilität bei 1 atm
n <sup>25</sup> <sub>D</sub>	Brechungsindex (bei 25°C)
ε	dielektrische Konstante
X	nicht näher identifizierte Mesophase
φ	Torsionswinkel
ξ	mittlere Moleküllängsachse (gemäß NMR-Untersuchungen)

---

<b>Kapitel 1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>Kapitel 2. Zielstellung</b>	<b>3</b>
<b>Kapitel 3. Theoretischer Teil</b>	<b>4</b>
<b>3.1. Allgemeine Bemerkungen zur Molekülgestalt thermotroper Flüssigkristalle</b>	<b>4</b>
<b>3.2. Mikrophasensegregation</b>	<b>9</b>
<b>3.3. Fluor in Flüssigkristallen</b>	<b>10</b>
3.3.1. Allgemeine Aspekte	10
3.3.2. Vergleichende Betrachtung von C-H und C-F- Bindungen	11
3.3.3. Vergleichende Betrachtung ausgewählter physikalischen Eigenschaften von Alkanen und Perfluoralkanen	11
3.3.4. Der Einfluss von Perfluoralkylgruppen auf die flüssig-kristallinen Eigenschaften	12
<b>Kapitel 4. Zur Synthese von perfluoralkylierten Mesogenen</b>	<b>18</b>
<b>Kapitel 5. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>20</b>
<b>5.1. Einfluß von 1H,1H-Perfluoralkoxy-Gruppen auf das kristallin-flüssige Verhalten von „nichtlinearen“ Ein- bis Fünfkern-Mesogenen</b>	<b>20</b>
5.1.1. Einkern-Mesogene	20
5.1.2. Zweikern-Mesogene <u>12</u>	24
5.1.3. Dreikern-Mesogene <u>13</u>	26
5.1.4. Vierkern-Mesogene <u>14</u>	29
5.1.5. Fünfkern-Mesogene <u>17</u>	31
<b>5.2. Symmetrisch gewinkelte Dreikern-Mesogene mit perfluorierten Ketten in den terminalen Positionen</b>	<b>35</b>
5.2.1. Mesophasenverhalten der Verbindungen <u>19</u>	37
5.2.2. Variationen des zentralen Fragmentes	45
5.2.3. Die NMR-Untersuchungen an ausgewählten Vertretern <u>19</u>	49
5.2.4. 1,3,X-Phenylen-tris[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoate] <u>22-9</u>	52
<b>5.3. Symmetrisch gewinkelte Fünfkern-Mesogene mit terminalen Perfluoralkyl-Gruppen</b>	<b>54</b>
5.3.1. Lateral unsubstituierte, symmetrisch gewinkelte Fünfkern-Mesogene	

---

mit terminalen Perfluoralkyl-Gruppen <u>24</u> , <u>26</u>	54
5.3.2. Lateral substituierte, symmetrisch gewinkelte Fünfkern-Mesogene mit terminalen Perfluoralkyl-Gruppen <u>31</u>	58
<b>5.4. Zwillingsmoleküle</b>	<b>67</b>
5.4.1. Symmetrische Dimere mit perfluoralkylierten Flügelgruppen und einem COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> OOC-Spacer <u>34</u>	67
5.4.2. Symmetrische Dimere mit perfluoralkylierten Flügelgruppen und einem O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O-, bzw. CH <sub>2</sub> –Spacer <u>35</u> und <u>36</u>	77
<b>5.5. Zwillingsmoleküle mit einem starren, gewinkelten Zweikern-Fragment im Spacer</b>	<b>79</b>
5.5.1. Synthese der Zwillingsmoleküle <u>40</u> , <u>41</u>	79
5.5.2. Schmelzverhalten der Diole <u>37</u>	80
5.5.3. Flüssigkristalline Eigenschaften der Dimere <u>40</u> und <u>41</u>	82
<b>5.6. Zum Einfluß lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten terminal perfluoralkylierter calamitischer Mesogene</b>	<b>86</b>
5.6.1. Lateral alkylsubstituierte Verbindungen <u>42</u>	86
5.6.2. Vergleichende Betrachtung des Phasenverhaltens der perfluoralkylierten Konstitutionisomeren <u>19</u> und <u>42</u>	90
5.6.3. Lateral arylsubstituierte Verbindungen <u>43</u> , <u>44</u>	91
<b>Kapitel 6. Zusammenfassung</b>	<b>95</b>
<b>Kapitel 7. Experimenteller Teil</b>	<b>101</b>
<b>7.1. Experimentelle Methoden</b>	<b>101</b>
<b>7.2. Allgemeine Bemerkungen</b>	<b>103</b>
<b>7.3. Chemikalien</b>	<b>104</b>
<b>7.4. Allgemeine Arbeitsvorschriften</b>	<b>106</b>
7.4.1. Veresterung von Carbonsäuren	106
7.4.2. Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen	106
7.4.3. Darstellung von Azomethinen	107
7.4.4. Veretherung von Phenolen mit 1H,1H-Perfluoralkyloxy-perfluorsulfonaten	107
<b>7.5. Synthese der perfluoralkylalkoxy-substituierten Zwischenprodukte und Endprodukte</b>	<b>108</b>
7.5.1. 1H,1H-Perfluoralkyloxy-perfluorbutylsulfonate <u>1</u>	108

---

7.5.2. 4-n-(1H,1H-Perfluoralkoxy)benzaldehyde <u>2</u>	109
7.5.3. 4-n-(1H,1H-Perfluoralkoxy)benzoesäurealkylester <u>3, 5</u>	109
7.5.4. 4-n-(1H,1H-Perfluoralkoxy)benzoesäuren <u>4</u>	110
7.5.5. 4-n-(1H,1H-Perfluoralkoxy)benzylalkohole <u>6</u>	111
7.5.6. 4- bzw. 3-n-(1H,1H-Perfluoralkoxy)nitrobenzole <u>7</u> bzw. <u>8</u>	112
7.5.7. 4- bzw. 3-n-(1H,1H-Perfluoralkoxy)aniline <u>9</u> bzw. <u>10</u>	112
7.5.8. 3-n-(1H,1H-Perfluoralkoxy)benzonnitrile <u>11</u>	113
7.5.9. Zweikern-Mesogene: 4-(Subst.-benzyliden)-3-(subst.-aniline) <u>12</u>	114
7.5.10. Dreikern-Mesogene: 4-(Subst.-benzoyloxy)benzyliden-3-subst.-aniline <u>13</u>	115
7.5.11. Vierkern-Mesogene <u>14</u>	
3-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzyliden-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)aniline <u>14a</u>	
3-[4-(4-n-Tetradecyl-benzoyloxy)benzoyloxy]benzyliden-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)aniline <u>14b</u>	116
7.5.12. 4-Nitro-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoat <u>15-9</u>	117
7.5.13. 4-Amino-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoat <u>16-9</u>	117
7.5.14. Fünfkern-Mesogene <u>17</u>	118
7.5.15. Synthese der substituierten Resorcine <u>18</u>	119
7.5.16. Substituierte	
1,3-Phenylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoate] <u>19</u> bzw.	
1,2-Phenylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoate] <u>20</u>	120
7.5.17. x,y-Naphthalen-bis[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoate] <u>21</u>	123
7.5.18. 1,3,x-Phenylen-tris[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoate] <u>22</u>	123
7.5.19. 1,3-Phenylen-bis(4-formyl-benzoat) <u>25</u>	124
7.5.20. 1,3-Phenylen-bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)-phenyliminomethyl]benzoate} <u>24</u>	125
7.5.21. N,N'-Bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoyloxy]-benzyliden}phenylen-1,3-diamine <u>26</u>	125
7.5.22. Synthese der Alkyl 1,3-dinitrobenzoate <u>28</u>	126
7.5.23. Alkyl-1,3-diaminobenzoate <u>29</u>	127
7.5.24. 4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoate <u>30</u>	127
7.5.25. 3,5-Bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoyloxy]-	

---

benzylidenamino }benzoesäurealkylestern <u>31</u>	128
7.5.26. $\alpha,\omega$ -Alkylen-bis{4-[4-(n-1H,1H-perfluoralkyloxy)benzylidenamino]-benzoate} <u>34</u>	130
7.5.27. 1,3-Bis{4-[4-(n-1H,1H-perfluoralkyloxy)benzylidenamino]-phenyloxy}propan <u>35</u>	133
7.5.28. Bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzylidenamino]phenyl}methan <u>36</u>	133
7.5.29. Symmetrische Dimere mit Zwei- bzw. Dreiringmonomeren <u>40</u> bzw. <u>41</u>	134
7.5.30. 2-n-Alkyl- bzw. 2,5-dialkyl-substituierte 1,4-Phenylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoate] <u>42</u>	137
7.5.31. 5-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)-2-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)-benzoyloxy]benzoesäure-p,bzw. m, bzw. o-cyan-benzylester <u>44</u> und das 4-n-Octyloxy-benzoat des 4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)-benzoyloxy]phenols <u>43</u>	138
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>140</b>
<b>Anhang</b>	<b>I</b>

# Kapitel 1

## 1. Einleitung



# 1. Einleitung

Die Ergebnisse der mehr als 100-jährigen Flüssigkristallforschung haben heute in vielen Bereichen von Wissenschaft und Technik Einzug gehalten. Angefangen mit ersten Beschreibungen von VIRCHOW 1854 /1/ sowie den bahnbrechenden Untersuchungen REINITZERS an Cholesterolestern 1888 /2,3/, entwickelte sich dieses Gebiet nach einer Zeit der Stagnation insbesondere in den letzten dreißig Jahren mit einer rasanten Geschwindigkeit zu einer eigenständigen Forschungsrichtung. Grund dafür war und ist vor allem die Entwicklung und Verwendung von Flüssigkristalldisplays, die als elektronische Bauelemente vielseitig eingesetzt werden können. Der flache Bildschirm sei als Gradmesser für die Leistungsfähigkeit dieser Technologie genannt /4,5/.

Flüssig-kristalline Zustände können beim Übergang von den hochgeordneten Kristallen zu den isotropen Flüssigkeiten auftreten. In diesen Mesophasen existiert im Unterschied zu den isotropen Flüssigkeiten eine Orientierungsfernordnung sowie Positionsordnung, die je nach Phasentyp unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen lyotropen und thermotropen Flüssigkristallen. Lyotrope Flüssigkristalle sind Zwei- und Mehrkomponentensysteme, welche sich in Mischungen amphiphiler Moleküle mit Wasser, polaren aber auch unpolaren Lösungsmittel bilden können. Die mesomorphen Eigenschaften bei den lyotropen Systemen sind vom Lösungsmittel, der Konzentration und der Temperatur abhängig. Thermotrope Flüssigkristalle /6/ werden hingegen in Abhängigkeit von der Temperatur gebildet und sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Ob und welche Mesophasen auftreten hängt von der chemischen Konstitution der Moleküle ab. Von wesentlichem Einfluß ist die Formanisotropie der Mesogene. Es gibt zahlreiche Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Molekülgestalt und der Existenz kristallin-flüssiger Phasen. Seit langem kennt man stäbchenförmige (kalamitische) aber auch scheinchenförmige (diskotische) Mesogene. Beide können als nematische Phasen auftreten. Während die kalamitischen Flüssigkristalle außerdem smektische Phasen recht unterschiedlicher Struktur auszubilden vermögen, findet man in den aus diskotischen Molekülen bestehenden Phasen bevorzugt kolumnare Strukturen /7,8/.

Seit wenigen Jahren kennt man auch bananen-förmige Flüssigkristalle. Von diesen wird nicht nur eine Anordnung der Moleküle in smektischen Schichten bevorzugt, sondern innerhalb der Schichten kann aufgrund der gebogenen Molekülgestalt eine polare Vorzugsrichtung resultieren. Dies kann im Zusammenspiel mit einer Neigung der

Moleküllängsachsen zum Auftreten ferro- bzw. antiferroelektrischer Eigenschaften führen, obwohl die Moleküle selbst nicht chiral sind /9/.

Neben der räumlichen Gestalt rückt zunehmend die amphiphile Struktur der Moleküle in den Blickpunkt. Das Mikrosegregationsbestreben chemisch inkompatibler Molekülfragmente ist eine wesentliche Triebkraft beim Aufbau supramolekularer Phasenstrukturen /10/.

Beide Aspekte, d.h. sowohl die Formanisotropie der Moleküle als auch deren Amphiphilie, spielen in der vorliegenden Arbeit eine Rolle, indem Perfluoralkyl-Fragmente in Mesogene unkonventioneller Struktur eingebaut werden sollen.

In Abbildung 1, die einer Arbeit von GOODBY et al. /11/ entnommen ist, wird in schematischer Weise auf die Vielfalt kristallin-flüssiger Zustände hingewiesen. Dies bedeutet u.a., dass alle niedermolekularen Mesogene, ganz gleich welcher Molekülgestalt, wiederum in dendrimere und polymere Strukturen eingebaut werden und zu interessanten Eigenschaften führen können.

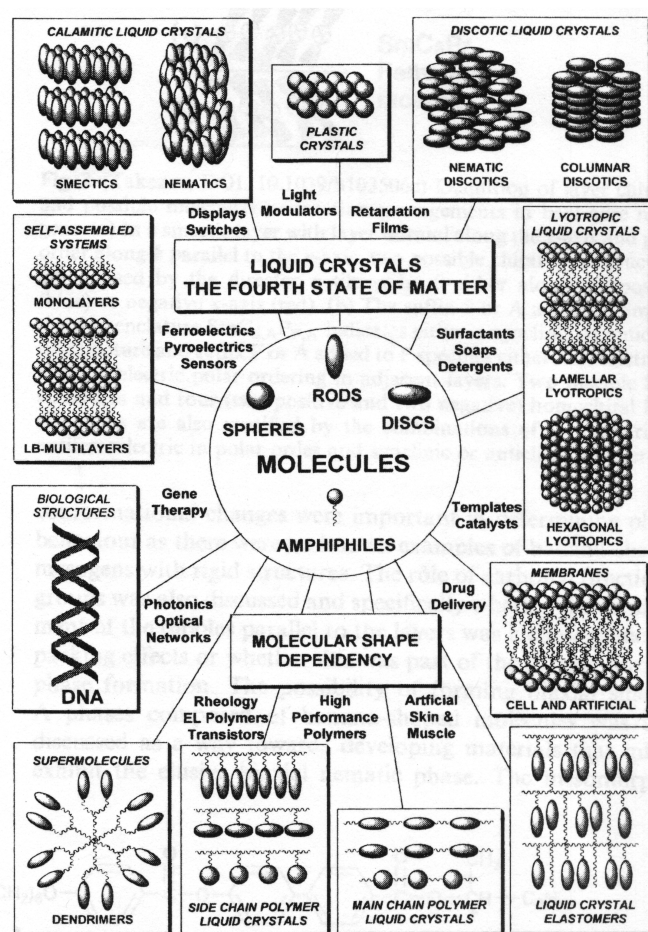


Abb.1: Molekülanordnung mesogener Verbindungen, ihre Phasen sowie ihre technische Anwendung /11/

# Kapitel 2

## 2. Zielstellung

## 2. Zielstellung

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Einflusses perfluorierter Ketten auf das Mesophasenverhalten von ausgewählten calamitischen Verbindungen und Mesogenen mit modifizierter Molekülgestalt. Zu diesem Zweck wurden nichtlineare Einkern-, Zweikern-, Dreikern-, Vierkern- und Fünfkernverbindungen sowie Zwillingsverbindungen mit perfluorierten Ketten synthetisiert. Einen zweiten Schwerpunkt bildete die Synthese von gewinkelten Mesogenen. An gewinkelten Dreikernverbindungen, die von substituierten Resorcinen abgeleitet sind, wurde der Einfluss verschiedener Substituenten auf das mesomorphe Verhalten untersucht. Ein dritter Schwerpunkt war die Untersuchung der Fünfkernverbindungen, an welchen die Kombination einer konventionellen smektischen mit einer „Bananen-Phase“ beobachtet wurde. Den vierten Schwerpunkt bildete die Synthese von lateral alkyl- und arylsubstituierten Verbindungen mit terminalen perfluorierten Ketten. An allen diesen Verbindungen wurde der Einfluss der terminalen perfluorierten Ketten analysiert und deren Phasenverhalten mit dem der analogen nichtfluorierten Verbindungen verglichen.

Das Mesophasenverhalten der synthetisierten Verbindungen wurde mit unterschiedlichen physikalischen Methoden untersucht. Die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen sowie eine erste Zuordnung des Phasenverhaltens erfolgten mit dem Polarisationsmikroskop, die zugehörigen Umwandlungsenthalpien lieferte die Differential-Scanning-Kalorimetrie. Zur Strukturaufklärung der Mesophasen dienten röntgenographische Verfahren. Ferro- oder antiferroelektrische Eigenschaften wurden mit Hilfe elektrooptischer Messungen nachgewiesen. An einigen ausgewählten Verbindungen wurden auch NMR-Untersuchungen durchgeführt, mit deren Hilfe der Ordnungsparameter bestimmt wurde, die aber zugleich Hinweise auf die Konformation der Moleküle im flüssigkristallinen Zustand lieferten.

# Kapitel 3

## 3. Theoretischer Teil

- **Allgemeine Bemerkungen zur Molekülgestalt thermotroper Flüssigkristalle** 4
- **Mikrosegregation** 9
- **Fluor in Flüssigkristallen** 10

### 3. Theoretischer Teil

#### 3.1. Allgemeine Bemerkungen zur Molekülgestalt thermotroper Flüssigkristalle

Betrachtet man die Geschichte der Flüssigkristalle, so dominierten die kalamitischen Mesogene über viele Jahrzehnte die Entwicklung. Bereits 1923 schrieb VORLÄNDER, „dass man nunmehr eine unbegrenzte Anzahl an Substanzen mit kristallin-flüssigen Eigenschaften herstellen könne“ /12/. Dieser Feststellung lag die Erkenntnis zugrunde, dass Moleküle des in Abbildung 2 gezeigten Aufbaus zur Ausbildung von Mesophasen befähigt sind /13/.

Die organischen Verbindungen der allgemeinen Struktur (A-B-C) bestehen aus einem relativ starren Zentralteil B, welcher aus aromatischen, cycloaliphatischen oder heterocyclischen Ringen R aufgebaut ist. Diese Ringe können z.B. mittels Carbonsäurester-, Azomethin-, Acetylen- oder Ethylen-Gruppierungen (Z) über ihre para-Stellung miteinander verknüpft werden. Langkettige, aber auch kleine polare Gruppen dienen als Flügelgruppen in den para-Positionen (A,C: z.B. Alkyl-, Alkoxy-, Acyl-, Acyloxy- oder NC-, NO<sub>2</sub>-, Hal-, CH<sub>3</sub>-, -COOH)

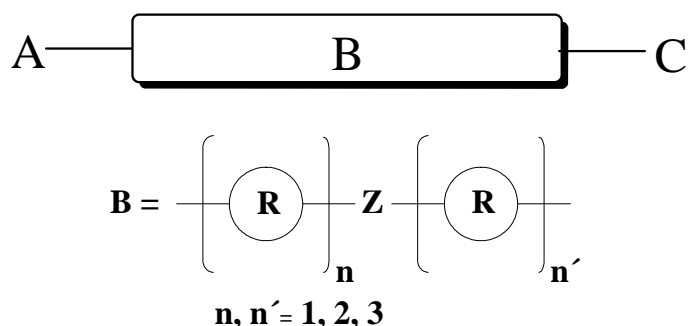


Abb.2: Allgemeine Struktur kalamitischer Verbindungen

Stäbchenförmige Mesogene können in verschiedenster Weise lateral substituiert werden, bevorzugt an den aromatischen Ringen. Dies führt in der Regel zu einem Abfall der Mesophasenstabilität /14/.

Bemerkenswert ist das Mesophasenverhalten kalamitischer Moleküle, wenn diese mit langkettigen oder gar voluminösen Gruppen lateral substituiert werden. Solche Verbindungen weisen entgegen den Erwartungen meist kristallin-flüssige Phasen auf /15/. Dies hat verschiedene Gründe, wie von WEISSFLOG et al. /16/ in den 80ziger Jahren gezeigt werden konnte.

In calamitischen Mesogenen mit einer aliphatischen Kette in lateraler Position orientiert sich diese mit zunehmender Länge in Richtung der Moleküllängsachse, was zu einem Konvergenzverhalten der Klärpunkte führt /17,18/. Da dieser Zusammenhang im Rahmen der vorliegenden Arbeit von Bedeutung ist, wird in Kapitel 5.6.1 nochmals ausführlicher auf dieses Verhalten eingegangen.

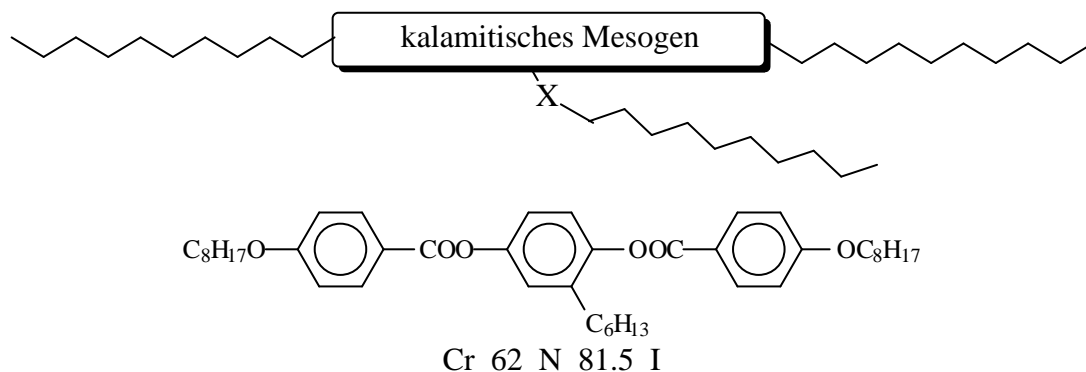


Abb. 3: Schematische Darstellung und ein Beispiel lateral alkylsubstituierter Verbindungen

In sogenannten lateral arylsubstituierten Mesogenen wird ein Phenylring, der in unterschiedlicher Weise substituiert sein kann, über einen ungeradzahligem Spacer lateral an das calamitische Basismesogen gebunden /16, 19, 20/. Es treten Mesophasen bis zu unerwartet hohen Temperaturen auf, was z.B. mit dem Länge-Breite-Verhältnis der Einzelmoleküle nicht erklärt werden kann. Vielmehr kommt es durch ein Interkalieren der eher keilförmigen Moleküle zu einer molekularen Packung ausreichender Dichte mit einer anisotropen Vorzugsrichtung. Auch lateral arylsubstituierte Verbindungen sind in der vorliegenden Arbeit von Interesse.

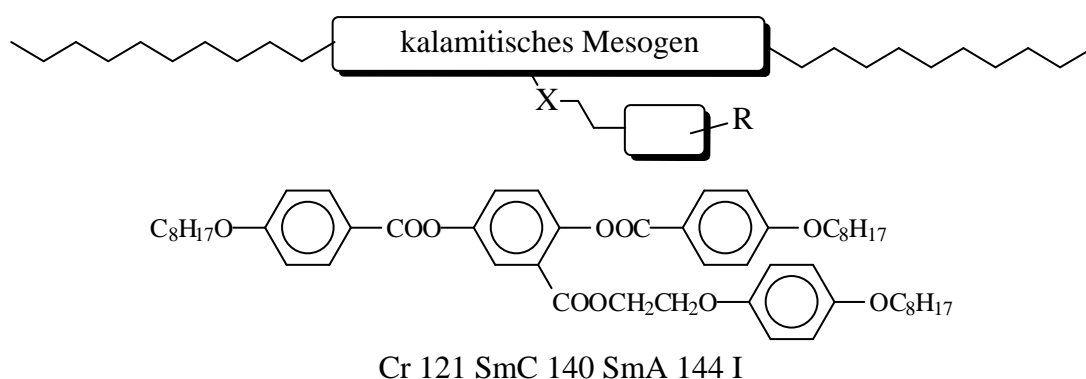


Abb. 4: Schematische Darstellung und ein Beispiel lateral arylsubstituierter Verbindungen

Befindet sich nicht nur ein langkettiger Rest in terminaler Position, so gelangt man zu sogenannten Schwalbenschwanz-Verbindungen, die eine keilförmige Gestalt besitzen und sich

bevorzugt in smektischen Schichten anordnen /16,21/. Sind beide Enden eines calamitischen Basismesogens mit jeweils zwei oder gar drei langkettigen Gruppen substituiert, so spricht man von phasmidischen oder polycatenaren Flüssigkristallen, wobei die Doppelschwabenschwanz-Verbindungen ein Sonderfall tetracatenarer Flüssigkristalle sind. Es ist typisch für diese hantelförmigen Mesogene, dass aus sterischen Gründen keine SmA-Phasen, sondern SmC-Phasen ausgebildet werden. Noch wichtiger ist, dass an ausgewählten Verbindungen sowohl die für calamitische Flüssigkristalle typischen nematischen und smektischen Phasen als auch die für diskotische Moleküle typischen kolumnaren Phasen zu beobachten sind /22-25/.

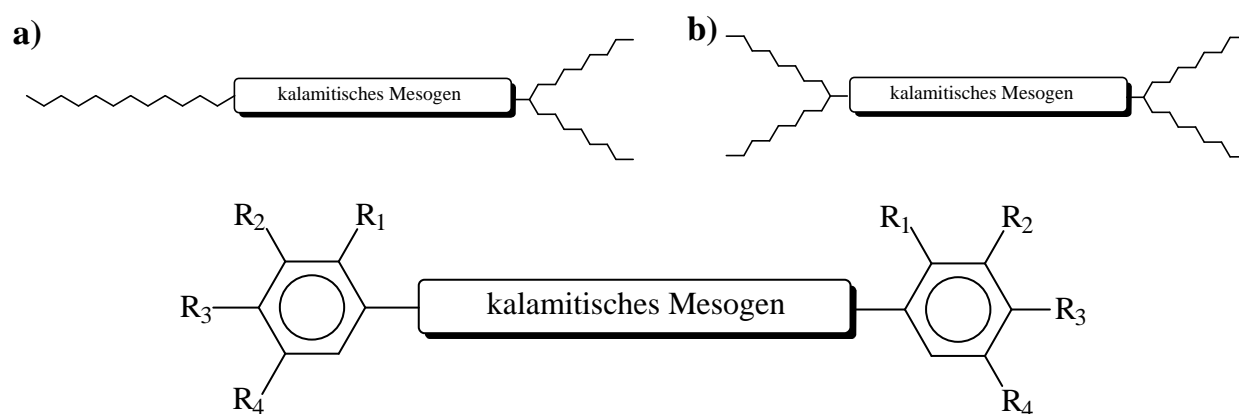


Abb.5: Schematische Darstellung der a) Schwalbenschwanz-Verbindungen, b) Doppelschwabenschwanz-Verbindungen, c) phasmidischen Mesogene

Bis dahin nahm man an, dass nur scheibchenförmige Moleküle zur Ausbildung Mesophasen befähigt sind. Diskotische Mesogene stapeln sich zu säulenartigen Aggregaten, die sich dann wiederum in unterschiedlicher Weise zu kolumnaren Phasen organisieren können /26,27/. Es zeigte sich sehr bald, dass kolumnare Phasen in weiteren Substanzklassen auftreten können, deren Moleküle keineswegs eine scheibchenförmige Gestalt besitzen. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Tendenz zur Mikroseggregation.

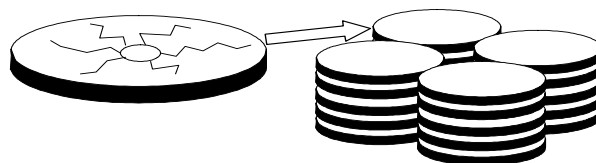


Abb. 6: Schematische Darstellung von diskotischen Molekülen und einer möglichen Packung in kolumnaren Phasen.

1996 berichteten NIORI et al. erstmals über ungewöhnliche Eigenschaften von Mesophasen, die von bananen-förmigen Molekülen gebildet werden /28/. In diesen sind zwei mesogene Fragmente über ein starres gewinkeltes Segment so miteinander verknüpft, dass ein



Biegungswinkel von ca.  $120^\circ$  resultiert. In den bisher beschriebenen „Bananen-Phasen“ ( $B_1 - B_7$ ) ordnen sich die Moleküle in lamellaren Strukturen ohne Fernordnung innerhalb der Schichten. Diese B-Phasen sind nicht mit den smektischen Phasen calamitischer Verbindungen mischbar. Die besonderen Eigenschaften einiger dieser B-Phasen resultieren aus der polaren Packung der Moleküle innerhalb der Schichten, was eindeutig eine Folge der gewinkelten Molekülgestalt ist, sowie einer zusätzlichen Neigung der Moleküllängsachsen in Bezug zu der Schichtnormalen. Diese Symmetriebrechung hat eine chirale Phasenstruktur zur Folge, obwohl die Moleküle selbst nicht optisch aktiv sind. Ferro- bzw. antiferroelektrisches Verhalten ist eine Folge dieser einzigartigen Phasenstrukturen, wodurch die bananen-förmigen Verbindungen ein Schwerpunkt der gegenwärtigen Flüssigkristallforschung sind /29-39/. Nachfolgende Formel (Abbildung 7) zeigt ein Derivat aus jener homologen Reihe, an welcher erstmals diese ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften beschrieben worden sind /28/:

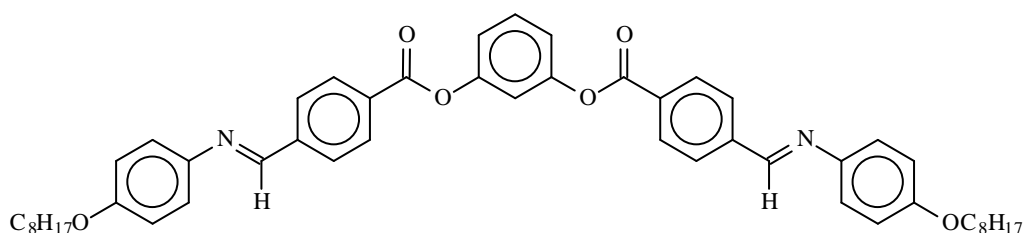


Abb. 7: 1,3 Phenylen-bis[4-(4-n-octyloxyphenyliminomethyl)benzoat]

Ausgehend von diesem Prototyp wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen nahezu alle Fragmente des Moleküls systematisch variiert. Verändert wurden hierbei: 1) die Länge der terminalen Ketten; 2) die Art, Position und Ausrichtung der Verknüpfungsgruppen und 3) die Art von lateralen Substituenten am zentralen Ring und den peripheren Phenylringen. Weiterhin erfolgte ein Austausch des zentralen Phenylringes gegen andere aromatische Systeme, z.B. Naphthalin oder auch Heterocyclen. Nach bisherigen Erkenntnissen sind zumindest fünf aromatische Ringe für die Ausbildung von „Bananen-Phasen“ erforderlich, es wurden auch gewinkelte Mesogene mit sechs oder gar sieben Ringen beschrieben. All diese strukturellen Variationen bewirken eine Veränderung des Mesophasenverhalten, angefangen von der Verschiebung der Umwandlungstemperaturen bis hin zum Verlust der kristallin-flüssigen Eigenschaften. Von besonderem Reiz ist das Auffinden neuer B-Phasen bzw. von B-Subphasen, da diese interessante physikalische Eigenschaften aufweisen können /40-62/.

Werden die beiden mesogenen Fragmente nicht über einen starren Ring, sondern durch ungeradzahlige Spacer möglichst geringer Flexibilität verbunden, so gelangt man zu Zwillingsmolekülen, die ebenfalls einen Winkel in der Moleküllängsachse besitzen. Wie neueste Ergebnisse zeigen, können bei derart gewinkelten Mesogenen ebenfalls B-Phasen beobachtet werden. Vereinzelt gibt es in der Literatur /63,64/, aber auch aus unserer Arbeitsgruppe /65/.

Dimere bzw. Zwillingsmoleküle stellen eine interessante Strukturvariante bei Flüssigkristallen dar. Zur Zeit häufen sich Publikationen, wo an Stelle kalamitischer Einheiten diskotische, gebogene oder cholesterinische Fragmente eingebaut wurden. Man verwendet meist Alkylspacer, aber ebenso auch Oligo(ethylenoxid)- oder Polysiloxan-Spacer. Die beiden Mesogene können in den Zwillingsmolekülen auf unterschiedliche Weise miteinander verknüpft werden. Es gibt drei Grundtypen: a) lineare Dimere bei einer terminalen Verkopplung; b) H-förmige Dimere durch laterale Verknüpfung und c) T-förmige Dimere bei einer terminal-lateralen Verkopplung der mesogenen Einheiten (siehe Abb. 8) /66, 67/.

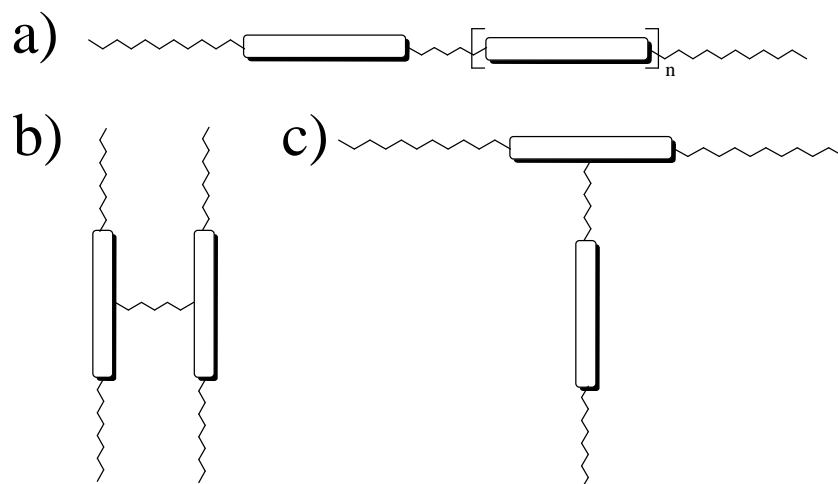


Abb.8: Einige Möglichkeiten der Verknüpfung von zwei Mesogenen zu Zwillingsmolekülen

Über die flüssigkristallinen Eigenschaften neuer linearer Dimere wird in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 5.4 berichtet.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit sollen Perfluoralkyl-Gruppen in Flüssigkristalle solcher unkonventioneller Molekülgestalt eingeführt werden, um den Einfluss einer Mikroseggregation untersuchen zu können. Realisiert werden sollten diese Vorstellungen an kalamitischen Mesogenen, die auch lateral alkylsubstituiert bzw. arylsubstituiert sein können, sowie an nichtlinearen Mesogenen unterschiedlicher Struktur und Größe. Nachfolgend sollen deshalb

grundsätzliche Bemerkungen zur Mikroseggregation sowie zu den Eigenschaften und der Wirkung von Perfluoralkyl-Gruppen in Flüssigkristallen gemacht werden.

### 3.2. Mikroseggregation

Ursache für eine Mikroseggregation ist das Entmischungsbestreben verschiedener Molekülsegmente innerhalb einer Volumenphase. Die Triebkräfte für eine solche Entmischung können z.B. die abstoßende Wirkung unverträglicher polarer und apolarer Gruppen oder auch sterische Faktoren, wie rigid und flexibel, sein. Eine Mikroseggregation wird immer dann zu erwarten sein, wenn Perfluoralkylketten, Oligo(siloxan)- oder Oligo(ethylenoxid)-Fragmente gemeinsam mit aliphatischen und aromatischen Molekülteilen in einem Molekül vorkommen. Das Phänomen der Mikroseggregation ist nicht nur für Flüssigkristalle von Bedeutung. Auch für Block-Copolymere, deren Blöcke „unverträglich“ sind, ist ein Mikroseparationsprozess für die resultierenden physikalischen Eigenschaften von Wichtigkeit /68/.

Das Phänomen der Mikroseggregation wurde zuerst für polymere Flüssigkristalle nachgewiesen. In den Mesophasen dieser flüssigkristallinen Polymere existieren Bereiche, auch Sublayer genannt, in denen die jeweiligen Fragmente angereichert sind, z.B. Polysiloxanketten einerseits und die Mesogene andererseits. Ein schlüssiger Beweis für das Vorliegen einer Mikrophasenseparation bei Polymeren ist das Auftreten von zwei Glasstufen /69-78/. Bei niedermolekularen Flüssigkristallen treten diese Stufen auf Grund der schnellen Kristallisation selten auf und wurden bis jetzt bei den reinen Substanzen nicht beobachtet /79, 80/.

Beim Studium der Literatur ist nicht zu übersehen, dass dem Phänomen Mikroseggregation zunehmend mehr Bedeutung bei der Erforschung und Interpretation des flüssigkristallinen Zustandes beigemessen wird. Neben der Formanisotropie ist die Mikroseggregation eine entscheidende Triebkraft bei der Ausbildung von Mesophasen. Wie bereits erwähnt, spielen auch bei Flüssigkristallen sowohl sterische Aspekte, wie Steifheit und Flexibilität, als auch die elektronischen Eigenschaften in Form polarer und unpolare Fragmente eine Rolle bei einer möglichen Mikroseggregation. Sowohl die Volumenverhältnisse der inkompatiblen Segmente als auch deren Topologie im Molekül sind von Einfluss. So spricht man häufig von polyphilen Blockmolekülen /10/, wobei die einzelnen Blöcke aus aliphatischen Ketten, aromatischen Ringen, perfluorierten Alkylketten, Oligo(siloxan)-Einheiten oder Oligo(ethylenoxid)-Fragmenten bestehen können. Die supramolekulare Organisation kann noch durch das

Verhandensein von Gruppen unterstützt werden, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen befähigt sind. Je nach Gestalt und chemischer Topologie kann es zur Ausbildung smektischer, kolumnarer und kubischer Phasen kommen, die zudem ungewöhnliche Morphologien aufweisen können. /81-89/.

In der vorliegenden Arbeit war vor allem der Einfluss von Perfluoralkyl-Gruppen auf das kristallin-flüssige Verhalten von Mesogenen ungewöhnlicher Molekülgestalt von Interesse, weshalb dieser Aspekt nachfolgend diskutiert werden soll.

### **3.3. Fluor in Flüssigkristallen**

#### **3.3.1. Allgemeine Aspekte**

Diskutiert man den Einfluss von „Fluor in Flüssigkristallen“, so muss deutlich zwischen der Substitution einzelner Wasserstoffatome durch Fluor und der Existenz von perfluorierten Fragmenten unterschieden werden. Die Substitution aromatischer Ringe mit ein oder zwei Fluoratomen dient der Veränderung ausgewählter physikalischer Eigenschaften, bewirkt jedoch keine Mikroseggregation. Das Fluoratom besitzt gegenüber anderen stark elektronegativen Substituenten (z.B. Cyan-, Nitro-Gruppen) einen entscheidenden Vorteil, welcher in der geringen räumlichen Ausdehnung begründet ist. Der Van-der-Waals-Radius des Fluoratoms ist etwas grösser, aber am ehesten vergleichbar mit dem des Wasserstoffatoms. Durch eine laterale Fluorsubstitution kann eine negative dielektrische Anisotropie induziert werden. Die spezifischen dielektrischen Eigenschaften bieten weitere günstige Voraussetzungen für eine praktische Anwendung derartiger flüssigkristalliner Materialien in Displays /90, 91/. Ebenso bringt die Substitution aliphatischer Ketten mit einzelnen Fluoratomen nur eine moderate Veränderung der Eigenschaften /92, 93/. Berichtet wird auch über chirale kristallin-flüssige Verbindungen mit einem Fluoratom am asymmetrischen C-Atom /94, 95/.

Sind ausgewählte Fragmente der Moleküle perfluoriert, so kommt dem Aspekt der Mikrophasensegregation eine zunehmende Bedeutung zu, wodurch die kristallin-flüssigen Eigenschaften markant beeinflusst werden. Inzwischen gibt es zahlreiche Arbeiten über Flüssigkristalle, die Perfluoralkylgruppen enthalten /10, 93/. Wichtig ist dabei die Topologie des Basismesogens, die Länge des perfluorierten Alkylrestes sowie dessen Entkopplung vom aromatischen Teil mittels flexibler Spacer.

Die im Vergleich zu Kohlenwasserstoff-Verbindungen veränderten Eigenschaften fluoriertes Flüssigkristalle hängen ursächlich mit den unterschiedlichen Parametern der C-H und C-F-Bindungen zusammen, die deshalb nachfolgend kurz gegenübergestellt werden sollen.

### 3.3.2 Vergleichende Betrachtung von C-H und C-F-Bindungen

In Tabelle 1 ist eine Reihe ausgewählter atomarer Parameter des Wasserstoffes und des Fluors sowie deren Bindungen zu Kohlenstoff zusammengefasst, die für unsere Betrachtungen von Bedeutung sind.

Eigenschaften	X=H	X=F
Elektronegativität (nach Pauling)	2.1	4.0
Van-der-Waals-Radius (Å)	1.2	1.35
Van-der-Waals-Radius CX <sub>3</sub> (Å)	2.0	2.7
Bindungslänge C-X (Å)	1.09	1.38
Bindungsenergie C-X (kJ/Mol)	356-435	456-486

Tabelle 1: Ausgewählte atomare Parameter des Wasserstoffs und des Fluors sowie deren Bindungen zu Kohlenstoff /96/

Die C-F-Bindung ist besonders stark. Von allen Bindungen des Kohlenstoffs mit anderen Elementen ist die C-F-Bindung die kürzeste nach der C-H-Bindung. Trotz ihres etwa doppelt so großen Van-der-Waals-Volumens kann eine CF<sub>3</sub>-Gruppe in Kristallen die CH<sub>3</sub>-Gruppe statistisch ersetzen /97/. Trotz der hohen Polarität der C-F-Bindung ist sie unter den meisten Bedingungen sehr stabil. Der Ersatz von CH-, CH<sub>2</sub>- oder CH<sub>3</sub>- durch CF-, CF<sub>2</sub>- bzw. CF<sub>3</sub>-Einheiten erhöht die Lipophilie einer Verbindung aufgrund der geringen Polarisierbarkeit der Elektronen am Fluor /98/.

### 3.3.3 Vergleichende Betrachtung ausgewählter physikalischen Eigenschaften von Alkanen und Perfluoralkanen

Die zuvor genannten unterschiedlichen Parameter der C-H- und C-F-Bindungen beeinflussen entsprechend nachhaltig die Eigenschaften fluoriertes Verbindungen. Beim

Vergleich der Eigenschaften der Alkane, der partiell fluorierten Alkane und der Perfluoralkane fallen z.B. die unterschiedlichen Dichten und Siedepunkte auf, wie in Tabelle 2 anhand der Hexanderivate gezeigt. Aber auch die anderen Eigenschaften ändern sich meist schrittweise in der genannten Reihenfolge /90/. Die wasserstofffreien Perfluoralkane sind durch eine außergewöhnliche Stabilität gekennzeichnet /98/.

Eigenschaften	C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> H	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
K <sub>p</sub> (°C)	57	64	69
ΔH <sub>v</sub> (kkal mol <sup>-1</sup> )	6.7	7.9	6.9
T <sub>c</sub> (°C)	174	200	235
d <sup>25</sup> (g cm <sup>3</sup> )	1.672	1.265	0.655
η <sup>25</sup> (cP)	0.66	0.48	0.29
γ <sup>25</sup> (dyn cm <sup>-1</sup> )	11.4	14.3	17.9
β (10 <sup>-6</sup> atm <sup>-1</sup> )	254	198	150
n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	1.252	1.290	1.371
ε	1.69	5.99	1.89

Tabelle 2: Ausgewählte Eigenschaften von Hexan sowie semi- und perfluoriertem Hexan /90/

Der niedrigere Siedepunkt bzw. die höhere Flüchtigkeit der perfluorierten Verbindungen sind ein Hinweis auf deren geringere intermolekulare Wechselwirkung in der Volumenphase. Dieser Effekt ist von Bedeutung für das Mikroseggregationbestreben.

### 3.3.4 Der Einfluss von Perfluoralkylgruppen auf die flüssig-kristallinen Eigenschaften

Sowohl die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der C-H- und C-F-Bindung als auch die sterischen Verhältnisse sind für die Ausbildung von Mesophasen von Bedeutung. Wichtig ist, dass der größere Van-der-Waals-Radius des Fluors zu einer veränderten Kettenstruktur führt /99/. In einer hydroaliphatischen Kette bildet das Kohlenstoffgerüst vorwiegend eine planare all-trans-Konformation. Der Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen auf einer Seite der all-trans-Kette, d.h. in 1,3-Position, beträgt ca. 0.254 nm. Bei einem van-der-Waals-Radius des Wasserstoffs von ca. 0.11 nm bleibt ausreichend Platz für die Wasserstoffatome. Dies erlaubt bereits bei Raumtemperatur eine konformative Beweglichkeit

um die C-C-Bindungen, so dass Kohlenwasserstoff-Fragmente in der Regel als Konformerengemisch vorliegen.

Bei einem Van-der-Waals-Radius des Fluors von 0.135 nm würden sich diese Atome sterisch in 1,3-Position behindern, läge eine planare all-trans-Konformation der perfluorierten Kohlenstoffketten vor. Durch Verdrehen um die C-C-Bindungen weichen die Fluoratome diesem sterischen Druck aus. Dabei kann es zur Ausbildung von helikalen Strukturen kommen /100/. Neuere Arbeiten zeigen, daß Verbindungen mit  $(CF_2)_n$ -Ketten mit  $n < 10$  keine Helix ausbilden. Für die Diskussion der flüssigkristallinen Eigenschaften ist wichtig, dass mit dem Wegfall der planaren all-trans-Konformation der üblicherweise in homologen Reihen auftretende Alternationseffekt entfällt. Dies betrifft nicht nur Phasenumwandlungstemperaturen, sondern auch andere physikalische Eigenschaften. Aus diesem Grunde alternieren z.B. die Klärtemperaturen bei zunehmender Zahl an  $CF_2$ -Gruppen in terminaler Position nicht, sondern steigen stetig an /101, 102/.

Bereits semifluorierte Alkane des Types  $F(CF_2)_n(CH_2)_mH$  zeigen flüssigkristalline Eigenschaften, obwohl sie keine aromatischen Ringe enthalten /103-105/. Sie stellen damit eine ungewöhnliche Klasse von Mesogenen dar, die ausführlich untersucht wurde. Substitution mit einem weiteren Atom (z.B. Brom) bzw. einer kleinen Gruppe ist ohne Verlust der kristallin-flüssigen Eigenschaften möglich /106, 107/.

Für semifluorierte 1-Bromalkane wurde nach umfangreichen Röntgenstruktur- und FTIR-Untersuchungen das in Abbildung 9 gezeigte Modell einer zweidimensionalen „herring bone“ Packung vorgeschlagen /93, 106/. Deutlich ist eine Anordnung der Perfluoralkyl-Fragmente einerseits sowie der Alkylgruppen andererseits in Sublayern zu erkennen. Durch die Einführung des Broms kommt es zur Ausbildung einer antiklinen SmC-Phase.

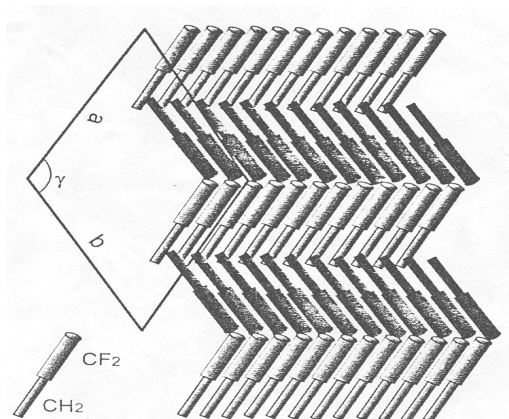


Abb. 9: Das Strukturmodell der semifluorierten 1-Bromalkane /106/

Partiell fluorierte Alkylketten wurden in verschiedenster Weise in andere kristallin-flüssige Verbindungen eingeführt, als terminale Ketten aber auch als Spacer. Repräsentative Beispiele sind in Abbildung 10 dargestellt:

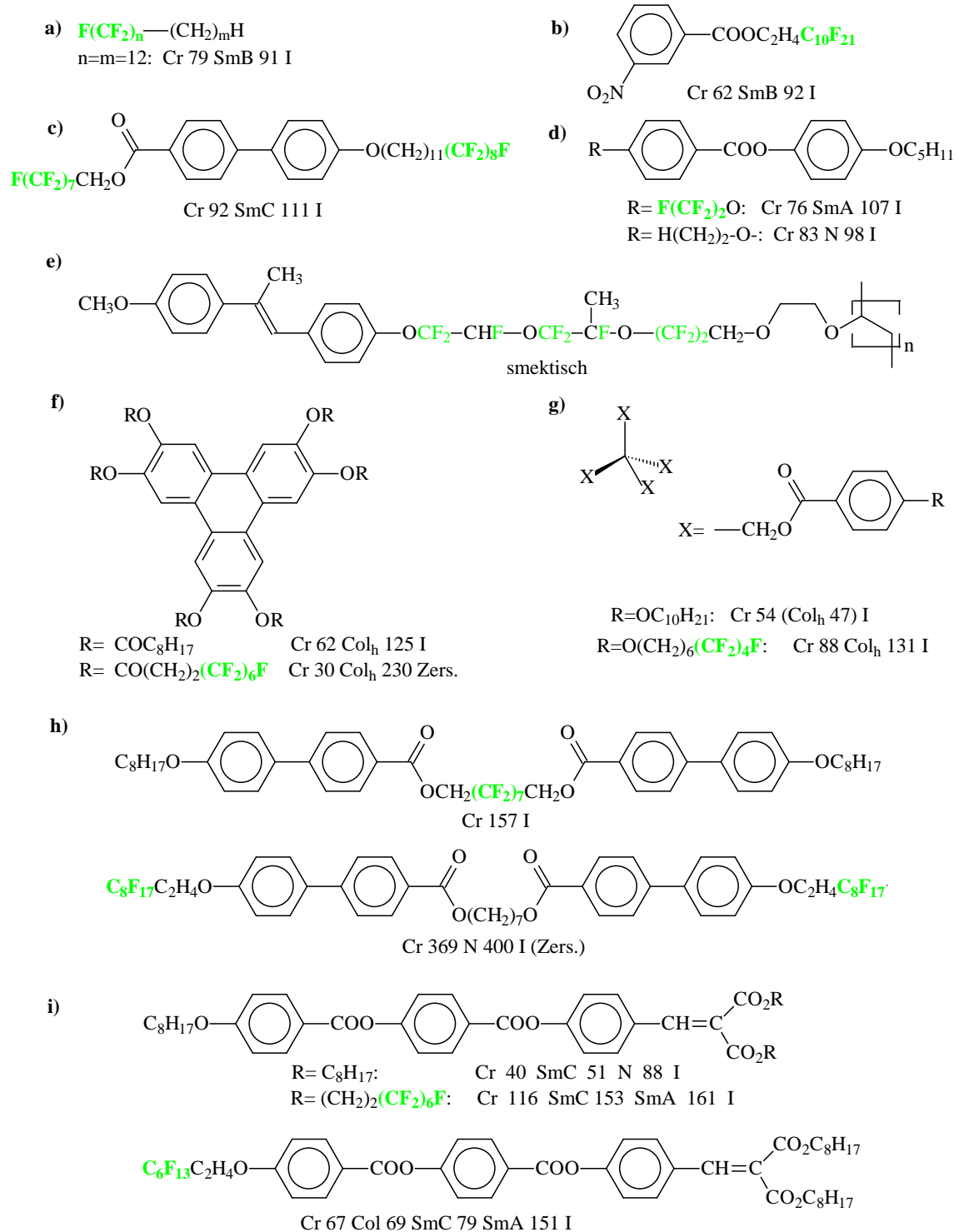


Abb. 10: Mesophasenverhalten ausgewählter Verbindungen, die mit Perfluoralkylalkoxy- bzw. entsprechenden Alkyloxy-Gruppen in verschiedenen Positionen substituiert sind

Die semifluorierten Alkane /108/, Beispiel **a** in Abbildung 10, wurden bereits diskutiert. Durch das Fehlen cyclischer Fragmente im Molekül weichen sie deutlich vom klassischen Strukturkonzept flüssiger Kristalle ab. Als wesentliche Triebkraft für die Mesophasenausbildung ist der amphiphile Charakter zwischen fluorophil und fluorophob.



Es fällt auf, dass selbst Einkern-Verbindungen /109-112/ zur Ausbildung von Mesophasen befähigt sind, siehe Beispiel **b** in Abbildung 10 /113/. Im Kapitel 5.1 werden wir nochmals auf einige Beispiele sowie Zusammenhänge zwischen deren Molekülstruktur und Mesophasenverhalten eingehen.

Die weitaus meisten in der Literatur beschriebenen Verbindungen leiten sich von bekannten calamitischen Zweikern- /114-123/ oder Dreikern-Mesogenen /124-128/ ab, in denen eine oder beide terminale Alkylgruppen gegen eine partiell perfluorierte Alkylgruppe ausgetauscht sind. Diese polyphilen Blockmoleküle bestehen aus kovalent verknüpften unterschiedlichen Segmenten, wie aliphatischen und perfluorierten Ketten sowie aromatischen Kernen. Sie stellen eine äußerst interessante Verbindungsklasse mit anti- und/oder ferroelektrischen Eigenschaften dar. Obwohl die Verbindung **c** achiral ist, konnten bei dieser ferroelektrische Eigenschaften, wie z.B. mikroskopische Polarisierung mittels Erzeugung homogener polarer Domänen nachgewiesen werden /89, 129-131/.

Zwei Aspekte sind für perfluoralkylierte Mesogene von genereller Bedeutung. Erstens kommt es zu einer deutlichen Mesophasenstabilisierung. Zweitens wird die Ausbildung nematischer Phasen unterdrückt zugunsten der Bildung von Schichtstrukturen (siehe z.B. Abbildung 10 **c,d,e**) /93, 10, 132/.

Für Perfluoralkyl-Gruppen enthaltende Verbindungen ist weiterhin bemerkenswert, dass die bei Röntgenstrukturuntersuchungen gefundenen Schichtdicken  $d$  sowohl kleiner, gleich als auch grösser sein können, als die aus den Kalottenmodellen abgeleiteten Moleküllängen  $L$ . Diese Differenz könnte auf unterschiedlichen Ursachen beruhen. So wäre eine Interkalation der Moleküle oder eine überdurchschnittlich starke Verknäuelung hydroaliphatischer Fragmente hier zu diskutieren.

Für entsprechende Derivate des Biphenyls, die als Blockmoleküle aufgefasst werden können, wurden durch PENSEC et al. /129, 132/ folgende Modelle diskutiert. Bei diesen Verbindungen konnten in den smektischen Mesophasen *Sublayer* nachgewiesen werden. Die in Abbildung 11 schematisch skizzierten Modelle zeigen verschiedene Möglichkeiten der Anordnung. Bei dem Dreiblock-Modell kommt es zur vollständigen Entmischung der Alkylspacer, des

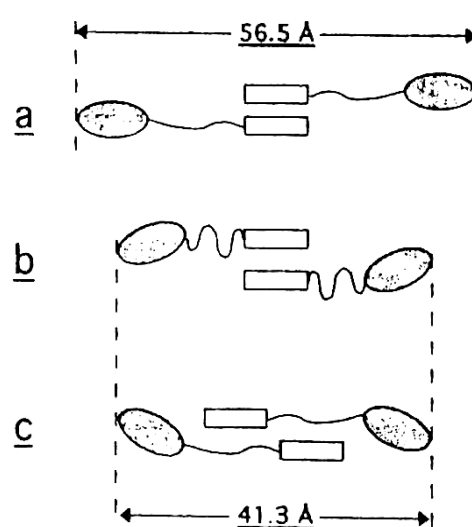


Abb. 11 : Abhängigkeit der Schichtdicke von den möglichen Packungsverhältnissen perfluor-alkylierter Biphenyl-derivate /129/

Biphenyl-Fragments und der perfluorierten Alkylkette (Abb. 11a). Eine Verkleinerung der Schichtdicke könnte durch eine Stauchung der hydroaliphatischen Spacer erklärt werden (Abb. 11b). Im Zweiblock-Modell ist die perfluorierte Alkylgruppe von den sich partiell überlappenden Aryl- und Alkylfragmenten getrennt (Abb. 11c) /10, 129/.

Es sollte erwähnt werden, dass für die meisten in der Literatur beschriebenen Verbindungen keine konkreten Beweise zu den Phasenstrukturen existieren.

Bei diskotischen Molekülen kann die mehrfache Einführung von perfluorierten Ketten eine Erniedrigung des Schmelzpunktes und eine drastische Erhöhung der Mesophasenstabilität bewirken (Abb.10 f) /133/.

Im Falle der tetrahedralen Flüssigkristalle resultiert aus einer derartigen Substitution ebenfalls eine deutliche Erhöhung der Klärtemperaturen (Abb. 10 g) /134/.

Betrachtet man terminal-terminal verknüpfte Zwillingsmoleküle, so kann die perfluorierte aliphatische Kette als Flügelgruppe oder auch als Spacer fungieren, wie in Beispiel **h** (Abb. 10), dargestellt. Während für die terminal perfluoralkylierte Verbindung ein sehr hoher Klärpunkt existiert, konnte für das Zwillingsmesogen mit Perfluoralkylen-Spacer kein Mesophasenverhalten beobachtet werden /135,136/.

Im Rahmen der in Abbildung 10 zusammengestellten Verbindungen nimmt das Polymer **e** eine Ausnahmestellung ein. Zwar hat auch hier die fluorierte Kette die Funktion eines Spacers, jedoch sind die Eigenschaften der Kette durch den Einschub von Sauerstoffatomen drastisch verändert. Derartige fluorierte Oligo(ethylenoxid)- bzw. Oligo(propylenoxid)-Ketten sind im Gegensatz zu perfluorierten Alkanen wieder flexibel /137, 138/.

Bei den terminalverzweigten Mesogenen **i** führt der Einbau perfluorierter Ketten zur Erhöhung der Klärtemperaturen und zur Unterdrückung der nematischen Phase. Der Positionsaustausch perfluorierter Gruppen im Mesogen resultierte in einer zusätzlichen höhergeordneten Phase /139,140/.

Gebogene bzw. bananen-förmige Mesogene, die mit perfluoralkylierten Gruppen substituiert worden sind, waren zu Beginn unserer Arbeiten nicht bekannt. Zum Mesophasenverhalten von lateral substituierten Mesogenen, die in terminaler Position eine Perfluoralkylgruppe tragen, lagen Erfahrungen aus der eigenen Arbeitsgruppe vor, auf die im entsprechenden Kapitel **5.1** Bezug genommen wird.

Zum Abschluss dieses Abschnitts soll noch ein wichtiger Aspekt diskutiert werden, die Entkopplung der Perfluoralkyl-Gruppe vom aromatischen Teil des Mesogens. Eine unmittelbare Verknüpfung dieser beiden Fragmente ist nicht von Vorteil, wie den wenigen in der Literatur beschriebenen Beispielen entnommen werden kann. Meist sind Verbindungen mit einem solchen

Perfluoralkylphenyl-Fragment nicht kristallin-flüssig /125, 141-143/. Üblicherweise wird die Perfluoralkyl-Gruppe durch eine oder mehrere Methylen-Einheiten vom aromatischen Teil des Moleküls getrennt und meist über ein Ether-Sauerstoffatom (bzw. eine Estergruppe) an einen aromatischen Ring geknüpft. Konkret gesprochen diskutieren wir über Perfluoralkylalkoxy-Flügelgruppen der allgemeinen Struktur:  $F(CF_2)_n-(CH_2)_m-O-$ . Wie systematische Arbeiten /95,144,145/ zeigen, ist die Anzahl von Methylen-Einheiten und somit der Grad der Entkopplung für die Art der Mesophasen sowie die Höhe der Klärtemperaturen von entscheidender Bedeutung. Folgende Beispiele sollen dies belegen (siehe Abb.12):

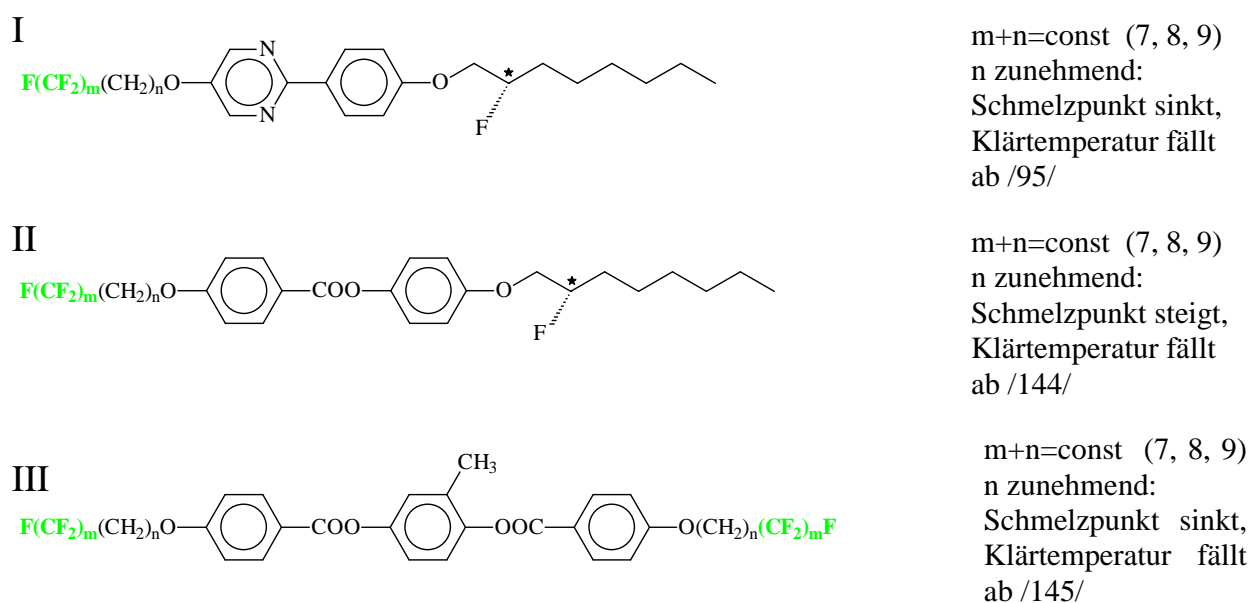


Abb. 12 : Darstellung des Einflusses der Entkopplung der Perfluoralkyl-Gruppe durch Methylen-Einheiten auf das mesogene Verhalten ausgewählter Verbindungen

Bei calamitischen Flüssigkristallen I, II und III (siehe Abb. 12) bewirkt die Erhöhung der Anzahl der Methyleneinheiten bei gleicher Kettenlänge einen kontinuierlichen Abfall der Klärpunkte. Für die Verbindungen I und III führt dies zusätzlich zum Abfall der Schmelzpunkte.

Die Wichtigkeit einer solchen Entkopplung ist durch neuere Arbeiten von EISENMANN /146/ bei Benzoesäurederivaten, die eine bis drei partiell perfluorierte Ketten tragen, sowie deren Ethyl-, Methylestern und Ethylendi- bzw Tetraethylenpentamiden, sowie durch SHEN et al. /147/ an bananenförmigen Mesogenen mit sechs oder sieben aromatischen Ringen mehrfach belegt worden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde der Aspekt einer stärkeren Entkopplung der Perfluoralkyl-Fragmente vom Rest des Moleküls in der vorliegenden Dissertation jedoch nicht bearbeitet. Wir nutzten in allen Fällen Perfluoralkylmethoxy-Gruppen für die Substitution von Mesogenen der unterschiedlichsten Molekülgestalt.

# Kapitel 4

## 4. Zur Synthese von Perfluoralkylierte Mesogenen

## 4. Zur Synthese von perfluoralkylierten Mesogenen

Ein Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit war die Beantwortung der Frage, inwiefern perfluorierte Seitenketten einen Einfluss auf das mesogene Verhalten insbesondere gewinkelter Verbindung ausüben können.

Mit der Entscheidung, nur perfluoralkylmethoxy-substituierte Verbindungen zu untersuchen, stand die Aufgabe, entsprechende in 3- bzw. 4-Position funktionalisierte Perfluoralkylmethoxybenzole herzustellen. Die Einführung von 1,1-Dihydroperfluoralkylgruppen ist schwieriger als die Substitution mit Perfluoralkylalkyl-Resten, die längere Alkylenspacer besitzen. Schon bei Perfluoralkylethoxyhalogeniden verlaufen die üblichen Veretherungsmethoden, z.B. nach Williamson, nur mit sehr geringen Ausbeuten /148/. Substituierte Phenole reagieren weder nach Mitsunobu mit länger-kettigen 1H,1H-Perfluoralkanolen noch mit 1H,1H-Perfluoralkylhalogeniden in einer Williamson-Reaktion. Beobachtet man eine Reaktion, so verläuft diese nur mit geringen Umsätzen und erschwert damit die Isolation der gewünschten Produkte /109, 148/.

Erst die Umwandlung der 1H,1H-Perfluoralkanole in Perfluoralkylsulfonate ergibt ausreichend reaktive Alkylierungsmittel, wie in der Literatur beschrieben /149/ und u.a. durch DIETZMANN /150/ in unserer Arbeitsgruppe reproduziert wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode auf weitere substituierte Phenole übertragen, wie in Abb. 13 dargestellt. Die 1H,1H-Perfluoralkyloxy-perfluorbutylsulfonate **1** wurden aus Perfluorbutylsulfonylfluorid oder -chlorid und dem entsprechenden 1H,1H-Perfluoralkohol in Gegenwart eines Säurefängers, vorzugsweise Triethylamin, oder eines anderen vergleichbaren tertiären Amins als Base, hergestellt.

Anschließend wurden verschieden substituierte Phenole mit dem jeweiligen aktivierten 1H,1H-Perfluoralkyloxy-perfluorbutylsulfonat **1** in Gegenwart von Natriummethylat in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol/DMF umgesetzt /151/.

Die 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzaldehyde **2** wurden durch Umsetzung o.g. Sulfonate **1** mit 4-Hydroxy-benzaldehyd hergestellt. Die 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)-benzoesäuremethylester **3** wurden aus 4-Hydroxy-benzoesäuremethylester erhalten, deren Verseifung mit Natronlauge zu den 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoesäuren **4** führte. Durch Reduktion analog hergestellter 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoesäureethylester **5** mittels Lithiumaluminiumhydrid gelangt man zu den gewünschten 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzylalkoholen **6**.

Die Verbindungen **7** wurden aus 4-Nitro-phenol synthetisiert und anschließend mit Zinndichloridhydrat in konzentrierter Salzsäure in der Siedehitze zu den gewünschten 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)anilinen **9** reduziert [118]. Die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe gelingt ebenso mittels Pd/H<sub>2</sub>. Beide Reduktionsverfahren erwiesen sich hierbei als erfolgreich mit Ausbeuten von >80%. Die isomeren 3-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)aniline **10** wurden in gleicher Weise aus den 3-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)nitrobenzolen **8** hergestellt (siehe Abb. 13).

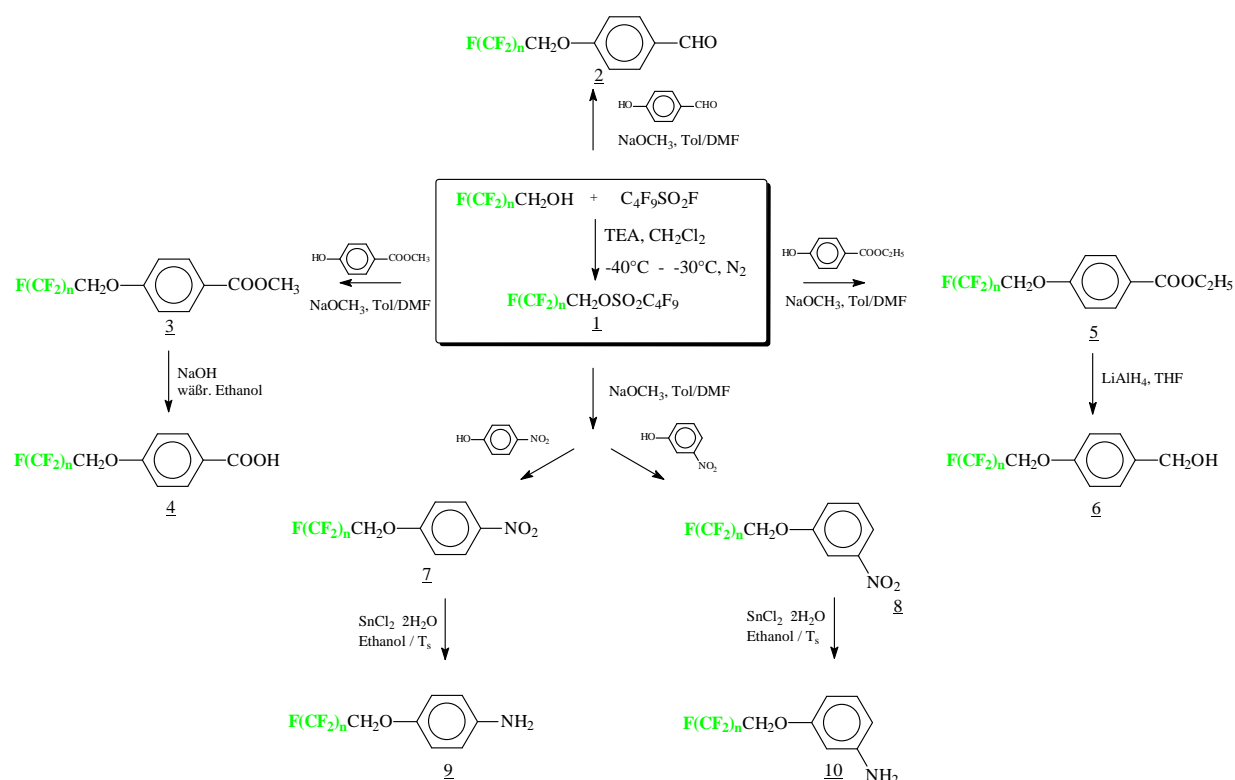


Abb.13: Reaktionsschema zur Darstellung der 4- bzw. 3-substituierten n-1H,1H-Perfluoralkyloxybenzolderivate

Über die weiteren Umsetzungen der funktionalisierten n-1H,1H-Perfluoralkyloxybenzole wird bei der Diskussion der entsprechenden Substanzklassen berichtet. Die gemeinsame Besprechung der Herstellung dieser Zwischenprodukte ist nicht nur aus Synthesegründen sinnvoll, sondern erweitert zugleich die Palette von Verbindungen, die als latent kristallin-flüssige Einkern-Verbindungen im folgenden Kapitel **5.1.1** diskutiert werden sollen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

- **Einfluß von 1H,1H-Perfluoralkyloxy-Gruppen auf das kristallin-flüssige Verhalten von „nichtlinearen“ Ein- bis Fünfkern-Mesogenen** 20
- **Symmetrisch gewinkelte Dreikern-Mesogene mit perfluorierten Ketten in den terminalen Positionen** 35
- **Symmetrisch gewinkelte Fünfkern-Mesogene** 54
- **Zwillingsmoleküle** 67
- **Zwillingsmoleküle mit einem starren, gewinkelten Zweikern-Fragment im Spacer** 79
- **Zum Einfluß lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten terminal perfluoralkylierter kalamitischer Mesogene** 86

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Einfluß von 1H,1H-Perfluoralkyloxy-Gruppen auf das kristallin-flüssige Verhalten von „nichtlinearen“ Ein- bis Fünfkern-Mesogenen

Ausgehend von dem Kenntnisstand, dass einerseits bananenförmige Fünfkern-Verbindungen zur Ausbildung polarer Phasen (B-Phasen) befähigt sind und andererseits perfluorierte Alkylgruppen bereits in recht kleinen Molekülen eine ausgeprägte Tendenz haben, Mesophasen zu induzieren, sollen im folgenden Teil der Arbeit beide Aspekte gemeinsam betrachtet werden. Unter nichtlinearen Mesogenen sollen Moleküle verstanden werden, bei denen sich entweder mindestens eine der Flügelgruppen nicht in para-Position befindet oder zwei aromatische Ringe über eine 1,3-Phenylen-Gruppe verknüpft sind. Ziel der Arbeiten sollte sein, den Einfluß von 1H,1H-Perfluoralkyloxy-Gruppen auf das kristallin-flüssige Verhalten solcher nichtlinearer Mesogene zu untersuchen. Eine Fragestellung war z.B., ob die Anwesenheit von perfluorierten Alkylgruppen das Auftreten von „Bananen-Phasen“ bereits bei kleineren Molekülen induzieren kann, d.h. bei Verbindungen mit weniger als fünf aromatischen Ringen. Aus diesem Grund wurden nichtlineare Mesogene mit ein, zwei, drei, vier und fünf aromatischen Ringen synthetisiert.

#### 5.1.1 Einkern-Mesogene

##### 5.1.1.1. Mesomorphe Eigenschaften der 4-(n-1H,1H-Perfluoralkyloxy)-benzoesäuren 4 und deren Methyl- bzw. Ethylester 3 bzw. 5

Es ist seit langem bekannt, dass 4-alkyl- bzw. 4-alkyloxy-substituierte Benzoesäuren im Gegensatz zu deren Methyl- oder Ethylestern flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen können. Der Grund für diesen Unterschied liegt in der möglichen Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Carboxyl-Gruppen der freien Säuren. Die resultierenden Dimere besitzen mit einem nunmehr ausreichend großen Länge-Breite-Verhältnis nematische und/oder smektische C-Phasen /152, 153/.

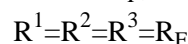
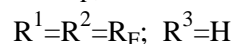
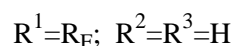
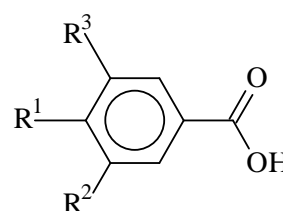
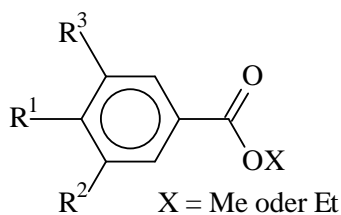
Ein verändertes und kompliziertes Erscheinungsbild zeigt sich bei den analogen Benzoesäuren, die in para-Position Perfluoralkyl-Fragmente enthalten. Wesentlich ist die chemische Struktur und Länge des Spacers, über welchen der Perfluoralkyl-Rest mit der Benzoesäure verknüpft ist. Fehlt ein Spacer, so findet man bei 4-Perfluoralkyl-benzoesäuren keine Mesophasen /154/. Ein ähnlicher Zusammenhang trifft auch für die 4-n-



Perfluoralkyloxy-benzoesäuren zu. Erst der Einschub von Methylengruppen verändert die Situation. Je länger der Alkylenspacer, desto größer in die Mesophasenstabilität /122, 146, 155, 156/. Somit ist nicht überraschend, dass an den von uns als Zwischenprodukte hergestellten 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoesäuren **4** kein kristallin-flüssiges Verhalten nachgewiesen werden konnte. So schmilzt z.B. die 4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzoesäure **4-9** bei 193°C.

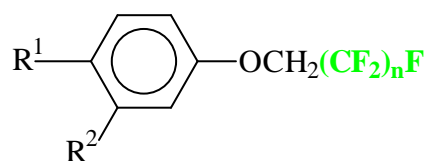
Auch für n-Alkylester der oben genannten Benzoesäuren spielt die Entkopplung des Perfluoralkyl-Restes eine wesentliche Rolle. Hinzu kommt noch der Einfluss der Alkylgruppe. Wird diese z.B. bei den 4-n-(1H,1H,2H,2H-Perfluoralkyloxy)-benzoesäurealkylestern schrittweise verlängert, so sinken die Klärtemperaturen bzw. das Mesophasenverhalten geht verloren /146/. Vergleichbare Untersuchungen gibt es für andere 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoesäure-alkylester noch nicht. An den von uns dargestellten Verbindungen **3** und **5** konnten wir keine kristallin-flüssigen Eigenschaften beobachten. So schmelzen zum Beispiel der Methyl- bzw. Ethylester der 4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzoesäure **3-9** und **5-9** bei 92°C bzw. 76°C. Der durch Reduktion des Ethylesters **5** hergestellte 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzylalkohol **6-9** schmilzt bei 93-95°C zu einer isotropen Flüssigkeit auf.

Erwähnt sei, dass in der Arbeitsgruppe von LATTERMANN systematische Arbeiten zum Einfluss mehrerer Perfluoralkylalkyloxy-Substituenten auf das Mesophasenverhalten von Benzoesäuren und deren Ester durchgeführt worden sind /146, 157/. Erwartungsgemäß führt die Einführung von zwei bzw. von drei derartiger Substituenten zu kolumnaren Mesophasen. Auch in dieser Substanzklasse ist die Entkopplung der Perfluoralkylreste durch einen hinreichend langen Alkylenspacer m von Bedeutung /146/.



### 5.1.1.2. Mesomorphe Eigenschaften der 3- bzw. 4-cyan- und nitro-substituierten n-1H,1H-Perfluoralkoxy-benzole **7**, **8** und **11**

Für die Herstellung der n-1H,1H-perfluoralkylierten Aniline **9** und **10** benötigten wir die entsprechenden Nitro-Verbindungen **7** und **8**. Da das Mesophasenverhalten derartiger, mit polaren Resten versehener Einkern-Mesogene von Interesse ist, untersuchten wir auch analog substituierte Benzonnitrile **11**, welche aus den entsprechenden Hydroxy-benzonnitrilen hergestellt wurden. In der Tabelle 3 sind die Phasenübergangstemperaturen dieser Verbindungen zusammengestellt.



Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Cr	X <sup>[a,b]</sup>	SmA	I		
<b>7-9</b>	NO <sub>2</sub>	H	9	•	71.2 [4.25]	(• <sup>[b]</sup> 55.5) [1.85]	•	74.4 [3.49]	•
<b>7-11</b>	NO <sub>2</sub>	H	11	•	90.0 [21.10]	(• <sup>[b]</sup> 62.8) [12.75]	•	103.2 [15.92]	•
<b>8-9</b>	H	NO <sub>2</sub>	9	•	64.7 [32.57]	(• <sup>[a]</sup> 53) [5.21]	-	-	•
<b>8-11</b>	H	NO <sub>2</sub>	11	•	81.7 [14.72]	• <sup>[b]</sup> 97.8 [21.00]	-	-	•
<b>11-9</b>	H	CN	9	•	66.2 [38.74]	(• <sup>[a]</sup> 44.2) [14.07]	-	-	•
<b>11-11</b>	H	CN	11	•	117.9 [25.12]	• <sup>[b]</sup> 122.8 [0.99]	-	-	•

[<sup>a</sup>] Die Struktur dieser Phase ist nicht geklärt; [<sup>b</sup>] vorläufige Zuordnung als B<sub>Cr</sub>-Phase

Tab.3: Umwandlungstemperaturen der 3- bzw. 4-cyan- und nitro-substituierten n-1H,1H-Perfluoralkoxy-benzole **7**, **8** und **11**

Es ist klar zu erkennen, dass eine Verlängerung des Perfluoralkyl-Restes um zwei Difluormethylen-Einheiten sowohl bei den nitro- als auch cyansubstituierten Verbindungen jeweils zu einem deutlichen Anstieg der Klärtemperaturen führt. Weiterhin haben die 4-Nitroderivate **7** eine höhere Mesophasenstabilität und eine andere Polymorphie als die 3-nitrosubstituierten Isomeren **8**.

Die p-substituierten Nitroverbindungen **7** bilden eine enantiotrope SmA-Phase aus, welche unter dem Polarisationsmikroskop als Fächertexturen gut zu beobachten sind. Bei beiden Derivaten **7** konnte noch eine zusätzliche monotrope Phase nachgewiesen werden. Mittels der röntgenographischen Untersuchungen an nichtorientierten Proben wurde ein Schichtaufbau für beide Phasen bestätigt. Die d-Werte sind für die SmA-Phase von der

Temperatur abhängig. So beträgt der d-Wert von der SmA-Phase der Verbindung **7-9** bei 70 °C 3.28 nm und bei 55 °C 3.45 nm. Unterhalb 55 °C kann man den Übergang in eine hochgeordnete Phase anhand des Auftretens von zusätzlichen Reflexen beobachten. Diese deuten auf eine B<sub>Cr</sub>-Phase hin. Der d-Wert der B<sub>Cr</sub>-Phase bei 45°C beträgt 3.66 nm. Es ist ersichtlich, dass die Schichtdicken sowohl für die SmA- als auch für die B<sub>Cr</sub>-Phase größer sind als die Moleküllänge L = 2.31 nm. Damit ist das Verhältnis d/L in der SmA-Phase ~1.5.

Die Verbindungen **8** und **11** zeigen unter dem Polarisationsmikroskop und im DSC zwei Übergänge. Allein anhand der Texturen konnte keine weitergehende Aussage zur Mesophasencharakterisierung getroffen werden. So wurde bei der Verbindung **8-9** eine mosaikähnliche Textur beobachtet (siehe Abb.14).

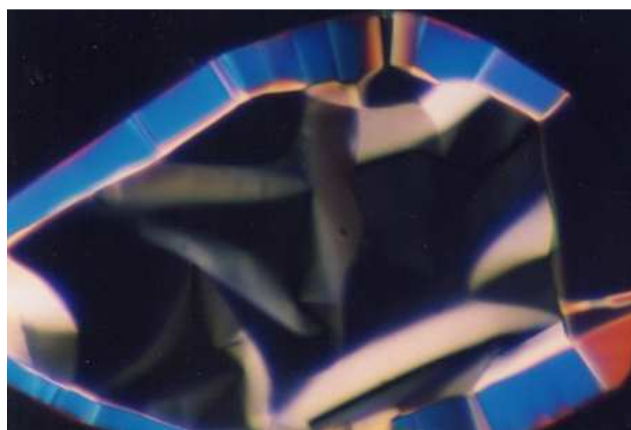
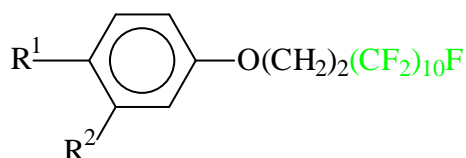


Abb.14: Textur der Verbindung **8-9**

Deshalb wurden diese Verbindungen mittels Röntgenbeugung untersucht. Aufgrund einer geringen Unterkühlbarkeit waren die Messungen an den Vertretern **8-9** und **11-9** schwierig durchzuführen, deshalb waren die Ergebnisse nicht aussagekräftig. Für die anderen Derivate **8-11** und **11-11** wurde mittels der röntgenographischen Untersuchungen an nichtorientierten Proben ebenfalls die Existenz einer höhergeordneten Phase nachgewiesen. Die Verbindungen **7-9**, **7-11**, **8-11** und **11-11** zeigten identische röntgenographische Muster. Für die genaue Phasenzuordnung sind röntgenographische Messungen an orientierten Proben notwendig. Bis dato konnten diese Messungen nur für die Verbindung **7-9** abgeschlossen werden. Es erfolgte die Zuordnung zur B<sub>Cr</sub>-Phase auf Grund der Art und Lage der Reflexe im Röntgenogramm. Die von uns gefundene Translationsperiode in C-Richtung entspricht dem vierfachen Betrag der Moleküllänge. Aus diesem Grunde konnte die Festlegung auf ein bestimmtes Phasenmodell zur Zeit nicht erfolgen.

Der Trend im Mesophasenverhalten entspricht dem der analogen 1H,1H,2H,2H-perfluoralkylierten Verbindungen, die bereits in der Literatur beschrieben worden sind [158]. Wie aus den in Tabelle 4 genannten Beispielen **L1-L4** zu erkennen ist, liegt auch hier die Mesophasenstabilität bei den Verbindungen mit einer para-ständigen polaren Gruppe höher, als bei denen mit meta-ständigem Substituenten. Für die SmB-Phasen dieser para- und meta-substituierter Verbindungen beträgt d/L ~ 2.



Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Cr	SmB	SmA	I			
<b>L1</b>	CN	H	•	83	•	104	•	112	•
<b>L2</b>	NO <sub>2</sub>	H	•	82	•	86	•	109	•
<b>L3</b>	H	CN	•	79	•	87	-	-	•
<b>L4</b>	H	NO <sub>2</sub>	•	69	•	85	-	-	•

Tabelle 4: Umwandlungstemperaturen ausgewählter 3- bzw. 4-cyan- und nitro-substituierter 2-(Perfluordecyl)ethoxy-benzene /158/

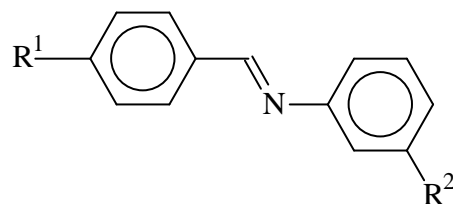
Dieses Phasenverhalten ist deshalb erwähnenswert, weil sich bei Verbindungen recht ähnlicher Struktur diese Verhältnisse umkehren können und die meta-substituierten Verbindungen die höheren Klärtemperaturen aufweisen /154, 158/. Bei diesen Verbindungen handelt es sich ebenfalls um in p- und m-Stellung cyan- und nitrosubstituierte Benzoesäurederivate, jedoch ist der Benzolring von der Perfluorkette durch eine C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OOC-Einheit getrennt /114, 154, 159/.

Die aus den Nitroverbindungen **7** und **8** gewonnenen Aniline **9** und **10** zeigen kein flüssigkristallines Verhalten.

### 5.1.2. Zweikern-Mesogene **12**

Die SCHIFFSchen Basen **12a-e** wurden durch eine Kondensationsreaktion der jeweiligen Aniline mit den entsprechenden Aldehyden hergestellt. Der Substituent am Anilin befindet sich in meta-Position. Von Interesse war der Einfluss der Perfluoralkylgruppe, denn entsprechende alkyloxy-substituierte Zweikern-Verbindungen sind in Übereinstimmung mit der Theorie der Flüssigkristalle nicht zur Ausbildung von Mesophasen befähigt. Überraschenderweise sind jene Verbindungen **12a-c** mit zwei langkettigen Substituenten nicht kristallin-flüssig, unabhängig davon, ob sich die 1H,1H-Perfluordecyloxy-Gruppe in der m- Stellung R<sup>2</sup> oder der p-Position R<sup>1</sup> befindet. Selbst für Verbindung **12c**, welche zwei langkettige perfluoralkylierte Flügelgruppen besitzt, konnte kein kristallin-flüssiges Verhalten nachgewiesen werden. Nur die Nitroderivate **12d** und **12e** besitzen eine SmA Phase. Vergleicht man diese isomeren Verbindungen, so liegt der Klärpunkt höher, wenn sich die Nitrogruppe in der para-Position R<sup>1</sup> befindet (Verbindung **12d**). Diese wenigen Ergebnisse lassen vermuten, dass die Kombination

eines 1H,1H-Perfluoralkyl-Restes mit einer stark polaren Gruppe günstiger ist als eine Substitution mit zwei langkettigen Gruppen.



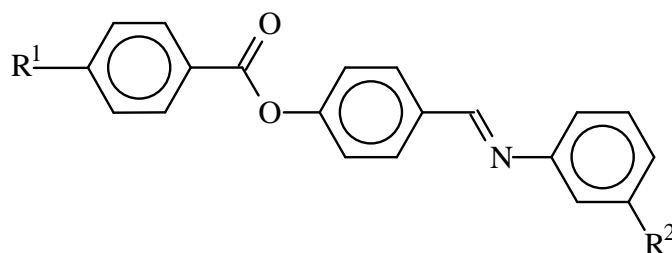
Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Cr	SmA	I	
<b>12a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	•	85.3 [36.21]	-	•
<b>12b</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	•	86.8 [69.07]	-	•
<b>12c</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	•	114.2 [39.02]	-	•
<b>12d</b>	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	•	101.9 [33.97]	(• 88.4)	•
<b>12e</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>	•	72.3 [9.29]	• 76.5	•
					[1.61]	

Tab.5: Umwandlungstemperaturen der 4-(Subst.-benzyliden)-3-(subst.-aniline) **12**

Die Zuordnung der Phasen entsprechend der Tabelle 5 erfolgte anhand polarisationsmikroskopischer Untersuchungen. Man beobachtet an den Verbindungen **12d** und **12e** die typischen Texturmerkmale einer SmA-Phase. Beim Erwärmen tritt die SmA-Phase bei Verbindung **12e** als homöotrope Textur auf. Die röntgenographischen Untersuchungen an der Verbindung **12e** bestätigen eine Schichtstruktur. Der ermittelte Schichtabstand  $d$  beträgt 3.5 nm und ist somit grösser als die Moleküllänge von 2.85 nm.

### 5.1.3 Dreikern-Mesogene **13**

Erst eine Verlängerung des aromatischen Molekülfragmentes bei den zuvor beschriebenen Verbindungen **12** um einen weiteren aromatischen Ring, führte bei den nunmehr vorliegenden Dreikern-Mesogenen **13a-d** in allen Fällen zu flüssigkristallinen Eigenschaften (Tab. 6). Die Verbindungen dieser Reihe wurden durch Kondensation der jeweiligen 4-Formyl-phenyl-4-subst.-benzoate (nachfolgend auch als Zweikern-Aldehyde bezeichnet) mit den meta-substituierten Anilinen erhalten. Bis auf das 4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoat **30-9** (siehe Kapitel 5.3.1.2) standen die anderen Zweikern-Aldehyde zur Verfügung.



Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Cr	SmB	SmC <sub>S</sub>	SmC <sub>a</sub>	SmA	Is
<b>L5</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	• 61	-	-	• 57	• 58	• 64
<b>13a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	• 100.5 [36.25]	-	-	-	• 133 [ <sup>a</sup> ]	• 154.3 [7.32]
<b>13b</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	• 99.99 [13.90]	• 102.7 [8.35]	-	-	• 122.8 <sup>[b]</sup> [0.80]	• 148.0 [5.54]
<b>13c</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	• 153.8 [56.66]	-	-	-	• -	• 165.0 [2.46]
<b>13d</b>	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	• 135 [25.42]	-	-	-	• -	• 149 [3.16]

[<sup>a</sup>] Nicht nachweisbar im DSC, da Übergang zweiter Ordnung; [<sup>b</sup>] smektische C-Phase

Tabelle 6: Umwandlungstemperaturen der 4-(4-Subst.-benzoyloxy)benzyliden-3-subst.-aniline

### 13a-d

Dabei führte die Kombination einer Decyloxy- mit einer 1H,1H-Perfluordecyloxy-Gruppe zu interessanten Phasensequenzen. Im Falle der Decyloxy-Verbindung **13a** konnten die SmA- und SmC-Phasen mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie bestimmt werden. Der SmA/SmC Übergang wurde durch die Umwandlung einer Fächertextur in eine durchbrochene Fächertextur beobachtet, wie in Abbildung 15 gezeigt wird. Dieser Übergang war jedoch nicht mittels DSC nachweisbar, was auf eine Umwandlung zweiter Ordnung hindeutet.

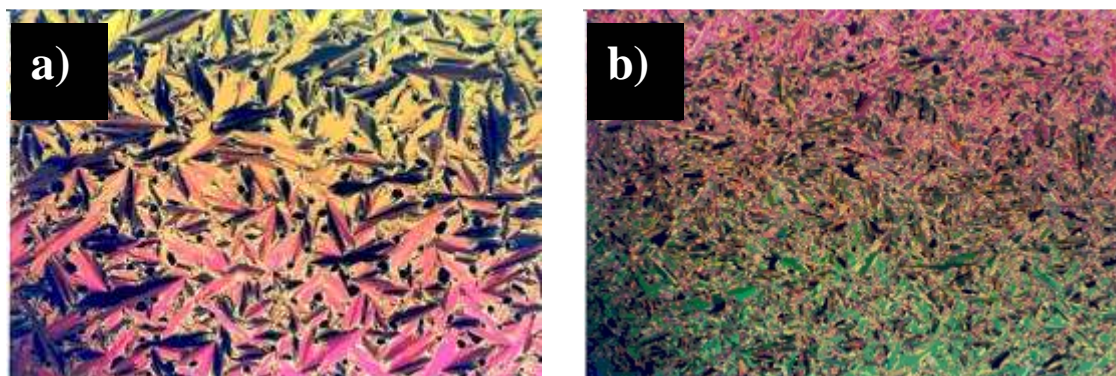


Abb.15: Texturen a) der SmA- und b) der SmC-Phase von der Verbindung **13a**

Bei den Röntgenstrukturmessungen wurde eine nur geringe Erniedrigung der Schichtdicken beim Übergang von der orthogonalen in die „geneigte“ Phase gefunden. Folgende Werte wurden gemessen: SmA-Phase  $d = 4.18$  nm; SmC-Phase  $d = 4.11$  nm. Daraus resultiert ein Neigungswinkel der Moleküle von nur  $10^\circ$  in der SmC-Phase. Die  $d$ -Werte sind somit kleiner als die berechnete Moleküllänge  $L=4.56$  nm.

Die zu **13a** isomere Verbindung **13b**, die sich nur durch den Austausch ihrer terminalen Gruppen unterscheidet, zeigt neben einer SmC- und SmA- eine zusätzliche SmB-Phase. In diesem Falle konnte die Ausbildung aller drei Mesophasen sowohl kalorimetrisch als auch durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen verfolgt werden.

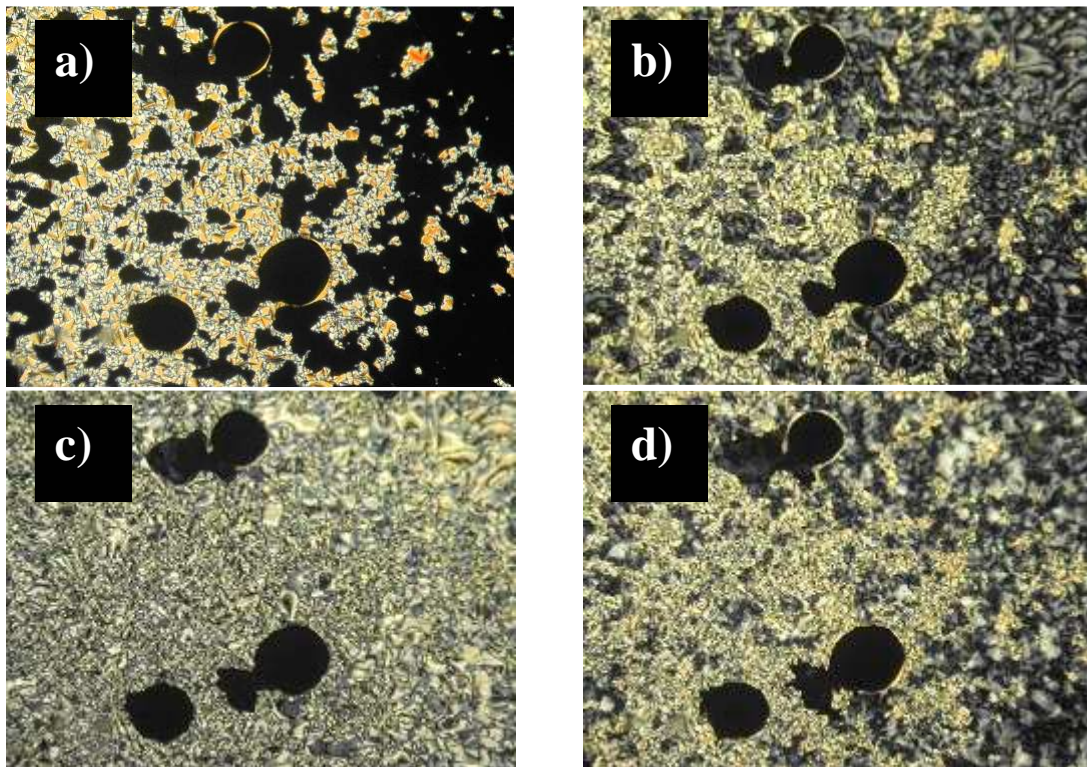


Abb.16: Texturen der a) SmA-, b) SmC-, c) SmC→SmB und d) SmB-Phasen von **13b**

Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, bildet die SmA-Phase eine charakteristische Fächertextur aus. Beim weiteren Abkühlen erscheint die SmC-Phase in den zuvor homöotropen Bereichen als Schlierentextur. Die Tieftemperaturphase zeigt Mosaiktexturen, die eher typisch für eine SmB-Phase sind. Die Röntgenstrukturmessungen an unorientierter Probe zeigte eine geringe Änderung der Schichtdicke beim Übergang SmA-SmC-Phase von ca. 0.1 nm, was auf eine geringe Neigung der Moleküle in der Schicht hinweist. Beim Übergang in die

Tieftemperaturphase nimmt der  $d$ -Wert um ca 0.2 nm zu, was für eine Aufrichtung der Moleküle in der Schicht spricht. Die äußere diffuse Streuung der SmA- oder SmC-Phase spaltet beim Übergang in die Tieftemperaturphase in zwei Reflexe auf. Dieses Bild ist zunächst mit der klassischen SmB-Phase nicht verträglich. Es kann aus den Erfahrungen früherer Untersuchungen vermutet werden, dass die Alkylketten und die perfluorierten Ketten in getrennten Schichten angeordnet sind, und dass es daher zu einer unterschiedlichen Streuung kommt. Aber definiertere Aussagen diesbezüglich können nur nach weiterführenden Untersuchungen an orientierten Proben gemacht werden.

Kürzlich wurden nichtfluorierte Analoge der Verbindungen **13a** und **13b** synthetisiert, ein Homologe eines derartigen „hockey-stick“ Mesogens ist zum Vergleich in Tabelle 6 (**L5**) aufgeführt. An diesen Verbindungen wurden zwei SmC-Phasen nachgewiesen, die sich durch eine syncline bzw. anticline Anordnung der Schichten zueinander unterscheiden. /160, 161/.

Der Begriff „hockey-stick“-Verbindungen wurde erstmals von SAMULSKI et al. eingeführt /162/. Hierbei handelte es sich um p-Quinquephenyle, in denen ein Phenylring durch einen Thiophen oder Oxadiazol-Ring ersetzt wurde, was ein „Abknicken“ der Moleküllängsachse zur Folge hat.

HIRD et al. beschrieben Dreikern-Mesogene der nachfolgenden Formel **L6** (Abb. 17), die in ihrer Grundstruktur den Verbindungen **13** ähnlich sind. An einem terminalen Ring der Verbindung **L6** befinden sich nicht nur eine  $m$ -Alkyloxykette, sondern auch zusätzliche Fluoratome. Für diese

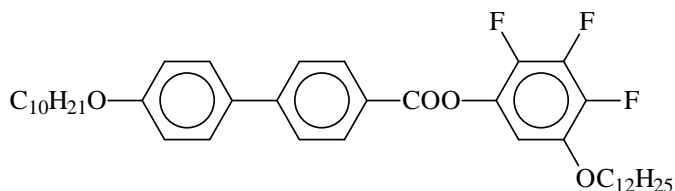


Abb.17: 5-Dodecyloxy-2,3,4-trifluorophenyl  
4'-decyloxybiphenyl-4-carboxylat **L6**

Verbindungen wurden zwei smektische Phasen bei relativ niedrigen Temperaturen beobachtet, wobei die SmC-Phase ferroelektrisches Schaltverhalten zeigen soll /163/.

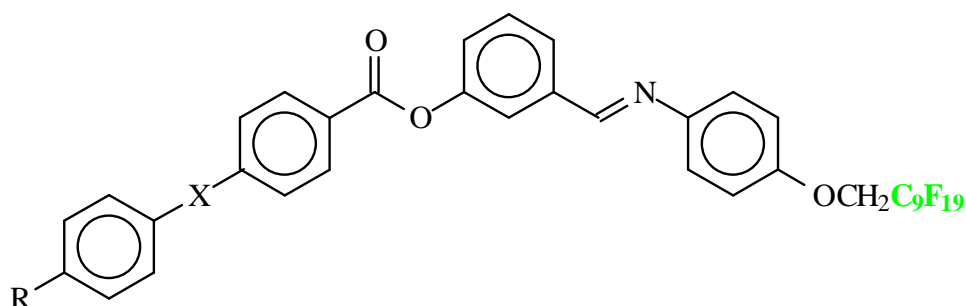
Geht man für die Diskussion der Dreikern-Mesogene **13** zurück zu Tabelle 6, so ist zu erkennen, dass ein Austausch beider Decyloxy-Substituenten (Verbindung **L5**) durch 1H,1H-Perfluordecyloxy-Gruppen (Verbindung **13b**) zum Verlust der interessanten SmC-Polymorphie führt. Es kann nur eine SmA Phase mit relativ hoher Klärtemperatur nachgewiesen werden. Besonders deutlich ist der Einfluss der Perfluorierung terminaler Ketten zu erkennen, wenn die beiden Verbindungen **L5** und **13c** verglichen werden. Der Klärpunkt steigt beim Übergang von **L5** zu **13c**, d.h. durch die Einführung zahlreicher Fluoratome, um 100 K.



Im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitt diskutierten Zweikern-Mesogenen ist bei der Nitroverbindung **13d** die Mesophasenstabilität nicht deutlich höher als bei den beidseitig langkettig substituierten Verbindungen **13a-c**.

#### 5.1.4. Vierkern-Mesogene **14**

Die Vergrößerung der bisher besprochenen Dreikern-Mesogene **13** erfolgte formal in der Weise, dass ein Benzoyloxy- oder Phenyliminomethyl-Fragment zwischen das Basismesogen und die in meta-Position befindliche Alkyloxygruppe eingeschoben wurde (Tab. 7). Die Verbindungen **14** wurden durch Kondensationsreaktion der uns zur Verfügung stehenden Dreikern-Aldehyde mit dem p-substituierten 1H,1H-perfluoralkylierten Anilin **9-9** hergestellt.



Nr	R	X	Cr	SmC	SmA	I		
<b>14a</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	COO	•	134.5 [31.96]	•	149 [ <sup>a</sup> ]	•	179.6 [6.43]
<b>14b</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	N=CH	•	176.2 [24.26]	-	-	•	197 [2.10]

[<sup>a</sup>] im DSC nicht nachweisbar, da Übergang zweiter Ordnung

Tabelle 7: Mesomorphe Eigenschaften der Verbindungen **14**

Die Verbindung **14a** bildet zwei smektische Phasen aus. Der Phasenübergang SmA-SmC konnte mittels DSC nicht beobachtet werden, d.h. auch dieser Übergang ist zweiter Ordnung. Jedoch konnten beide Phasen auf Grund ihrer Texturen zugeordnet werden. Die SmA-Phase bildet eine Fächertextur, welche sich dann bei 149°C in eine durchbrochene Fächertextur umwandelt (siehe Abb. 18).

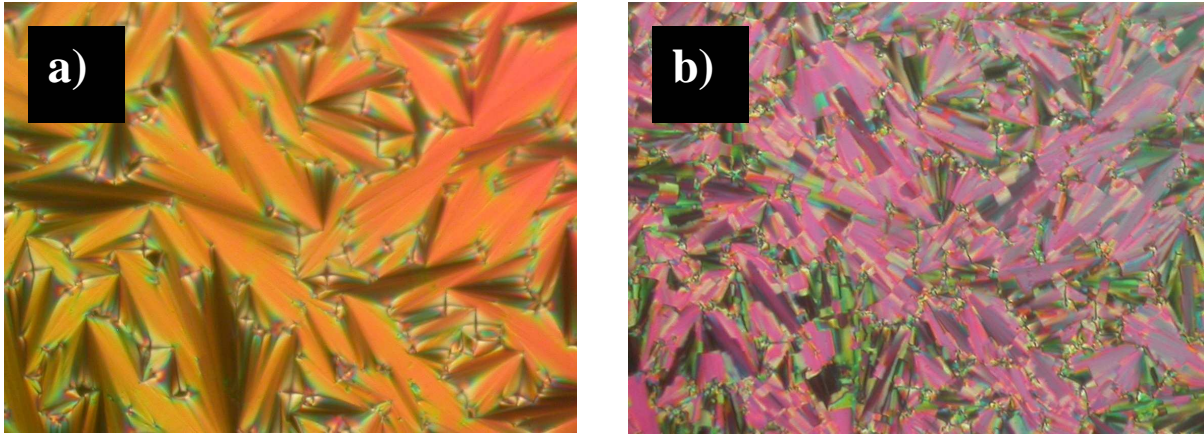


Abb. 18: Texturen a) der SmA- und b) der SmC-Phase von Verbindung **14a**

An dieser Substanz wurden Röntgenstrukturuntersuchungen vorgenommen. Überraschenderweise konnte mit fallender Temperatur ein kontinuierlicher Anstieg der  $d$ -Werte beim Phasenübergang als auch in der SmC Phase beobachtet werden, wie in Abbildung 19 dargestellt ist. Für den Anstieg könnten verschiedene Ursachen verantwortlich sein. Erstens, mit einer Temperaturniedrigung nimmt die Beweglichkeit der Moleküle ab und damit folglich die Molekülsteifheit zu. Dieses führt zugleich zu einer Erhöhung der effektiven Moleküllänge. Zweitens, es tritt eine Änderung der Konformation des Moleküls auf. Drittens, schon in der SmA-Phase besitzen die Moleküle eine Neigung, aber sie besitzen keine Azimutalordnung (DE VRIES-Phase) [164-167]. Die berechnete Moleküllänge  $L = 4.88$  nm ist grösser als die aus Abbildung 19 zu ersehenden  $d$ -Werte.

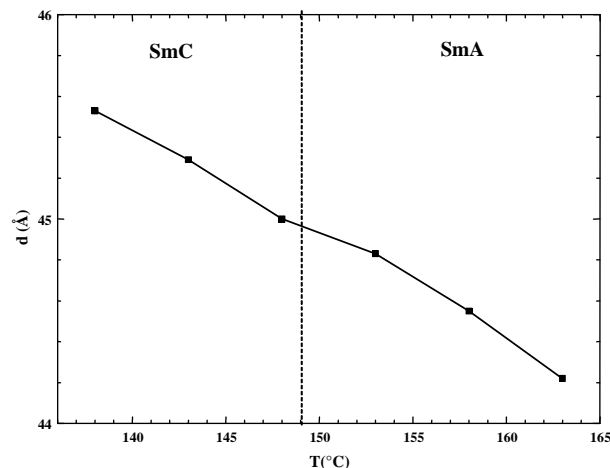


Abb. 19: Temperaturabhängigkeit der Schichtdicken der smektischen A und C-Phasen der Verbindung **14a**

### 5.1.5 Fünfkern-Mesogene

Verlängert man die Moleküle **14a,b** um eine weitere aromatische Einheit, so kommt man zu den Fünfkern-Mesogenen **17a,b**. Die Herstellung der Verbindungen **17** wurde nach folgendem Syntheschema durchgeführt (siehe Abb. 20).

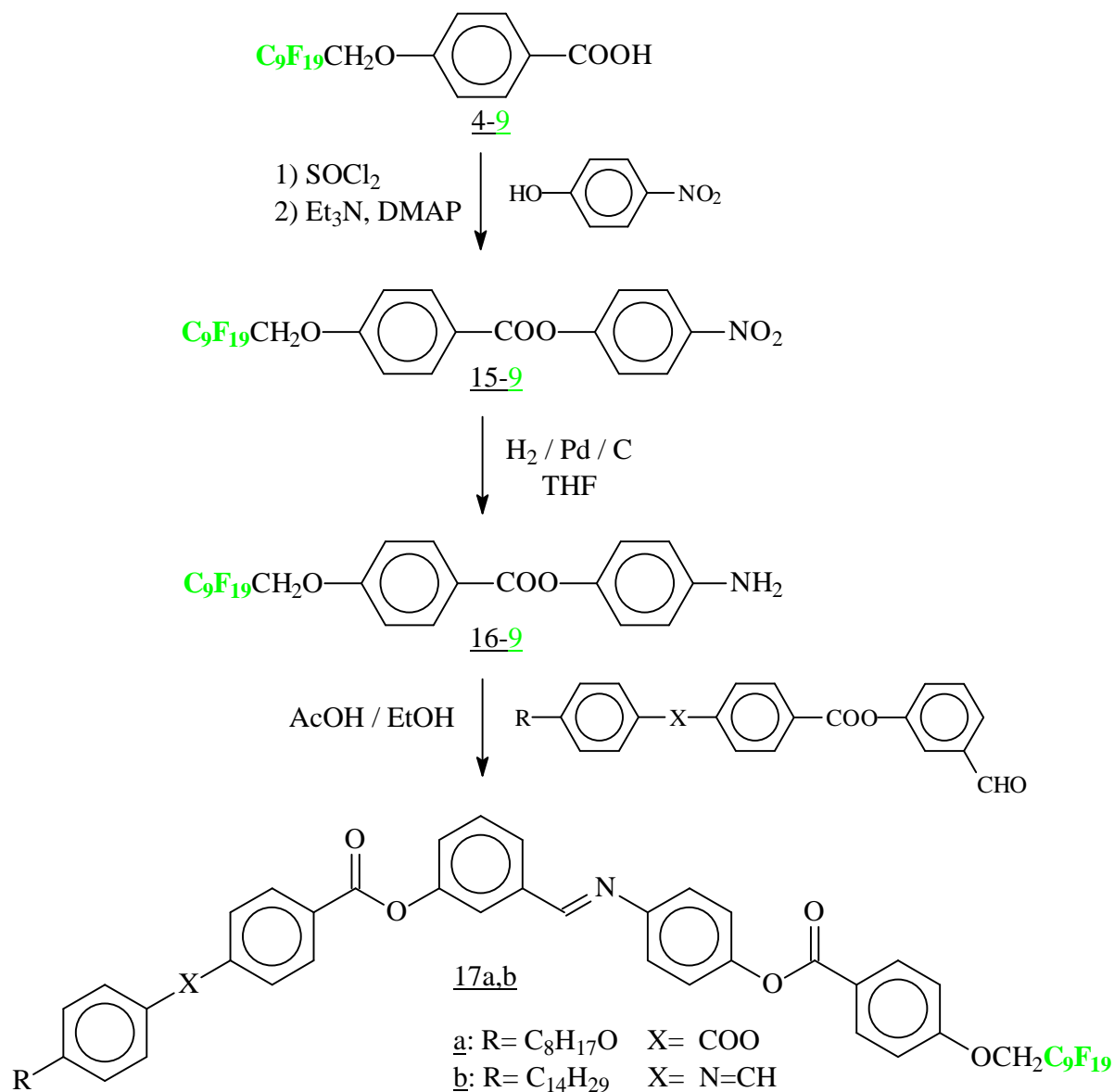


Abb. 20 : Synthese der Verbindungen **17**

Ausgehend von der Benzoesäure **4-9**, welche zuerst mittels Thionylchlorid zum Carbonylchlorid umgesetzt wurde, erfolgte nachfolgend mittels p-Nitrophenol in Gegenwart von TEA/DMAP eine Veresterung zum 4-Nitro-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)-benzoat **15-9**. Das Zweikern-Anilin **16-9** wurde durch eine katalytische Reduktion der Nitroverbindung **15-9** mittels  $\text{H}_2/\text{Pd}/\text{C}$  erhalten.

Das 4-Nitro-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoat **15-9** und das 4-Amino-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoat **16-9** sind kristallin-flüssig. Beide Verbindungen bilden eine SmA-Phase aus (siehe Abb.21).

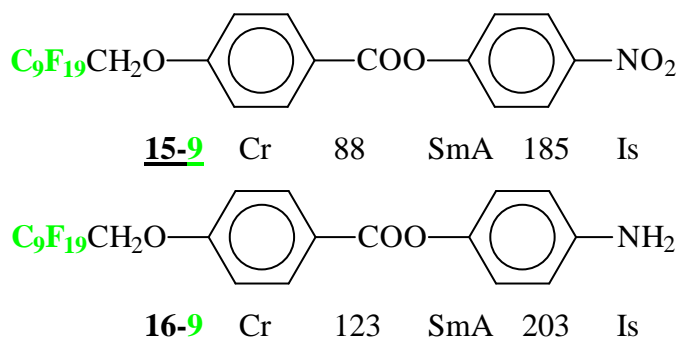
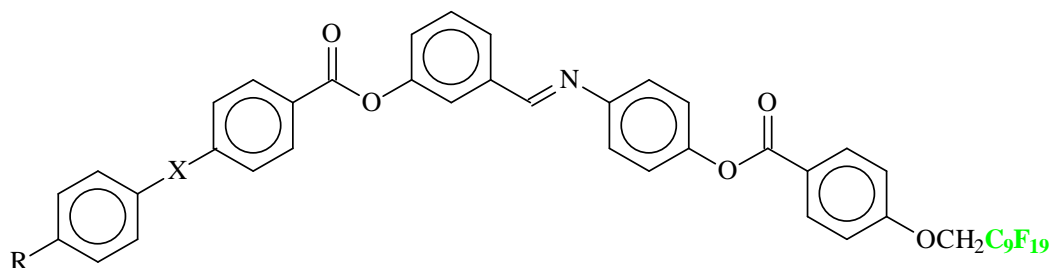


Abb. 21: Phasenverhalten der Verbindungen **15-9** und **16-9**

Die letzte Synthesestufe erfolgte durch Umsetzung der oben genannten Dreikern-Aldehyde mit einem Zweikern-Anilin **16-9** zu den entsprechenden Fünfkern-Mesogenen **17a,b**. Sie besitzen eine für bananenförmige Moleküle typische Struktur. Die mesomorphen Eigenschaften der Verbindungen **17** sind in der Tabelle 8 aufgelistet.



Nr	R	X	Cr	SmCP	B <sub>x</sub>	SmC	SmA	I
<b>17a</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	COO	• 129.8 [22.68]	• 160 [ <sup>a</sup> ]	• 211.3 [20.63]	-	-	•
<b>17b</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	N=CH	• 178 [16.25]	-	-	• 210 [0.5]	• 260 [0.6]	•

[<sup>a</sup>] im DSC nicht nachweisbar, da Übergang zweiter Ordnung

Tabelle 8: Mesomorphe Eigenschaften der Fünfkern-Mesogene **17**

Die Verbindung **17a** bildet eine kristallin-flüssige Phase aus, deren Textur sich deutlich von den bisher in der vorliegenden Arbeit beschriebenen unterscheidet. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit bildet die Mesophase eine ungewöhnliche Textur, die an eine kristalline

oder eine kolumnare Phase erinnert (Abb. 22a). Zwischen 165°C und 155°C verändert sich die Textur und deren Doppelbrechung kontinuierlich (Abb. 22b), es wurde aber kein kalorimetrischer Peak beobachtet, der auf eine Phasenumwandlung hindeuten würde.

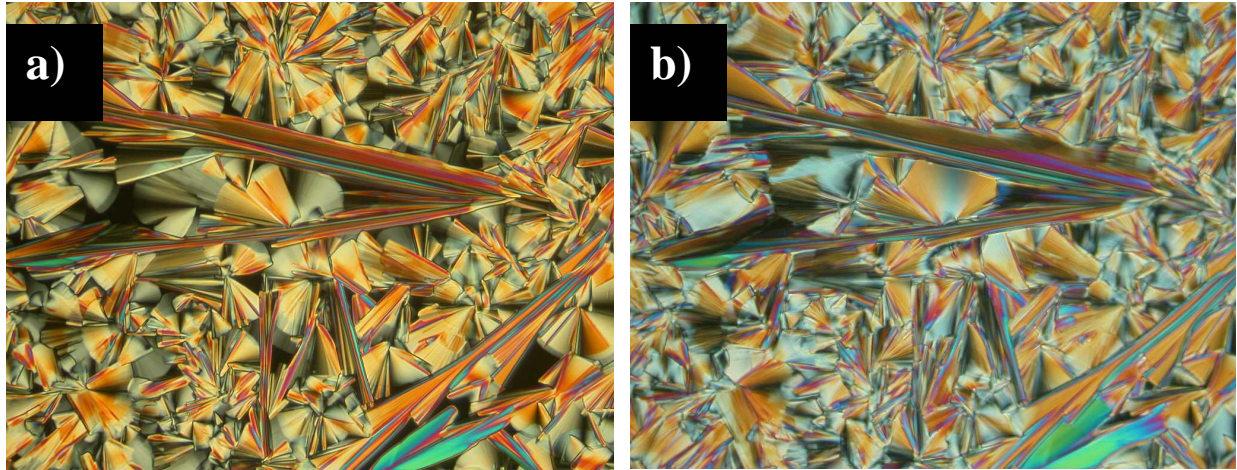


Abb. 22: Texturen der Verbindung **17a** a) Hochtemperaturphase bei 190°C und b) Tieftemperaturphase bei 150°C

Das Röntgendiagramm einer nicht orientierten Probe zeigt unterhalb 160°C einen scharfen Reflex im Kleinwinkelbereich und ein diffuses Maximum im Weitwinkelbereich (10°). Oberhalb 160°C tritt im Kleinwinkelbereich ein Doppelreflex auf, während das Streumaximum im Weitwinkelbereich unverändert bleibt. Das diffuse Streumaximum bei ~10° zeigt an, dass keine Positionsordnung innerhalb der Schichten existiert. Unterhalb 160°C liegt eine einfache Schichtstruktur vor; der gemessene Schichtabstand  $d=4.36$  nm ist deutlich kleiner als die Moleküllänge  $L=5.42$  nm. Der Doppelreflex, der oberhalb 160°C gefunden wurde, weist auf eine undulierte smektische Phase bzw. kolumnare Phase hin. Für die weitere Zuordnung der Mesophase wurden elektrooptische Untersuchungen durchgeführt. Oberhalb 160°C wurde auch bei sehr hohen Spannungen kein eindeutiger Schalteffekt beobachtet. Unterhalb 160°C lässt sich die Probe eindeutig schalten, wobei die Textur im geschalteten Zustand von der Polarität des angelegten Feldes abhängt (Abb. 23).

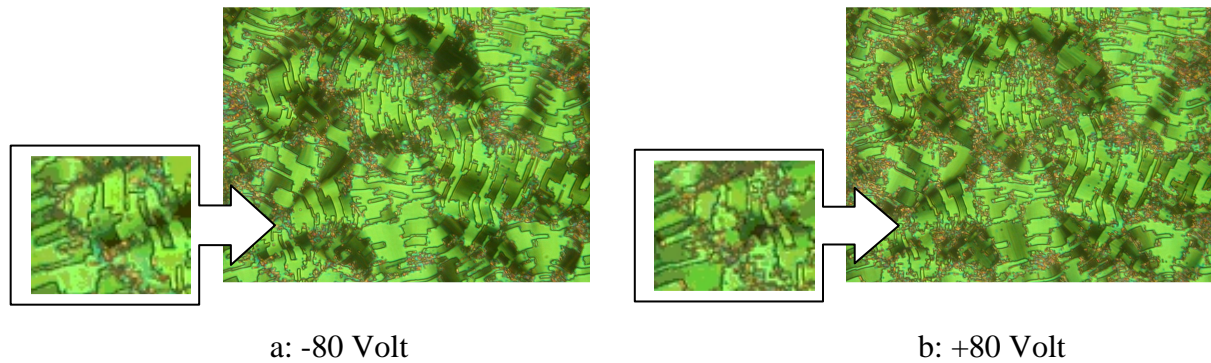


Abb. 23: Elektrooptische Untersuchung der Verbindung **17a** (bei 155°C, Zelle 6  $\mu\text{m}$  dick)

Das deutet auf eine polare Struktur hin. Aus der Stromantwort konnte aber nicht eindeutig entschieden werden, ob der Grundzustand ferro- oder antiferroelektrisch ist.

Für die Verbindung **17b** wurden lediglich konventionelle smektische A- und C-Phasen gefunden. Die SmC-Phase erscheint in Form der Schlierentexturen und die SmA-Phase tritt stark homöotrop auf. In diesem Falle kommt es nicht wie erwartet zur Ausbildung von „Bananen-Phasen“.

Im Kapitel **5.1** wurde ein „kontinuierlicher Übergang“ von Einkern- zu Fünfkern-Mesogenen und die damit verbundenen Änderungen des Mesophasenverhaltens diskutiert. Nachfolgend sollen symmetrisch aufgebaute, gebogene Dreikern- bzw. Fünfkern-Mesogene näher untersucht werden.

## 5.2. Symmetrisch gewinkelte Dreikern-Mesogene mit perfluorierten Ketten in den terminalen Positionen

Bei den von uns synthetisierten und untersuchten symmetrisch gewinkelten Dreikernmesogenen erfolgt am zentralen Phenylring eine ortho- bzw. meta-Verknüpfung mittels Carboxylgruppen, was formal mit einer Biegung der Moleküllängsachse auf 120° bzw. 60° einhergeht. Von besonderem Interesse ist der Einfluss von Substituenten, die sich am mittleren Ring befinden, auf die kristallin-flüssigen Eigenschaften der Verbindungen.

Die Herstellung der substituierten 1,3-Phenylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)-benzoate] **19** wurde entsprechend dem in Abbildung 24 gezeigten Syntheschema durchgeführt.

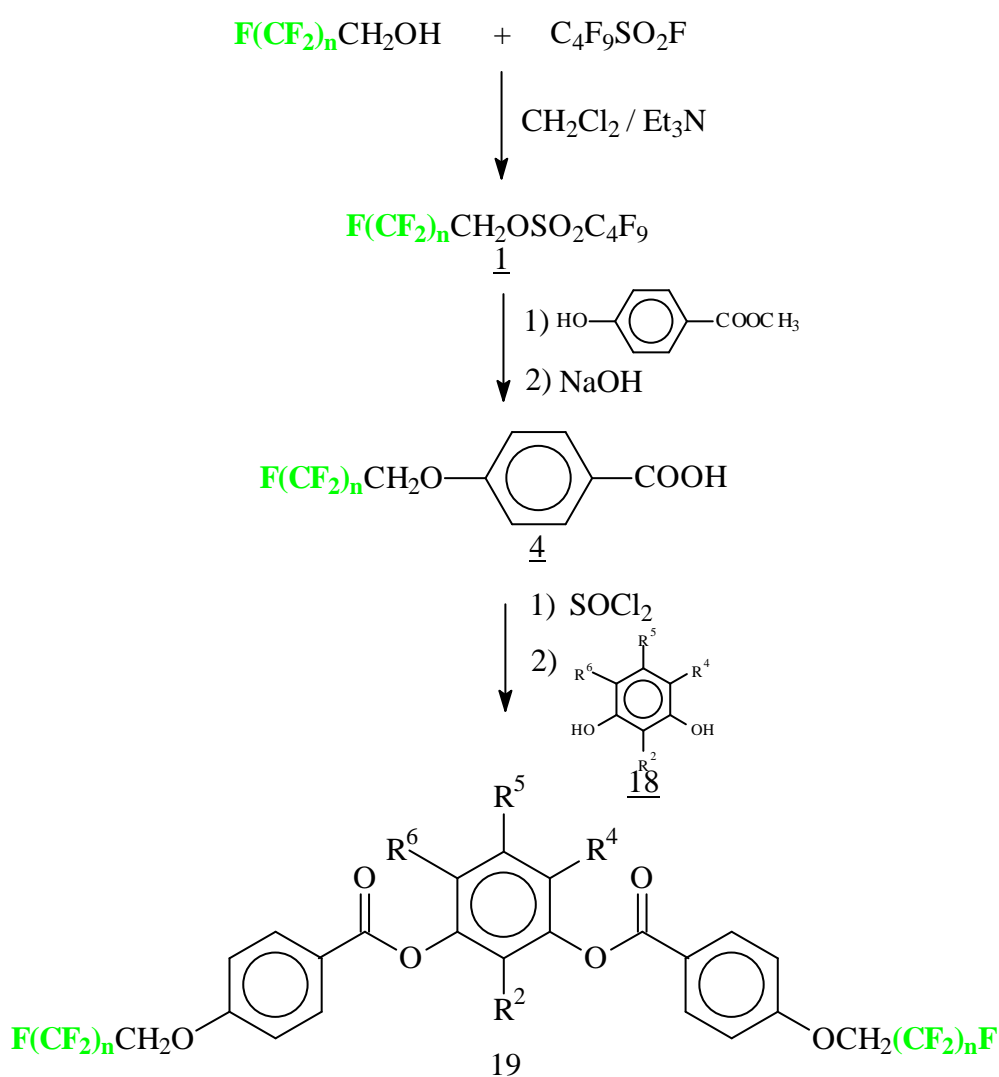


Abb. 24 : Synthese der substituierten 1,3-Phenylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)-benzoate] **19**

In der ersten Synthesestufe erhält man die Sulfonate **1** aus den entsprechenden perfluorierten Alkoholen. Die Reaktion mit Perfluorbutylsulfonylfluorid gelingt unter Stickstoff-

Atmosphäre in Methylchlorid in Gegenwart von Triethylamin bei ca.  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Ausbeute von 65-85%. 4-Hydroxy-benzoensäuremethylester wurde in Gegenwart von Natriummethanolat in das Phenolat überführt, welches im Anschluß daran mit den entsprechenden Sulfonaten **1** in einem Gemisch aus Toluol/DMF (3:1, v:v) zur Reaktion gebracht wurde. Während für die 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoensäuremethylester **3** mit einer Kettenlänge  $n=3,7,9$  eine Extraktion erforderlich ist, kann das Produkt **3-11** sofort abfiltriert werden. Danach erfolgt eine Verseifung zu den 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)-benzoensäuren **4**.

Einige der benötigten substituierten Resorcine sind kommerziell erhältlich, drei weitere wurden von uns hergestellt. 2,4-Dihydroxy-benzonitril wurde aus 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd nach einer leicht modifizierten Methode entsprechend SERRANO et al. /168/ synthetisiert (Abb. 25):

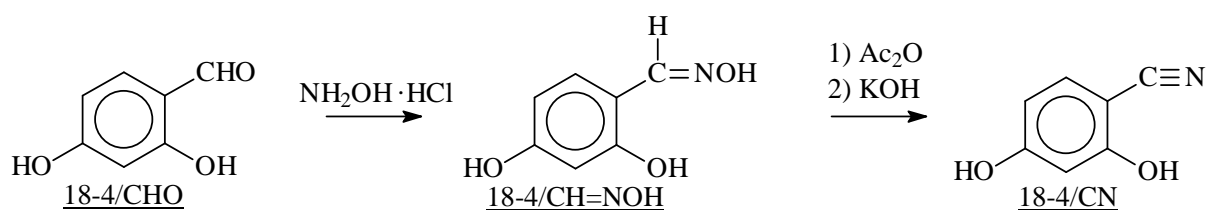


Abb. 25: Synthese des 2,4-Dihydroxy-benzonitrils **18-4/CN**

2,4-Dihydroxy-benzaldehyd **18-4/CHO** wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid zu 2,4-Dihydroxy-benzaldoxim **18-4/CH=NOH** umgesetzt. Dabei erwies es sich als günstig, den Reaktionsansatz mittels  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf pH 7 zu neutralisieren, worauf die Kristallisation der Verbindung **18-4/CH=NOH** sofort einsetzt und weiße Nadeln mit dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von  $190\text{-}192\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Ausbeuten über 90 % erhalten wurden. Entsprechend der Vorschrift von SERRANO /168/ wird  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in mehrfachem Überschuss zugegeben und der Reaktionsansatz über Nacht stehen gelassen. Bei Anwendung dieses Verfahrens erfolgte bei uns keine Kristallisation. Die Abspaltung von Wasser aus dem Oxim **18-4/CH=NOH** gelingt durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Dabei erfolgt gleichzeitig eine Acetylierung beider phenolischer Hydroxylgruppen. Die nachfolgende Deacetylierung wurde mittels Kaliumhydroxid durchgeführt. Wir erhielten 2,4-Dihydroxy-benzonitril **18-4/CN** mit einer Ausbeute von 82% und einem Schmelzpunkt von  $174\text{-}175\text{ }^{\circ}\text{C}$ , was mit den von MARCUS /169/ angegebenen Daten übereinstimmt, jedoch nicht mit den von SERRANO bestimmten Wert von  $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Für die Synthese des 4-n-Propylresorcins **18-4/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>** nutzten wir ein Verfahren, welches sich auch bei der Herstellung des 4-Methyl-resorcins **18-4/CH<sub>3</sub>** bewährt hat /170, 171/. Danach wird 2,4-Dihydroxy-propiophenon **18-4/COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>** mittels Natriumcyanoborhydrid zu 4-n-Propyl-resorcins **18-4/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>** reduziert (Abb. 26). Hingegen konnten wir bei Anwendung der Clemmensen-Reduktion kein sauberes Produkt erhalten.

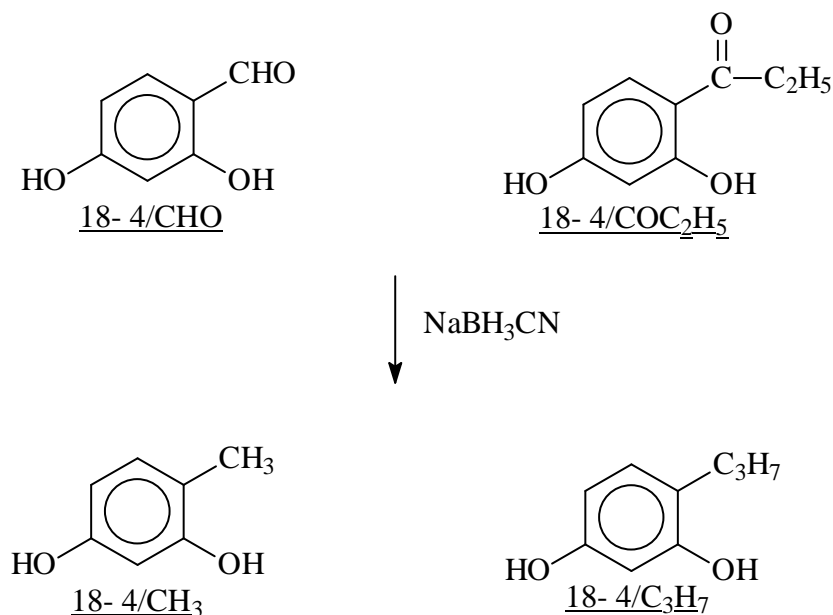


Abb. 26: Synthese des Methyl- **18-4/CH<sub>3</sub>** bzw. Propyl-resorcins **18-4/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>**

Die Veresterung der entsprechend substituierten Resorcine mit den 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoesäuren **4** wurde über die Säurechloride durchgeführt. Eine Veresterung mit DCC/DMAP unter milderen Bedingungen nach Steglich führte hier nicht zum Erfolg. Die Ursache hierfür könnte in der schlechten Löslichkeit der 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoesäuren **4** in Methylenchlorid begründet sein. Alle Endprodukte **19** mußten aufwendig, d.h. teilweise mehrmals säulenchromatographisch gereinigt und nachfolgend umkristallisiert werden.

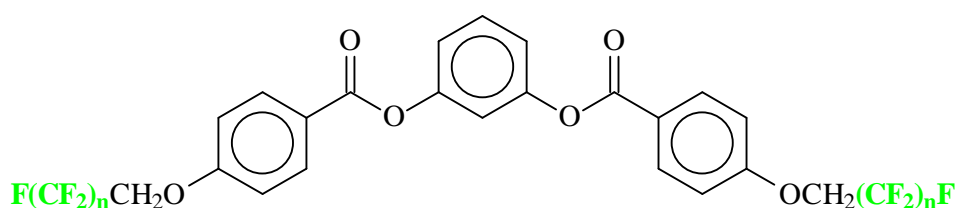
### 5.2.1. Mesophasenverhalten der Verbindungen **19**

Nahezu alle vom Resorcin abgeleiteten Dreikern-Verbindungen **19** sind kristallflüssig. Verantwortlich dafür sind die terminalen Perfluoralkylgruppen, denn bei entsprechenden 4,4'-Dialkyloxyderivaten kann keine Mesophase nachgewiesen werden. So

schmilzt Phenylen-1,3-bis[4-n-decyloxy-benzoat] bei 50°C zu einer isotropen Flüssigkeit auf, was den Erwartungen entspricht.

Nachfolgend sollen innerhalb der Substanzklasse **19** verschiedene Aspekte diskutiert werden. Von Interesse ist sowohl der Einfluß der Kettenlänge der terminalen Perfluoralkylketten als auch die Wirkung kleinerer lateraler Substituenten sowie die von längeren Alkylgruppen, die sich in Position 4 am zentralen Ring befinden.

Mit der Verlängerung der terminalen Perfluoralkylketten von n=3 auf n=11 CF<sub>2</sub>-Einheiten erfolgt eine deutliche Erhöhung der Übergangstemperaturen, wie in Tab. 9 aufgeführt.



Nr	n	Cr	B <sub>Cr</sub>	SmA	I
<b>19-3</b>	3	• 88 [32.1]	-	-	•
<b>19-7</b>	7	• 117.1 [25.53]	-	(• 98.7) [2.37]	•
<b>19-9</b>	9	• 125.0 [39.86]	(• 117.2) [23.5]	• 136.6 [2.94]	•
<b>19-11</b>	11	• 145.3 [49.16]	(• 137.5) [25.71]	• 161.4 [3.42]	•

Tab. 9: Mesomorphe Eigenschaften der lateral unsubstituierten Verbindungen **19**

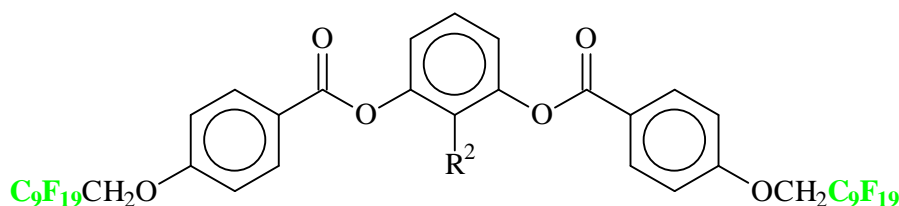
Die Verbindung **19-3** mit der kürzesten Perfluoralkylkette ist nicht flüssig-kristallin. Das Homologe **19-7** mit 7 CF<sub>2</sub>-Einheiten je Kette bildet eine monotrope SmA-Phase aus. Von 9 CF<sub>2</sub>-Einheiten an tritt eine enantiotrope SmA-Phase auf. Mit zunehmender Kettenlänge um jeweils 2 CF<sub>2</sub>-Einheiten steigen die Klärtemperaturen um 38K (**19-7** zu **19-9**) bzw. 25K (**19-9** zu **19-11**) an. Obwohl gebogene Moleküle vorliegen, werden keine „Bananen-Phasen“ beobachtet. Offenbar dominieren die Perfluoralkylgruppen das Mesophasenverhalten dieser Dreikern-Mesogene.

Die Ergebnisse zeigen, daß für das Auftreten von Mesophasen in gebogenen Dreikernmesogenen der gegebenen Struktur eine Mindestlänge der Perfluoralkylketten gegeben sein muß. Andererseits nimmt die Löslichkeit der Substanzen mit zunehmender Anzahl CF<sub>2</sub>-Gruppen deutlich ab und macht sie schwerer handhabbar, z.B. bei der Reinigung.

Weitere Umsetzungen wurden deshalb vor allem mit der 4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)-benzoesäure **4-9** (n = 9) durchgeführt.

Die Wirkung von verschiedenen, am mittleren Ring befindlichen Substituenten auf die flüssigkristallinen Eigenschaften hängt wesentlich von deren Position, aber auch von deren Größe und Polarität ab. In den Tabellen 10–12 sind die Schmelz- und Klärtemperaturen zusammen mit den Umwandlungsenthalpien unter verschiedenen Gesichtspunkten zusammengestellt.

Das Mesogen **19-9** kann in der Position R<sup>2</sup>, d.h. im stumpfen Winkel des gebogenen Moleküls, mit verschiedenen lateralen Gruppen modifiziert werden. Erstaunlicherweise verändert eine solche Substitution das Mesophasenverhalten kaum. Der Austausch der 2-Methylgruppe (**19-9/2/CH<sub>3</sub>**) durch polare Gruppen, wie -NO<sub>2</sub>, -COCH<sub>3</sub> bzw. -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (**19-9/2/NO<sub>2</sub>**, **19-9/2/COCH<sub>3</sub>**, **19-9/2/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>**) führt zwar zu einer Phasenstabilisierung, jedoch sind die Unterschiede geringer als erwartet, wie aus den ΔT-Werten (Veränderung der Klärtemperatur im Vergleich zum lateral unsubstituierten Mesogen **19-9**) zu ersehen ist (siehe Tab.10).



Nr	R <sup>2</sup>	Cr	X	SmA	I	ΔT(K)
<b>19-9</b>	H	• 125.0 [39.86]	(•* 117.2) [23.5]	• 136.6 [2.94]	•	
<b>19-9/2/CH<sub>3</sub></b>	CH <sub>3</sub>	• 154.5 [39.68]	- -	(• 136.0) [3.49]	•	-0.6
<b>19-9/2/NO<sub>2</sub></b>	NO <sub>2</sub>	• 127.8 [61.41]	- -	• 136.9 [2.54]	•	0.3
<b>19-9/2/COCH<sub>3</sub></b>	COCH <sub>3</sub>	• 110.7 [29.85]	(• 42.3) [3.68]	• 135.8 [2.88]	•	-0.8
<b>19-9/2/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	• 110.9 [45.14]	(• 38.32) [1.93]	• 128.9 [2.15]	•	-7.7

X: Orthogonale Phase, wahrscheinlich SmB- oder B<sub>Cr</sub>-Phasen

\*: B<sub>Cr</sub>-Phase (Verb. **19-9**)

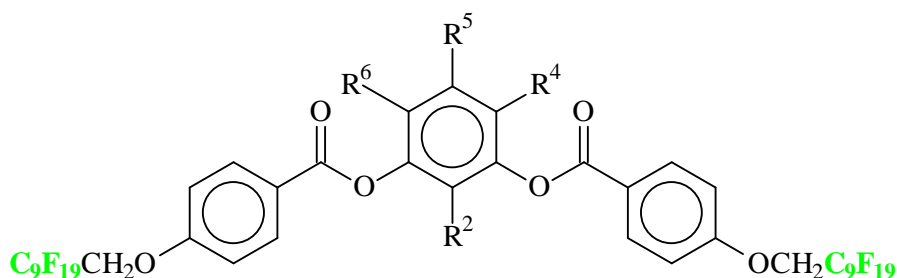
ΔT: Veränderung der Klärtemperatur im Vergleich zur lateral unsubstituierten Verbindung **19-9**

Tab. 10: Mesomorphen Eigenschaften der in Position R<sup>2</sup> substituierten Verbindungen **19-9**

Die Verbindungen **19-9**, **19-9/2/COCH<sub>3</sub>**, **19-9/2/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>** bilden zwei Phasen aus. Die SmA Phase konnte durch ihre Texturen eindeutig bestimmt werden. Für alle Vertreter **19-9** tritt die

SmA Phase wohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen stark homöotrop auf. Beim Abkühlen konnten mitunter Fächertexturen beobachtet werden. Sichtbar war ein Phasenübergang SmA-X. Bei guter Unterkühlbarkeit sind die Phasenübergänge auch mittels DSC nachzuweisen.

Die Umwandlungstemperaturen der halogensubstituierten Resorcin-Derivate **19-9/Hal** sind in Tabelle 11 aufgelistet. Halogenatome in Position R<sup>4</sup> können sogar, im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **19-9**, zu einem Anstieg der Mesophasenstabilität führen. So bewirkt zum Beispiel die Einführung eines Chloratoms eine Erhöhung der Klärpunkte um 7K. Weiterhin ist ungewöhnlich, dass lateral chlor- und bromsubstituierte Mesogene nahezu den gleichen Klärpunkt besitzen, wie in der hier bearbeiteten Substanzklasse für die Verbindungen **19-9/4/Cl** und **19-9/4/Br** gefunden wurde. Dies belegt wiederum die Dominanz der terminalen Perfluoralkyl-Gruppen.



Nr	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Cr	X	SmA	I	ΔT (K)	
<b>19-9</b>	H	H	H	H	•	125.0 [39.86]	(•* 117.2) [23.50]	•	136.6 [2.94]	•
<b>19-9/4/Cl</b>	H	Cl	H	H	•	112.0 [43.27]	(• 84.9) [22.42]	•	143.8 [3.50]	• 7.2
<b>19-9/4/Br</b>	H	Br	H	H	•	102.5 [41.44]	(• 80.7) [20.54]	•	144.2 [2.84]	• 7.6
<b>19-9/4,6/Cl</b>	H	Cl	H	Cl	•	138.8 [28.11]	(• 94.3) [20.21]	•	147.1 [1.87]	• 10.5
<b>19-9/2,4,5,6/F</b>	F	F	F	F	•	125.8 [38.90]	-	-	-	• -

X: Orthogonale Phase, wahrscheinlich SmB- oder B<sub>Cr</sub>-Phasen

\*: B<sub>Cr</sub>-Phase (Verb. **19-9**)

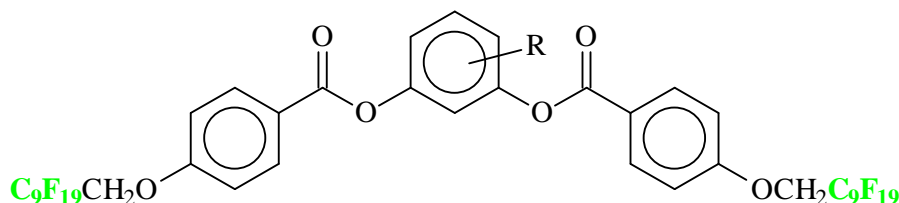
ΔT: Veränderung der Klärtemperatur im Vergleich zur lateral unsubstituierten Verbindung **19-9**

Tab. 11: Mesomorphe Eigenschaften der halogensubstituierten Verbindungen **19-9**

Befinden sich zwei Chloratome in den Positionen 4 und 6 des zentralen Phenylringes, Verbindung **19-9/4,6/Cl**, so kommt es zu einer Erhöhung des Klär- und des Schmelzpunktes, sowohl in Bezug auf die unsubstituierte Verbindung **19-9** als auch auf die Monochlor-Verbindung **19-9/4/Cl**.

Obwohl nahezu alle Vertreter der Verbindungsklasse **19-9** kristallin-flüssig sind, konnte für das substituierte Bisbenzoat **19-9/2,4,5,6/F** des 2,4,5,6-Tetrafluor-resorcins keine Mesophase nachgewiesen werden. Die Substanz schmilzt bei 125.8°C zu einer isotropen Flüssigkeit auf. Es ist unklar, ob für diesen Effekt nur die Größe der vier Fluoratome oder auch weitere Wechselwirkungen verantwortlich sind. Bekannt ist, dass auch bei den „klassischen“ bananenförmigen Fünfkern-Mesogenen mit Tetrafluor-resorcins als Zentralring keine flüssig-kristallinen Eigenschaften beobachtet werden konnten /172/.

Besonders interessant sind auch Struktur/Eigenschaft-Beziehungen, wenn sich identische Substituenten in verschiedenen Positionen des zentralen Ringes befinden. Das kristallin-flüssige Verhalten solch isomerer Verbindungen konnte an verschiedenen Beispielen untersucht werden (Tab.12).



Nr	R	Cr	X	SmA	I	$\Delta T(K)$
<b>19-9</b>	H	•	(•* 117.2) [39.86]	•	136.6 [2.94]	•
<b>19-9/2/COCH<sub>3</sub></b>	2 COCH <sub>3</sub>	•	(• 110.7) [29.85]	•	135.8 [2.88]	• -0.8
<b>19-9/4/COCH<sub>3</sub></b>	4 COCH <sub>3</sub>	•	(• 109.8) [32.71]	•	148.8 [3.07]	• 12.2
<b>19-9/2/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	2 CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	•	(• 110.9) [45.14]	•	128.9 [2.15]	• -7.7
<b>19-9/4/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	4 CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	•	(• 100.5) [31.93]	•	124.7 [2.20]	• -11.9
<b>19-9/5/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	5 CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	•	(• 107.4) [30.78]	•	126.5 [2.49]	• -10.1
<b>19-9/4/CN</b>	4 CN	•	(• 140.8) [40.29]	•	174.5 [4.17]	• 37.9
<b>19-9/5/CN</b>	5 CN	•	147.9 [59.92]	•	152.3 [3.7]	• 15.7
<b>19-9/2/CH<sub>3</sub></b>	2 CH <sub>3</sub>	•	154.5 [39.68]	(•	136.0 [3.49]	• -0.6
<b>19-9/4/CH<sub>3</sub></b>	4 CH <sub>3</sub>	•	(• 114.0) [37.17]	•	122.2 [2.96]	• -14.4
<b>19-9/5/CH<sub>3</sub></b>	5 CH <sub>3</sub>	•	137.6 [26.33]	-	-	•

X: Orthogonale Phase, wahrscheinlich SmB- oder B<sub>Cr</sub>-Phasen

\*: B<sub>Cr</sub>-Phase (Verb. **19-9**)

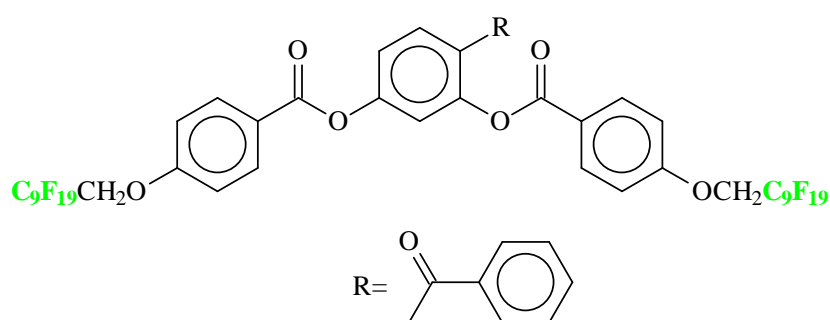
$\Delta T$ : Veränderung der Klärtemperatur im Vergleich zur lateral unsubstituierten Verbindung **19-9**

Tab. 12: Mesomorphe Eigenschaften stellungsisomerer Resorcinderivate **19**

Verbindungen, bei denen sich der laterale Substituent in der R<sup>4</sup>- bzw. R<sup>2</sup>- Position befindet, weisen die höchste Mesophasenstabilität auf, während die niedrigsten Klärtemperaturen bei einer Substituenten in der R<sup>5</sup>-Position, d.h. in der Spitze des Moleküls, gefunden werden. Die Einführung eines Acetylrestes (19-9/2/COCH<sub>3</sub>, 19-9/4/COCH<sub>3</sub>) bewirkt gegenüber der Substitution mit der etwas größeren Methoxycarbonyl-Gruppe (19-9/2/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 19-9/4/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 19-9/5/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) niedrigere Schmelzpunkte und höhere Klärpunkte. Während die Klärtemperaturen für das 2-methoxycarbonyl-substituierte 19-9/2/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und isomere 5-substituierte Derivat 19-9/5/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> nahezu gleich sind, konnte bei den methylsubstituierten Resorcineestern nur für das 2-Methyl-Derivat 19-9/2/CH<sub>3</sub> eine smektische A Phase nachgewiesen werden. Die höchsten Klärpunkte wurden bei den cyansubstituierten Resorcineestern 19-9/4/CN und 19-9/5/CN gefunden.

Es sollte erwähnt werden, dass bei bananenförmigen Fünfkern-Mesogenen keine kristallin-flüssigen Eigenschaften auftreten, wenn sich die hier benannten Substituenten –CH<sub>3</sub>, –CN, –COCH<sub>3</sub> bzw. –CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> an der Spitze des Moleküls (R<sup>5</sup>-Position) befinden /172/. Die Situation ändert sich, wenn auch bei diesen größeren Molekülen Perfluoralkyl-Ketten in die terminalen Positionen eingeführt werden (siehe Kap.5.3.1.2)

Das Derivat 19-9/4/COPh abgeleitet vom 4-Benzoyl-resorcin ist bis zu unerwartet hohen Temperaturen flüssig-kristallin (Abb. 27). Daraus ergibt sich die Frage, in welcher Weise der mittlere Ring in der vorliegenden Substanzklasse auch mit größeren Substituenten oder Fragmenten versehen werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dieses Problem jedoch nicht näher untersucht werden.

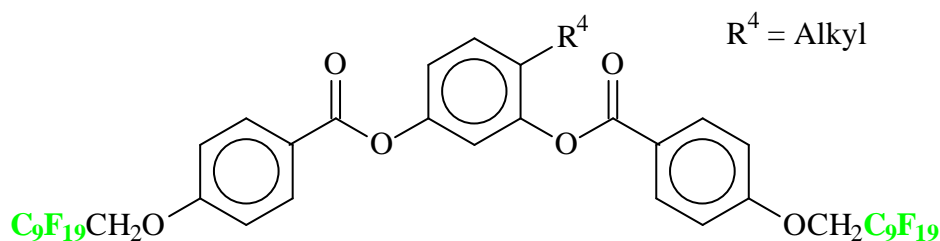


Cr 43.7 SmA 161.2 I

Abb. 27: Phasenverhalten der Verbindungen 19-9/4/COPh

Uns interessiert insbesondere der Einfluß langkettiger aliphatischer Substituenten, wenn sich diese in der offenbar günstigen Position 4 befinden. Zur Klärung der Fragestellung, welche Kettenlänge aliphatische Substituenten unter Erhalt der kristallin-flüssigen

Eigenschaften haben dürfen, führten wir Alkylgruppen unterschiedlicher Länge in diese Position ein (Tab.13).



Nr	R <sup>4</sup>	Cr	X	SmA	I	ΔT(K)
<b>19-9</b>	H	•	(•* 117.2)	•	•	
		[39.86]	[23.5]	[2.94]		
<b>19-9/4/CH<sub>3</sub></b>	CH <sub>3</sub>	•	(• 81.6)	•	•	-14.4
		[37.17]	[22.21]	[2.96]		
<b>19-9/4/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	•	(• 39.8)	•	•	-34.7
		[34.13]	[9.15]	[3.02]		
<b>19-9/4/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	•	(• 25.5)	•	•	-33.2
		[29.19]	[2.70]	[1.45]		
<b>19-9/4/C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	•	-	•	•	-38.1
		[18.13]		[2.71]		
<b>19-9/4/C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	•	-	•	•	-50.5
		[40.64]		[2.45]		

X: Orthogonale Phase, wahrscheinlich SmB- oder B<sub>Cr</sub>-Phasen

\*: B<sub>Cr</sub>-Phase (Verb. **19-9**)

ΔT: Veränderung der Klärtemperatur im Vergleich zur lateral unsubstituierten Verbindung **19-9**

Tab. 13: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der alkylsubstituierten Verbindungen **19-9/4/Alkyl**

Der Schmelzpunkt des 4-n-Hexyl-resorcin-bisbenzoates **19-9/4/C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>** liegt recht niedrig, so dass ein breiter Existenzbereich der smektischen A - Phase resultiert. Wie aus der Abbildung 28 ersichtlich, so tritt bereits ab einer Kettenlänge von C<sub>2</sub> in R<sup>4</sup> bei einer weiterer Verlängerung des Alkylrests keine markante Erniedrigung der Klärtemperaturen mehr auf.

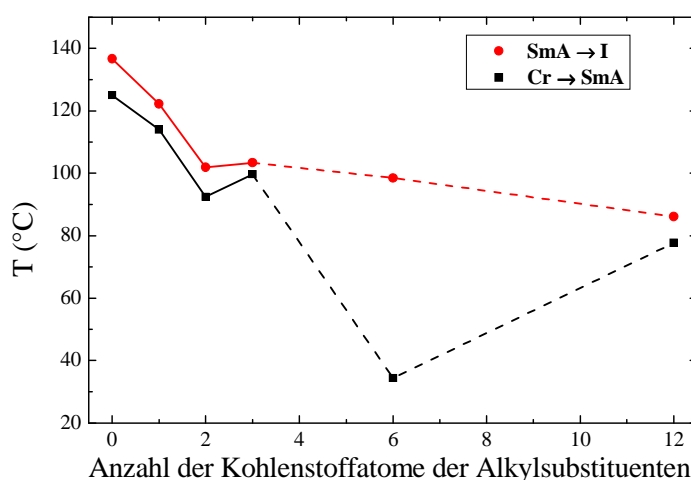


Abb. 28: Phasenverhalten von alkylsubstituierten Derivaten **19-9/4/Alkyl** beim ersten Aufheizen

Das Hexylhomologe **19-9/4/C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>** kristallisiert nach dem Aufschmelzen nicht wieder aus. Die Vertreter **19-9/4/CH<sub>3</sub>**, **19-9/4/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>**, **19-9/4/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>** mit kurzen Alkylketten R= CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> kristallisieren nach der ersten Aufheizphase nicht wieder aus. Dadurch ist die Existenz metastabiler Phasen nachweisbar. Bei wiederholtem Aufheizen erfolgt der Übergang aus diesen metastabilen Phasen in die SmA-Phase (Abb. 29). Dieses Verhalten ist ebenso am Polarisationsmikroskop zu beobachten. Hierbei konnte man (besonders gut im Falle der Verbindung **19-9/4/CH<sub>3</sub>**) die SmA-Phase durch gut ausgebildete Fächertexturen mit zusätzlichen kleinen „fokal conics“ in den Domänen erkennen. Der Übergang in die SmB-Phase war durch eine Veränderung der Fächertexturen zu ersehen. Die Domänen der SmB-Phase besitzen eine verringerte Anzahl an Diskontinuitäten gegenüber der SmA-Phase.

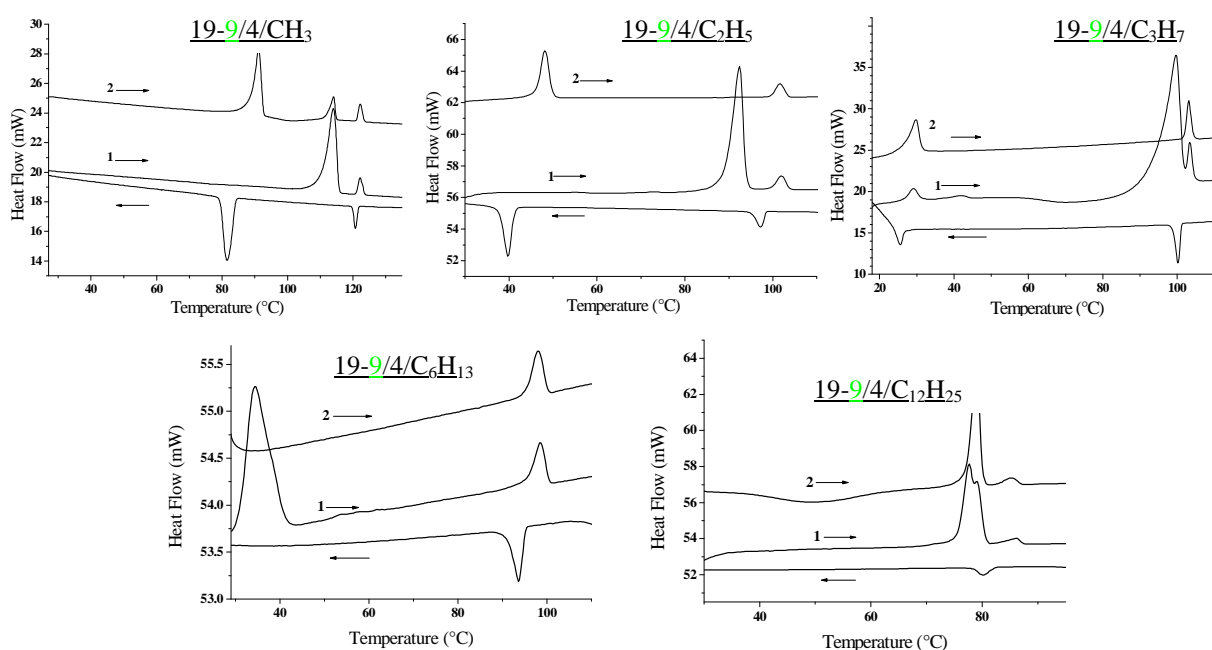


Abb. 29: DSC-Kurven der alkylsubstituierten Derivate **19-9/4/Alkyl**

Aus Tabelle 13 sowie Abbildung 29 ist die Tendenz der Umwandlungstemperaturen SmA-isotrop bei zunehmender Länge der lateralen Alkylkette ersichtlich. Die Erniedrigung der Klärpunkte mit zunehmender Kettenlänge ist jedoch bei weitem nicht so stark wie erwartet. So beträgt die Temperaturdifferenz zwischen der 4-ethyl- und der 4-n-hexyl-substituierten Verbindung (**19-9/4/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>** bzw. **19-9/4/C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>**) nur 3K. Grundlegende Arbeiten von WEISSFLOG et al. /16, 190/ zum Einfluss langkettiger lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten kalamitischer Mesogene hatten einen anderen Kurvenverlauf ergeben. Nach anfänglich starkem Abfall nähert sich z.B. die Klärpunktkurve von 2-n-Alkylhydrochinon-bis(4-subst.-benzoaten) erst bei längeren lateralen Ketten einer Konvergenztemperatur. Dieser Trend ist deutlich verschieden zu unseren zuvor beschriebenen Ergebnissen. In Kapitel 5.6.1 werden wir nochmals auf diese Problematik zurückkommen,



wenn das Mesophasenverhalten von lateral substituierten Dreikern-Mesogenen kalamitischer Gestalt, isomer zu den in Tabelle 13 aufgeführten Verbindungen, diskutiert wird.

### 5.2.2. Variationen des zentralen Fragmentes

Weiterhin wurde der Einfluss des zentralen Fragmentes Z auf das Mesophasenverhalten untersucht. Hierzu wurden zum einen die Naphthalin-Derivate synthetisiert und zum anderen die beiden Hydroxylgruppen und damit auch die resultierenden Benzoat-Gruppen nicht in der meta- sondern in ortho-Stellung zueinander angeordnet (Abb.30).

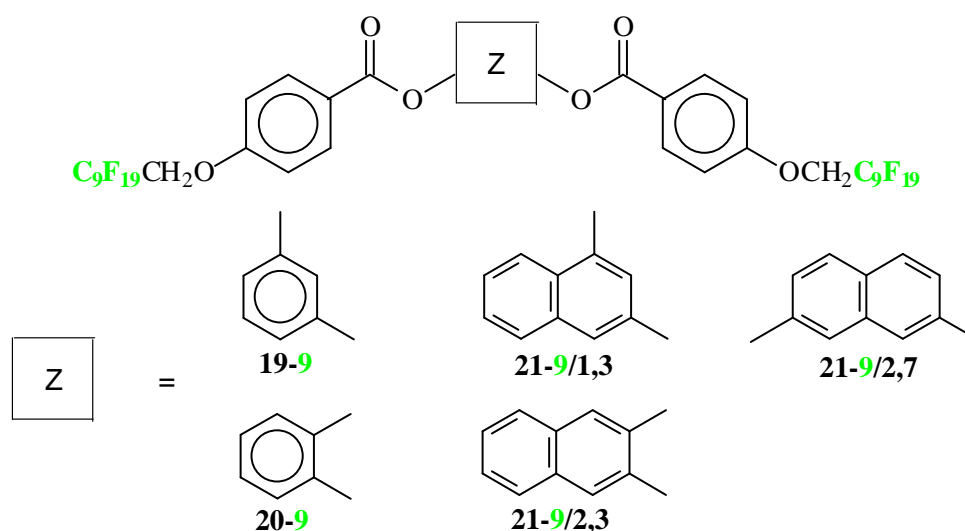


Abb. 30 : Modifizierung des zentralen Fragmentes Z

Nr	Z	Cr	X	SmA	I
<u>19-9</u>	1,3-Phenylene	• 125.0 [39.86]	(•B <sub>Cr</sub> 117.2) [23.50]	• 136.6 [2.94]	•
<u>20-9</u>	1,2-Phenylene	• 84.4 [38.94]	(•SmB 42.6) [11.87]	• 152.1 [5.51]	•
<u>21-9/1,3</u>	Naphth-1,3-ylen	• 152.9 [34.58]	-	(• 130.4) [0.64]	•
<u>21-9/2,7*</u>	Naphth-2,7-ylen	• 186	-	• 215	•
<u>21-9/2,3</u>	Naphth-2,3-ylen	• 116.6 [44.18]	-	• 212.5 [5.08]	•

\* Umwandlungstemperaturen wurden nur mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie bestimmt, da zu wenig Material zur Verfügung stand

Tab. 14: Mesomorphe Eigenschaften der im zentralen Fragment Z modifizierten Verbindungen **20**

Die Vertreter dieser Reihe wurden analog den Verbindungen **19** hergestellt. Hierzu wurde die 4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzoesäure **4-9** mittels Thionylchlorid zum Säurechlorid umgewandelt und nachfolgend mit den jeweiligen Dihydroxy-Verbindungen zur Reaktion gebracht.

In Folge des Austausches des zentralen 1,3-Phenylen- (Verbindung **19-9**) gegen den 1,2-Phenylenring (Verbindung **20-9**) kommt es zu einer Erniedrigung der Schmelztemperatur und zu einer deutlichen Erhöhung der Mesophasenstabilität um 15 K. Die SmA-Phase ist in einem Temperaturbereich von 68 K existent.

Der Austausch des mittleren Phenylringes gegen eine Naphthylen-Einheit geht mit einer Vergrößerung des zentralen Molekülfragments bei Einhaltung der gleichen Winkelverhältnisse im Molekül einher, wenn die 1,3- bzw. 1,2-Phenylen-Einheit gegen eine Naphth-1,3 bzw. 2,3-ylen-Einheit ausgetauscht wird.

Der Austausch eines mono- gegen einen bicyclischen Aromaten im Zentralteil der Moleküle kann zu einer wesentlichen Erhöhung der Phasenumwandlungstemperaturen führen. Im Falle ortho-substituierter Derivate nimmt die Phasenstabilität markant zu. Mit der Vergrößerung des Zentralfragmentes vom 1,2-Phenylen (**20-9**) zum Naphth-2,3-ylen (**21-9/2,3**) steigt die Klärtemperatur um 60 K an. Der Austausch von 1,3-Phenylen gegen Naphth-1,3-ylen erwies sich hingegen als ungünstig. Die Übergangstemperatur SmA-isotrop sinkt um 6 K. Die Ursache hierfür könnte in der Lage des zweiten Aromaten im Zentralfragment der Moleküle begründet sein, welche sich störend auswirkt. Eine relevante Vergleichsubstanz ist das Derivat des 2,7-Dihydroxynaphthalins **21-9/2,7**. Erwartungsgemäss zeigt dieses Derivat eine höhere Mesophasenstabilität. Der Austausch des 1,3-Phenylen- (**19-9**) gegen das Naphth-2,7-ylen-Fragment (**21-9/2,7**) führte zum Anstieg des Klärpunktes um 78 K.

Bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen erscheint die SmA Phase in der Art fokalkonischer Texturen und/oder zeigt homeotropes Verhalten, was für SmA-Phasen charakteristisch ist.

Es stellte sich die Frage, auf welche Weise sich die Schichtdicken sowie die Molekülpackung der SmA-Phasen im Falle der isomeren 1,2-Phenylen- und 1,3-Phenylen-Derivate unterscheiden. Hierzu wurden die entsprechenden Röntgenstrukturuntersuchungen von LOSE in der Arbeitsgruppe von DIELE an den ausgewählten Verbindungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 15 aufgelistet. Die Moleküllängen wurden an Kalottenmodellen bestimmt, wobei der Winkel am zentralen Fragment 60° bzw. 120° beträgt.

Nr	n	R <sup>4</sup>	d <sub>SmA</sub> (nm)	d <sub>B<sub>Cr</sub>/SmB</sub> (nm)	L (nm)	Δ=d <sub>SmA</sub> -L (nm)
<u>19-9</u>	9	H	3.6	4.2	4.1	0.5
<u>19-11</u>	11	H	3.9	4.53	4.6	0.7
<u>19-9/4/Cl</u>	9	Cl	3.65	4.03	4.1	0.45
<u>19-11/4/Cl</u>	11	Cl	4.0	4.73	4.6	0.6
<u>20-9</u>	9	H	3.36	4.2	3.5	0.24

Tab. 15: Moleküllängen und röntgenographisch bestimmte Schichtdicken ausgewählter Verbindungen

Für alle untersuchten Verbindungen findet man in der SmA-Phase eine Schichtdicke kleiner als die Moleküllänge. Die Streukurven der Verbindungen 19-9 und 20-9 sind in Abbildung 31 dargestellt. Die Röntgenstrukturanalyse an einer orientierten Probe zeigt eine senkrechte Anordnung der inneren und äußeren Streuung zueinander, was eine orthogonale Anordnung der Moleküle in den Schichten beweist und für beide Verbindungen eine Zuordnung als SmA-Phase stützt.

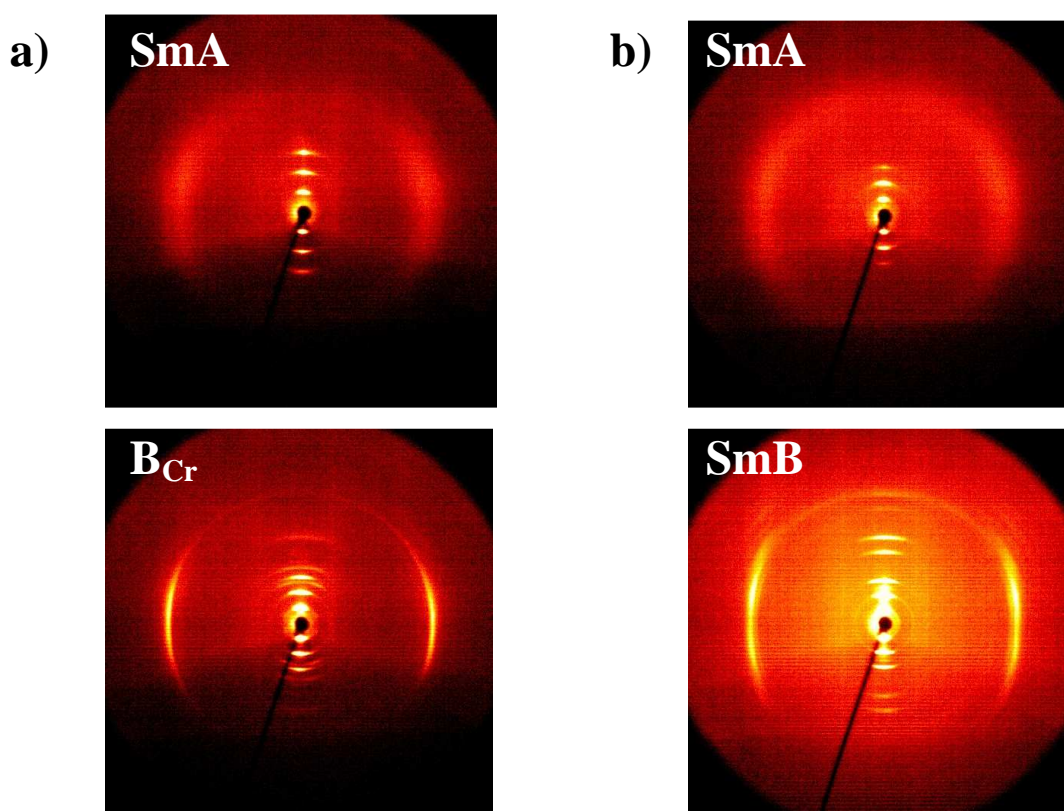


Abb. 31: Röntgendiagramme der Verbindungen a) 19-9 und b) 20-9

Zusätzlich konnte für das Resorcin-Derivat **19-9** im unterkühlten Bereich eine  $B_{Cr}$ -Phase und für das Brenzkatechin-Derivat **20-9** eine SmB-Phase vermessen werden. Beim Übergang in die Niedrigtemperaturphase ( $SmB/B_{Cr}$ ) steigen die d-Werte an und liegen in einer Größenordnung gleich der Moleküllänge.

Erstaunlicherweise unterscheiden sich die Schichtdicken  $d$  der beiden isomeren Verbindungen **19-9** und **20-9** nur unwesentlich. Für die 1,3-disubstituierte Verbindung **19-9** beträgt  $d = 3.6$  nm, ihre Moleküllänge wurde mit  $L = 4.1$  nm berechnet. Die Schichtdicke der SmA Phase der Verbindung **20-9** ist nur wenig geringer und beträgt  $d=3.36$  nm. Wir hatten eine größere Differenz erwartet und waren in unseren Vorstellungen von den bei entsprechenden Fünfkern-Mesogenen gefundenen Verhältnissen ausgegangen. Danach können 1,3-disubstituierte Verbindungen in den smektischen Schichten eine polare Ordnung aufbauen, wodurch es zur Ausbildung sogenannter „Bananen-Phasen“ kommt. Bei den 1,2-disubstituierten Brenzkatechin-Derivaten **20-9** war eher eine antiparallele Packung zu erwarten, wie sie für keilförmige Mesogene typisch ist. Solche Verbindungen zeigen mit der Ausbildung nematischer und smektischer Phasen ein konventionelles Mesophasenverhalten [15, 173]. Beide Möglichkeiten sind in Abbildung 32 skizziert.

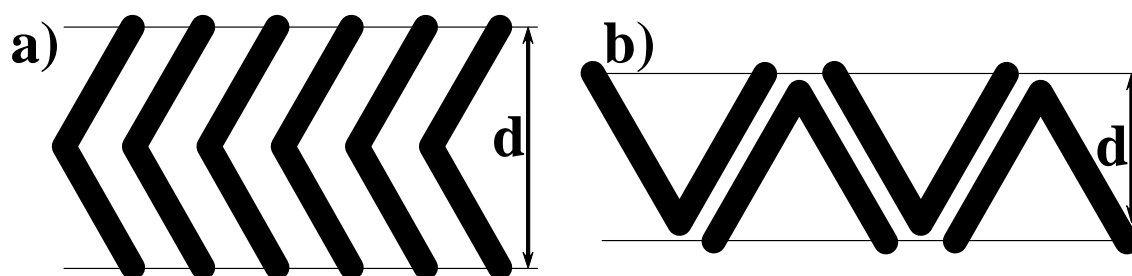


Abb. 32: Mögliche Molekülpackung a) von „1,3-Phenylen-Derivaten“, b) von „1,2-Phenylen-Derivaten“

Die Konformation eines 1,3-disubstituierten Phenylen-Derivates wurde durch Minimierung der Energie am freien Molekül **19-9** unter Anwendung des CERIUUS-2 Programms von LOSE berechnet. Die mittels Molekülsimulation erhaltene Molekülgestalt ist in Abbildung 33 dargestellt. Es ergibt sich nahezu die gleiche Moleküllänge, welche wir auch aus dem Kalottenmodell erhalten hatten.

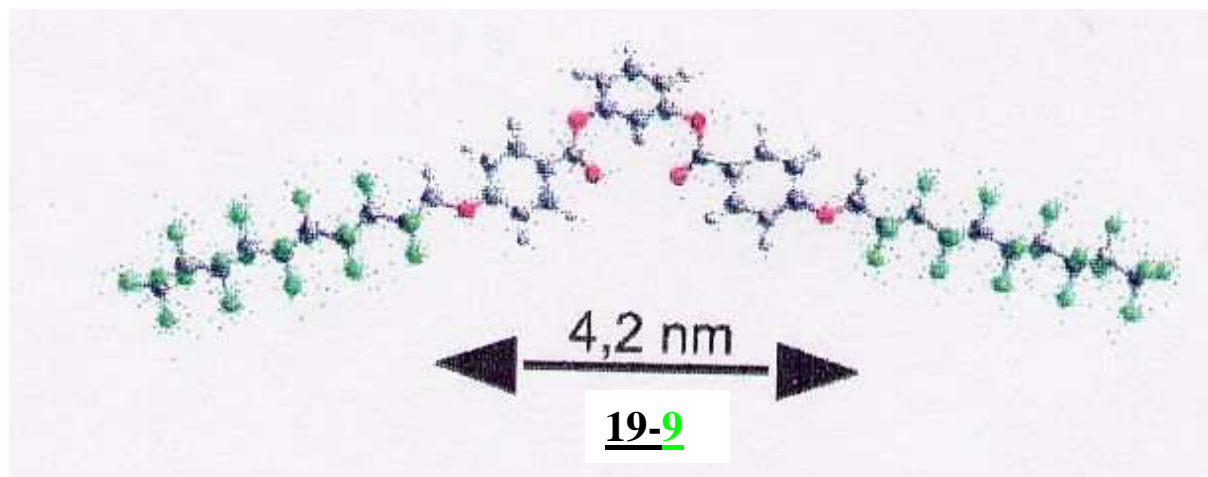


Abb. 33: Molekülmodell der Verbindung **19-9** nach D. LOSE

Das für unsere Verbindungen **19-9** und **20-9** gefundene Verhältnis  $d/L < 1$  ist für Verbindungen mit perfluorierten Fragmenten nicht ungewöhnlich. Um den Unterschied zwischen der Schichtdicke und der Moleküllänge zu erklären, könnte entweder eine veränderte Molekülkonformation angenommen oder eine Interkalation der Moleküle diskutiert werden.

Ob aus ähnlichen  $d/L$ -Werten auch auf eine vergleichbare Packung der Moleküle in den smektischen Schichten der 1,2- (**20-9**) sowie der 1,3-disubstituierten Verbindungen (**19-9**) geschlußfolgert werden kann, sei dahingestellt. Wir konnten nachweisen, dass gebogene Dreikern-Mesogene durch perfluoralkylierte terminale Gruppen zur Ausbildung von Mesophasen befähigt sind. Polare Schichtstrukturen, wie diese bei verschiedenen „Bananen-Phasen“ (z.B. SmCP, SmAP) auftreten, konnten jedoch nicht beobachtet werden.

### 5.2.3. Die NMR-Untersuchungen an ausgewählten Vertretern **19**.

Zur Bestimmung der in den kristallin-flüssigen Phasen vorliegenden Molekülkonformation wurden von GRANDE NMR-Messungen an ausgewählten Verbindungen durchgeführt. Geeignet erschienen die unsubstituierten Substanzen (**19-9**, **20-9**), die einen Vergleich der 1,3- und 1,2-stellungsisomerer Verbindungen ermöglichen sollten, sowie die Verbindungen (**19-9/2/COCH<sub>3</sub>**, **19-9/4,6/Cl**, **19-9/4/Cl**), die sich von substituierten Resorcinen ableiten. Die NMR-Messungen erfolgten in einem magnetischem Feld von 11.7 T, welches der 500 MHz Protonen- und 125.7 MHz Kohlenstofffrequenz entspricht. Alle

Spektren wurden Temperatur abwärts aufgenommen, beginnend in der isotropen Phase. Die beobachteten schmalen Linienbreiten deuten auf eine gute Direktororientierung beim Übergang in die SmA Phase hin. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 16 zusammengefaßt.

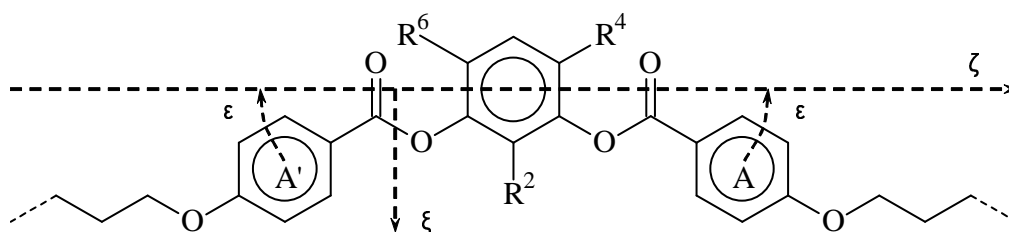


Abb.34: Parameter für die Zuordnung der Molekülkonformation

Nr	$\epsilon$ (Grad)	$\varphi$ (Grad)	Biegungswinkel $\alpha$ (Grad)
<b>19-9</b>	27.7	51.4	125
<b>19-9/2/COCH<sub>3</sub></b>	29.2	55.1	122
<b>19-9/4,6/Cl</b>	16.4	84	148
<b>19-9/4/Cl</b>	20.4 links*	46.5 links*	135
	25.3 rechts*	61.4 rechts*	
<b>20-9</b>	17.2	50.6	~ 35

\*: Substitution mit einem Chloratom „rechts“, d.h. in R<sup>4</sup>

Tab. 16: Die aus NMR-Messungen bestimmten Molekülkonformationen für die Verbindungen **19-9**, **19-9/2/COCH<sub>3</sub>**, **19-9/4,6/Cl**, **19-9/4/Cl**, **20-9**

Die Zuordnung der einzelnen molekularen Parameter erfolgte gemäß der in Abbildung 34 gezeigten Weise. Die Bezugseinheit ist der mittlere Ring, die für dessen Atome gefundenen chemischen Verschiebungen bilden die Grundlage für die Festlegung der Moleküllängsachse. Die Richtung der Para-Achsen der beiden äußeren Phenylringe äußert sich im Biegungswinkel, der mit  $\alpha = 180 - 2\epsilon$  definiert ist. Je größer  $\epsilon$ , desto kleiner der Biegungswinkel, was bedeutet, dass eine stärkere Krümmung des Moleküls vorliegt. Weiterhin sind die Ebenen der äußeren Phenylringe mehr oder weniger stark gegenüber der des mittleren Phenylringes verdreht, was mit dem Winkel  $\varphi$  ausgedrückt wird. Die Richtung der Verdrillung kann nicht festgelegt werden.

Vergleicht man die Parameter der Resorcinester **19**, so ist deutlich der Einfluß der am mittleren Ring befindlichen Substituenten zu erkennen, indem die Biegungswinkel von dem erwarteten Wert von  $120^\circ$  abweichen. Die Substitution mit einer Acetylgruppe in Position 2 (**19-9/2/COCH<sub>3</sub>**) ändert den Biegungswinkel kaum. Hingegen wird durch zwei Chloratome in den Positionen R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> das Molekül **19-9/4,6/Cl** deutlich gestreckt. Die zwei Schenkel sind nicht symmetrisch hinsichtlich der Moleküllängsachse in der 4-chlorsubstituierten Verbindung **19-9/4/Cl**. Das hat zwei Gründe:

- Die Längsachse bildet einen Winkel von circa  $5^\circ$  mit der Symmetrieachse.
- Die Konformation der zwei Carboxylgruppen ist unterschiedlich.

Der Schenkel auf der chlorsubstituierten Molekülseite schließt mit der Längsachse einen Winkel ein, welcher ähnlich der Konformation in der 4,6-dichlorsubstituierten Verbindung **19-9/4,6/Cl** ist, und der andere Schenkel einen Winkel ähnlich zu **19-9**, d.h. der unsubstituierten Verbindung. Eine Temperaturabhängigkeit der Winkel  $\varepsilon$  und  $\varphi$  ist für dieses Molekül ausgeprägt.

Die Molekülkonformation vom Diesters **20-9** des Brenzkatechins weicht erwartungsgemäß von jener der 1,3-disubstituierter Benzolderivate **19** ab. Die Para-Achsen der beiden äußeren Phenylringe schließen einen Winkel von ca.  $35^\circ$  ein, was deutlich unter  $60^\circ$  liegt. Die äußeren Schenkel haben demnach ein starkes Bestreben, sich parallel zu lagern. Im magnetischen Feld orientiert sich das Molekül entsprechend, d.h. um  $90^\circ$  verdreht im Vergleich zu den Resorcinderivaten **19**.

Eine Voraussetzung für die Bestimmung der Molekülkonformation ist die Kenntnis der Orientierungsordnungsparameter S. Auch diese können mittels NMR-Messungen erhalten werden. Die gemessenen Ordnungsgrade sind in Abbildung 35 dargestellt.

Dabei ergibt sich eine Zweiteilung: Die Ordnungsgrade des zuletzt diskutierten 1,2-disubstituierten Esters **20-9** sowie einer kalamitischen Vergleichsverbindung liegen mit  $S \sim 0.55$  in der für smektische A-Phasen erwarteten Größenordnung und zeigen auch das bekannte Sättigungsverhalten. Hingegen sind für die Resorcinderivate **19** die Ordnungsgrade von 0.38 am Klärpunkt mit einem

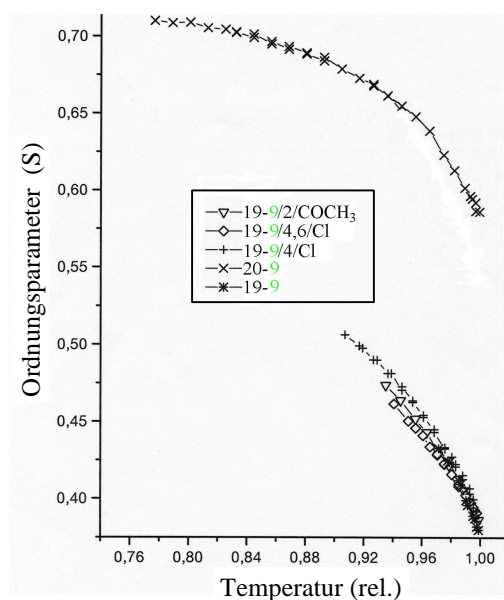


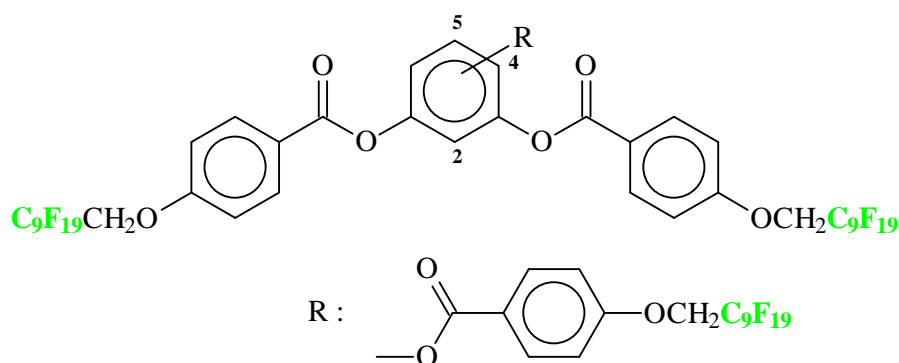
Abb. 35: Abhängigkeit des Ordnungsparameter (S) von der relativen Temperatur T

linearen Anstieg der Werte auf  $S \sim 0.45$  ungewöhnlich niedrig. Dies könnte einem Konkurrenzverhalten der Molekülgestalt einerseits und dem Streben nach einer Mikroseggregation andererseits geschuldet sein.

Die oben beschriebene Abhängigkeit der Molekülkonformation von Substituenteneffekten war bereits für bananenförmige Fünfkern-Verbindungen beschrieben worden [43, 174, 175]. Dort findet man den gleichen Trend, wie in Tabelle 16 aufgeführt. Substituenten in Nachbarschaft zu den Carboxylgruppen beeinflussen den Biegungswinkel nachhaltig. Vergleicht man die Krümmung der perfluoralkylierten Dreikern-Verbindungen **19** mit der von bananenförmigen Fünfkern-Verbindungen, so sind die Biegungswinkel bei den größeren Molekülen um ca. 10-15 ° größer. Während wir z.B. für die dichlorsubstituierte Verbindung **19-9/4,6/Cl** einen Winkel von 148 ° finden, ist die das gleiche mittlere Fragment enthaltende Fünfkern-Verbindung mit einem Biegungswinkel von ca. 165 ° nahezu gestreckt.

#### 5.2.4. 1,3,X-Phenylen-tris[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoate] **22-9**

Eine weitere Fragestellung war, wie sich die Einführung einer weiteren 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoat-Einheit in das Grundmolekül **19-9** in der Positionen 2, 4 bzw. 5 auswirkt. Die Verbindungen dieser Reihe wurden analog den Verbindungen **22-9** hergestellt, indem die entsprechenden Triphenole verestert werden



Nr	Position	Cr	Col	SmC	SmA	I
<b>22-9/2</b>	2	•	69.2 [1.94]	•	169.1 [2.94]	•
<b>22-9/4</b>	4	•	138.5 [31.41]	-	(• 125.6) [0.88]	•
<b>22-9/5</b>	5	•	82.3 [23.21]	-	-	(• 75.1) [3.06]

Tabelle 17: Phasenverhalten der Verbindungen **22-9**



Alle drei Verbindungen 22-9 weisen flüssigkristalline Eigenschaften auf, die sich jedoch hinsichtlich der ausgebildeten Mesophasen und deren Stabilität wesentlich unterscheiden. Die Verbindungen 22-9/4, 22-9/5 bilden smektische Phasen und die Verbindung 22-9/2 eine columnare Phase aus. Die Verbindung 22-9/5 zeigt mit Abstand die niedrigste Phasenstabilität, was auf einen Störeffekt der Substitution an der 5-Position des zentralen Ringes hindeutet. Entsprechende 1,3,5-Phenylen-tris(4-n-alkyloxy-benzoate) werden in der Literatur als nicht kristallin-flüssig beschrieben /159/.

Unter dem Polarisationsmikroskop kann man die SmA-Phase der Verbindungen 22-9/4, 22-9/5 in der Art einer Fächertextur beobachten. Zusätzlich zu dieser Phase erscheint für die Verbindung 22-9/4 beim Abkühlung eine SmC-Phase als Schlierentextur (Abb. 36).

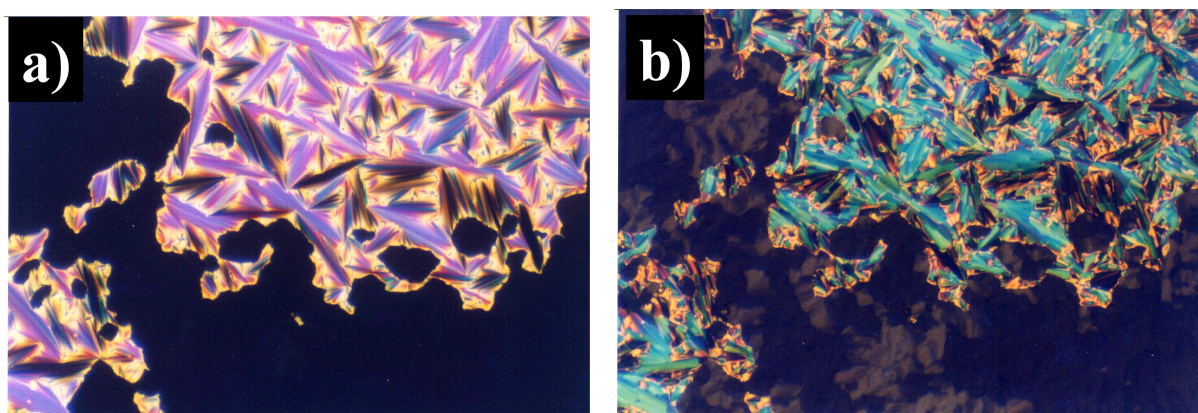


Abb.36 : Texturen der Verbindung 22-9/4 a) SmA-Phase bei 186°C; b) SmC-Phase bei 123°C

An der Verbindung 22-9/4 wurden röntgenographische Untersuchungen in der SmA-Phase vorgenommen. Der d-Wert beträgt 3.67 nm und ist damit kleiner als die Moleküllänge ( $L=4.68$  nm). Als eine Ursache dafür könnte die Interkalation der Moleküle in den Schichten angesehen werden. Messungen in der monotrop auftretenden SmC Phase waren nicht möglich.

Das Isomer 22-9/2 hingegen zeigt eine Textur, welche für eine columnare Phase typisch ist (Abb. 37). Zur Bestätigung der columnaren Struktur der Mesophase der Verbindung 22-9/2 wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse deuten auf eine columnare Phase, welche jedoch nicht näher bestimmt werden konnte. Es ist zumindest keine hexagonale Col-Phase, da die typischen Reflexverhältnisse  $1:\sqrt{3}:2$  nicht auftreten.

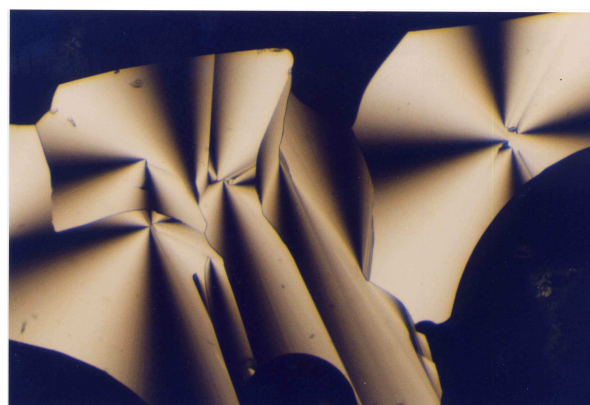


Abb.37: Textur der columnaren Phase von Verbindung 22-9/2 (157°C)

### 5.3. Symmetrisch gewinkelte Fünfkern-Mesogene mit terminalen Perfluoralkyl-Gruppen

Bis jetzt wurden die für bananenförmige Mesogene typischen B-Phasen nur bei Verbindungen mit 5 bis 7 aromatischen Ringen gefunden. Nachfolgend werden fünfkernige Mesogene beschrieben, welche als Zentralteil eine 1,3-Phenyleneinheit enthalten und in den terminalen Positionen mit perfluorierten Alkoxyketten unterschiedlicher Länge substituiert sind.

#### 5.3.1. Lateral unsubstituierte, symmetrisch gewinkelte Fünfkern-Mesogene mit terminalen Perfluoralkyl-Gruppen 24, 26

##### 5.3.1.1. Herstellung und Mesophasenverhalten von 1,3-Phenylen-bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)phenyliminomethyl]benzoaten} 24

Es war naheliegend, als erstes den Einfluß perfluoralkylierter Flügelgruppen in der Originalsubstanzklasse bananenförmiger Flüssigkristalle, den Derivaten des Resorcins, zu untersuchen. Nachfolgendes Schema (siehe Abb. 38) zeigt den Syntheseweg, auf dem üblicherweise diese Verbindungen hergestellt werden.

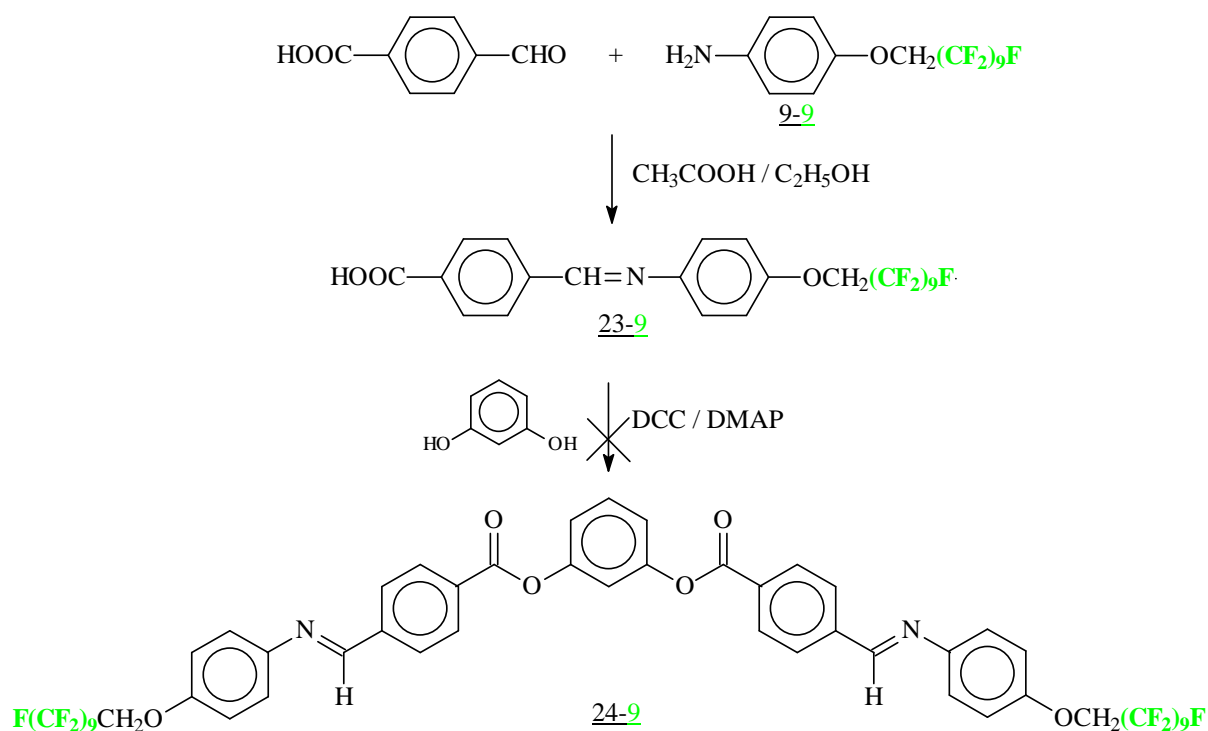


Abb. 38: „Klassischer“ Syntheseweg zur Herstellung von 1,3-Phenylen-bis[4-(4-n-subst.-phenyliminomethyl)benzoaten]

Hierbei erfolgte im ersten Syntheseschritt eine säurekatalysierte Azomethinknüpfung zwischen der Aminogruppe des entsprechenden p-substituierten Anilins **9-9** und der Formyl-Gruppe von Terephthalaldehydsäure bei Raumtemperatur. Bei der zweikernigen perfluorierten Carbonsäure **23-9** treten erwartungsgemäß mesomorphe Eigenschaften auf: Cr 228 SmA 275 I. Vergleichbare Alkyloxy-Verbindungen zeigen eine Sm/N-Polymorphie /56/. Der Anstieg der Klärpunkte um 16K bei der perfluoralkylierten Verbindung **23-9** ist im Vergleich mit der entsprechenden Decyloxyverbindung gering und mit einer starken Zersetzung der Säure beim Erhitzen bis zu diesen hohen Temperaturen verbunden. Die angegebenen Umwandlungstemperaturen wurden deshalb der ersten Aufheizkurve entnommen. Schon beim zweiten Aufheizen der Probe sinkt der Klärpunkt um 8K. Bei der weiteren Reaktion dieser Carbonsäure **23-9** mit Resorcin in Gegenwart des bewährten Kondensationsmittels DCC/DMAP in Methylenechlorid bei Raumtemperatur konnte jedoch keine Umsetzung beobachtet werden.

Deshalb wurden die 1,3-Phenylen-bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)phenylimino-methyl]benzoate} **24** auf einem anderen Weg (siehe Abb. 39) synthetisiert:

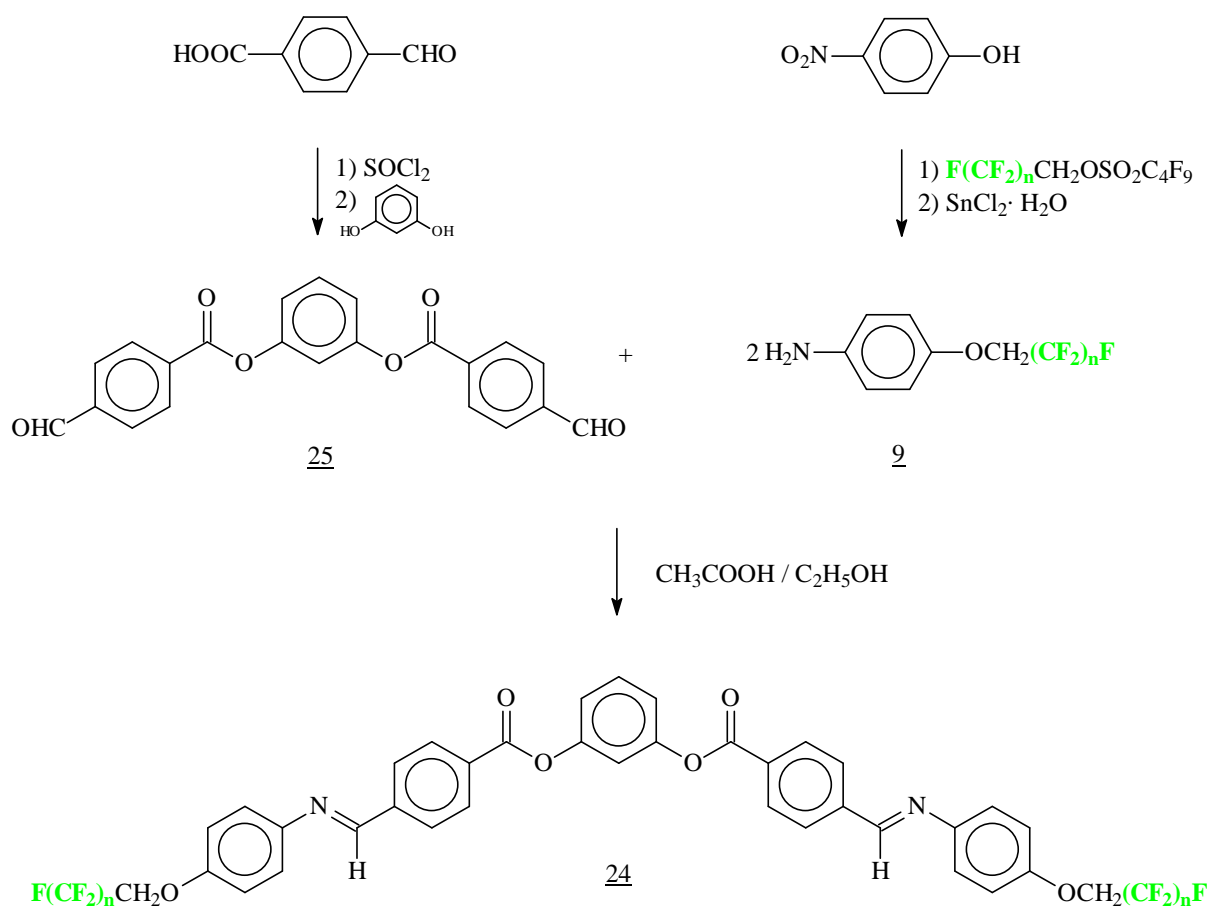
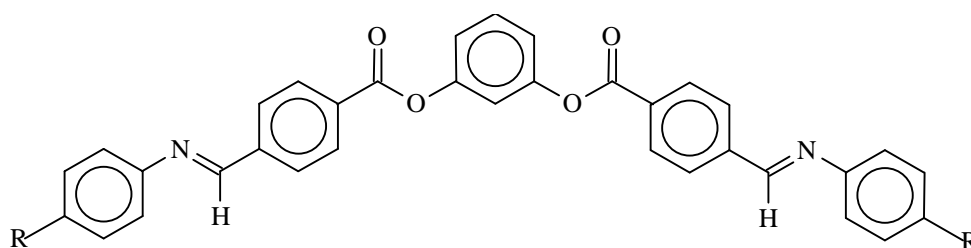


Abb. 39: Herstellung der 1,3-Phenylen-bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)-phenyliminomethyl]benzoate} **24**

Zur Einführung der Perfluoralkyl-Gruppe wurde 4-Nitrophenol mit dem entsprechenden perfluorierten Sulfonat **1** zu den 4-Nitrophenothern **7** umgesetzt. Die perfluorierten Aniline **9** wurden durch Reduktion der Nitroverbindungen **7** mittels Zinn(II)-chlorid in Ethanol synthetisiert. Die Synthese des 1,3-Phenylen-bis(4-formyl-benzoates) **25** gelingt aus Resorcin und Terephthalaldehydsäure über deren Säurechlorid. Nachfolgend erfolgte die Kondensation der Verbindung **25** mit den Anilinen **9** in Ethanol bei Raumtemperatur unter Säurekatalyse zu den gewünschten Endprodukten **24**.

Das Schmelzverhalten der bananenförmigen Fünfkern-Mesogene **24** ist in Tab. 18 dem der terminal decyloxy-substituierten Verbindung **L7** /28/ gegenübergestellt. Es zeigt sich,

- dass der Austausch der terminalen Alkyloxy- gegen die 1H,1H-Perfluoralkyloxy-Gruppen zu einer anderen Phasensequenz führt. Statt eines SmCP→B<sub>3</sub> Überganges werden eine konventionelle SmA Phase zusammen mit einer bisher nicht zugeordneten X-Phase gefunden.
- dass auch die Phasenübergangstemperaturen bananenförmiger Mesogene durch terminale Perfluoralkyl-Gruppen drastisch erhöht werden, in unserem Fall um etwa 130 K.



Es wurden nachfolgende Abkürzungen für diese Fünfkernmesogeneverbindungen angewandt: Nummer der Substanzklasse (**24**, **25**) plus Kettenlängen der Perfluoralkylketten n **F(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>**.

Nr	R	Cr	B <sub>3</sub>	SmCP/ X	SmA	I
<b>L7</b> /28/	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	• 68.3	• 136.3	SmCP	158.5	•
<b>24-9</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	• 190.3 [21.80]	-	X	244.2 [12.84]	• 284.3 [4.82]
<b>24-11</b>	C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> CH <sub>2</sub> O	• 205.0 [21.54]	-	X	231.2 [8.52]	• 289.1 [4.38]

X: auf Grund der hohen Temperatur nicht zuzuordnende Phase

Tab. 18 : Polymorphie der perfluoralkylierten Verbindungen **24** im Vergleich zur decyloxy-substituierten Verbindung **L7**

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen die Verbindungen **24** beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit in der SmA-Phase häufig eine homöotrope Textur. Beim weiteren Abkühlen erscheint die Tieftemperaturphase X in einer Textur mit zirkularen Domänen (siehe Abb. 40). Die Zuordnung dieser Tieftemperaturphase X konnte hierbei nicht erfolgen, da sich die Mesophase in einem ungünstigen Temperaturbereich für weitere physikalische Messungen befindet.

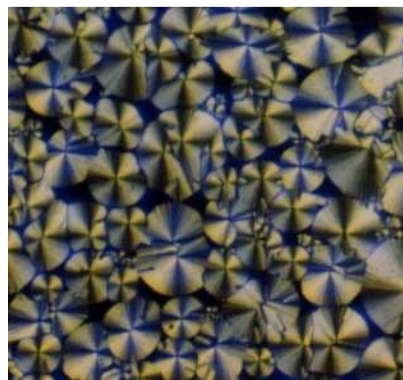
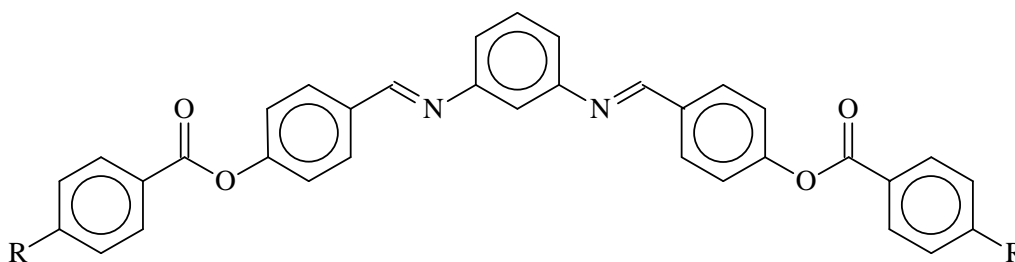


Abb. 40: Textur der Tieftemperaturphase X (Verbindung **24-9**)

### 5.3.1.2. Herstellung und Mesophasenverhalten von N,N'-Bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoyloxy]benzyliden}phenylen-1,3-diaminen **26**

Eine Änderung der Lage und der Richtung der Verknüpfungsgruppen führt zu den Verbindungen **26**. Die Phasenumwandlungstemperaturen sind in Tabelle 19 aufgeführt. Die Synthese erfolgte durch Kondensation von 1,3-Phenylendiamin mit den 4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoaten **30**, deren Herstellung im Kapitel 5.3.1.2 beschrieben wird (siehe Abb. 39).



Nr	R	Cr	B <sub>1</sub>	SmCP	SmA	I
<b>L8/9/</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	• 120	(• 117)	• 158.5	-	•
<b>26-9</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	• 198	-	• 235	• 278	•
		[14.2]	-	[4.0]	[1.6]	
<b>26-11</b>	C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> CH <sub>2</sub> O	• 200	-	• 240	• 300	•
		[10.3]		[3.1]	[1.8]	

Tab. 19 : Phasenverhalten der lateral unsubstituierten perfluorierten Verbindungen **26** zusammen mit der decyloxy-substituierten Vergleichssubstanz **L8/9/**

Die Umwandlungstemperaturen dieser Verbindungen liegen ebenfalls sehr hoch. Deshalb konnte hier die Zuordnung der Phasen nur auf der Grundlage der Polarisationsmikroskopie erfolgen. Im Vergleich zum Decyloxy-Derivat **L8** steigen die Klärtemperaturen sogar um mehr als 120 K (Verb. **26-9**) an. Bei solch hohen Temperaturen sind zum einen Zersetzungserscheinungen zu beobachten, zum anderen sind kaum noch physikalische Messungen durchführbar.

Zur Erniedrigung der Phasenumwandlungstemperaturen bieten sich verschiedene Möglichkeiten an, wie nachfolgend diskutiert wird.

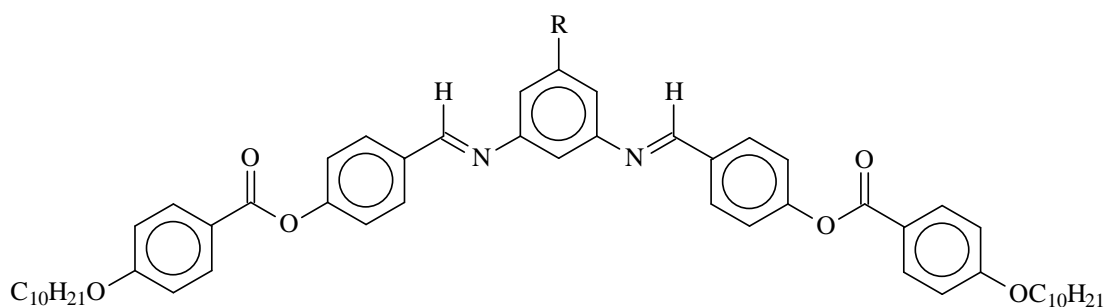
### **5.3.2. Lateral substituierte, symmetrisch gewinkelte Fünfkern-Mesogene mit terminalen Perfluoralkyl-Gruppen 31**

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, verursachen Perfluoralkylgruppen in den terminalen Positionen von bananenförmigen Fünfkern-Verbindungen sehr hohe Umwandlungstemperaturen. Um diese zu erniedrigen, existieren drei grundsätzliche Möglichkeiten:

- Die Zahl der aromatischen Ringe wird reduziert. Dies führte zwar zu kristallin-flüssigen Materialien, jedoch konnten keine B-Phasen nachgewiesen werden, wie in Kap. 5.2 beschrieben.
- Die Entkopplung des Perfluoralkyl-Fragmentes vom Rest des Moleküls durch längere aliphatische Spacer ist ein erfolgreiches Konzept, wie u.a. von SHEN et al. /147/ und EISENMANN /146/ gezeigt werden konnte.
- Die Einführung lateraler Substituenten resultiert in der Regel in niedrigeren Umwandlungstemperaturen und kann auch eine Veränderung des Mesophasentyps bewirken.

Wir entschieden uns für die letztgenannte Strategie und wählten die zuvor in Kapitel 5.3.1.2 vorgestellte Substanzklasse als Basismesogen aus. Zum Einfluss lateraler Gruppen bei bananenförmigen Mesogenen ist relativ wenig bekannt, vergleicht man dies mit den kalamitischen Flüssigkristallen. Jedoch weiß man, dass eine Substitution an der Spitze (5-Position) derart gebogener Fünfkern-Moleküle meist zum Verlust der kristallin-flüssigen Eigenschaften führt /9/. In Tabelle 20 ist ein Beispiel für die zur Debatte stehende Substanzklasse aufgeführt. In der terminal alkyloxy-substituierten Verbindung **27** bewirkt ein

Methoxycarbonyl-Substituent in der 5-Position den Verlust der kristallin-flüssigen Eigenschaften.



Nr	R	Cr	B <sub>1</sub>	SmCP	I	
<b>L9</b> /9/	H	•	120	(• 117)	• 158.5	•
<b>27</b>	COOCH <sub>3</sub>	•	102-104	-	-	•

Tab. 20 : Einfluß einer Methoxycarbonyl-Gruppe in der 5-Position einer gebogenen Fünfkern-Verbindung

Da wir einen starken Störeffekt benötigen, wählten wir eben diese 5-Position am zentralen Ring zur Einführung größerer lateraler Gruppen aus.

Die Verbindungen **26** und **31** wurden entsprechend dem in Abbildung 41 gezeigten Schema synthetisiert:

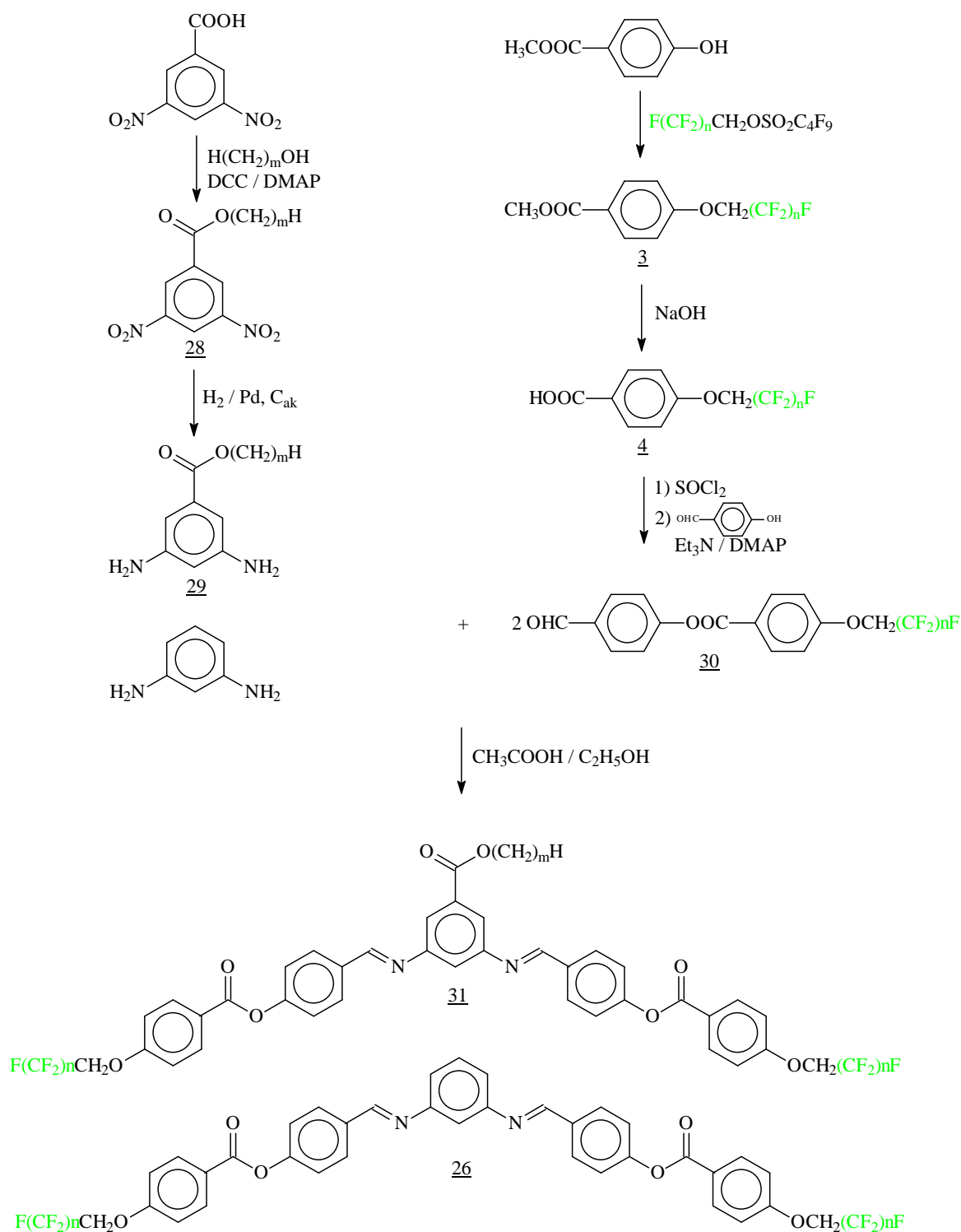


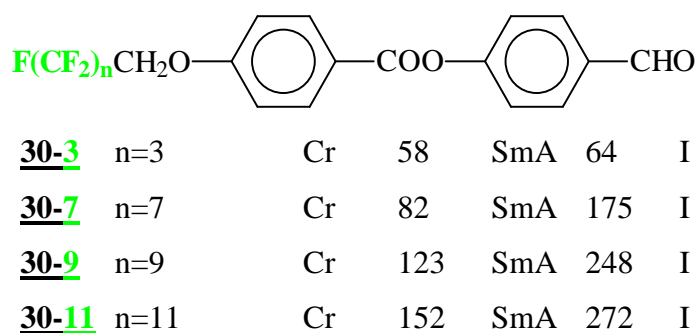
Abb. 41: Syntheschema der 3,5-Bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoyloxy]-benzylidenamino}benzoesäurealkylestern **31** sowie der unsubstituierten Analoga **26**

Die Herstellung der Alkyl 1,3-diaminobenzoate **29** wurde bereits von BAN et al. beschrieben /176/. Danach wurden die Alkyl 3,5-diaminobenzoate **29** mittels katalytischer Hydrierung der Alkyl 3,5-dinitrobenzoate **28** erhalten, welche zuvor durch Veresterung der entsprechenden n-Alkanole mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid mit Alkoholen in Pyridin gewonnen worden waren.



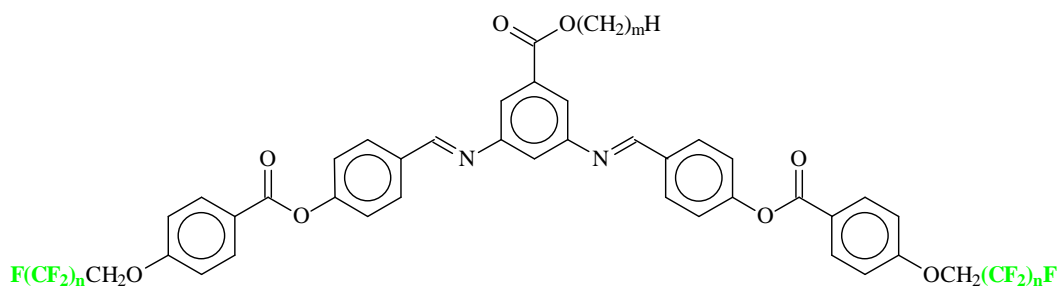
Wir bevorzugten eine Veresterung nach Steglich, indem 3,5-Dinitrobenzoesäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart von DCC / DMAP in Methylchlorid umgesetzt wurde. Die Rohprodukte wurden durch Säulenchromatographie (Eluent: Ethylacetat-Heptan) auf Kieselgel-60 und nachfolgende Umkristallisation aus Acetonitril aufgereinigt (Ausbeuten 81-89%). Die sich anschließende Hydrierung erfolgte in Ethylacetat und in Gegenwart von 10 Gew. % Pd auf Aktivkohle. Die Verbindungen **29** sind meist kristalline Substanzen. Nur das n-Butylhomologe fiel als dunkelbraune, viskose Flüssigkeit an, welche als Rohprodukt eingesetzt wurde. Die 4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoate **30** wurden durch Umsetzung der entsprechenden 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoesäurechloride mit 4-Hydroxy-benzaldehyd in Gegenwart von Triethylamin in Toluol erhalten. Im letzten Syntheseschritt erfolgte die Reaktion der Alkyl 3,5-diaminobenzoate **29** mit den entsprechenden Aldehyden **30** in absolutem Ethanol bei Gegenwart einer katalytischen Menge an Essigsäure zu den gewünschten Endprodukten **31**.

Die 4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoate **30** sind ebenfalls kristallin-flüssig (siehe Tab.21). Alle Verbindungen **30** bilden eine SmA-Phase aus. Der Klärprozeß der längerkettigen Verbindungen ( $n \geq 7$ ) ist mit Zersetzung verbunden, deshalb wurden jeweils die Daten der ersten Aufheizungskurve aufgeführt.



Tab. 21: Mesomorphe Eigenschaften der 4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoate **30**

In der Tabelle 22 sind die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien der Verbindungen **31** aufgelistet, in der Abbildung 42 ist das Phasenverhalten zweier homologer Reihen bei Verlängerung der lateralen Alkyloxycarbonyl-Gruppe dargestellt.



Die Numerierung dieser Verbindungen **31** wurde nach folgendem Prinzip durchgeführt. Die Nummer der Substanzklasse **31** plus Kettenlängen [**n/m**], n für die Perfluoralkylketten und m für die Alkylgruppe

Nr	n	m	Cr	SmCP	SmA	I			
<b>31-11/1</b>	11	1	•	173.0 [9.38]	•	185.2 [7.20]	•	262.6 [0.42]	•
<b>31-9/1</b>	9	1	•	152.4 [21.44]	•	158.4 [5.6]	•	250.0 [1.76]	•
<b>31-9/2</b>	9	2	•	156.2 [20.31]	(•)	130.9 [1.26]	•	232.9 [2.93]	•
<b>31-9/3</b>	9	3	•	91.7 [7.23]	•	111.1 [0.80]	•	241.6 [5.25]	•
<b>31-9/4</b>	9	4	•	85.9 [3.52]	•	103.6 [0.69]	•	222.5 [3.21]	•
<b>31-9/8</b>	9	8	•	102.3 [15.06]	(•)	88.0 [0.25]	•	220.6 [3.04]	•
<b>31-7/1</b>	7	1	•	140.1 [22.09]	•	145.8 [4.60]	•	224.0 [3.07]	•
<b>31-7/2</b>	7	2	•	140.7 [23.12]	(•)	105.6 [2.44]	•	207.4 [3.25]	•
<b>31-7/3</b>	7	3	•	47.4 [6.04]	-	-	•	190.3 [2.74]	•
<b>31-7/4</b>	7	4	•	68.4 [0.33]	-	-	•	189.7 [2.94]	•
<b>31-7/8</b>	7	8	•	111.4 [21.22]	-	-	•	177.5 [2.98]	•
<b>31-3/1</b>	3	1	•	116-21 [32.10]	-	-	-	-	•
<b>31-3/8</b>	3	8	•	49-55 [34.01]	-	-	-	-	•

Tab. 22 : Phasenverhalten der 3,5-Bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoyloxy]-benzylidenamino}benzoesäurealkylestern **31**

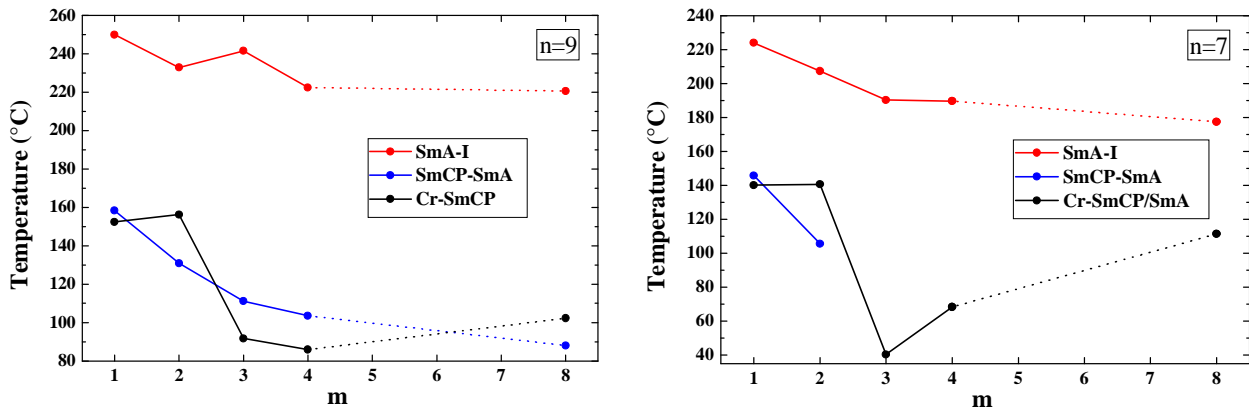


Abb. 42: Verlauf der Umwandlungstemperaturen der Verbindungen **31** bei Verlängerung der lateralen Alkyloxycarbonyl-Gruppe

Vergleicht man das Mesophasenverhalten der Verbindungen **31-11/1** und **31-9/1** mit dem der am mittleren Ring unsubstituierten Verbindungen **26-9** bzw. **26-11** so bewirkt die Einführung der lateralen Methoxycarbonyl-Gruppe eine Erniedrigung der Klärtemperaturen um ca. 30-40 K. Dies ist weniger, als vorher angenommen wurde. Noch erstaunlicher ist, dass die schrittweise Vergrößerung der lateralen Alkyloxycarbonyl-Gruppe die Mesophasenstabilität weitaus geringer beeinflusst als erwartet.

Alle Verbindungen mit 7 – 11 fluorierten C-Atomen in den terminalen Ketten zeigen flüssigkristallines Verhalten. Sie weisen eine smektische A Phase bzw. die Phasensequenz SmCP – SmA auf. Aufgrund der niedrigen Schmelztemperaturen resultieren bei einigen Verbindungen breite Mesophasenbereiche. Bei Verlängerung der lateralen Alkyloxycarbonyl-Gruppen werden die SmCP – SmA Übergangstemperaturen stärker erniedrigt als die Klärpunkte. Dieser Trend ist noch deutlicher bei den Homologen **31-7/1**, **31-7/2**, **31-7/3**, **31-7/4**, **31-7/8**, die nur sieben CF<sub>2</sub>-Einheiten in den terminalen Ketten besitzen, ausgeprägt. Bereits beim Übergang vom Methyl- zum Ethylester fällt die SmCP – SmA Umwandlungstemperatur um 40 K. Längere laterale Ketten führen zum Verlust der polaren SmCP-Phase, während die Mesophasenstabilität nur wenig beeinflusst wird, wie beim Vergleich der beiden in Abbildung 42 gezeigten Kurven zu erkennen ist. Dies bedeutet, dass die Bildung polarer smektischer Phasen stärker durch laterale Gruppen gestört und durch lange perfluorierte Seitenketten unterstützt wird. Eine weitere Verkürzung der terminalen Perfluoralkylketten führt zum Verlust der kristallin-flüssigen Eigenschaften. Die Verbindungen mit drei CF<sub>2</sub>-Einheiten sind nicht flüssigkristallin. Auf Grund der geringen Unterkühlbarkeit konnten auch keine mesomorphen Eigenschaften im monotropen Bereich nachgewiesen werden.

Die in der Tabelle 22 getroffene Zuordnung der Phasen erfolgte vorläufig anhand polarisationsmikroskopischer Untersuchungen. Die SmA-Phase konnte jedoch eindeutig durch ihre optische Textur identifiziert werden. Beim Erwärmen tritt die SmA-Phase meist stark homöotrop auf. Bei der Abkühlung der isotropen Flüssigkeit wurden die typischen fokalkonischen Texturen in Kooperation mit homeotropen Bereichen beobachtet. (siehe Abb. 43a). Bei weiterer Abkühlung erhält man die Tieftemperaturphase SmCP in Form einer unspezifischen körnigen Textur („grainy texture“, Abb. 43b), die homöotropen SmA-Bereiche gehen in eine Schlierentextur über.

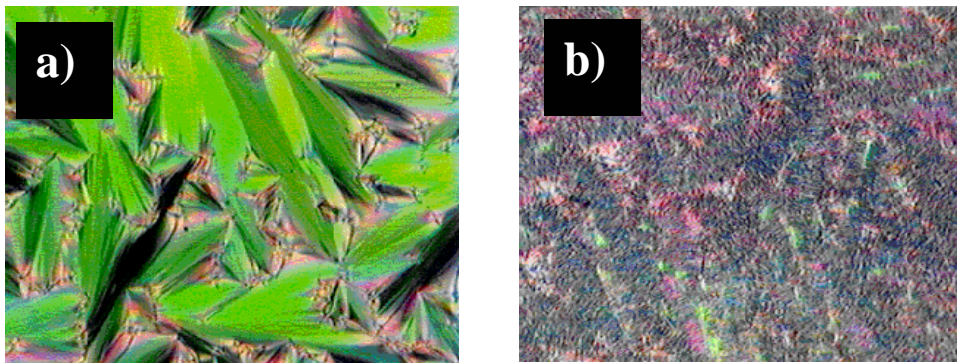


Abb. 43: Texturen der Verbindung **31-9/1** a) Fächertextur der SmA-Phase ; b) körnige („grainy texture“) der SmCP-Phase

Röntgenstrukturuntersuchungen wurden durch die hohen Temperaturen erheblich erschwert. Die über 220 °C liegenden Klärtemperaturen verhinderten die Herstellung von Monodomänen. Deshalb konnten hier nur unorientierte Proben untersucht werden. Die Abbildung 44 zeigt das Beugungsdiagramm der SmCP- und SmA-Phasen von der Verbindung **31-9/1**, welches zwei bemerkenswerte Ergebnisse erkennen läßt.

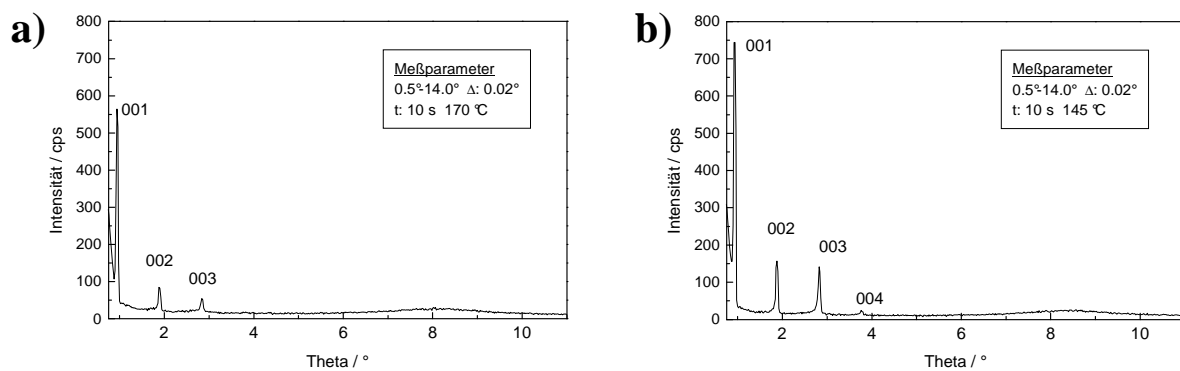


Abb. 44: Streudiagramme a) der SmA-Phase bei 170°C; b) der SmCP-Phase bei 145°C  
(Verbindung **31-9/1**)

Erstens, die Schichtabstände bleiben nahezu konstant beim Übergang von der SmA- in die SmCP-Phase, obgleich die bananenförmigen Moleküle in der letztgenannten Phase in den Schichten gemäß den elektrooptischen Messungen geneigt sein müssen. Es wird sogar eine geringe kontinuierliche Zunahme der Schichtdicke von ungefähr 0,1nm beim Übergang von der SmA- in die SmCP-Phase beobachtet, anstatt der erwarteten Verringerung (siehe Abb. 45). In den Streudiagrammen beider Phasen können im Kleinwinkelbereich mehrere scharfe Reflexe beobachtet werden, während im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung auftritt.

Zweitens, die d-Werte sind deutlich kleiner als die Länge der Moleküle, welche aus dem in Abbildung 45 gezeigten Modell bestimmt wurde.

In einigen Fällen (31-9/2, 31-9/8) konnten die Schichtabstände auf Grund des monotropen Charakters der SmCP-Phasen nicht bestimmt werden

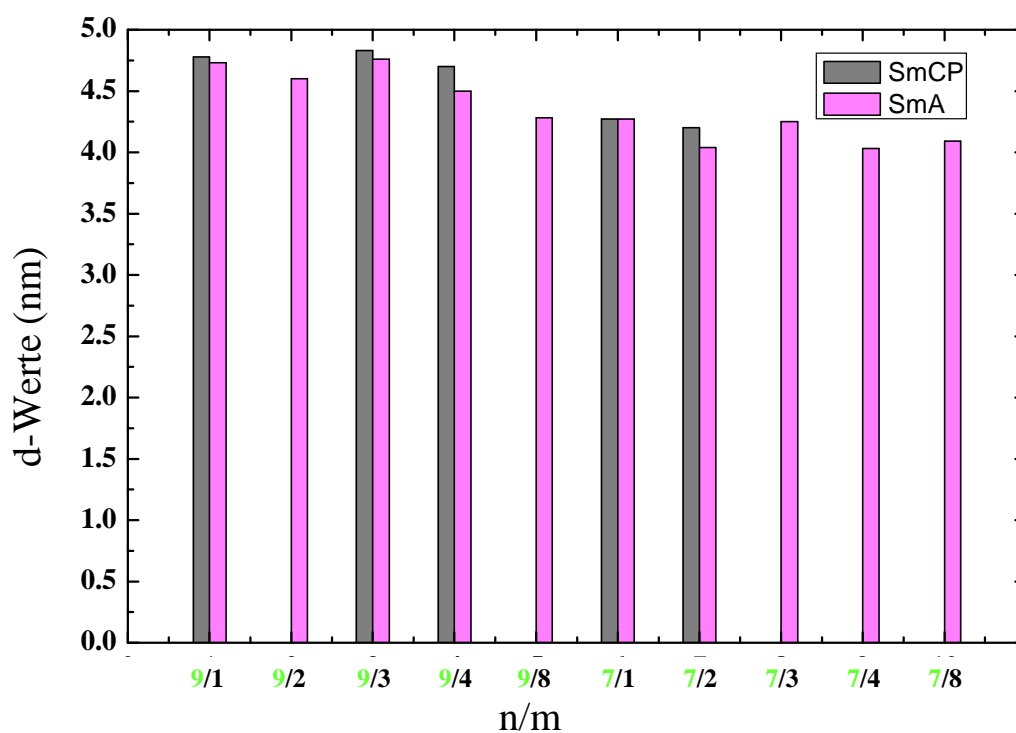


Abb. 45: d-Werte der Verbindungen 31: bei der Verbindungen 31-9/2 und 31-9/8 konnten die Schichtabstände auf Grund des monotropen Charakters der SmCP-Phasen nicht bestimmt werden

Zu Zuordnung der Phasen wurde durch elektrooptische Untersuchungen gestützt. Die Messungen erfolgten zunächst an den Verbindungen 31-11/1 und 31-9/1, den zuerst synthetisierten Homologen dieser Reihe. Allerdings wurden die Messungen durch die sehr hohen Umwandlungstemperaturen erschwert und sind in ihrer Aussage zu relativieren. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes kann man sowohl homochirale als auch racemische

Bereiche beobachten. Allerdings kann nicht zwischen ferro- und antiferroelektrischem Verhalten unterschieden werden, da durch die Orientierung der Proben bei hohen Temperaturen eine zu hohe Leitfähigkeit vorliegt. Später wurden auch die Homologen [31-9/2](#), [31-9/3](#), [31-9/8](#), [31-7/1](#) mit längeren Alkylketten im lateralen Rest vermessen. Die niedrigeren Übergangstemperaturen begünstigen in diesem Fall die Untersuchungen. Gefunden wurden jeweils zwei Peaks in der Stromantwortkurve, was auf eine SmCP<sub>A</sub>-Phase hindeutet.

Bei der Aufstellung eines Packungsmodells wurden sowohl die durch Röntgenstrukturuntersuchungen gefundenen Schichtdicken als auch NMR-spektroskopische Ergebnisse genutzt. Für die Festlegung der Konformation des mittleren Teiles des Moleküles wurden NMR-Daten von analogen Dreikern-Verbindungen (siehe Kapitel 5.2) zugrunde gelegt. Für diese Moleküle war ein Biegungswinkel von 120° aus der anisotropen <sup>13</sup>C-Verschiebungsmessung bestimmt worden. Es wird weiterhin angenommen, dass die perfluorierten Ketten parallel zu der molekularen Längsachse angeordnet sind. Auch ist im Falle der Dreikern-Verbindung der Schichtabstand  $d$  (3.6 nm) eindeutig niedriger als die Moleküllänge  $L$  (4.2 nm), was auf

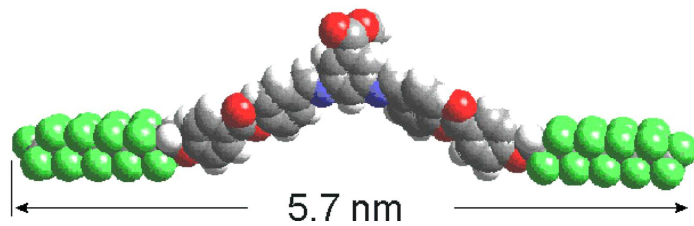


Abb.46: Kalottenmodell der Verbindung [31-9/1](#)

eine partielle Überlappung der perfluorierten Ketten hindeutet. Eine Übertragung dieser an den gebogenen Dreikern-Mesogenen erhaltenen Ergebnisse auf die Verbindungen [31](#) erscheint gerechtfertigt (siehe Abb. 46).

Es resultieren die in Abbildung 47 gezeigten Packungsverhältnisse. Danach liegt in der SmA-Phase eine Interkalation der terminalen Perfluoralkylketten vor, während in der sterisch begünstigten polaren Packung der SmCP-Phase Monoschichten zu diskutieren sind. Dieses Modell gibt eine plausible Erklärung für den beobachteten Anstieg der Schichtdicken  $d$  beim Übergang von der orthogonalen SmA-Phase in die „geneigten“ SmCP-Phase.

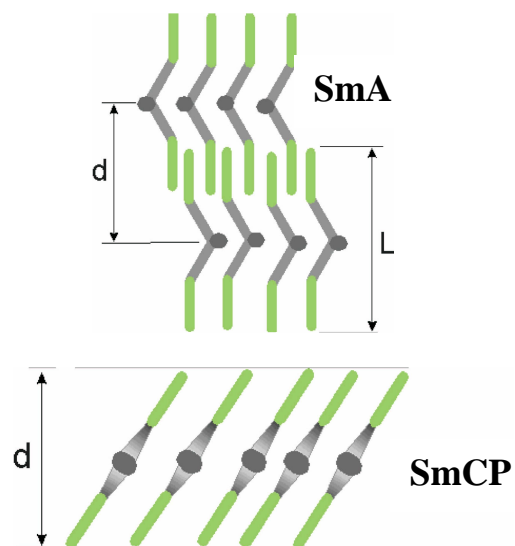


Abb. 47 : Model für die Molekülpackung in der Schichten

## 5.4. Zwillingsmoleküle

Es wurden symmetrische Dimere synthetisiert, in denen die Zweikern-Mesogene, welche eine perfluoralkylierte Flügelgruppe besitzen, durch einen flexiblen Spacer terminal-terminal miteinander verbunden sind. Es wird sowohl die Länge der Perfluoralkylketten als auch die Art der Spacer variiert.

### 5.4.1 Symmetrische Dimere mit perfluoralkylierten Flügelgruppen und einem $\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{OOC}$ -Spacer **34**

Die  $\alpha,\omega$ -Alkylen-bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzylidenamino]benzoate} **34** wurden auf dem in Abbildung 48 gezeigten Syntheseweg synthetisiert:

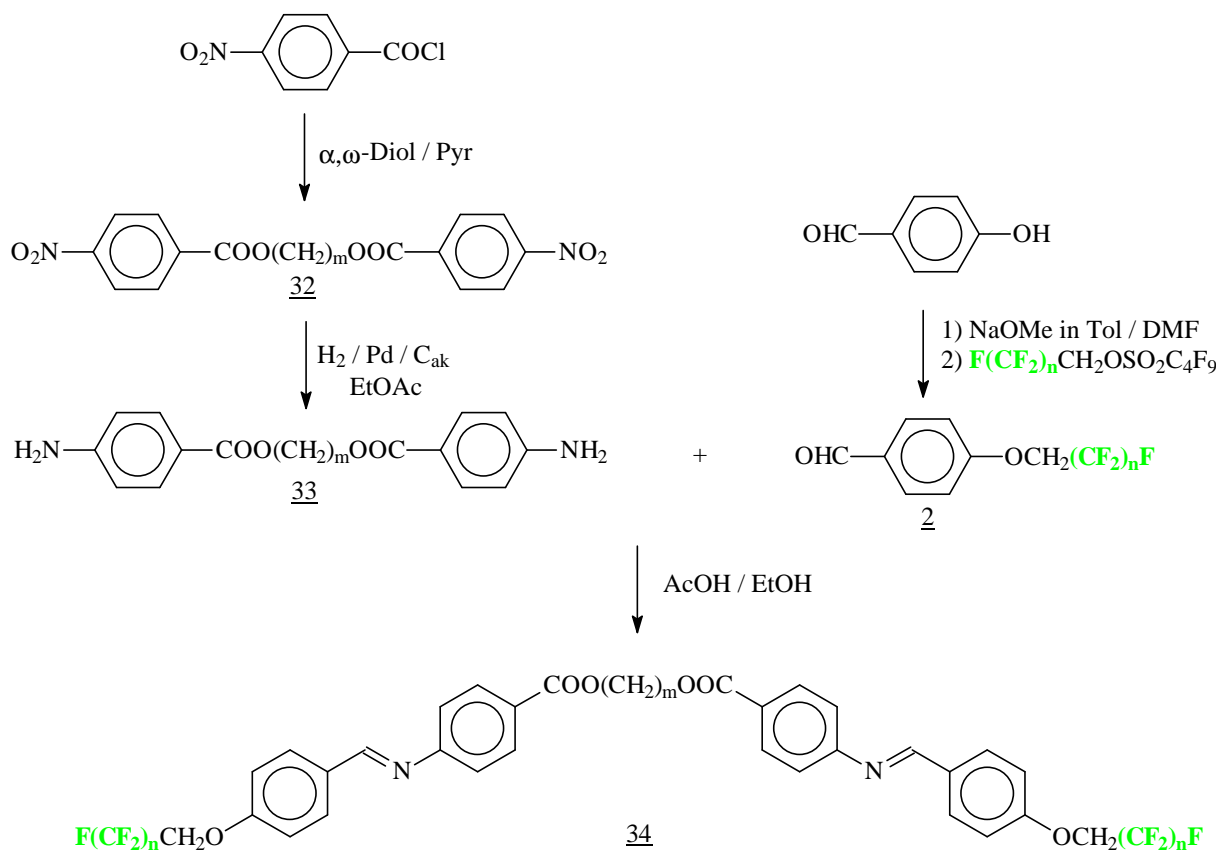
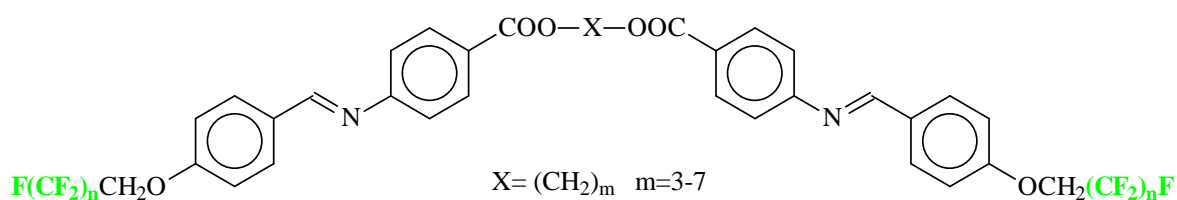


Abb. 48: Synthese der  $\alpha,\omega$ -Alkylen-bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzylidenamino]benzoate} **34**

Die Diamine **33** wurden in unserer Arbeitsgruppe von K. PELZ zur Verfügung gestellt. Zur Einführung der Perfluoralkylgruppe in den 4-Hydroxy-benzaldehyd wird dieser mittels Natriummethanolat in das Natriumphenolat überführt, welches im Anschluß daran mit dem entsprechenden 1H,1H-Perfluoralkyl-perfluorbutylsulfonaten **1** in einem Gemisch aus Toluol/DMF zur Reaktion gebracht wurde. Die Produkte wurden durch Extraktion mittels

Toluol aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Die Herstellung der Endverbindungen **34** erfolgte durch eine Kondensationsreaktion der 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzaldehyde **2** mit den Diaminen **33** in abs. Ethanol und in Gegenwart einer katalytische Menge an Essigsäure. Die Reinigung der Endprodukte gelingt je nach Länge der perfluorierten Kette durch Umkristallisation aus DMF-Toluol (n=7, 9) oder aus Ethanol (n=3).

Das kristallin-flüssige Verhalten der  $\alpha,\omega$ -Alkylen-bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzylidenamino]benzoate} **34** ist in der Tabelle 23 zusammengefaßt und in Abbildung 49 graphisch dargestellt.



Es wurden folgende Abkürzungen für diese Verbindungen angewandt. Nummer der Substanzklasse (**34**) plus Kettenlängen [n/m], n für die Anzahl von CF<sub>2</sub>-Einheiten pro Perfluoralkylkette und m für die Zahl der CH<sub>2</sub>-Einheiten im Alkylspacer.

Nr	Cr	SmX	SmC	SmA <sub>T</sub>	SmA <sub>H</sub>	I
<b>34-9/3</b>	• [46.1]	-	-	-	• 224.3 [12.0]	• 252.4 [4.9]
<b>34-9/4</b>	• [47.3]	-	•	233.0 [3.9]	-	• 271.4 [7.7]
<b>34-9/5</b>	• [36.7]	-	-	-	• 233.9 [5.8]	• 252.7 [5.9]
<b>34-9/6</b>	• [32.8]	-	•	205.2 [5.4]	-	• [5.9]
<b>34-9/7</b>	• [42.7]	• 167 [3.6]	-	-	•* 168.6 [1.1]	• 237.1 [5.0]
<b>34-7/3</b>	• [33.9]	-	-	-	• 221.7 [13.7]	• 238.0 [5.3]
<b>34-7/4</b>	• [38.6]	-	•	211.2 [2.1]	-	• 250.1 [10.0]
<b>34-7/5</b>	• [23.0]	-	-	-	• 228.4 [4.9]	• 234.5 [9.0]
<b>34-7/6</b>	• [34.2]	-	•	188.9 [5.2]	-	• 230.3 [8.7]
<b>34-7/7</b>	• [41.9]	-	-	-	• 161.3 [[4.7]	• 209.2 [5.5]
<b>34-3/3</b>	• [15.9]	-	-	-	• 184.9 [17.7]	-
<b>34-3/4</b>	• [46.83]	-	-	-	(• 172.0 [8.65]	-
<b>34-3/5</b>	• [27.7]	-	-	-	• 179.4 [16.3]	-



<u>34-3/6</u>	•	177.4	-	-	-	-	-	-	-	-	•
		[50.50]									
<u>34-3/7</u>	•	166.4	-	-	-	-	-	-	-	-	•
		[57.75]									

SmX: ist eine flüssigkristalline Phase zweidimensionaler Ordnung

\*Diese SmA<sub>T</sub> ist eine spezifische Tieftemperaturphase, die nur bei einer Verbindung 34-9/7 auftritt

Tab. 23 : Mesomorphe Eigenschaften der Verbindungen 34-n/m.

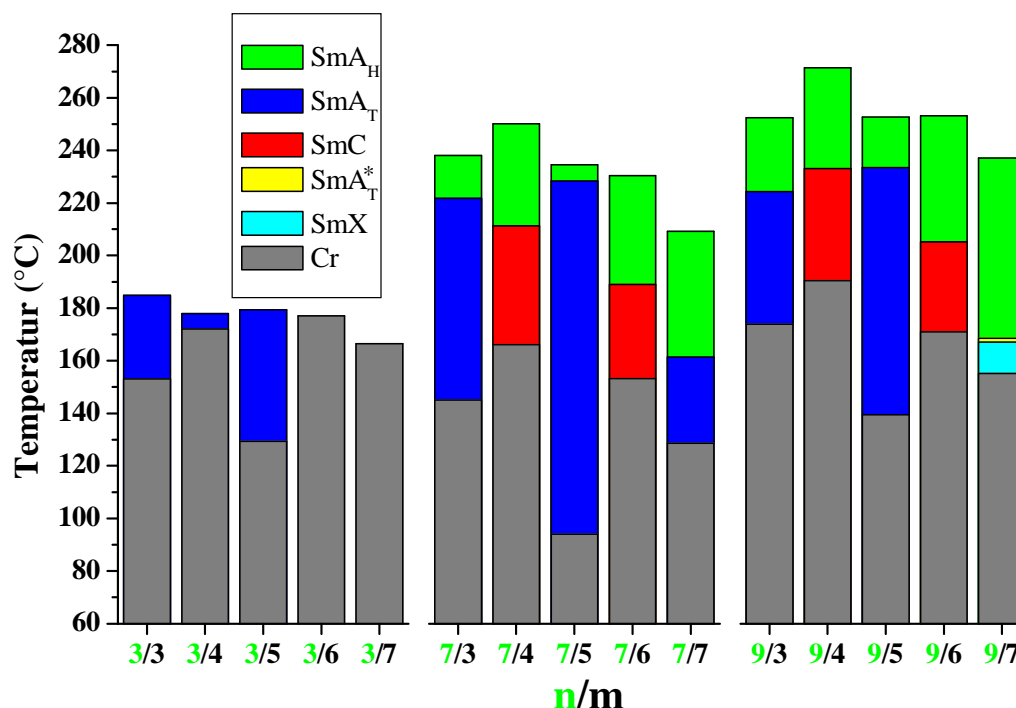


Abb. 49: Flüssigkristalline Eigenschaften der Zwillingsverbindungen 34

Erwartungsgemäß ist sowohl die Länge der perfluorierten Kette (n) als auch die des Spacers  $X = (\text{CH}_2)_m$  von entscheidendem Einfluß auf das mesogene Verhalten. Es treten deutliche Unterschiede zwischen den Verbindungen mit ungeradzahliger und geradzahliger Anzahl von Methylengruppen im Spacer auf. Bei einigen Verbindungen mit ungeradzahligem Spacer können zwei SmA-Phasen beobachtet werden, die nachfolgend als Hochtemperaturphase (SmA<sub>H</sub>) und Tieftemperaturphase (SmA<sub>T</sub>) bezeichnet werden sollen. Die Verbindungen mit geradzahligem Spacern 34-7/4, 34-9/4, 34-7/6, 34-9/6 zeigen dagegen eine SmC-SmA-Polymorphie.

Bekannt ist, dass die mesomorphen Eigenschaften in der Reihe terminalverkoppelter Dimere im Wesentlichen von der Länge sowie der Art und der Position der Verknüpfungsgruppen abhängt. Bei diesen Verbindungen spielt der „odd-even“-Effekt des Spacers eine wesentliche Rolle (Abb. 50) /177/.

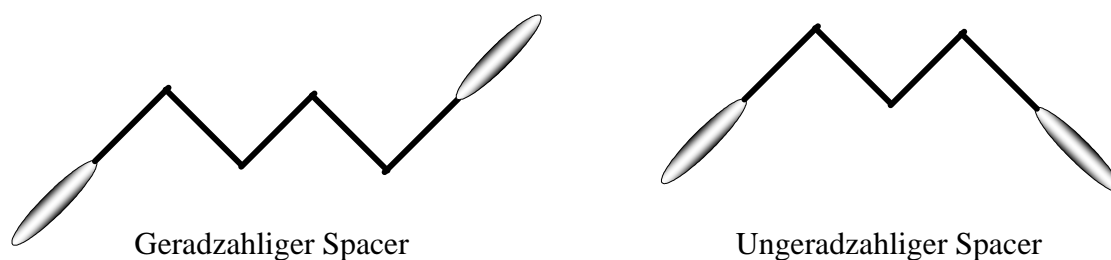


Abb. 50 : Einfluss des Spacers auf die Molekülstruktur („*odd-even*“-Effekt)

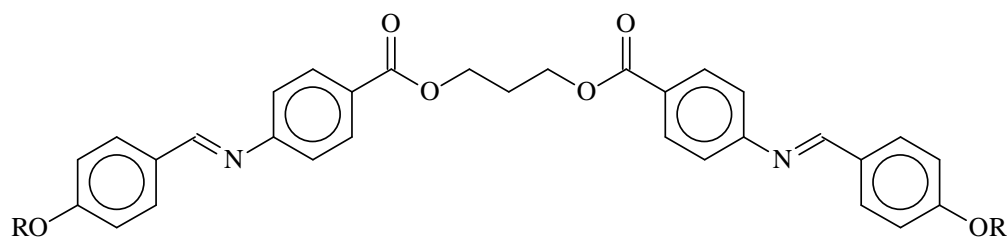
Generell bilden Mesogene mit geradzahligem Spacer eher smektische und nematische Phasen aus, während Mesogene mit ungeradzahligem Spacer eher Schichtstrukturen ausbilden, in denen die mesogenen Einheiten gegenüber der Schichtnormalen geneigt sind, was unter anderem für das Auftreten der „Bananen-Phasen“ verantwortlich ist /177,179/.

Von grosser Bedeutung ist ebenfalls das Verhältnis der Spacerlänge zur Länge der terminalen Ketten. In Abhängigkeit von diesem Verhältnis treten Strukturen auf, deren Schichtdicke durch Interkalation etwa der halben Moleküllänge (Im Falle der Mesogene mit einer Länge der terminalen Ketten, welche kleiner oder vergleichbar mit der Länge des Spacers ist.) oder der gesamten Länge der Moleküle (Im Falle der Mesogene mit einer Länge der terminalen Ketten, welche bedeutend grösser als die Länge des Spacers ist.) entspricht /178,179/.

Die Homologen mit ungeradzahligem Spacer und relativ kurzen terminalen Ketten **34-3/3**, **34-3/5** bilden nur eine SmA Phase aus. Entsprechende Verbindungen mit relativ langen terminalen Ketten **34-7/3**, **34-9/3**, **34-7/5**, **34-9/5**, **34-7/7**, **34-9/7** zeigen hingegen zwei smektische A Phasen, die unmittelbar ineinander übergehen. Es ist bemerkenswert, dass hierbei die Übergangsenthalpien  $SmA_T - SmA_H$  relativ hoch sind, d.h. in der gleichen Größenordnung wie die Klärenthalpien liegen können (Tabelle 23).

Es ist bekannt, dass die Bildung unterschiedlicher SmA-Phasen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen terminaler polarer Verbindungen oder durch eine sterische Asymmetrie der Moleküle verursacht werden kann. In der Literatur wurde bereits über zwei Beispiele für unsymmetrische Zwillingsmoleküle mit polymorphen SmA-Phasen berichtet /180, 181/.

Erwähnt werden soll an dieser Stelle ferner, dass entsprechende terminal alkyloxysubstituierte Derivate bekannt sind, welche eine SmA- oder SmC-Phase entsprechend der Spacerlänge besitzen /182/. So bildet z.B. das Decyloxy-Analoge **L10** der Verbindung **34-9/7** eine monotrope SmA-Phase aus (Abb. 51). Vergleicht man das Mesophasenverhalten der beiden Verbindungen, so bewirkt der Austausch der terminalen Alkoxy-Gruppen durch 1H-1H-Perfluorodecyloxy-Gruppen eine Erhöhung der Klärtemperatur um 155 K.

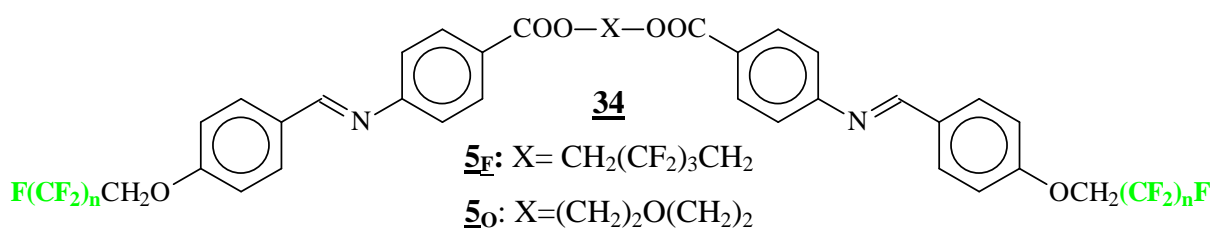


**34-9/7** R= C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>CH<sub>2</sub> Cr 173.9 SmA<sub>T</sub> 224.3 SmA<sub>H</sub> 252.4 I

**L10** /182/ R= C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> Cr 120.5 (SmA 97.5) I

Abb. 51: Phasenverhalten der perfluorierten Verbindung **34-9/7** zusammen mit der decyloxy-substituierten Vergleichssubstanz **L10**

Die Tabelle 24 enthält die Übergangstemperaturen und -enthalpien von Zwillingmolekülen mit modifizierten Spacern. Wenn im Pentamethylen-Spacer die zentrale Methylengruppe durch Sauerstoff ausgetauscht wird, so folgt keine wesentliche Veränderung des Phasenverhaltens, die Klärtemperaturen werden jedoch etwas erhöht. Die Substitution von drei CH<sub>2</sub>-Einheiten durch drei CF<sub>2</sub>-Gruppen im Spacer erniedrigt die Klärpunkte im Vergleich zu denen der analogen 1,5-pentamethylen-verknüpften Verbindungen um ca. 50 K. Wichtiger ist jedoch, dass die Flexibilität der Spacers durch diese Variationen verändert wird, was einen Einfluss auf die Molekülgestalt sowie auf den Typ der smektischen A Phase hat.



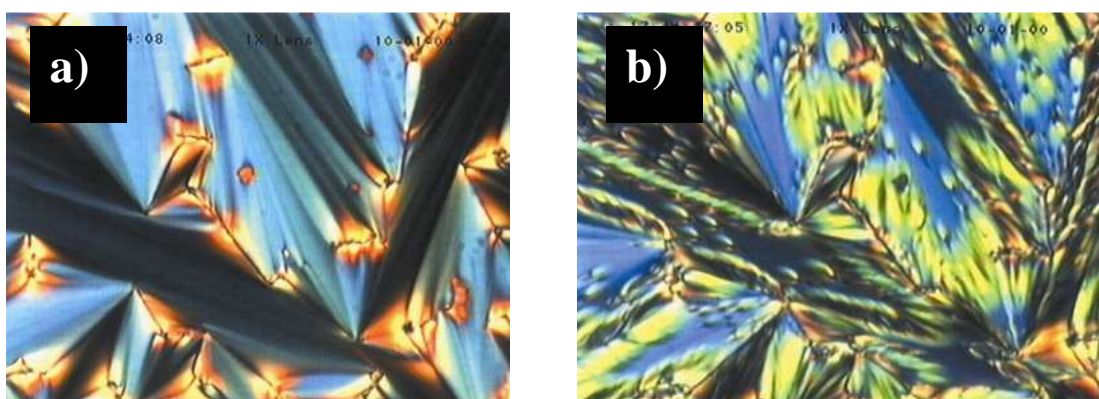
Es wurden folgende Abkürzungen für diese Verbindungen angewandt. Nummer der Substanzklasse **34** plus Kettenlängen [n/m], m für die Alkylspacer und n für die Perfluoralkylketten. **5<sub>F</sub>** bedeutet, dass die drei mittleren CH<sub>2</sub>-Einheiten des Pentamethylen-Spacers durch CF<sub>2</sub>-Gruppen ersetzt sind. Und die Abkürzung **5<sub>O</sub>** wird für den Spacer verwendet, in welchem die zentrale Methylengruppe des Pentamethylen-Spacer durch Sauerstoff ersetzt ist.

Nr	Cr	SmA <sub>T</sub>	SmA <sub>H</sub>	I
<b>34-9/5<sub>F</sub></b>	•	172.4 [54.3]	-	•
<b>34-9/5<sub>O</sub></b>	•	106.1 [41.0]	•	•
<b>34-7/5<sub>F</sub></b>	•	143.4 [42.6]	-	•
<b>34-7/5<sub>O</sub></b>	•	110.0 [44.7]	•	•

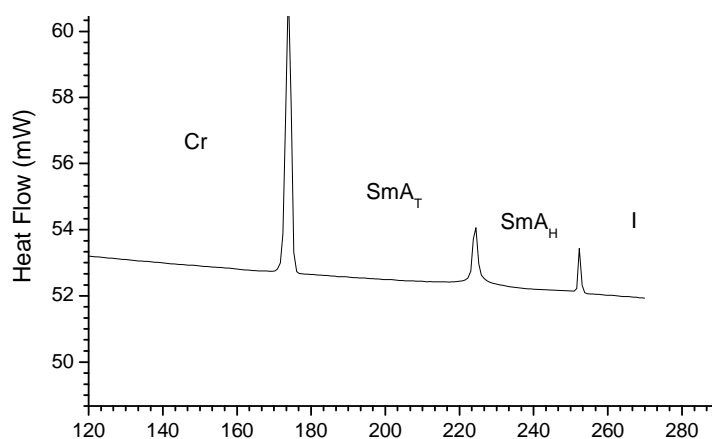
<b>34-3/5<sub>F</sub></b>	•	179.5 [50.5]	-	-	-	-	•
<b>34-3/5<sub>O</sub></b>	•	142.3 [46.2]	•	203.1 [20.6]	-	-	•

Tabelle 24: Mesomorphe Eigenschaften der Verbindungen **34** mit modifizierten Spacern

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **34** zeigten, dass die SmA Phasen der meisten Verbindungen bevorzugt eine homeotrope Textur ausbilden. Um eine ausgeprägte Fächertextur (Abb. 52a) zu erhalten, war eine Vorbehandlung der Glasoberflächen mit Trimethylsilylchlorid notwendig. In den Verbindungen mit dimorphen SmA Phasen wird der Übergang von der Hochtemperaturphase (SmA<sub>H</sub>) in die Tieftemperaturphase (SmA<sub>T</sub>) durch eine geringe Änderung der Doppelbrechung angezeigt. Beim weiteren Abkühlen erscheinen Streifen von einigen kleinen elliptischen Domänen, welche in einer eher ungewöhnlichen Fächertextur resultieren (Abb. 52b).

Abb. 52: Texturen von den Hochtemperatur- und Tieftemperatur-SmA Phasen der Verbindung **34-9/3**

Die Bestimmung der SmA-SmA Umwandlungstemperaturen wurde dadurch erleichtert, dass der Übergang zwischen den beiden Phasen mittels DSC-Messungen eindeutig nachgewiesen werden kann, wie am Beispiel der

Abb. 53: DSC-Kurve für die Substanz **34-9/3**

Verbindung 34-9/3 in Abbildung 53 dargestellt ist.

Bei der Abkühlung der  $\text{SmA}_T$ -Phase von der Verbindung 34-9/7 erscheint eine weitere, als  $\text{SmX}$  bezeichnete Phase. Diese Phase zeigt sich als schwach doppelbrechende Mosaiktextur, wenn sie aus einer homöotropen  $\text{SmA}_T$ -Phase entsteht (Abb. 54).



Abb. 54: Mosaiktexturen der  $\text{SmX}$ -Phase von der Verbindung 34-9/7

Falls sich die  $\text{SmX}$ -Phase beim Abkühlen der Fächertextur (Abb. 55a) bildet, dann wird die zuvor glatte Fächertextur in eine Art gebrochene Fächertextur (Abb. 55b) umgewandelt. Es sollte hervorgehoben werden, daß auch für Verb. 34-9/7 die Umwandlung zwischen den dimorphen  $\text{SmA}$ -Phasen und auch der Übergang  $\text{SmX-SmA}_T$  eindeutig durch kalorimetrische Messungen (siehe hierzu die Übergangsenthalpien in Tabelle 23) nachgewiesen werden kann.

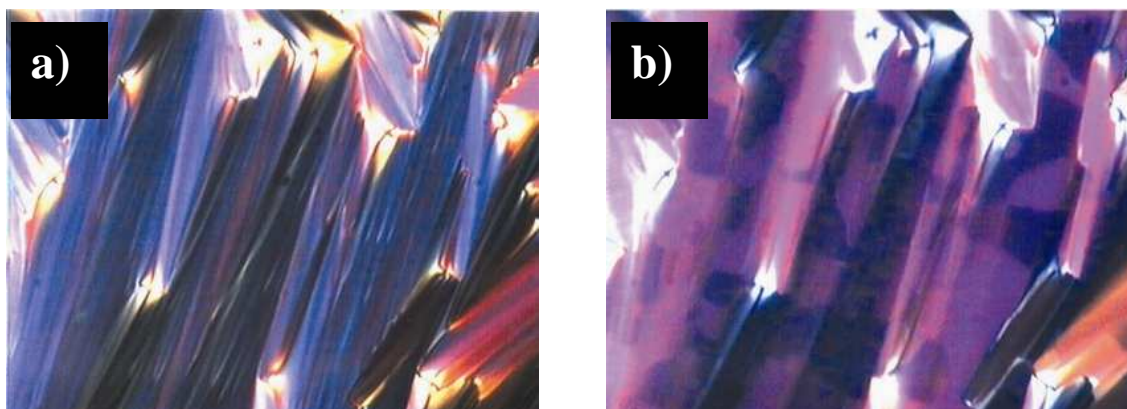


Abb. 55: Texturen: a) der  $\text{SmA}_T$ -; b) und der  $\text{SmX}$ -Phase von Verbindung 34-9/7

Im Falle der Homologen mit kurzen perfluorierten Ketten (34-3/3 und 34-3/5) wächst die  $\text{SmA}$ -Phase bevorzugt in Form zirkularer Domänen. In diesen sind die smektischen Schichten mehr oder weniger senkrecht zum Substrat ausgerichtet und bilden Kreise um das Domänenzentrum. Dies wird durch eine schwarze Auslöschung angezeigt, welche mit der Richtung der gekreuzten Polarisatoren übereinstimmt (Abb. 56a). Andererseits erscheinen auch ungewöhnliche „rosette-like“ Texturen (Abb. 56b).

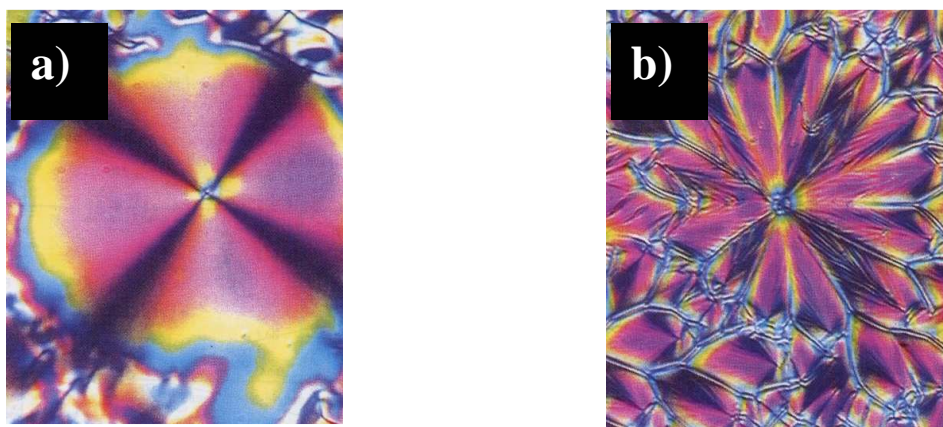
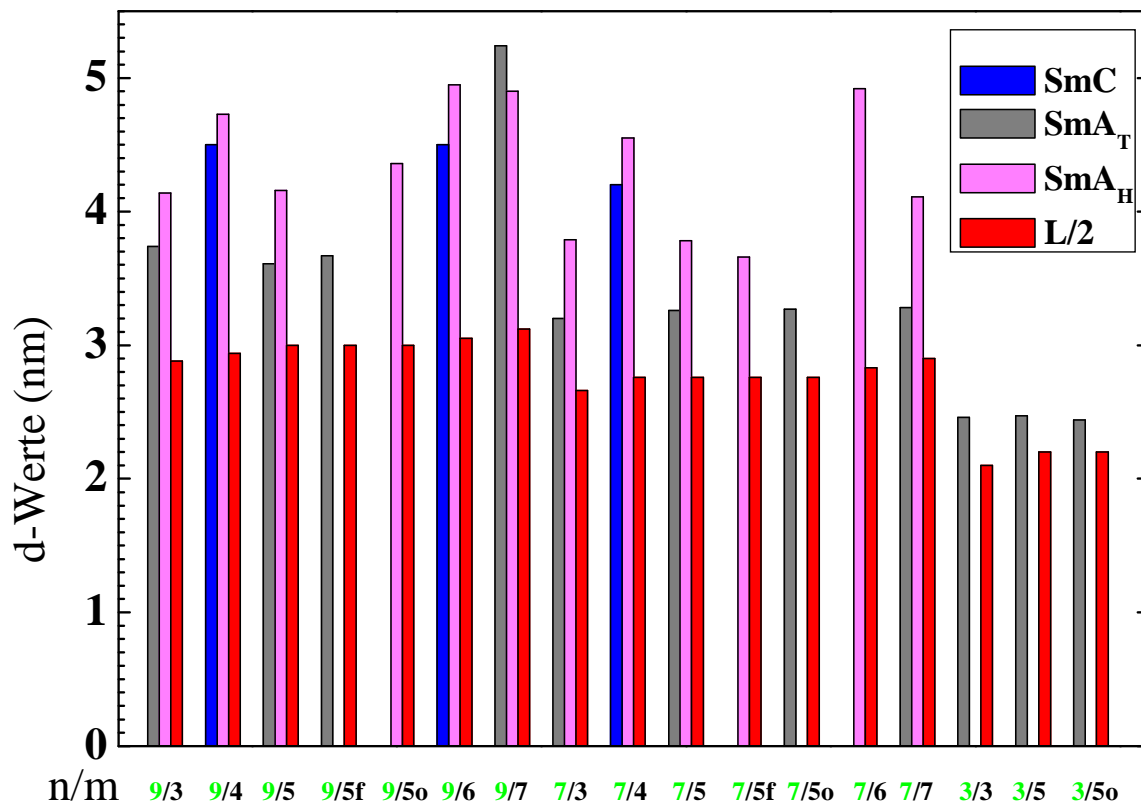


Abb. 56: Texturen der Verbindung 34-3/3 : a) SmA-Phase in Form zirkularer Domänen; b) SmA-Phase in Form „rosette-like“ Texturen

Im Gegensatz zu den zuvor genannten Verbindungen zeigen die Homologen mit geradzahligen Spacern die Phasensequenz SmC-SmA. Es ist bemerkenswert, dass die Übergangsenthalpien relativ hoch sind, was auf einen Übergang erster Ordnung hindeutet (Tab. 23). Die SmC-Phase dieser Verbindungen erscheint dabei als charakteristische Schlierentextur oder gebrochene Fächertextur.

Das Phasenverhalten der Verbindungen mit modifizierten Spacern wird im Vergleich zu den Verbindungen mit Alkylspacern merklich verändert (siehe Tab. 24). Die Spacer - $(\text{CH}_2)(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)$ - und  $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$  (bezeichnet als  $\underline{5}_F$  und  $\underline{5}_O$ ) können als modifizierte Analoge von  $-(\text{CH}_2)_5-$  betrachtet werden. Entsprechend den Texturbeobachtungen wurden die flüssigkristallinen Phasen der Verbindungen 34-9/5<sub>F</sub> und 34-7/5<sub>F</sub> als eine SmA<sub>H</sub> Phase identifiziert. Die Verbindungen 34-3/5<sub>O</sub>, 34-7/5<sub>O</sub> und bilden hingegen eine SmA<sub>T</sub> Phase. Nur bei Verbindung 34-9/5<sub>O</sub> kann sowohl eine SmA<sub>T</sub> als auch eine SmA<sub>H</sub> Phase beobachtet werden.

Beide SmA Phasen wurden als orthogonale Phasen ohne Ordnung innerhalb der Schichten erkannt. Von Interesse waren insbesondere mögliche Unterschiede in den Phasenstrukturen. Hierzu wurden Röntgenuntersuchungen von EREMIN in der Arbeitsgruppe von DIELE durchgeführt /183/. Diese Messungen waren wegen der hohen Umwandlungstemperaturen dieser Verbindungen nur schwer durchführbar. Untersuchungen an orientierten Proben waren nur an ausgewählten Verbindungen möglich. In der Abbildung 57 sind die d-Werte zusammen mit den halben Moleküllängen ( $L/2$ ) aufgeführt.

Abb. 57: d-Werte der Verbindungen 34-n/m

Folgende Schlußfolgerungen können daraus gezogen werden:

- Für eine gegebene Spacerlänge (m) nehmen die d-Werte mit dem Anwachsen der terminalen Kettenlänge zu.
- Beim Übergang von Verbindungen mit ungeradzahligem Spacern zu Verbindungen mit geradzahligem Spacern steigen die d-Werte beträchtlich an.
- Die d-Werte für beide SmA-Phasen - die Hochtemperaturphase SmA<sub>H</sub> und die Tieftemperaturphase SmA<sub>T</sub> - sind geringer als die Moleküllänge (L) in der gestrecktesten Konformation, aber bedeutend größer als die Hälfte der Moleküllänge.
- Die d-Werte der SmA<sub>H</sub> Phase sind um 0,4-0,8 nm größer als die der SmA<sub>T</sub> Phase von der gleichen Verbindung. Eine Ausnahme ist die Verbindung 34-9/7, wo der d-Wert der SmA<sub>T</sub> Phase etwas höher liegt als der der SmA<sub>H</sub> Phase.
- Die Verbindung 34-9/7 zeigt drei Mesophasen. Zwei SmA-Phasen und eine weitere flüssigkristalline Phase, die als SmX-Phase gekennzeichnet wird, welche eine ungewöhnliche Röntgenstruktur mit zusätzlichen Reflexen außerhalb des Meridians besitzt.
- Die d-Werte von den Verbindungen mit chemisch modifizierten Spacern (5<sub>o</sub>, 5<sub>f</sub>) sind nicht sehr unterschiedlich von jenen analoger Verbindungen mit Alkylspacern.

- Der Übergang von der Hochtemperaturphase  $\text{SmA}_H$  in die Tieftemperaturphase  $\text{SmA}_T$  wird begleitet durch ein deutliches Anwachsen der Anzahl von  $00l$  Reflexen.

Es wurden für die Verbindung **34-9/7**, welche wie bereits erwähnt eine besonders interessante Phasensequenz besitzt, folgende Röntgendiagramme für die  $\text{SmX}$ ,  $\text{SmA}_T$ ,  $\text{SmA}_H$  Phasen erhalten (Abb. 58). Zusätzliche Reflexe außerhalb des Meridians bei der  $\text{SmX}$ -Phase deuten auf eine undulierte smektische Schichtstruktur hin.

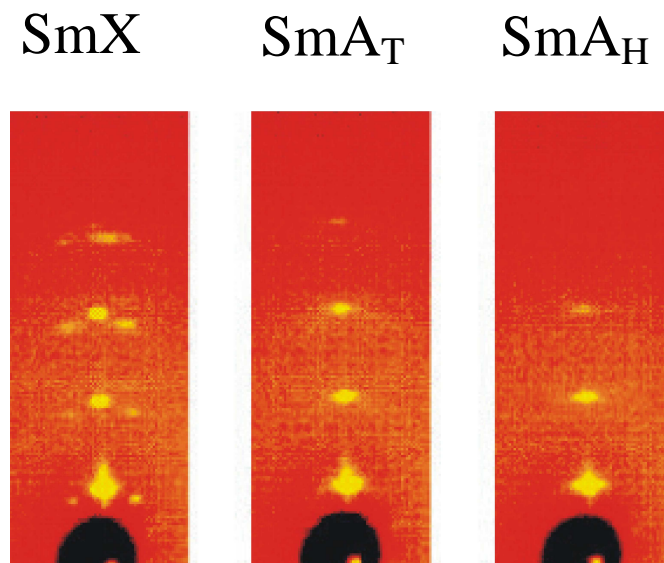


Abb. 58: Röntgenographische Abbildungen von  $\text{SmX}$ -,  $\text{SmA}_T$ - und  $\text{SmA}_H$ -Phase

Für die Tieftemperaturphasen ( $\text{SmA}_T$  und  $\text{SmA}_T^*$ ) wurde ein Modell mit U-förmiger Molekülkonformation vorgeschlagen (Abb. 59). Für die  $\text{SmA}_T$ -Phase wurden  $d$ -Werte gefunden, welche nicht viel grösser sind, als die halbe Moleküllänge. Die Schichten sind so ausgebildet, dass die aromatischen Teile der benachbarten Moleküle interkalieren und die perfluorierten Ketten einen  $45^\circ$  Winkel zur Schichtebene ausbilden. Der  $d$ -Wert der  $\text{SmA}_T^*$  von **34-9/7** ist bedeutend grösser als die halbe Moleküllänge. Das könnte dadurch erklärt werden, dass durch einen grossen Anteil am aliphatischen Spacer die U-förmigen Moleküle nicht mit ihren aromatischen Teilen interkalieren können und somit räumlich getrennt sind.

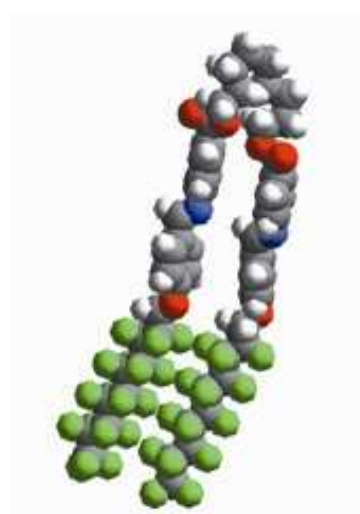


Abb. 59: U-förmige Molekülkonformation der Verbindungen **34**



Diese Struktur ist in einem kleinen Temperaturbereich stabil und wandelt sich beim Abkühlen in eine zweidimensionale SmX-Phase um. Der Aufbau kann durch eine „oblique“ Zelle beschrieben werden, wie in Abbildung 60 skizziert.

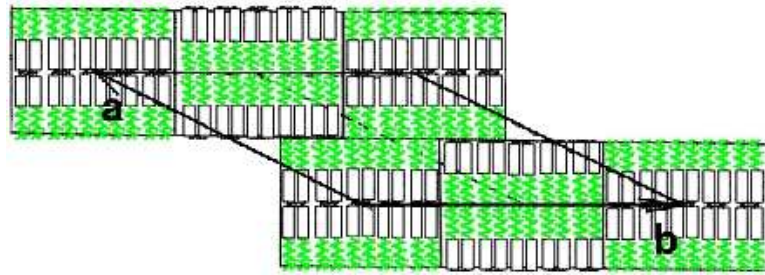


Abb. 60 : Modell der SmX-Phase von 34-9/7

Für die Hochtemperaturphase ( $\text{SmA}_H$ ) wurde ein Modell mit gestreckten Molekülen vorgeschlagen, wobei die perfluorierten Ketten interkalieren (siehe Abb. 61).

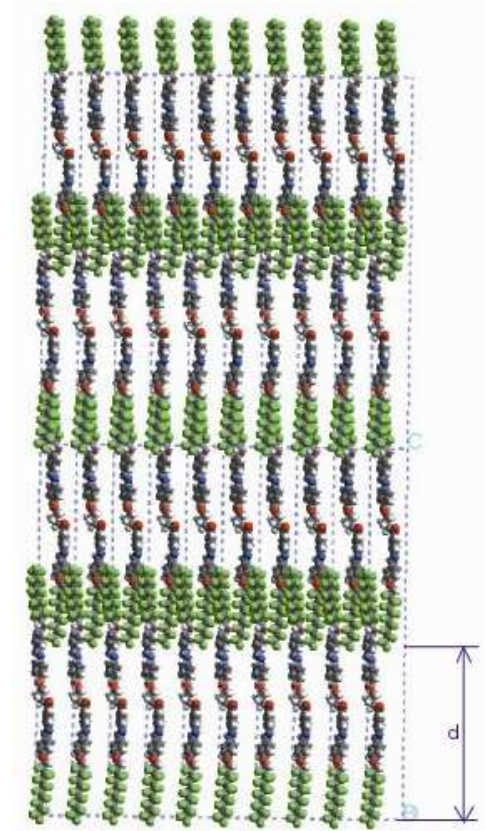
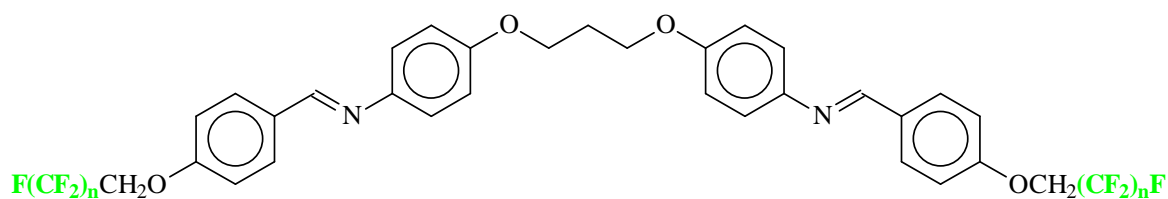


Abb. 61: Modell der  $\text{SmA}_H$ -Phase

#### 5.4.2 Symmetrische Dimere mit perfluoralkylierten Flügelgruppen und einem $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$ -, bzw. $\text{CH}_2$ -Spacer 35 und 36

Nach den vorliegenden Ergebnissen haben wir uns zum Austausch der zentralen Spacer  $\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{OOC}$  gegen kürzere Gruppen, wie  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$  und  $\text{CH}_2$  entschieden. Die Verknüpfung des Spacers mit den Mesogenen erfolgt nun nicht mehr über Carboxylgruppen. Von Interesse war vor allem die Frage, ob dies zum Verlust des  $\text{SmA}$ -Dimorphismus führt.

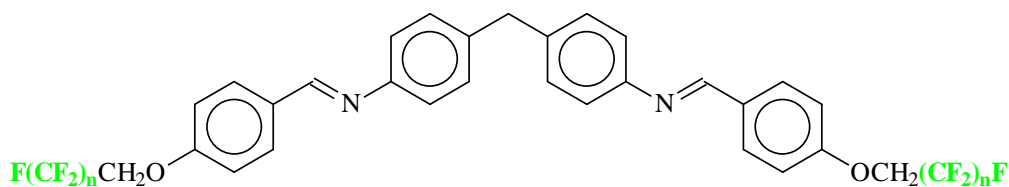


Nr	n	Cr	SmA <sub>T</sub>	SmA <sub>H</sub>	I		
<b>35-9</b>	9	•	208.8 [71.29]	•	236.5 [2.91]	•	265.8 [3.92]
<b>35-11</b>	11	•	219.7 [78.09]	•	251.0 [4.19]	•	270.4 [4.76]

Tab. 25: Mesomorphe Eigenschaften der Verbindungen **35** mit einem O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O Spacer

Vergleicht man die Verbindung **35-9** mit der Verbindung **34-9/3**, so zeigen beide die gleiche Phasensequenz. Die Übergangstemperaturen liegen jedoch bei den etherverknüpften Zwillingmolekülen **35** deutlich höher. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen diese Verbindungen **35** die gleichen Texturen, wie sie bei den Verbindungen **34** auftreten. Auch hier erscheint die Hochtemperatur SmA-Phase in der Art einer Fächertextur, welche beim Übergang in die Tieftemperatur SmA-Phase Filamente ausbilden, die kleine elliptische Domänen erhalten (siehe Abb. 52).

Eine Verkürzung der Spacer auf nur eine CH<sub>2</sub>-Einheit erweist sich als ungünstig. Es kommt bei diesen Derivaten des Diphenylmethans **36** zur Ausbildung nur einer SmA-Phase mit schmalen Existenzbereich, da die Schmelztemperaturen höher liegen.



Nr	n	Cr	SmA	I		
<b>36-9</b>	9	•	221.5 [51.88]	•	226.5 [6.83]	•
<b>36-11</b>	11	•	235.0 [73.68]	(•)	231.7 [4.37]	•

Tab. 26: Mesomorphe Eigenschaften der Verbindungen **36** mit dem CH<sub>2</sub> Spacer

## 5.5. Zwillingsmoleküle mit einem starren, gewinkelten Zweikern-Fragment im Spacer

### 5.5.1. Synthese der Zwillingsmoleküle 40, 41

Zwillingsmoleküle mit ungeradzahligem Spacer sind zur Zeit von besonderem Interesse, da einige von ihnen Mesophasen ausbilden, deren Eigenschaften denen von bananenförmigen Flüssigkristallen ähneln. Eine Winkelung der Moleküllängsachse wird auch beim Einbau entsprechender starrer Fragmente in den aliphatischen Spacer zu erwarten sein. Geht man von Bisphenolen der Formel 37 aus, in denen die beiden aromatischen Ringe durch eine Etherbrücke oder eine -CH<sub>2</sub>- bzw. -CO-Gruppe verknüpft sind, so sollten deren Bindungswinkel bei weiterer Umsetzung der phenolischen Hydroxylgruppen auf das gesamte Molekül übertragen werden.

Eine Veresterung von 4,4'-Dihydroxybiphenylsulfid mit Zweikern-Carbonsäuren resultiert in gebogenen Mesogenen, deren kristallin-flüssige Eigenschaften bereits von THISAYUKTA et al. /184/, und in weiterer Literatur /185-188/ beschrieben worden sind.

Uns interessierte das Verhalten von Verbindungen, in denen die Verknüpfung der Zweikern- bzw. Dreikern-Mesogene 38 bzw. 39 mit den zentralen Fragmenten nicht direkt, sondern über Spacer erfolgt. Derartige Verbindungen repräsentieren einen neuen Typ von Zwillingsmolekülen mit einem starren gewinkelten Zentral-Fragment im Spacer.

Die Synthese und chemische Struktur dieser ungewöhnlichen Dimeren 40 und 41 ist in Abbildung 62 dargestellt. Die im ersten Syntheseschritt anfallenden 6-Hydroxyhexyloxy-substituierte Derivate 37 waren ebenfalls von grossem Interesse, da zwei dieser Verbindungen von K. SUGIYAMA et al. /189/ als kristallin-flüssig beschrieben worden sind. Die Diole 37 wurden durch Veretherung der Bisphenole mit 6-Chlorhexanol-1 in Gegenwart von KOH und einer katalytischen Menge an KJ erhalten. Die Produkte wurden sorgfältig gereinigt, zuerst durch Säulenchromatographie mittels Ethylacetat an Kieselgel und anschließend durch Umkristallisation aus Ethanol, um Aussagen zum kristallin-flüssigen Verhalten machen zu können.

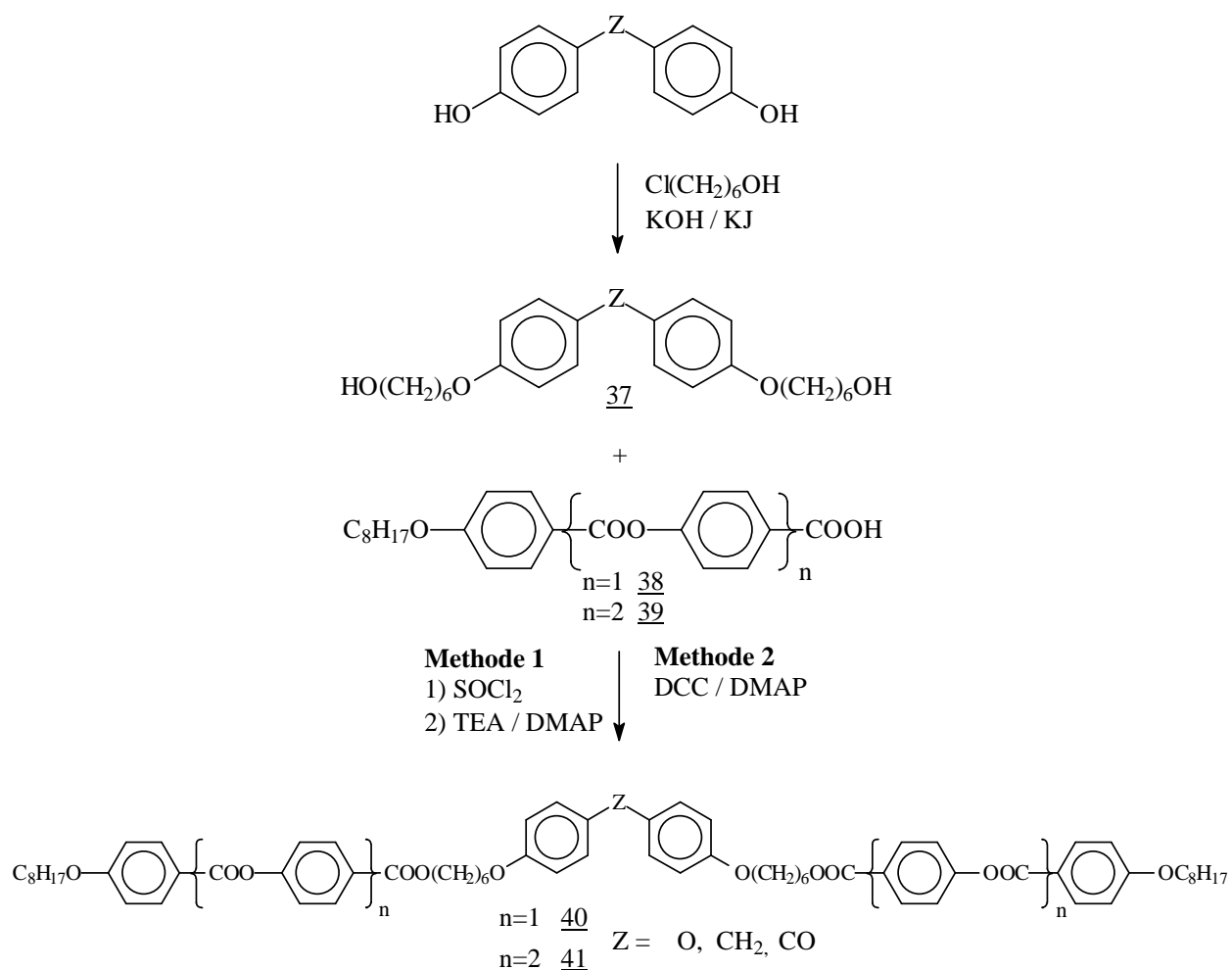
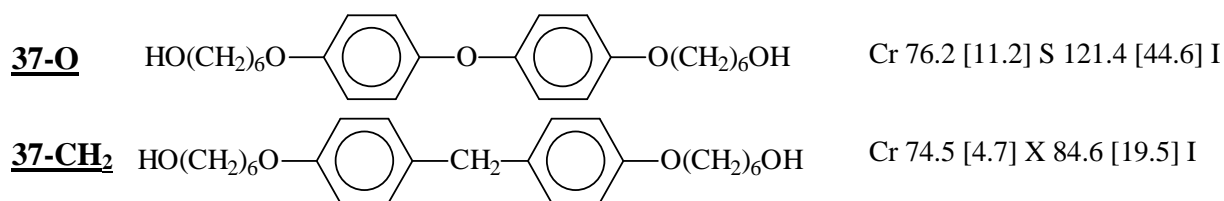


Abb. 62: Herstellung der Zwillingsmoleküle **40** und **41** mit einem starren, gewinkelten Zweikern-Fragment im Spacer

Die Synthese der Verbindungen **40** erfolgte durch Veresterung der Diole **37** mit der Carbonsäure **38** über deren Säurechlorid. Zur Herstellung der Verbindungen **41** wurde hingegen DCC als Kondensationsmittel eingesetzt. Die Endprodukte **40**, **41** mußten mehrmals säulenchromatographisch an Kieselgel mittels dem Elutionssystem Dichlormethan-Ethylacetat (50/1, v/v) aufgetrennt und durch Umkristallisation aus Cyclohexan **40** oder Toluol-Acetonitril (1/1, v/v) **41** aufgereinigt werden, weswegen die Ausbeuten vergleichsweise niedrig lagen.

### 5.5.2. Schmelzverhalten der Diole **37**

Die beiden Diole **37-O** und **37-CH<sub>2</sub>** sind von SUGIYAMA et al. /189/ anhand von polarisationsmikroskopischen Untersuchungen sowie von Röntgenstruktur-, DSC- und IR-Messungen als kristallin-flüssig mit folgendem Phasenverhalten beschrieben worden:

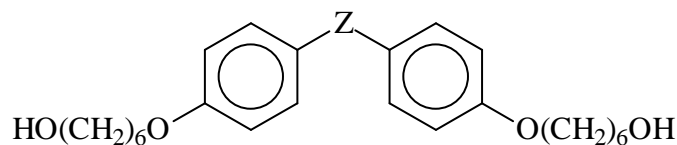


X: eine unbestimmte Mesophase

Abb. 63: Phasenverhalten der Diole **37** nach SUGIYAMA /189/

Trotz der auffällig hohen Übergangsenthalpien in die isotrope Phase geht man vom Vorliegen smektischer Phasen aus. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sollen hierbei eine wesentliche Rolle spielen. Die Aussage des Vorliegens smektischer Phasen kann von uns nicht bestätigt werden. Die Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien der von uns synthetisierten Diole **37** sind in der Tabelle 27 aufgeführt.

Es wurden zwar bei den Verbindungen **37-O** und **37-CH<sub>2</sub>** Übergänge in etwa bei den von SUGIYAMA angegebenen Temperaturen beobachtet, jedoch sollten diese entsprechend unserer polarisationsmikroskopischen Beobachtungen einem Cr-Cr Übergang entsprechen.



Nr	Z	Cr	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	I			
<b>37-O</b>	O	•	84.3 [20.65]	•	122.3 [45.11]	-	-	•
<b>37-CH<sub>2</sub></b>	CH <sub>2</sub>	•	74.7 [9.30]	•	81.3 [1.98]	•	86.9 [26.78]	•
<b>37-CO</b>	CO	•	134.2 [38.13]	-	-	-	-	•

Tabelle 27 : Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien der Verbindungen **37**

Die DSC-Messungen lieferten weitere konkrete Anhaltspunkte für das Schmelzverhalten, wie in Abbildung 64 dargestellt. Für die Verbindung **37-O** konnten wir die in der Literatur angegebenen Übergangstemperaturen Cr-X-I bestätigen. Im Falle der Verbindung **37-CH<sub>2</sub>** zeigten sich in unserem Falle jedoch zwei Phasenübergänge (Cr-X<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>-I). Die um 2.3 K erhöhte Umwandlungstemperatur (X<sub>2</sub>-I) spricht für eine höhere Reinheit unserer Verbindung. Die Verbindung **37-CO** schmilzt ohne weitere Zwischenzustände.

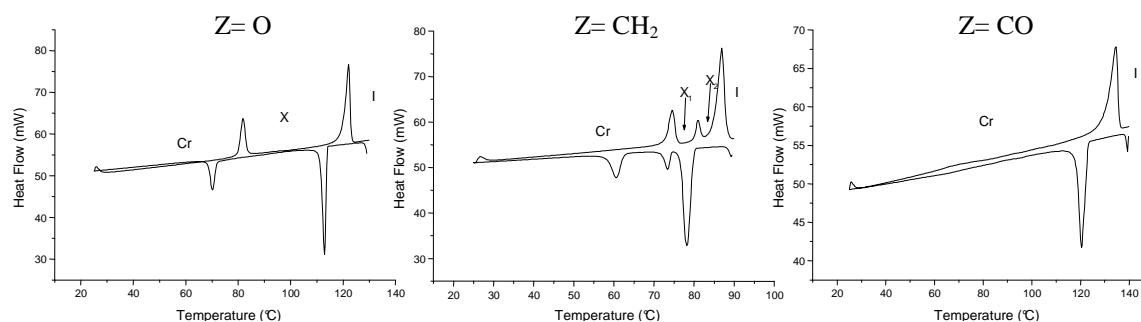


Abb.64: DSC-Kurven der von uns synthetisierten Diole **37**

Für die Klärung der Frage, ob kristallin-flüssige Phasen oder eine Kristallpolymorphie vorliegt, wurden von EREMIN in der Arbeitsgruppe von DIELE Röntgenuntersuchungen durchgeführt. Diese Messungen erfolgten an orientierten Proben, die beim Abkühlen aus dem isotropen Zustand erhalten wurden. Es wurden für die Verbindungen **37** nachfolgende Streudiagramme erhalten (Abb. 65)

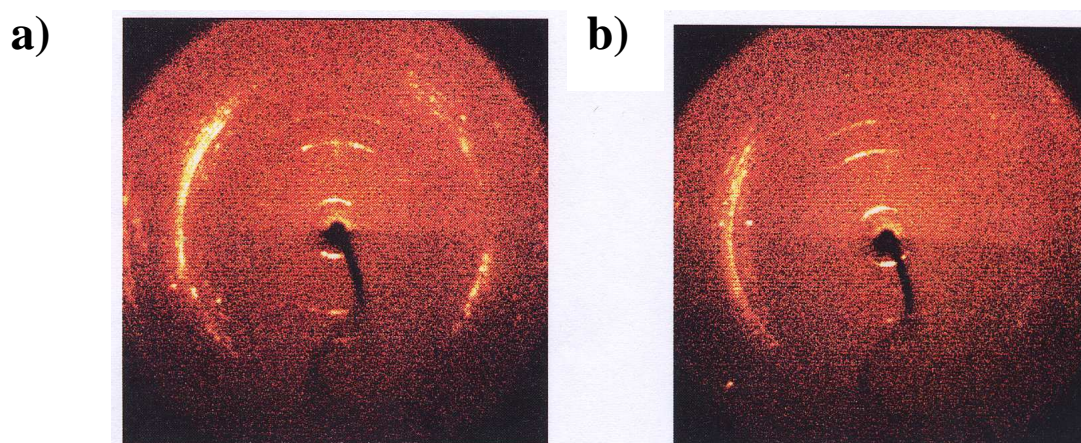
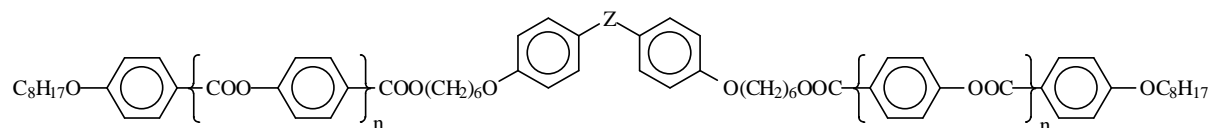


Abb. 65: Röntgenographische Diagramme der Verbindungen a) **37-O** und b) **37-CH<sub>2</sub>**

Die Ergebnisse belegen eindeutig, dass es sich bei den X-Phasen in beiden Verbindungen **37-O** und **37-CH<sub>2</sub>** um kristalline Phasen handelt.

### 5.5.3. Flüssigkristalline Eigenschaften der Dimere **40** und **41**

Die Dimere **40**, in denen Zweikern-Mesogene verknüpft sind, haben flüssigkristalline Eigenschaften im unterkühlten Temperaturbereich und jene mit Dreikern-Mesogenen **41** im enantiotropen Bereich (Tab. 28).



Nr	Z	n	Cr		X	SmA	I
<b><u>40-O</u></b>	O	1	•	88.8 [73.2]	(•*) [8.00]	-	•
<b><u>40-CH<sub>2</sub></u></b>	CH <sub>2</sub>	1	•	81.1 [79.76]	(•*) [10.38]	-	•
<b><u>40-CO</u></b>	CO	1	•	88.8 [57.26]	(•*) [8.00]	-	•
<b><u>41-O</u></b>	O	2	•	120.3 [58.78]	-	•	181.5 [8.22]
<b><u>41-CH<sub>2</sub></u></b>	CH <sub>2</sub>	2	•	105.2 [39.71]	••• [7.15]	•	180.6 [13.03]

\*Es ist unklar um welche Phase (SmC- oder N-) es sich hier handelt

\*\* wahrscheinlich zweiter Schmelzpunkt

Tab. 28: Übergangstemperaturen und -enthalpien der Verbindungen **40**, **41**

Die Dimere **40** bilden bei Unterkühlung eine Mesophase aus, deren Typ nicht eindeutig bestimmt werden kann. Es könnte sich laut Textur um eine SmC- bzw. N-Phase handeln. Diese flüssigkristalline Phase existiert nur kurzzeitig, da eine Kristallization einsetzt.

Eine Verlängerung dieser Zwillingsverbindungen um jeweils einen Phenyling pro mesogener Einheit führt zu einer Stabilisierung der mesomorphen Eigenschaften. Bei der Verbindung **41-O** bildet sich nur eine SmA-Phase aus. Der Austausch der zentralen Methylengruppe gegen ein Sauerstoffatom führt zu einer Änderung des Phasenverhaltens. So existiert bei der Verbindung **41-CH<sub>2</sub>** neben der SmA- eine zusätzliche SmX-Phase. Wie aus der Polarisationsmikroskopie ersichtlich, so erscheinen die SmA-Phasen beim Aufheizungsprozeß als stark homeotrop. Die SmX-Phase der Verbindung **41-CH<sub>2</sub>** konnte nicht mittels Texturbeobachtung zugeordnet werden, weil es sich hierbei offensichtlich um ein Gleichgewicht zwischen der SmX-Phase und dem kristallinen Zustand handelt.

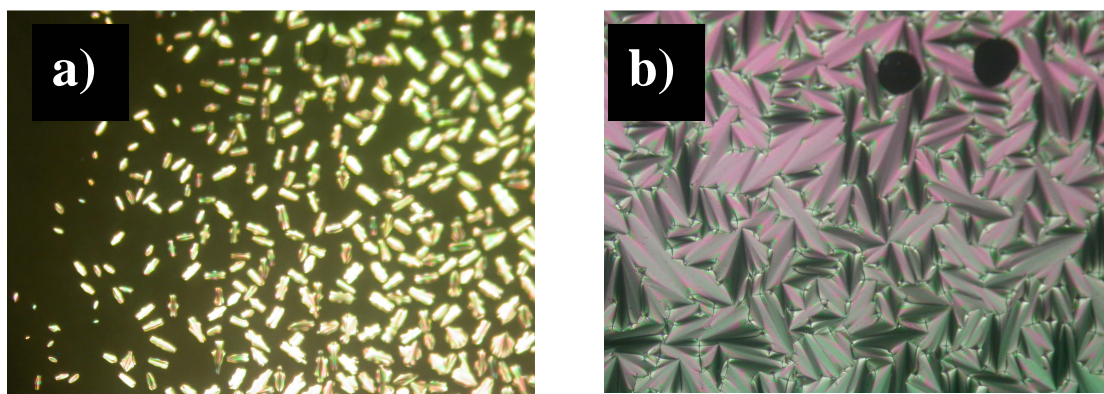


Abb.66: Texturen a) des Phasenüberganges  $I \rightarrow \text{SmA}$ -Phase und b) der SmA-Phase der Verbindung **41-O**

An den Verbindungen **41** wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Es wurde eine Schichtstruktur nachgewiesen. Die  $d$ -Werte sind leicht temperaturabhängig. Die Schichtdicke der SmA-Phase beträgt 4.15 nm für die Substanz **41-O** und 4.25 nm für die Substanz **41-CH<sub>2</sub>**. Für die Verbindung **41-CH<sub>2</sub>** wurde unter 110°C noch eine weitere Phase gefunden, aber eine genaue Zuordnung war auf Grund gleichzeitig einsetzender Kristallisation nicht möglich. Für die Verbindungen wurde über die Kalottenmodelle eine Moleküllänge von  $L = 8.6$  nm berechnet. Beim Aufbau des Modells wurde auf folgende Parameter geachtet: 1) Für diese Verbindungen wurde ein Biegungswinkel des Mittelteils von ca. 110° eingesetzt. 2) Beim weiteren Aufbau wurde von einer gestreckten Molekülvariante ausgegangen. Dies bedeutet, dass die kalamitischen Einheiten parallel zur Längsachse des Moleküls liegen.

Zur Interpretation dieser Schichtstruktur wurden drei Molekülformen diskutiert. Strukturmodelle mit gestreckten **a**) U-förmigen **b**) und bananenförmigen **c**) Molekülen (siehe Abb. 67). Die in Abbildung 67 **c** dargestellte Form lässt sich nicht in eine Schichtstruktur mit der Periode  $d=4.3$  nm einfügen und wird daher ausgeschlossen. In beiden anderen Modellen **a** und **b** kann davon ausgegangen werden, dass beim Schichtaufbau die kalamitischen Fragmente miteinander interkalieren. Im Falle der gestreckten Moleküle **a** interkaliert der kalamitische Teil jeweils mit zwei kalamitischen Teilen zweier anderer gestreckter Moleküle. Im Falle der U-förmig gebogenen Moleküle **c** liegen die Moleküle antiparallel oder verzahnt so vor, dass der kalamitische Teil eines Moleküls mit zwei kalamitischen Teilen eines anderen Moleküles interkaliert.



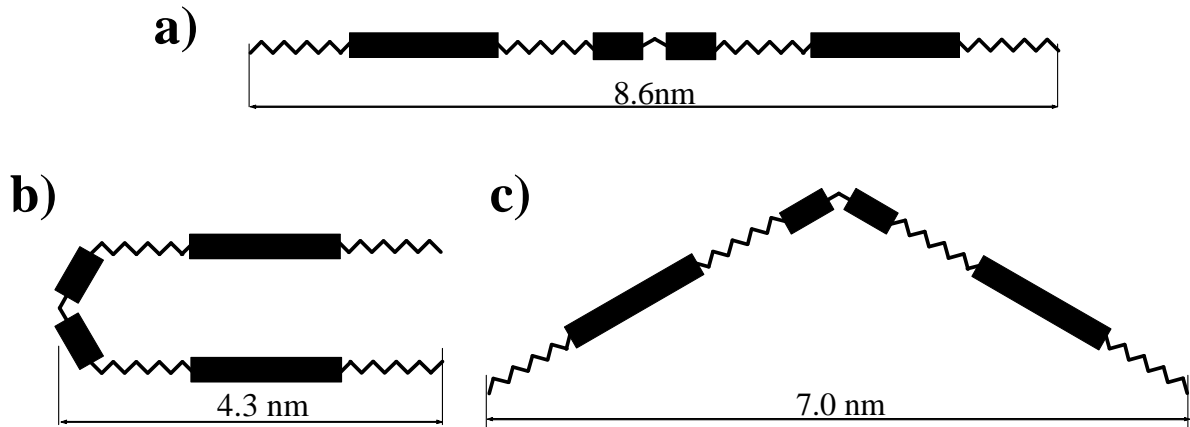


Abb. 67: Mögliche Molekülkonformationen der Verbindungen **41** in der SmA-Phase Modell unter Annahme a) gestreckter Moleküle, b) U-förmiger Moleküle und c) bananenförmiger Moleküle

Von unserer Seite wird das Modell der gestreckten Moleküle **a** (Abb. 67) favorisiert, weil durch dieses eine kompakte Molekülanordnung möglich wäre (siehe Abb. 68). Dem entgegen könnte es bei Vorliegen der U-förmig gebogenen Moleküle **b** Abbildung 67 zu Spannungen im Molekülverband kommen. Obwohl ein U-förmiges Molekül dieselbe Länge (4.25 nm) wie der ermittelte Schichtabstand hat, kommt bei der interkalierten Verzahnung der Molekül ein zusätzlicher Anteil des Molekülmittelteils hinzu, was zu einer Schichtdicke von 4.5 nm führen würde.

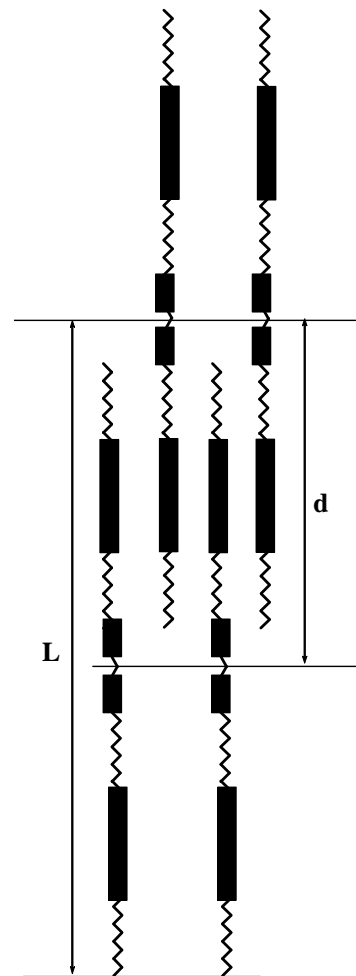


Abb. 68: Modell der SmA-Phase von den Verbindungen **41**

## 5.6. Zum Einfluß lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten terminal perfluoralkylierter kalamitischer Mesogene

Das zuvor im Kapitel 5.2 beschriebene kristallin-flüssige Verhalten verschiedener 4-n-Alkyl-1,3-phenylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoate] **19** war insofern unerwartet, dass keine kontinuierliche Erniedrigung der Klärtemperaturen bei Verlängerung der in 4-Position befindlichen lateralen Alkylgruppe zu beobachten war. So haben das 4-Ethyl- und das 4-n-Hexyl-Derivat nahezu den gleichen Klärpunkt. Zur Klärung des Sachverhaltes wurden deshalb vergleichbare kalamitische Verbindungen untersucht, in denen terminal perfluoralkylierte Mesogene lateral alkyl- als auch arylsubstituiert sind.

### 5.6.1. Lateral alkylsubstituierte Verbindungen **42**

Zu Beginn unserer Untersuchungen lagen grundlegende Erkenntnisse zum Einfluss langkettiger Substituenten auf das Mesophasenverhalten kalamitischer Mesogene vor /16/. Ausführlich beschrieben wurde die homologe Reihe der 2-n-Alkyl-p-phenylen-bis(4-n-octyloxy-benzoate) /190/. Wie in Abbildung 69 aufgezeigt, bewirkt die Einführung lateraler Alkylgruppen eine drastische Erniedrigung der nematisch-isotropen Umwandlungstemperaturen.

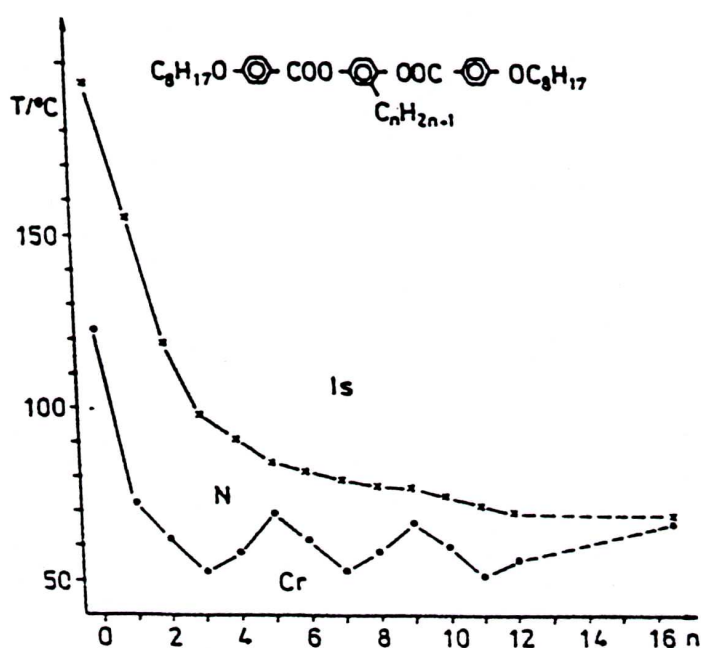


Abb. 69.: Mesomorphe Eigenschaften der homologen Reihe der 2-n-Alkyl-p-phenylen-bis(4-n-octyloxy-benzoate) /190/

Die Depression der Klärpunkte ist anfangs dramatisch, ab einer Kettenlänge von etwa 6 C-Atomen jedoch fast zu vernachlässigen. Der Kurvenverlauf ist so zu verstehen, dass die laterale Alkylkette durch den Einfluss der Umgebungsmoleküle in Richtung der Moleküllängsachse orientiert wird. Die Anhäufung von gauche-Konformeren im Bereich der C-Atome 3-6 war durch NMR-Untersuchungen im nematischen Zustand nachgewiesen worden. Röntgenstrukturuntersuchungen im kristallin-festen Zustand ergaben überraschenderweise, daß die laterale Alkylkette in der all-trans-Konformation vorliegt /191/.

Uns interessierte nun der Einfluß lateraler Alkylketten auf das mesomorphe Verhalten in der gleichen Substanzklasse, jedoch sind die terminalen Positionen mit perfluorierten Ketten versehen. Die Synthese dieser kalamitischen Verbindungen erfolgte auf dem in Abbildung 70 gezeigten Weg

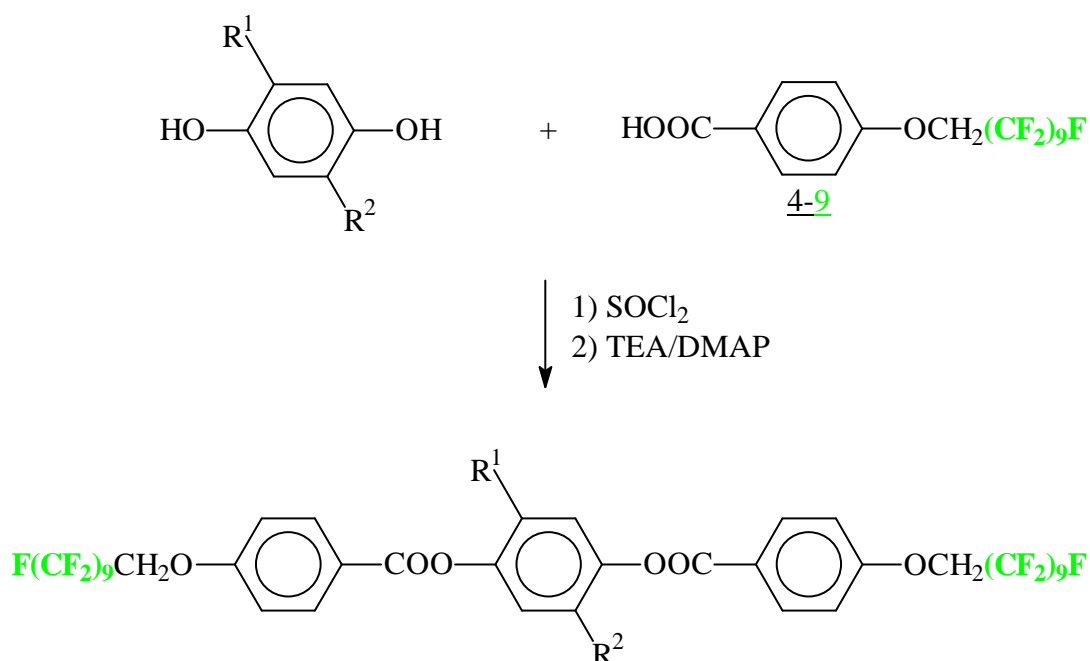
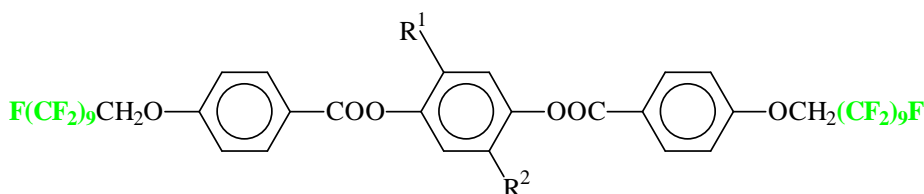


Abb. 70: Synthese der 2-n-Alkyl- bzw. 2,5-Dialkyl-substituierte 1,4-Phenylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoate] **42**

Die entsprechenden substituierten Hydrochinone, welche in der Arbeitsgruppe zur Verfügung standen, wurden mit 4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzoesäure **4-9** umgesetzt. Die Reaktion erfolgte über das Säurechlorid in Toluol mit Triethylamin und einer katalytischen Menge DMAP als Basen. Die Aufarbeitung des Ansatzes nach 24 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur ist zu empfehlen, um eine fortschreitende braun-schwarze Verfärbung zu vermeiden. Die Reinigung der Verbindungen erfolgte mittels Säulenchromatographie (Eluent:

CHCl<sub>3</sub>) und einer Umkristallisation aus Toluol-Ethanol oder Toluol-DMF. Die mesomorphen Eigenschaften sind in Tabelle 29 aufgelistet.



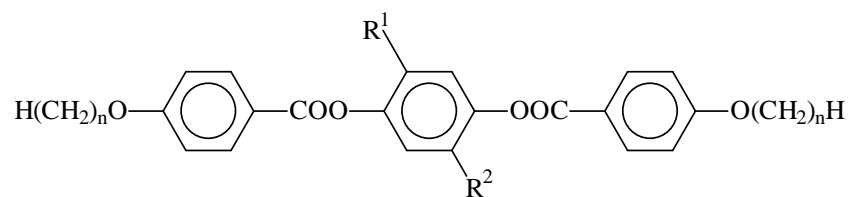
Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Cr	X/ SmC	SmA	I	ΔT(K)	
<u>42-9</u>	H	H	•	165.6 [25.99]	SmC 241.5 [3.58]	•	253.1 [3.36]	
<u>42-9/3</u>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	•	118.1 [33.31]	-	•	179.6 [6.08]	-73.4
<u>42-9/6</u>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	•	94.1 [50.17]	(X 64.3) [20.8]	•	189.0 [6.51]	-64.1
<u>42-9/12</u>	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	•	99.6 [71.04]	-	•	184.3 [6.82]	-68.8
<u>42-9/1,3</u>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	•	117.6 [38.55]	(X 17.1) [3.49]	•	165.1	-88.0
<u>42-9/2,2</u>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	•	160.3 [54.4]	-	•	•	

ΔT- Veränderung der Klärtemperatur im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung 42-9

X: der Phasentyp wurde nicht aufgeklärt

Tab. 29: Phasenverhalten der 2-n-Alkyl- bzw. 2,5-Dialkyl-substituierte 1,4-Phenylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoate] 42

In Tabelle 30 sind die Umwandlungstemperaturen der nicht fluorierten Diester aufgeführt, die aus der Umsetzung der gleichen substituierten Hydrochinone mit 4-n-Alkyloxy-benzoesäuren resultieren. Zwar entspricht formal eine 1H,1H-Perfluordecyloxy-Gruppe einer Decyloxy-Kettenlänge, jedoch ist entsprechend den Erkenntnissen von WEISSFLOG /18, 192/ das Mesophasenverhalten der Octyloxy- und Decyloxy-Derivate in der betrachteten Substanzklasse recht ähnlich, so daß ein Vergleich der in den Tabellen 29 und 30 genannten Verbindungen gerechtfertigt ist.



Nr	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Cr		SmC		N		I	ΔT(K)
<b>L11</b>	8	H	H	•	123	•	129	•	195	•	
<b>L12</b>	10	H	H	•	126.7	•	146.6	•	181.7	•	
<b>L13</b>	8	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	•	52.5	-	-	•	98	•	-97
<b>L14</b>	10	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	•	63	-	-	•	92.5	•	-89
<b>L15</b>	8	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	•	62	-	-	•	81.5	•	-104.5
<b>L16</b>	8	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	•	56	-	-	•	69.5	•	-118.5
<b>L17</b>	8	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	•	85	-	-	(•	69.5)	•	-118.5
<b>L18</b>	8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	•	110.5	-	-	(•	51.0)	•	-130.7

ΔT: Veränderung der Klärtemperatur im Vergleich zum unsubstituierten Mesogen **L11** bzw. **L12**

Tab. 30: Mesophasenverhalten der 2-n-Alkyl- bzw. 2,5-Dialkyl-substituierte 1,4-Phenylen-bis(4-n-alkyloxy-benzoate) **L11-18** /190/

Erwartungsgemäß liegen die Klärpunkte aller Verbindungen, die eine Perfluoralkyl-Gruppe enthalten, deutlich höher als die der entsprechenden Kohlenwassertoff-Derivate. Während letztere nur nematische Phasen besitzen, ist die Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen bei den perfluoralkylierten Verbindungen deutlich ausgeprägt. Auffällig sind die Unterschiede in den beiden Substanzklassen, verlängert man die laterale Alkylkette. Der kontinuierliche Abfall der Klärpunkte wurde für die Octyloxy-Derivate bereits anhand der Abbildung 69 diskutiert. Hingegen steigen die SmA-I Umwandlungstemperaturen bei den perfluoralkylierten Estern **42** sogar um 9 K oder 5 K an, wenn die laterale Kette von C<sub>3</sub> auf C<sub>6</sub> oder von C<sub>3</sub> auf C<sub>12</sub> verlängert wird. Bezieht man die Octyloxy-Derivate in die Betrachtung ein, so betragen die Klärpunktsdifferenzen zwischen den alkylierten (**L11-L18**) und den perfluoralkylierten Benzoaten **42** zum Teil mehr als 100 K. Dies bedeutet, daß die Bildung von Schichtstrukturen in den smektischen A-Phasen von den terminalen Perfluoralkyl-Gruppen derart dominiert wird, daß der Einfluß selbst langkettiger lateraler Substituenten vergleichsweise ohne Belang ist. Werden zwei laterale Substituenten in die Positionen 2 und 5 des zentralen Phenylringes eingeführt, so gelten ebenfalls die oben gemachten Aussagen

betreffs Phasenstabilität und Phasentyp. Wie von WEISSFLOG /190/ für unterschiedlich substituierte Hydrochinon-bis(4-n-octyloxy-benzoate) beschrieben, ist die Substitution des mittleren Ringes durch einen größeren Substituenten günstiger als durch zwei kleine Reste in den Positionen 2 und 5. Der Effekt kann für die perfluoralkylierten Verbindungen bestätigt werden. So liegt der Klärpunkt bei der Verbindungen **42-9**, die sich vom 2-CH<sub>3</sub>-5-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-Hydrochinon ableitet, um 21 K niedriger als der des Esters von 2-Propyl-hydrochinon **42-9**. Bei den Octyloxy-Derivaten (**L13**; **L17**) bewirkte die Einführung einer zusätzlichen CH<sub>3</sub>-Gruppe in die 5-Position eine Depression der Klärtemperatur um 28,5 K.

Die röntgenographischen Untersuchungen an der Substanz **42-9/6** bestätigten eine Schichtstruktur in der Mesophase. Der d-Wert beträgt 3.67nm und ist damit kleiner als die Moleküllänge von L= 4.68 nm.

### 5.6.2 Vergleichende Betrachtung des Phasenverhaltens der perfluoralkylierten Konstitutionisomeren **19** und **42**

Vergleicht man das Mesophasenverhalten von perfluoralkylierten Bisbenzoaten der 2-n-Alkylhydrochinonen **42** und der 4-n-Alkyl-resorcinol **19** (Kapitel 5.2), so ist ein Verlauf der Klärtemperaturen zu beobachten, der sich von dem analoger nicht fluorierter 2-n-Alkyl-1,4-phenylen-bis(4-alkyloxybenzoate) deutlich unterscheidet (Abb. 71).

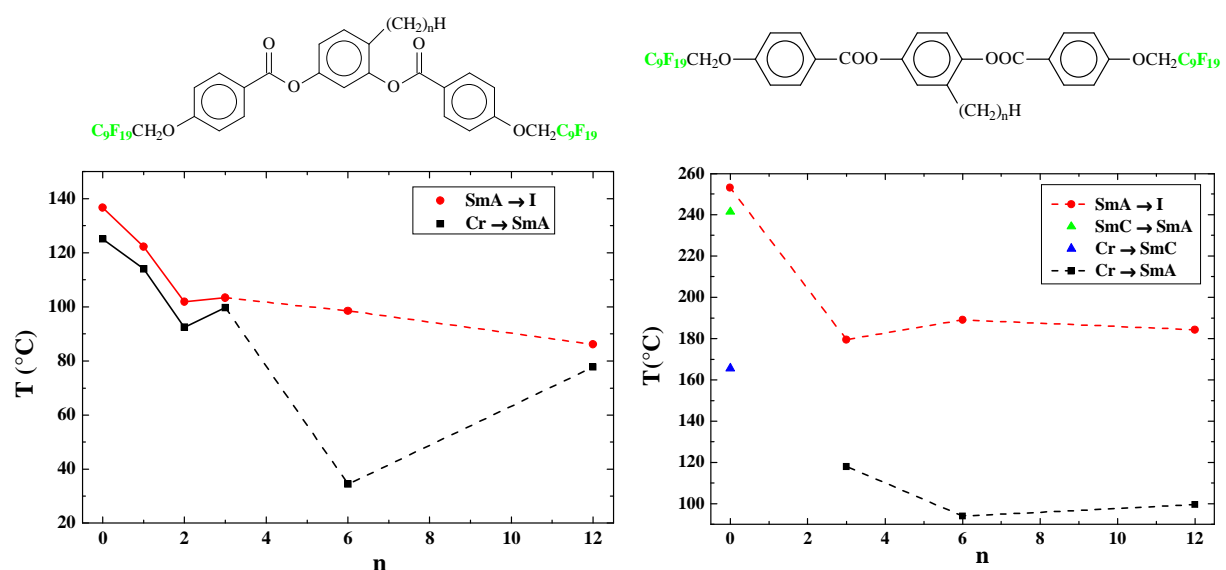


Abb. 71: Phasenverhalten der alkylsubstituierten Konstitutionsisomeren **19** und **42**

Aus beiden Diagrammen ist ersichtlich, dass die grössten Störeffekte bereits bei den kleinen Substituenten auftreten. Eine weitere Verlängerung des lateralen Substituenten von C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> hingegen bewirkt keine weitere wesentliche Verschiebung des Klärpunktes. Erwartungsgemäss zeigen die 1,3-Derivate **19** eine niedrigere Mesophasenstabilität als die 1,4-Derivate **42**. Die Umwandlungstemperaturen liegen um ca. 80-100 K niedriger.

Offenbar wird der störende Einfluß der langkettigen lateralen Substituenten durch den ordnenden Effekt der Perfluoralkyl-Gruppen mehr als kompensiert.

### 5.6.3. Lateral arylsubstituierte Verbindungen **43**, **44**

Es wurden von uns auch Verbindungen untersucht, die in lateraler Position voluminösere Fragmente enthalten. Zu Beginn dieser Arbeit war bereits eine Vielzahl von lateral arylsubstituierten Dreikern-Mesogenen bekannt /16/. Von WEISSFLOG et al. /19, 193/ war gezeigt worden, daß ungeradzahlige Spacer zwischen dem Basismesogen und dem lateral angeordneten aromatischen Ring, sowie dessen Substitution mit einer Cyan- oder Nitrogruppen in der para-Stellung für die Ausbildung flüssig-kristalliner Phasen von Vorteil sind.

Wir synthetisierten entsprechende terminal perfluoralkylierte Derivate, in denen sich eine Cyangruppe in ortho-, meta- bzw. para-Position des lateralen Phenylrings befindet. Als Verknüpfunggruppe zwischen dem kalamitischen Teil und den lateralen Cyanaryl-Fragmenten wurde der Methylenoxycarbonyl-Spacer eingesetzt. Es erschien uns sinnvoll, nur eine terminale Alkyloxygruppe durch einen perfluoralkylierten Substituenten zu ersetzen, um zu hohe Umwandlungstemperaturen zu vermeiden.

Die Synthese dieser unsymmetrisch aufgebauten Verbindungen gelang nach folgendem Schema (Abb. 72):

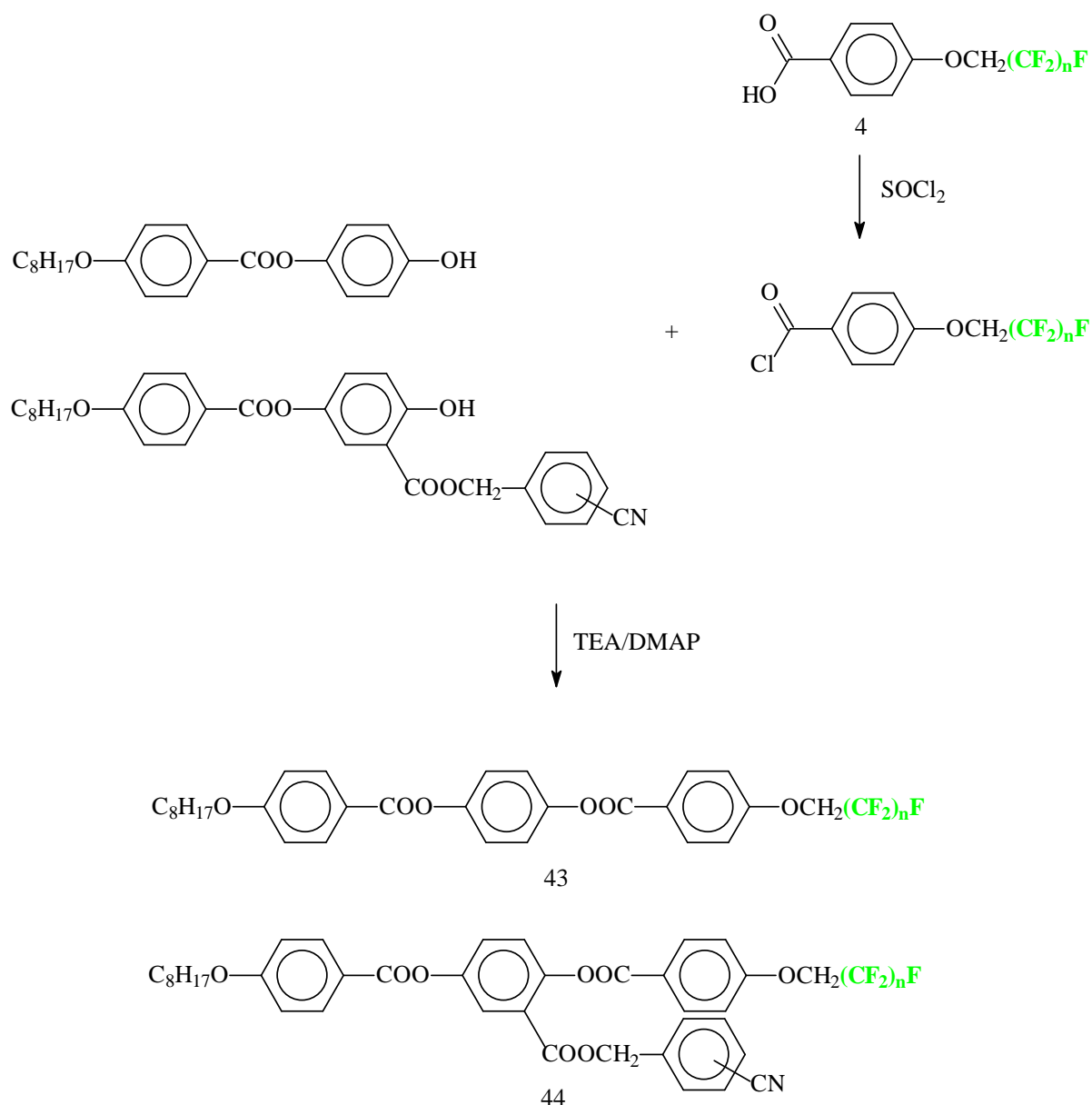


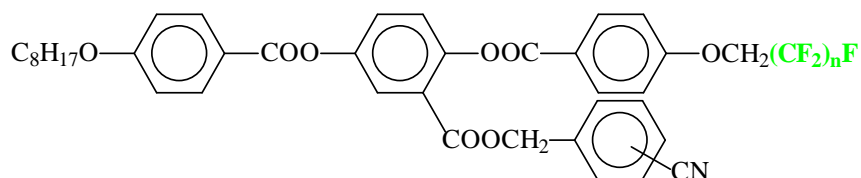
Abb. 72: Synthese der 5-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)-2-(4-n-1H,1H-perfluoralkyloxy-benzoyloxy)benzoesäure-cyan-benzylestern **44** und des zugehörigen kalamitischen Basismesogens **43**

Die Herstellung der phenolischen Zwischenprodukte erfolgte durch Monoacylierung des entsprechenden 2,5-Dihydroxy-benzoesäure-cyanbenzylesters mittels DCC nach einer Vorschrift von HOHMUTH /194/. Die als Ausgangsprodukte erforderlichen ortho- bzw. para-Cyanbenzylester der Gentisinsäure wurden durch Reaktion von Gentisinsäure mit ortho- bzw. para-Cyanbenzylbromid in Aceton / TEA mit guten Ausbeuten hergestellt. Eine Möglichkeit zur Synthese des Gentisinsäure-3-cyan-benzylesters besteht mittels Phasentransferkatalysereaktion zwischen dem trockenen Kaliumsalz der Gentisinsäure und 3-Cyan-benzylbromid. Diese Gentisinsäure-n-cyan-benzylester standen in unserer



Arbeitsgruppe zur Verfügung. Die nachfolgende Umsetzung der phenolischen Zwischenprodukte gelingt am besten mit den Säurechloriden der 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoesäuren. Die Endprodukte **44** wurden durch Säulenchromatographie gereinigt (Eluent: Ethylacetat-Heptan oder  $\text{CHCl}_3$ ) und aus Toluol-Ethanol oder Toluol-DMF umkristallisiert.

Das Mesophasenverhalten der Verbindungen **44** ist in der Tabelle 31 aufgelistet:



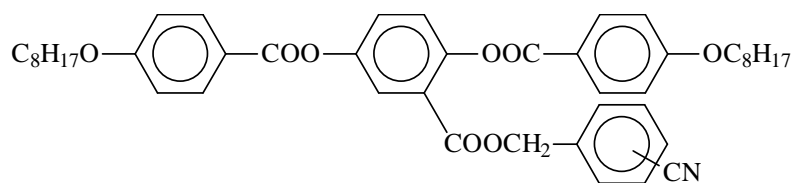
Nr	-CN	n	Cr	X <sup>a</sup>	SmA	I
<b>44-11/p</b>	4	11	•	114.4 [45.01]	(• 58.9) [4.13]	• 248.8 [8.79]
<b>44-9/p</b>	4	9	•	102.4 [41.81]	-	• 230.7 [9.99]
<b>44-9/m</b>	3	9	•	70.5 [50.01]	-	• 209.6 [6.21]
<b>44-9/o</b>	2	9	•	121.3 [32.77]	-	• 196.4 [3.80]

<sup>a</sup> Die Phase konnte nicht zugeordnet werden

Tab. 31: Mesophasenverhalten der Verbindungen **44**

Das entsprechende kalamitische Basismesogen **43** besitzt eine SmC-SmA Polymorphie Cr 127 SmC 174 SmA 258 I. Unabhängig von der Position der Cyan-Gruppe liegen die Klärpunkte aller lateral arylsubstituierten Verbindungen **44** niedriger als beim Basismesogens **43**. Erwartungsgemäss zeigt die 4-Cyan-Verbindung **44-9/p** die höchste Mesophasenstabilität im Vergleich zu den analogen meta- und ortho-Verbindungen. Die Verlängerung der terminalen Perfluoralkylkette von **44-9/p** um 2  $\text{CF}_2$ -Einheiten bewirkt bei der 4-cyansubstituierten Verbindung **44-11/p** einen Anstieg des Klärpunktes um 18 K. Beim Abkühlen der Substanz **44-9/p** zeigt sich keine Rekristallisation, die smektische Phase verbleibt beim Abkühlen in einem glasartigen Zustand. Die Klärpunkte der meta- und ortho-Derivate unterscheiden sich nur geringfügig voneinander, wobei der Wert der metasubstituierten Verbindung der höhere ist.

Das bei den Verbindungen **44** gefundene kristallin-flüssige Verhalten stimmt in seiner Tendenz mit dem der Bis(4-n-octyloxy-benzoate) **L19-21** überein, deren Umwandlungstemperaturen in nachfolgender Tabelle 32 zum Vergleich angegeben sind /194/.



Nr	Position CN	Cr	SmA	N	I	
<b>L19</b>	2-	•	95	-	(• 92)	•
<b>L20</b>	3-	•	82	(• 82)	• 103	•
<b>L21</b>	4-	•	91	• 152	-	•

Tab. 32: Phasenumwandlungstemperaturen der 2,5-Bis(4-n-octyloxy-benzoyloxy)-benzoesäure-cyanbenzylester **L19-21** /194/

Bei diesen alkyloxy-substituierten Verbindungen besitzt die smektische Phase des 4-cyansubstituierten Isomeren **L21** mit Abstand die größte Mesophasenstabilität, während das 2-Cyan- und 3-Cyan-Derivat eine nematische Phase ausbilden, die schon bei ca. 100 °C in den isotrop-flüssigen Zustand übergeht. Bei den letztgenannten beiden Verbindungen bewirkt der Austausch einer terminalen Octyloxy-Gruppe gegen eine 1H,1H-Perfluordecyloxy-Gruppe einen Anstieg der Klärtemperatur um mehr als 100 K, bei der 4-cyansubstituierten Verbindung sogar um ca. 150 K. Wichtig für unsere Betrachtungen ist, daß die Position der Cyan-Gruppe im lateralen Phenylring auch bei Vorhandensein nur einer Perfluoralkyl-Kette einen wesentlichen Einfluß auf die Höhe der Klärpunkte hat. Es zeigt sich der Einfluss der Perfluoralkylketten auf das Mesophasenverhalten, wie bereits zuvor für die lateral alkylsubstituierten Verbindungen festgestellt wurde. Der Austausch bewirkt zudem eine Dominanz von SmA-Phasen.

In der Arbeitsgruppe WEISSFLOG waren bereits einige lateral arylsubstituierte Mesogene untersucht worden, die ähnlich wie unsere Verbindungen **44** in einer terminalen Position perfluoralkyliert waren /195, 150/. Hauptziel der betreffenden Arbeiten von DIETZMANN war die Herstellung antiferroelektrischer Phasen unter Ausnutzung einer keilförmigen Molekülgestalt und einer von den Perfluoralkyl-Gruppen bewirkten Mikroseggregation. Es wurden Derivate der 2,4-Dihydroxy-benzoesäure sowie 4-Hydroxyisophthalsäure untersucht, so daß sich die Anordnung und die Richtung der als Verknüpfungsgruppen dienenden Carboxylgruppen von denen in unseren Verbindungen **44** unterscheiden. Es wurden SmA- und SmC-Phasen gefunden, die Klärpunkte steigen mit wachsenden Perfluoralkylketten stark an. Ein direkter Vergleich der von DIETZMANN und den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen ist jedoch nicht möglich, da nur in den neuen Verbindungen **44** der laterale Phenylring cyansubstituiert ist.

# Kapitel 6

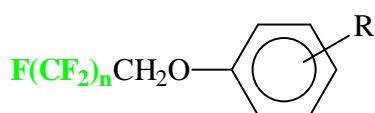
## 6. Zusammenfassung

## 6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuer flüssigkristalliner Verbindungen, die auf Grund ihrer besonderen Molekülgestalt und der Gegenwart perfluorierter Ketten zur Ausbildung von Mesophasen mit interessanten Eigenschaften, z.B. ferroelektrisch bzw. antiferroelektrisch schaltbare polaren Phasen, befähigt sein könnten. Die Charakterisierung der Mesophasen erfolgte mittels DSC, Polarisationsmikroskopie, Röntgenstrukturanalyse, elektrooptischer Untersuchungen sowie  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - NMR-Messungen.

Begonnen wurde mit der Synthese nichtlinearer Mesogene, die ein, zwei, drei, vier oder fünf aromatische Ringen enthalten (nachfolgend als Ein-, Zwei-, Drei-, Vier- oder Fünfkern-Mesogene bezeichnet) und in denen sich entweder eine der Flügelgruppen in meta-Position befindet oder in denen aromatische Ringe über eine 1,3-Phenylen-Gruppe miteinander verknüpft sind. Eine wichtige Fragestellung war hierbei, ob die Anwesenheit von perfluorierten terminalen Ketten bereits bei kleineren Molekülen zu „Bananen-Phasen“ führen kann.

Schon bei den Einkern-Mesogenen, wie den 3-nitro- bzw. 3-cyan-substituierten Verbindungen **8**, **11**, konnten flüssigkristalline Eigenschaften beobachtet werden. Es handelt



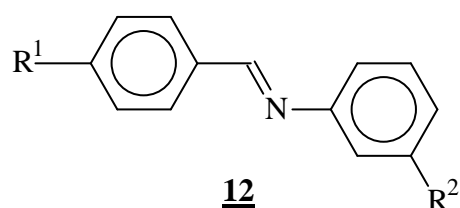
**8**: R= 3-NO<sub>2</sub>

**11**: R= 3-CN

sich hierbei um hochgeordnete dreidimensionale Phasen. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte jedoch nicht eindeutig zwischen SmB- und B<sub>Cr</sub>- Phasen unterschieden werden, da keine vollständig orientierten Proben vorlagen. Die

Schichtdicken sind deutlich größer als die Länge der Moleküle.

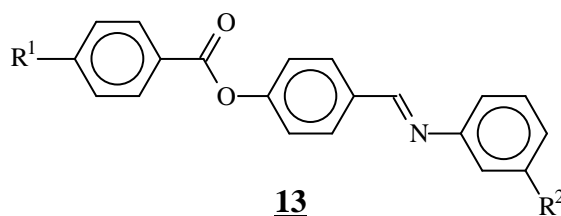
Die mesomorphen Eigenschaften der Zweikern-Mesogene sind stark von der Art der Flügelgruppen abhängig. Nur wenn wie in den Derivaten **12d,e** eine perfluoralkylierte Flügelgruppe mit einer stark polaren Nitrogruppe kombiniert wird, konnten flüssigkristalline Eigenschaften gefunden werden. Diese traten erstaunlicherweise jedoch nicht auf, wenn beide



Reste perfluoriert sind.

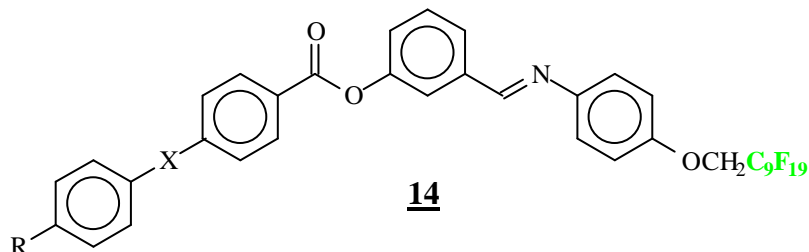
Die fortschreitende Verlängerung des Mesogens um einen Phenylring führte erwartungsgemäß zur Mesophasenstabilisierung.

Alle Vertreter der Reihe **13** bilden enantiotrope flüssigkristalline Phasen aus. Jedoch sind hier die mesomorphen Eigenschaften stark von der Lage

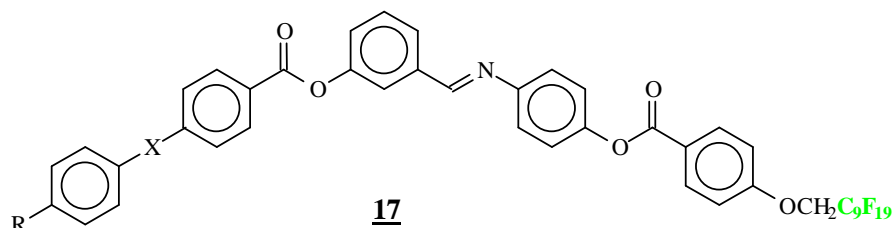


und der Art der terminalen Substituenten abhängig. Neben der Ausbildung von SmA- und SmC-Phasen bei den meisten Vertretern dieser Reihe ist eine SmA-SmC-SmB/B<sub>Cr</sub>-Polymorphie bei der Verbindung **13b** ( $R^1 = \text{C}_9\text{F}_{19}\text{CH}_2\text{O}$ ,  $R^2 = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ ) vom Interesse.

Die weitere Verlängerung der Moleküle lieferte die Vierkern-Mesogene **14**. Die Krümmung des Moleküls ist nunmehr die Folge einer 1,3-Phenylen-Verknüpfung an einem der mittleren Ringe. Zum einen kam die Azomethin- und zum anderen die Carboxyl-Gruppe als Verknüpfungseinheit zum Einsatz. Die Verbindungen dieser Klasse sind kristallin-flüssig, bilden jedoch konventionelle und nicht, wie erhofft, „Bananen-Phasen“ aus.

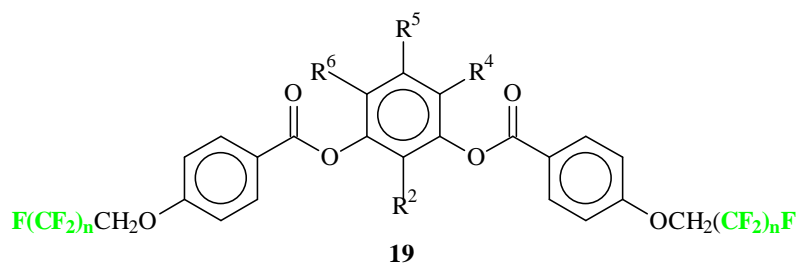


Erst bei Fünfkern-Verbindungen, z.B. dem Ester **17a** ( $R = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ ,  $X = \text{COO}$ ), konnte eine für bananen-förmige Mesogene typische SmCP-Phase in Kombination mit einer weiteren B-Phase nachgewiesen werden. Aus der Stromantwort konnte jedoch auf Grund der hohen Temperaturen



nicht eindeutig geschlußfolgert werden, ob der Grundzustand ferro- oder antiferroelektrisch ist. Erstaunlicherweise wurden für die Verbindung **17b** ( $R: \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ,  $X: \text{N}=\text{CH}$ ) lediglich konventionelle SmA- und SmC-Phasen gefunden.

Einen zweiten Schwerpunkt bildete die Synthese von gewinkelten Dreikern- und Fünfkern-Mesogenen mit perfluorierten Ketten in beiden terminalen Positionen. Die Biegung

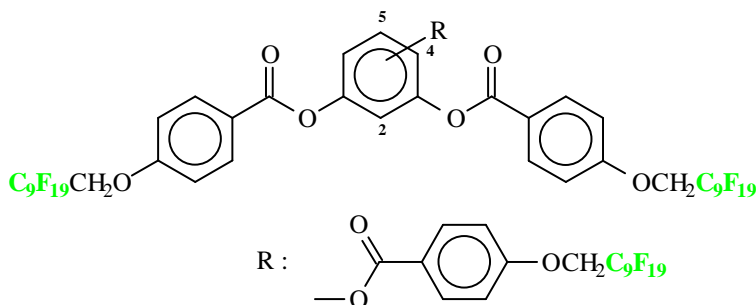


der Moleküllängsachse resultiert aus einer 1,3-Disubstitution am mittleren Ring. Es wurden von substituierten Resorcinen

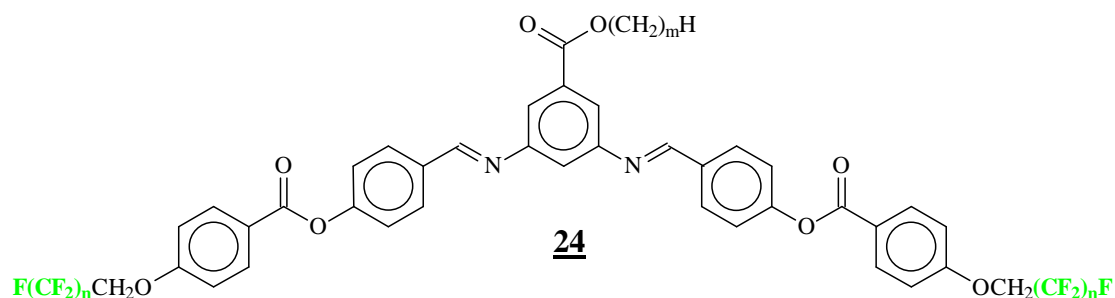
abgeleitete symmetrisch gewinkelte Dreikern-Mesogene **19** synthetisiert. Es zeigte sich, dass für das Auftreten von Mesophasen eine Mindestlänge der Perfluor-alkylketten erforderlich ist. So ist das Derivat mit der kürzesten Perfluoralkylkette  $n=3$  nicht mesomorph. Das Homologe **19-7** mit  $n=7$  bildet eine monotrope SmA-Phase aus. Von  $n \geq 9$  tritt eine enantiotrope SmA-

Phase auf. Weiterhin wurde der Einfluß von Substituenten in den Positionen  $R^2$ - $R^6$  untersucht. Im Gegensatz zu den klassischen bananenförmigen Fünfkern-Verbindungen veränderte solch eine Substitution das Mesophasenverhalten nicht grundsätzlich. Nahezu alle Derivate dieser Reihe sind kristallin-flüssig und bilden eine SmA-Phase aus. Die Verbindungen **19**, bei denen sich ein lateraler Substituent in der  $R^4$ - bzw.  $R^2$ - Position befindet, weisen die höchste Mesophasenstabilität auf, während die niedrigsten Klärtemperaturen bei einer Substitution in der  $R^5$ -Position, d.h. an der Spitze des Moleküls, gefunden werden. Dies ist dennoch bemerkenswert, da eine Substitution an der „Spitze“ bananenförmiger Fünfkern-Verbindungen in der Regel zum Verlust der kristallin-flüssigen Eigenschaften führt. Obwohl der Biegungswinkel etwa  $120^\circ$  beträgt, wie durch NMR-Untersuchungen im kristallin-flüssigen Zustand bewiesen wurde, kommt es jedoch in keinem Fall zur Ausbildung von B-Phasen. Dies ist entweder der zu geringen Molekülgröße oder einer Dominanz der Perfluoralkyl-Ketten geschuldet.

Ausgehend von der Verbindung **19** wurde der Einfluss einer dritten 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoat-Einheit untersucht. Die 1,3,4- und 1,3,5-trisubstituierten Verbindungen **21-9/4**, **21-9/5** bilden smektische Phasen aus. Hingegen konnte für das 1,2,3-Derivat **21-9/3** eine columnare Phase nachgewiesen werden.



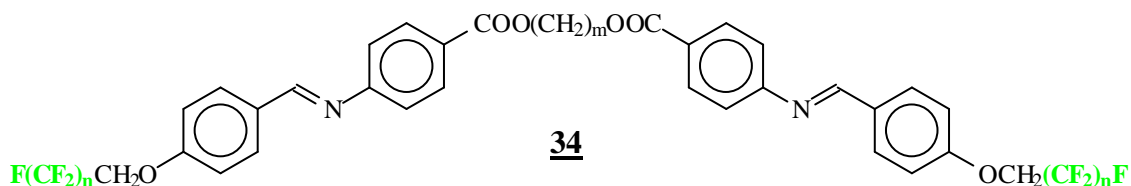
Die bisherigen Ergebnisse hatten gezeigt, dass gebogene Dreikern-Mesogene – auch nach Einführung von Perfluoralkylgruppen – nicht zur Ausbildung von B-Phasen befähigt sind. Andererseits zeigten orientierende Untersuchungen, dass Fünfkern-Mesogene mit Perfluoralkylgruppen in den terminalen Positionen zwar B-Phasen aufweisen können, aber bei für physikalische Messungen völlig ungeeigneten Temperaturen. Eine grundsätzliche Möglichkeit zur Erniedrigung von Klärtemperaturen ist die Einführung lateraler Substituenten. Alle Verbindungen **24** mit ausreichend langen Perfluoralkylketten ( $n=7, 9, 11$ ) zeigen flüssig-kristallines Verhalten. Bei Einführung der lateralen Methoxycarbonyl-Gruppe in die 5-Position sinken die Klärtemperaturen im Vergleich zum Basismesogen lediglich um ca. 30-40 K, dies ist deutlich weniger als erwartet.



Die meisten Derivate weisen eine Phasensequenz SmCP – SmA auf. Bei einer Verlängerung der lateralen Alkyloxycarbonyl-Gruppen werden die SmCP – SmA Übergangstemperaturen stärker erniedrigt als die Klärpunkte. Dies bedeutet, dass die Ausbildung polarer smektischer Phasen stärker durch laterale Gruppen gestört und durch lange perfluorierte Seitenketten unterstützt wird.

Gebogene Mesogene können nicht nur aus einer 1,3-Phenylene-Verknüpfung im Zentrum des Moleküls resultieren, sondern auch durch den Einbau von ungeradzahligen Spacern in Zwillingmoleküle.

Wir haben drei Serien symmetrischer Dimere synthetisiert, in welchen die Länge der terminalen Perfluorketten sowie die Länge der aliphatischen Spacer variiert wurden.



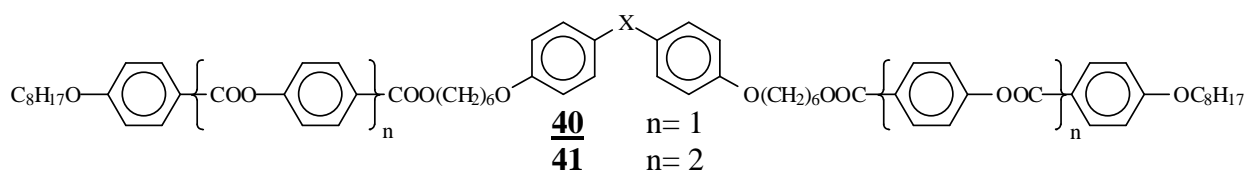
Alle Verbindungen dieser Reihe sind flüssig-kristallin. In Abhängigkeit von der Zahl  $m$  der  $\text{CH}_2$ -Einheiten kann ein starker „*odd-even*“-Effekt beobachtet werden. Bei den Homologen mit geradzahligen Spacern war eine SmC-SmA-Polymorphie zu beobachten. Dem gegenüber waren bei den Homologen mit ungeradzahligen Spacern zwei verschiedene SmA-Phasen nachweisbar, die unmittelbar aneinander grenzen. Dieser ungewöhnliche Phasenübergang wurde durch Polarisationsmikroskopie, DSC- und röntgenographische Untersuchungen nachgewiesen. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden Modelle für beide Phasenstrukturen entwickelt. Danach liegen in der SmA<sub>H</sub>-Phase gestreckte Moleküle vor, während für die SmA<sub>T</sub>-Phase U-förmige Moleküle diskutiert werden.

Durch eine Modifizierung des Pentamethylen-Spacers sollte dessen Flexibilität erhöht bzw. erniedrigt werden. Der Austausch der zentralen Methylengruppe durch ein Sauerstoffatom führt zu einer moderaten Mesophasenstabilisierung, wobei die Fähigkeit zur Ausbildung zweier smektischer A-Phasen erhalten bleibt. Dem gegenüber hat eine Modifizierung der Pentamethylen-Spacer durch einen Austausch der drei mittleren  $\text{CH}_2$ -

Einheiten gegen drei  $\text{CF}_2$ -Gruppen eine Erniedrigung der Mesophasenstabilität und einen Verlust einer  $\text{SmA}_T$ -Phase zur Folge.

Ein Austausch des  $\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{OOC}$ -Spacers in den Verbindungen **34** durch einen  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$ -Spacer führte zu Substanzen, die ebenfalls eine  $\text{SmA}$ - $\text{SmA}$ -Polymorphie besitzen, jedoch bei noch höheren, d.h. für physikalische Messungen ungünstigen Temperaturen. Eine direkte Verknüpfung der beiden mesogenen Einheiten mittel einer Methylengruppe erweist sich als ungünstig. Es kommt zur Ausbildung einer  $\text{SmA}$ -Phase bei tieferen Temperaturen.

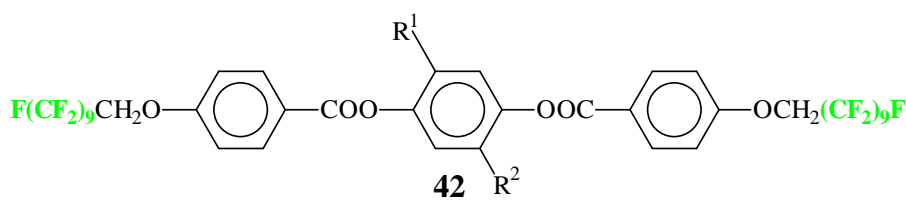
Eine interessante Variation von Zwillingsmolekülen stellen die Verbindungen **40** und **41** dar. Bei diesen wurde in den aliphatischen Spacer ein starres gewinkeltes aromatisches Fragment eingebaut. Die Frage war, ob sich dieser Winkel auf das gesamte Molekül überträgt und zu bananen-förmigen Molekülen führen kann.



Werden nur Zweikern-Mesogene ( $n=1$ ) zu Dimeren **40** verknüpft, so resultieren nematische bzw. smektische Phasen im metastabilen Bereich.

Enthalten die Zwillingsmoleküle Dreikern-Mesogene ( $n=2$ ) **41**, so bilden sie enantiotrope  $\text{SmA}$ -Phasen aus. Mittels röntgenographischer Untersuchungen konnte eine Schichtstruktur bestätigt werden, wobei die Schichtdicke bedeutend kleiner ist als die Länge der Moleküle. Da die Schichtperiode ungefähr der halben Moleküllänge entspricht, kann davon ausgegangen werden, dass beim Schichtaufbau die kalamitischen Fragmente miteinander interkalieren.

Einen weiteren Schwerpunkt bildete die Synthese von kalamitischen Verbindungen **42**, die lateral alkyl- bzw. arylsubstituiert sind und in den terminalen Positionen per-fluorierte



Ketten tragen. Diese Ergebnisse wurden benötigt, um z.B. das Mesophasenverhalten mit dem der

isomeren, jedoch vom Resorcin abgeleiteten Verbindungen **19** vergleichen zu können. Weiterhin wurde deren Phasenverhalten mit dem der analogen nichtfluorierten Verbindungen verglichen. Es zeigte sich, dass das kristallin-flüssige Verhalten vom Einfluß der Perfluoralkylgruppen dominiert wird. Dies betrifft zum einen den Phasentyp, denn entsprechende lateral alkylsubstituierte 1,4-Phenylen-bis(4-n-alkyloxy-benzoate) bilden



immer nematische Phasen aus, während die Verbindungen **42** ausschließlich smektische A Phasen besitzen. Zum anderen ist der Verlauf der Klärtemperaturen mit zunehmender Länge der lateralen Alkylkette deutlich verschieden: In den genannten Bis(4-n-alkyloxy-benzoaten) wurde ein starker Abfall der Mesophasenstabilität beobachtet, während sich bei den Bis(4-n-1H,1H-Perfluoralkyloxy-benzoaten) die Klärtemperaturen des 2-n-Propyl- und 2-n-Dodecylhydrochinon-Derivates kaum unterscheiden. Dieser letztgenannte Sachverhalt ist völlig analog zu dem der Resorcinester **19**, was den starken Einfluß der Perfluoralkylgruppen belegt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Einführung von Perfluoralkyl-Fragmenten in Flüssigkristalle unkonventioneller Molekülgestalt zu Verbindungen mit interessanten Eigenschaften führt. Viele der untersuchten Verbindungen sind erst durch die Existenz der perfluorierten Ketten befähigt, Mesophasen aufzubauen. Zur Ausbildung von „Bananen-Phasen“ werden jedoch auch bei Vorhandensein von perfluorierten Flügelgruppen gebogene Fünfkern-Mesogene benötigt. Grundsätzlich wird das Mesophasenverhalten von den Perfluoralkylgruppen dominiert, dies betrifft sowohl die Mesophasenstabilität als auch den Phasentyp. So findet man bei den meisten Verbindungen orthogonale Phasen, wie SmA- und SmB/B<sub>Cr</sub>-Phasen.

## 7. Experimenteller Teil

- Experimentelle Methoden 101
- Allgemeine Bemerkungen 103
- Chemikalien 104
- Vorschriften häufig angewandter Synthesemethoden 106
- Synthese der perfluoralkoxy-substituierten Zwischenprodukte und Endprodukte 108

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1. Experimentelle Methoden

Zur Charakterisierung der Mesophasen wurden folgende physikalische Methoden angewandt:

- Polarisationsmikroskopie
- Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)
- Röntgenographische Untersuchungen
- Elektrooptische Untersuchungen
- NMR-Untersuchungen

**Polarisationsmikroskopie.** Die Polarisationsmikroskopie erlaubt die Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen sowie eine erste Zuordnung der Mesophasen. Das optische Bild, welches man beim Betrachten dünner Präparate von Flüssigkristallen zwischen gekreuzten Polarisatoren, wird als Textur bezeichnet. Für viele Flüssigkristalle kann man allein durch Texturuntersuchungen aber auch durch die Untersuchung von Mischungen (Kontaktmethode) eine Aussage zum Phasentyp treffen. Hierzu findet ein Heiztischmikroskop (NIKON, F-601 M, Heiztisch LINKAM, THMS 600) Verwendung.

**Differential-Scanning-Calorimetry.** Die genauen Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien werden durch kalorimetrische Messungen mit einem Differential-Scanning-Calorimeter (PERKIN ELMER DSC 7) erhalten. Die Position eines Peaks gibt Auskunft über die Umwandlungstemperatur, die Fläche unter dem Kurvenabschnitt erlaubt die Bestimmung der Umwandlungsenthalpie.

**Röntgenographische Untersuchungen.** Eine eindeutige Identifizierung und Klassifizierung der Mesophasen ist häufig nur nach röntgenographischen Strukturuntersuchungen möglich. Man erhält Informationen zur Phasenstruktur, so z.B. zur Schichtdicke und zur Neigung der Moleküle in den smektischen Phasen. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. S. DIELE am Institut für Physikalische Chemie durchgeführt. Die Messungen an unorientierten Proben erfolgten mittels einem Guinier-Diffraktometer der Firma Huber.

Für die Bestimmung der Neigungswinkel benötigt man neben der Schichtdicke auch die Länge der Moleküle. Diese wurden entweder mit Hilfe von Kalottenmodellen (CPK-Modell) oder mittels dem Programm Cerius 2TM erhalten.

**Elektrooptische Untersuchungen.** Elektrooptische Verfahren werden dann eingesetzt, wenn man z.B. mehr über eine polare Anordnung der Moleküle in den smektischen Phasen wissen möchte. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten der Anordnung im Schichtaufbau: die ferroelektrische und antiferroelektrische Anordnung. Informationen darüber sowie über die Größe der spontanen Polarisierung kann man aus der Stromantwort erhalten. Die Rotation der Achsenkreuze während des Schaltprozesses ist eine weitere Möglichkeit, den Neigungswinkel der Moleküle in den Schichten zu ermitteln. Die elektrooptischen Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. G. PELZL in Institut für Physikalische Chemie durchgeführt.

**NMR-Untersuchungen.** Mittels der NMR-Untersuchungen im kristallin-flüssigen Zustand kann man Informationen zum Ordnungsparameter sowie zur Konformation der Moleküle in den Mesophasen erhalten. Die NMR-Untersuchungen wurden von Prof. S. GRANDE (Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig) mit Hilfe eines Bruker-Spektrometers (MSL 500) durchgeführt. Die NMR-Messungen erfolgten in einem magnetischen Feld von 11.7 T, welches der 500 MHz Protonen- und 125.7 MHz Kohlenstofffrequenz entspricht. Alle Spektren wurden ausgehend von der isotropen Phase bei abnehmenden Temperatur gemessen.

## 7.2. Allgemeine Bemerkungen

Die Dünnschichtchromatographie wurde zur qualitativen Verfolgung des Reaktionsverlaufes und zur Reinheitsprüfung der Reaktionsprodukte angewandt. Es kamen Kieselgel (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) und Aluminiumoxid (F<sub>254</sub>) beschichtete DC-Alufolien (Schichtdicke 0.2 mm) zum Einsatz. Als Laufmittel wurden folgende Lösungsmittelgemische verwendet: Ethylacetat-Heptan (2/1, v/v) und Chloroform-Methanol (20/1, v/v). Die Detektion erfolgte durch Bestrahlung mittels UV-Licht (254 nm, 366 nm) oder durch Bedampfen mit Jod.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.200 µm) (Merck) eingesetzt. Als Laufmittel bzw. Eluenten fanden verschiedene Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische Verwendung. Diese sind den jeweiligen Arbeitsvorschriften zu entnehmen.

Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert und beziehen sich auf die reinen Produkte. Die Identität der synthetisierten Verbindungen wurde durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden, wie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie überprüft. Die Anfertigung dieser Spektren erfolgte in der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie.

Die NMR-Signale sind in ppm der δ-Skala angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden durch nachfolgende Symbole gekennzeichnet:

s	Singulett
bs	breites Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quadruplett
m	Multiplett

### 7.3. Chemikalien

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet /196/.

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung für die Synthese angewandt:

Perfluor-1-butan-sulfonylfluorid, 92%	Acros
1H,1H-Perfluordodecan-1-ol, 98%	ABCR
1H,1H-Perfluordecen-1-ol, 98%	ABCR
1H,1H-Perfluorocetan-1-ol, 97%	ABCR
1H,1H-Perfluorbutan-1-ol, 98%	ABCR
4-Hydroxy-benzaldehyd, 99%	Acros
4-Hydroxy-benzoesäuremethylester, 99%	Aldrich
4-Nitro-phenol, pur	Laborchemie Apolda
3-Nitro-phenol, 99%	Acros
3-Cyan-phenol, 99%	Aldrich
Hydrochinon, rein	Laborchemie Apolda
Natriumcyanborhydrid, 95%	Acros
Hydroxylaminhydrochlorid, 97%	Acros
Resorcin, 98%	Acros
Brenzkatechin, 99%	Aldrich
2,4-Dihydroxy-propiofenon, 99%	Aldrich
4,6-Dichlor-resorcin, 97%	Aldrich
2-Nitro-resorcin, 98%	Aldrich
2-Methyl-resorcin, 98%	Aldrich
4-Chlor-resorcin, 98%	Aldrich
4-Brom-resorcin, 97%	Aldrich
4-n-Ethyl-resorcin, 98%	Aldrich
4-n-Hexyl-resorcin, 99%	Acros
4-n-Dodecyl-resorcin, 97%	Acros
4,4'-Dihydroxy-acetophenon, 97%	Aldrich
2,3-Dihydroxy-naphthalin, 98%	Aldrich

---

2,7-Dihydroxy-naphthalin, 97%	Aldrich
3,5-Dinitro-benzoesäure	Merck
Methyl-3,5-diaminobenzoat	Lancaster
Bis-(4-hydroxyphenyl)methan, 98%	Aldrich
4,4'-Dihydroxy-diphenylether	TCI
4-(Dimethylamino)pyridin	FERAK

In unserer Forschungsgruppe standen nachfolgende Zwischenprodukte zur Verfügung:

- 3-n-Decyloxy-anilin
- 4-Formyl-phenyl-4-nitro-benzoat
- 4-Formyl-phenyl-4-n-decyloxy-benzoat
- 3-Formyl-phenyl-[4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)benzoat]
- 3-Formyl-phenyl-[4-(4-n-tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoat]
- 4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **38**
- 4-[4-(4-n-Oktyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoesäure **39**
- die  $\alpha,\omega$ -Alkylen-bis(4-amino-benzoate) bzw. 3-Oxa-1,5-pentylen- bis(4-amino-benzoat) und 2,2,3,3,4,4-Hexafluor-1,5-pentylen- bis(4-amino-benzoat) **33** (K. PELZ)
- 2-n-Alkyl- bzw. 2,5- Dialkyl-substituierte Hydrochinone
- 4-Methylresorcin **18-4/CH<sub>3</sub>** (U. DUNEMANN)
- 5-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzoesäure-(p,m,o)-cyan-benzylester

## **7.4. Allgemeine Arbeitsvorschriften**

### **7.4.1. Veresterung von Carbonsäuren**

#### **7.4.1.1. Veresterung von Phenolen mit Carbonsäurechloriden**

Die Säurechloride verschiedener 4-substituierter Benzoesäuren werden durch Reaktion der jeweiligen Benzoesäure mit einem Überschuß an Thionylchlorid dargestellt. Hierzu läßt man die Carbonsäure mit dem Thionylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß über Nacht rühren. Danach wird 1h unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird auf dem Wasserbad abdestilliert. Zur vollständigen Entfernung des Thionylchlorides wird zweimal trockenes Toluol zum Rückstand hinzugegeben und unter Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Das verbleibende Rohprodukt wird nachfolgend umgesetzt.

Im Anschluß daran wird das Phenol mit dem entsprechend oben erhaltenen Carbonsäurechlorid äquimolar in trockenem Toluol gelöst. Nach Zugabe eines 10%igen Überschusses an TEA gegenüber der Menge des eingesetzten Phenols und einer katalytischen Menge an DMAP wird die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, danach 0.5 h zum Sieden gebracht und anschließend warm abfiltriert. Das Toluol wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Umkristallisieren und Säulenchromatographie aufgereinigt.

#### **7.4.1.2. Veresterung von Carbonsäuren mittels DCC/DMAP nach STEGLICH**

Äquimolare Mengen der jeweiligen Carbonsäure und des jeweiligen Alkohols oder Phenols werden in Gegenwart eines 10%igen molaren Überschusses an DCC gegenüber der Menge an Carbonsäure und einer katalytischen Menge an DMAP in Methylenchlorid gelöst. Danach wird der Reaktionsansatz 24h bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene Harnstoff abfiltriert. Im Anschluss daran wird das Methylenchlorid im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Umkristallisieren bzw. durch Säulenchromatographie aufgereinigt.

### **7.4.2. Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen**

#### **7.4.2.1. Katalytische Reduktion**

In einer Schüttelente wird die entsprechende Nitroverbindung in Ethylacetat bei Gegenwart einer katalytischen Menge an 5% Pd/C (10 Gew.% der eingesetzten Nitroverbindung) gelöst und unter einer Stickstoff-Atmosphäre hydriert. Danach leitet man



Wasserstoff ein, bis die Gasabsorption beendet ist. Nach Abtrennen des Katalysators wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und das Amin umkristallisiert.

### 7.4.3. Darstellung von Azomethinen

Äquimolare Mengen des entsprechenden Amins und des entsprechenden Aldehydes werden in absolutem Ethanol gelöst. Danach wird eine katalytische Menge an Essigsäure zugetropft. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren 2 h zum Sieden gebracht und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und umkristallisiert.

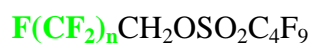
### 7.4.4. Veretherung von Phenolen mit 1H,1H-Perfluoralkylperfluorsulfonaten /150, 151/

Äquimolare Mengen an in absolutem Methanol gelöstem Natrium und dem entsprechenden Phenol werden zusammengegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Methanol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird anschließend in Toluol/DMF=3:2 (v/v) gelöst, und die äquimolare Menge des entsprechenden Sulfonats 1 hinzugefügt. Danach wird 60 h am Rückfluß erhitzt. Im Anschluss daran wird die erkaltete Lösung dreimal mit Wasser gewaschen. Dabei können sich stabile Emulsionen bilden. Zur besseren Phasentrennung wird Toluol und etwas NaCl zugesetzt. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach Abfiltrieren am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft.

## 7.5. Synthese der perfluoralkylalkoxy-substituierten Zwischenprodukte und Endprodukte

### 7.5.1. 1H,1H-Perfluoralkyl-perfluorbutylsulfonate 1

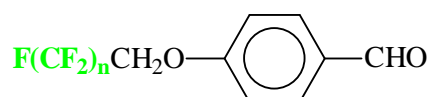
67.5 mmol (20.39 g) Perfluorbutylsulfonylfluorid und 24 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (mittels Aluminiumoxid getrocknet und über Molsieb 4A aufbewahrt) werden unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre mittels Kühlbad (festes CO<sub>2</sub> in Ethanol) auf -70°C abgekühlt. Nachdem sich die Lösung auf -30 bis -40°C wieder erwärmt hat, tropft man eine Lösung bestehend aus 40 mmol des jeweiligen Perfluoralkoholes und 40 mmol (5.57 ml) TEA gelöst in 14 ml Methylenchlorid langsam zu und rührt 3 h nach. Der ausgefallene weiße Feststoff wird im Falle von n=9, 11 abfiltriert und umkristallisiert. Im Falle von n=3, 7 wird der weiße Niederschlag bei 0°C mit je 250 ml 5%iger NaOH und Wasser gewaschen. Dabei geht der Niederschlag wieder in Lösung. Es bildet sich aber eine zweite flüssige Phase des Rohproduktes. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluß daran im Wasserstrahlvakuum durch Destillation aufgereinigt. Hierbei ist zu beachten, daß man die Reaktion an einem Tag vollständig zu Ende führt, da sonst die Gefahr einer langsamen Zersetzung des Rohproduktes besteht.



Nr	n	Kp (°C/P)	Fp (°C)	Reinigung	Ausbeute (%d.Th.)
<b>1-3</b>	3	60,5/15Torr	-	Destillation	75
<b>1-7</b>	7	110-115/15Torr	41-44	Destillation	84
<b>1-9</b>	9	-	69-72	Petrolether	79
<b>1-11</b>	11	-	93-95	n-Amylalkohol	83 <sup>a</sup>

<sup>(a)</sup> Es wird bei der Reaktion ein Überschuss an TEA zur besseren Löslichkeit des Alkoholes benötigt. Die Suspension wird über Nacht gerührt und dann aufgearbeitet.

Da die von uns gefundenen Schmelzpunkte mit denen aus der Literatur /150,151/ übereinstimmten, verzichteten wir auf weitere analytische Untersuchungen.

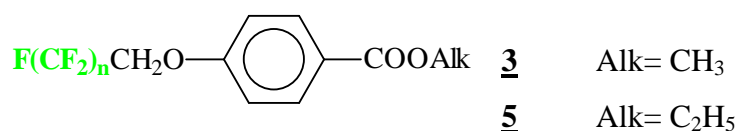
7.5.2. 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzaldehyde 2

Synthese nach AAV 7.4.4:

Ansatz:	25.2 mmol	0.58 g	Natrium
	25.0 mmol	2.64 g	4-Hydroxy-benzaldehyd
		25 ml	Methanol
	25.0 mmol		entsprechend substituiertes Sulfonat <b>1</b>
		11.65 g	1H,1H-Perfluorbutyloxy-perfluorbutylsulfonate <b>1-3</b>
		16.65 g	1H,1H-Perfluorocetyloxy-perfluorbutylsulfonate <b>1-7</b>
		19.15 g	1H,1H-Perfluordecyloxy-perfluorbutylsulfonate <b>1-9</b>
		21.65 g	1H,1H-Perfluordodecyloxy-perfluorbutylsulfonate <b>1-11</b>
		50 ml	Toluol / DMF (3/2, v/v)

Nr	n	Reinigung	Fp	Ausbeute (%d.Th)
<b>2-3</b>	3	Cyclohexan	27-28	76
<b>2-7</b>	7	Cyclohexan-Ethanol	43,5-44,5	56
<b>2-9</b>	9	Cyclohexan-Ethanol	66-68	73
<b>2-11</b>	11	Ethanol	77-79	65

<sup>1</sup> H-NMR	(CDCl <sub>3</sub> ; 400MHz): δ=
<b>2-3</b>	4.49 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.5Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ), 7.05 (d, <sup>3</sup> J=8.3Hz, 2H, Ar-H), 7.86 (d, <sup>3</sup> J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 9.90 (s, 1H, CHO)
<b>2-7</b>	4.54 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.8Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> ), 7.05 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 2H, Ar-H), 7.87 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 9.92 (s, 1H, CHO)
<b>2-9</b>	4.54 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.6Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 7.06 (d, <sup>3</sup> J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 7.87 (d, <sup>3</sup> J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 9.91 (s, 1H, CHO)
<b>2-11</b>	4.56 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.5Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> ), 7.08 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 2H, Ar-H), 7.90 (d, <sup>3</sup> J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 9.94 (s, 1H, CHO)

7.5.3. 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoesäurealkylester **3**, **5**

Synthese nach AVV 7.4.4:

Ansatz:	25.2 mmol	0.58 g	Natrium
	25.0 mmol		jeweiliger 4-Hydroxy-benzoesäureester
		3.81 g	4-Hydroxy-benzoesäuremethylester
		4.16 g	4-Hydroxy-benzoesäureethylester

25 ml	Methanol
25.0 mmol	entsprechend substituiertes Sulfonat <b>1</b>
11.65 g	1H,1H-Perfluorbutyloxy-perfluorbutylsulfonat <b>1-3</b>
16.65 g	1H,1H-Perfluorooctyloxy-perfluorbutylsulfonat <b>1-7</b>
19.15 g	1H,1H-Perfluordecyloxy-perfluorbutylsulfonat <b>1-9</b>
21.65 g	1H,1H-Perfluordodecyloxy-perfluorbutylsulfonat <b>1-11</b>
50 ml	Toluol / DMF (3/2, v/v)

Reinigung: **3-3**, **3-7**, **3-9**, **3-11** werden ohne weitere Aufreinigung zur Esterspaltung eingesetzt

**5-9**, **5-11** werden aus Ethanol / Ethylacetat umkristallisiert

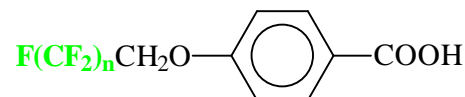
Ausbeute: **5-9** 13.29 g, 82% d. Th.; **5-11** 13.28 g, 71% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 400MHz): δ=

**5-9** 1.39 (t, <sup>3</sup>J=7.0Hz, 3H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.37 (t, <sup>3</sup>J=7.1Hz, 2H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.53 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 6.97 (d, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d, <sup>3</sup>J=8.3Hz, 2H, Ar-H)

**5-11** 1.37 (t, <sup>3</sup>J=7.0Hz, 3H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.34 (t, <sup>3</sup>J=7.2Hz, 2H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.50 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>F<sub>23</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J=8.2Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, <sup>3</sup>J=8.2Hz, 2H, Ar-H)

#### 7.5.4. 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzoesäuren **4**



Der Rückstand **3** (25 mmol) wird in Gegenwart von 50 mmol (2.0 g) NaOH in einem Ethanol/Wasser-Gemisch einen Tag lang am Rückfluß erhitzt. Anschliessend gießt man die Lösung auf Eis/HCl und saugt die ausgefallene Säure ab. Danach wird aus Essigsäure umkristallisiert. Alle Säuren sublimieren beim Erhitzen.

Nr	n	Fp (°C)	Ausbeute (%d.Th.)
<b>4-3</b>	3	142	62
<b>4-7</b>	7	182	55
<b>4-9</b>	9	193	78
<b>4-11</b>	11	200	73

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 400MHz): δ=

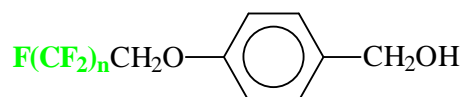
**4-3** 4.53 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), 7.00 (d, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (d, <sup>3</sup>J=8.3Hz, 2H, Ar-H), 10.03 (s, 1H, COOH)

**4-7** 4.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 7.02 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 2H, Ar-H), 10.03 (s, 1H, COOH)

**4-9** 4.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.02 (d, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 10.03 (s, 1H, COOH)

**4-11** 4.56 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>F<sub>23</sub>), 7.02 (d, <sup>3</sup>J=8.2Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (d, <sup>3</sup>J=8.2Hz, 2H, Ar-H), 10.03 (s, 1H, COOH)

### 7.5.5. 4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzylalkohole **6**



#### Reduktion des Esters **5-9**

Ansatz: 3 mmol 0.13 g LiAlH<sub>4</sub>  
 6 mmol 3.64 g 4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzoesäureethylester **5-9**  
 250 ml abs. Diethylether

LiAlH<sub>4</sub> wird in Diethylether suspendiert und eine Lösung von 4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)-benzoesäureethylester **5-9** in trockenem Diethylether zugetropft. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren 4h zum Sieden gebracht und nach Abkühlung vorsichtig mit Eiswasser versetzt, bis sich kein Wasserstoff mehr bildet. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit 10%iger Schwefelsäure so lange versetzt bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Das Produkt wird mit Diethylether dreimal aus der wässrigen Lösung extrahiert und anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen sowie über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der Ether wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.45 g, 80% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 400MHz): δ=  
**6-9** 4.45 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=13.0Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 4.64 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 6.93 (d, <sup>3</sup>J=8.5Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J=8.3Hz, 2H, Ar-H)

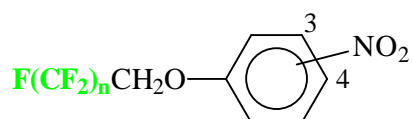
#### Reduktion des Esters **5-11**

Ansatz: 6 mmol 0.23 g LiAlH<sub>4</sub>  
 6 mmol 4.50 g 4-n-(1H,1H-Perfluordodecyloxy)benzoesäureethylester **5-11**  
 150 ml THF

LiAlH<sub>4</sub> wird in 150 ml absolutem THF suspendiert. Danach wird **5-11** in THF in der Wärme gelöst und dem Ansatz zugetropft. Der weitere Syntheseverlauf entspricht dem der Reduktion der 4-(n-1H,1H-Perfluordecyloxy)-benzoesäureethylester **5-9**

Ausbeute: 3.18 g, 75% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 400MHz): δ=  
**6-11** 4.46 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 4.64 (d, <sup>3</sup>J=7.3Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 6.93 (d, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 2H, Ar-H)

7.5.6. 4- bzw. 3-n-(1H,1H-Perfluoralkoxy)nitrobenzole **7** bzw. **8****7**: NO<sub>2</sub> in der Position 4**8**: NO<sub>2</sub> in der Position 3

Synthese nach AAV 7.4.4:

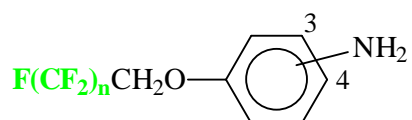
Ansatz:	15.7 mmol	0.36 g	Natrium
	15.0 mmol	2.09 g	4- bzw. 3-Nitro-phenol
		10 ml	Methanol
	15.0 mmol		entsprechend substituiertes Sulfonat <b>1</b>
		11.49 g	1H,1H-Perfluordecyloxy-perfluorbutylsulfonat <b>1-9</b>
		12.99 g	1H,1H-Perfluordodecyloxy-perfluorbutylsulfonat <b>1-11</b>
		40 ml	Toluol/DMF (3/2, v/v)

Reinigung: Säulenchromatographie: Ethylacetat / Heptan (1/2 v/v)

Die Produkte werden aus Ethanol umkristallisiert

Ausbeute: **7-9** 5.72 g, 63% d. Th.; **7-11** 4.97 g, 47% d. Th.; **8-9** 6.63 g, 73% d. Th.; **8-11** 6.98 g, 66% d. Th.

<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(CDCl <sub>3</sub> ; 400MHz): δ=
<b>7-9</b>	4.57 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.5Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 7.02 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, <sup>3</sup> J=8.5Hz, 2H, Ar-H)
<b>7-11</b>	4.55 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.5Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> ), 7.01 (d, <sup>3</sup> J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (d, <sup>3</sup> J=8.2Hz, 2H, Ar-H)
<b>8-9</b>	4.57 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.5Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 7.29 (dq, <sup>3</sup> J=8.4Hz, <sup>4</sup> J=2.2Hz, 1H, Ar-H), 7.52 (t, <sup>3</sup> J=8.2Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (t, <sup>4</sup> J=2.3Hz, 1H, Ar-H), 7.95 (dq, <sup>3</sup> J=8.2Hz, <sup>4</sup> J=2.2Hz, 1H, Ar-H)
<b>8-11</b>	4.57 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.5Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> ), 7.30 (dq, <sup>3</sup> J=8.4Hz, <sup>4</sup> J=2.2Hz, 1H, Ar-H), 7.52 (t, <sup>3</sup> J=8.3Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (t, <sup>4</sup> J=2.3Hz, 1H, Ar-H), 7.94 (dq, <sup>3</sup> J=8.2Hz, <sup>4</sup> J=2.2Hz, 1H, Ar-H)

7.5.7. 4- bzw. 3-n-(1H,1H-Perfluoralkoxy)aniline **9** bzw. **10****9**: NH<sub>2</sub> in der Position 4**10**: NH<sub>2</sub> in der Position 3

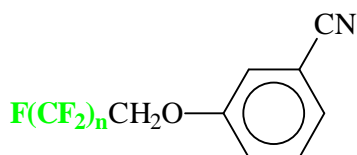
Ansatz:	10.0 mmol		entsprechend substituiertes Nitrobenzol <b>7</b> bzw. <b>8</b>
		6.07 g	4- bzw. 3-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)nitrobenzol <b>7-9, 8-9</b>
		7.07 g	3- bzw. 4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)nitrobenzol <b>7-11, 8-11</b>
	45.0 mmol	10.16g	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
		40 ml	Ethanol

Die jeweilige Nitroverbindung wird mit einem 4.5-fachen molaren Überschuss an  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Ethanol 10 h unter Rückfluß gekocht. Dann kühlt man ab, gibt 10%ige Natriumhydrogencarbonat-Lösung bis zum pH8 hinzu und nimmt das Amin in Chloroform auf. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Chloroforms wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: **9-9** 3.57 g, 62% d. Th.; **9-11** 5.87 g, 87% d. Th.; **10-9** 3.60 g, 63% d. Th.; **10-11** 3.11 g, 46% d. Th..

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ; 400MHz):  $\delta$ =  
**9-9** 3.49 (bs, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.38 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.5\text{Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2\text{C}_9\text{F}_{19}$ ), 6.65 (d,  $^3J=8.6\text{Hz}$ , 2H, Ar-H), 6.79 (d,  $^3J=8.7\text{Hz}$ , 2H, Ar-H)  
**9-11** 3.46 (bs, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.38 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.5\text{Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2\text{C}_{11}\text{F}_{23}$ ), 6.63 (d,  $^3J=8.5\text{Hz}$ , 2H, Ar-H), 6.78 (d,  $^3J=8.9\text{Hz}$ , 2H, Ar-H)  
**10-9** 3.71 (bs, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.42 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.5\text{Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2\text{C}_9\text{F}_{19}$ ), 6.28-6.41 (m, 3H, Ar-H), 7.09 (t,  $^3J=8.2\text{Hz}$ , 1H, Ar-H)  
**10-11** 3.72 (bs, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.44 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.9\text{Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2\text{C}_{11}\text{F}_{23}$ ), 6.29-6.40 (m, 3H, Ar-H), 7.09 (t,  $^3J=8.4\text{Hz}$ , 1H, Ar-H)

### 7.5.8. 3-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzonitrile **11**



Synthese nach AAV **7.4.4**:

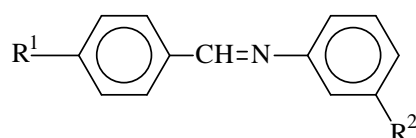
Ansatz:	1.62 mmol	0.037 g	Natrium
	1.60 mmol	0.19 g	3-Cyan-phenol
		6 ml	Methanol
	1.60 mmol		entsprechend substituiertes Sulfonat <b>1</b>
		1.23 g	1H,1H-Perfluordecyloxy-perfluorbutylsulfonat <b>1-9</b>
		1.39 g	1H,1H-Perfluordodecyloxy-perfluorbutylsulfonat <b>1-11</b>
		10 ml	Toluol/DMF (3/2, v/v)

Reinigung: Säulenchromatographie Ethylacetat / Heptan (1/2 v/v)

Die Produkte werden aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: **11-9** 0.42 g, 44% d. Th.; **11-11** 0.64 g, 57% d. Th..

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ; 200MHz):  $\delta$ =  
**11-9** 4.48 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2\text{C}_9\text{F}_{19}$ ), 7.15-7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.32-7.48 (m, 2H, Ar-H)  
**11-11** 4.51 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.7\text{Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2\text{C}_{11}\text{F}_{23}$ ), 7.16-7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.32-7.50 (m, 2H, Ar-H)  
**IR** (Nujol)  $\nu_{\text{CN}}=2228\text{ cm}^{-1}$

**7.5.9. Zweikern-Mesogene: 4-(Subst.-benzyliden)-3-(subst.-aniline) 12**

Synthese nach AAV 7.4.3

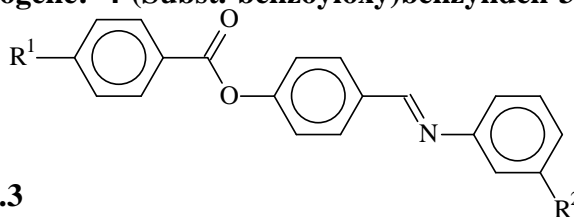
Ansatz:	2 mmol	entsprechend substituiertes Benzaldehyd
	1.21 g	4-n-(1H,1H-Perfluoralkyloxy)benzaldehyd <u>2-9</u>
	0.52 g	p-Decyloxy-benzaldehyd
	0.31 g	p-Nitro-benzaldehyd
	2 mmol	entsprechend substituiertes Anilin
	1.24 g	3-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)anilin <u>10-9</u>
	0.53 g	m-Decyloxy-anilin
	0.31 g	m-Nitro-anilin
	kat. Menge	Essigsäure
	15 ml	abs. Ethanol

Reinigung: Die Produkte werden aus Ethanol umkristallisiert

Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausbeute (%d.Th)
<u>12a</u>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	54
<u>12b</u>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	45
<u>12c</u>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	65
<u>12d</u>	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	48
<u>12e</u>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>	62

<sup>1</sup> H-NMR	(CDCl <sub>3</sub> ; 400MHz): δ=
<u>12a</u>	0.87 (t, <sup>3</sup> J=6.8Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.22-1.50 (m, 10H, 5xCH <sub>2</sub> ), 1.76-1.83 (p, <sup>3</sup> J=7.1Hz, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.00 (t, <sup>3</sup> J=6.6Hz, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.48 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.9Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.76-6.80 (m, 2H, Ar-H), 6.85 (d, <sup>3</sup> J=7.9Hz, 1H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (t, <sup>3</sup> J=8.0Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 8.35 (s, 1H, CH=N)
<u>12b</u>	0.86 (t, <sup>3</sup> J=6.8Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.23-1.49 (m, 10H, 5xCH <sub>2</sub> ), 1.76-1.83 (p, <sup>3</sup> J=7.0Hz, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.00 (t, <sup>3</sup> J=6.6Hz, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.49 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.9Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.60-7.32 (m, 8H, Ar-H), 8.35 (s, 1H, CH=N)
<u>12c</u>	4.45-4.55 (m, 4H, 2xOCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.77-6.82 (m, 2H, Ar-H), 6.86 (d, <sup>3</sup> J=7.8Hz, 1H, Ar-H), 7.02 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (t, <sup>3</sup> J=8.0Hz, 1H, Ar-H), 7.87 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (s, 1H, CH=N)
<u>12d</u>	4.50 (t, <sup>3</sup> J=12.9Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.70-6.95 (m, 3H, Ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup> J=8.0Hz, 1H, Ar-H), 8.06 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 8.32 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 8.53 (s, 1H, CH=N)
<u>12e</u>	4.50 (t, <sup>3</sup> J=12.9Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.80-8.20 (m, 8H, Ar-H), 8.39 (s, 1H, CH=N)



7.5.10. Dreikern-Mesogene: 4-(Subst.-benzoyloxy)benzyliden-3-subst.-aniline **13**

Synthese nach AAV 7.4.3

Ansatz:	1.5 mmol	entsprechend	substituiertes	„Zweikern-
		Benzaldehyd“		
	0.5738 g	4-Formyl-phenyl-4-n-decyloxy-benzoat		
	1.0864 g	4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluor-decyloxy)-benzoat <b>23-9</b>		
	0.4068 g	4-Formyl-phenyl-4-nitro-benzoat		
	1.5 mmol	entsprechend substituiertes Anilin		
	0.8868 g	4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)anilin <b>9-9</b>		
	0.3741 g	4-n-Decyloxy-anilin		
	kat. Menge	Essigsäure		
	15 ml	abs. Ethanol		

Reinigung: Die Produkte wurden aus Ethanol / DMF umkristallisiert

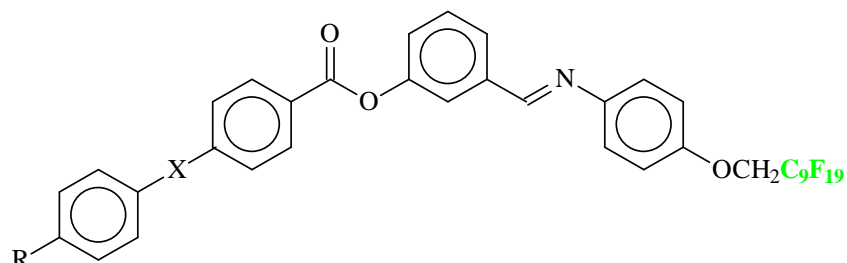
Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausbeute (%d.Th)
<b>13a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	65
<b>13b</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	45
<b>13c</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	48
<b>13d</b>	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	51

<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(CDCl <sub>3</sub> ; 400MHz): δ=
<b>13a</b>	0.83 (t, <sup>3</sup> J=6.8Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.24-1.84 (m, 16H, 8xCH <sub>2</sub> ), 4.03 (t, <sup>3</sup> J=6.5Hz, OCH <sub>2</sub> ), 4.49 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.9Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.80-6.99 (m, 5H, Ar-H), 7.29-7.37 (m, 3H, Ar-H), 7.95 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 8.44 (s, 1H, CH=N)
<b>13b</b>	0.87 (t, <sup>3</sup> J=6.8Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.20-1.54 (m, 14H, 7xCH <sub>2</sub> ), 1.78 (p, <sup>3</sup> J=6.6Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.98 (t, <sup>3</sup> J=6.5Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 4.56 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.6Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.75-6.79 (m, 3H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, <sup>3</sup> J=8.5Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, <sup>3</sup> J=8.5Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, <sup>3</sup> J=8.5Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 8.45 (s, 1H, CH=N)
<b>13c</b>	4.41-4.56 (m, 4H, 2xOCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.78-6.92 (m, 3H, Ar-H), 7.05 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 2H, Ar-H), 7.30-7.35 (m, 3H, Ar-H), 7.94 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 8.45 (s, 1H, CH=N)
<b>13d</b>	4.56 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.6Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.75-6.79 (m, 3H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, <sup>3</sup> J=8.5Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, <sup>3</sup> J=8.5Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, <sup>3</sup> J=8.5Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 8.45 (s, 1H, CH=N)

**7.5.11. Vierkern-Mesogene 14**

3-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzyliden-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)aniline **14a**

3-[4-(4-n-Tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoyloxy]benzyliden-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)aniline **14b**



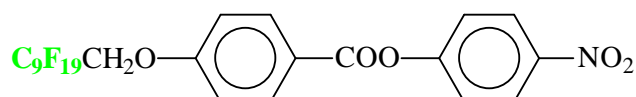
Synthese nach AAV 7.4.3

Ansatz:	1.15 mmol		entsprechend	substituiertes	“Dreikern-
			Benzaldehyd”		
		0.51 g	3-Formyl-phenyl-[4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)-		
			benzoat]		
		0.55 g	3-Formyl-phenyl-[4-(4-n-tetradecyl-phenylimino-		
			methyl)benzoat]		
	1.15 mmol	0.68 g	4-n-(1H,1H-Perfluoralkoxy)anilin <b>9-9</b>		
		kat. Menge	Essigsäure		
		15 ml	abs. Ethanol		

Reinigung: Die Produkte werden aus Ethanol/DMF umkristallisiert

Nr	R <sup>1</sup>	X	Ausbeute (%d.Th)
<b>14a</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	COO	55
<b>14b</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	N=CH	47

<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(CDCl <sub>3</sub> ; 200MHz): δ=
<b>14a</b>	0.88 (t, <sup>3</sup> J=6.9Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.23-1.49 (m, 10H, 5xCH <sub>2</sub> ), 1.81 (p, <sup>3</sup> J=7.0Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.04 (t, <sup>3</sup> J=6.5Hz, OCH <sub>2</sub> ), 4.47 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.8Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.97 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 4H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, Ar-H), 7.32-7.39 (m, 3H, Ar-H), 7.52 (t, <sup>3</sup> J=7.9Hz, 1H, Ar-H), 7.76 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (s, 1H, Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 2H, Ar-H), 8.47 (s, 1H, CH=N)
<b>14b</b>	0.98 (t, <sup>3</sup> J=7.0Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.21-1.52 (m, 22H, 11xCH <sub>2</sub> ), 1.62 (p, <sup>3</sup> J=7.2Hz, 2H, Ar-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.55 (t, <sup>3</sup> J=7.1Hz, Ar-CH <sub>2</sub> ), 4.56 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.6Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.98 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 4H, Ar-H), 7.20 (s, 1H, Ar-H), 7.31-7.37 (m, 3H, Ar-H), 7.54 (t, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 1H, Ar-H), 7.74 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (s, 1H, Ar-H), 8.08 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 2H, Ar-H), 8.46 (s, 1H, CH=N), 8.49 (s, 1H, CH=N)

**7.5.12. 4-Nitro-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoat 15-9**Synthese nach AAV **7.4.1.1**

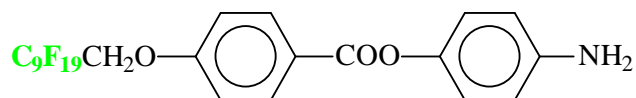
Ansatz:	3 mmol	1.86 g	4-n-(1H,1H-Perfluoralkoxy)benzoesäure <b>4-9</b>
	3 mmol	0.43 g	4-Nitro-phenol
	3 mmol	0.30 g	Et <sub>3</sub> N
		kat. Menge	DMAP

Reinigung: Das Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert

Ausbeute: 1.65 g, 74% d. Th.

Polymorphie: Cr 88 SmA 185 I

**1H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 400MHz): δ= 4.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 6.39 (d, <sup>3</sup>J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 6.84 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (d, <sup>3</sup>J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, <sup>3</sup>J=8.7Hz, 2H, Ar-H)

**7.5.13. 4-Amino-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoat 16-9**Synthese nach AAV **7.4.1.1**

Ansatz:	1.9 mmol	1.41 g	4-Nitro-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)-benzoat <b>15-9</b>
	10 Gew. %	0.14 g	Pd/C <sub>ak</sub>
		100 ml	THF

Reinigung: Das Produkt wird aus Ethanol/Cyclohexan umkristallisiert

Ausbeute: 1.14 g, 84% d. Th.

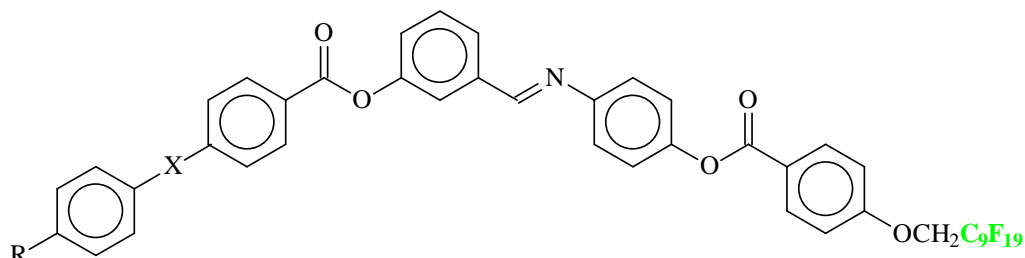
Polymorphie: Cr 123 SmA 203 I

**1H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 400MHz): δ= 1.66 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 6.69 (d, <sup>3</sup>J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (d, <sup>3</sup>J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d, <sup>3</sup>J=8.9Hz, 2H, Ar-H)

**7.5.14. Fünfkern-Mesogene 17**

3-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzyliden-4-[4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoyloxy]aniline **17a**

3-[4-(4-n-Tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoyloxy]benzyliden-4-[4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoyloxy]aniline **17b**



Synthese nach AAV **7.4.3**

Ansatz:	0.70 mmol		entsprechend	substituiertes	“Dreikern-
			Benzaldehyd”		
		0.33 g	3-Formyl-phenyl-[4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)-		
			benzoat]		
		0.37g	3-Formyl-phenyl-[4-(4-n-tetradecyl-phenylimino-		
			methyl)benzoat]		
	0.70 mmol	0.50 g	4-Amino-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)-		
			benzoat <b>16-9</b>		
		kat. Menge	Essigsäure		
		15 ml	abs. Ethanol		

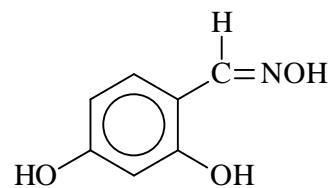
Reinigung: Umkristallisiert aus Ethanol / DMF **17a** bzw. aus DMF **17b**

Nr	R <sup>1</sup>	X	Ausbeute (%d.Th)
<b>17a</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	COO	40
<b>17b</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	N=CH	37

<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	400MHz (CDCl <sub>3</sub> ): δ=
<b>17a</b>	0.89 (t, <sup>3</sup> J=6.7Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.23-1.49 (m, 10H, 5xCH <sub>2</sub> ), 1.81 (p, <sup>3</sup> J=7.0Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.04 (t, <sup>3</sup> J=6.5Hz, OCH <sub>2</sub> ), 4.47 (t, <sup>3</sup> J=12.8Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.97-7.02 (m, 4H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, Ar-H), 7.32-7.39 (m, 3H, Ar-H), 7.52 (t, <sup>3</sup> J=8.7Hz, 1H, Ar-H), 7.74-7.76 (m, 3H, Ar-H), 7.80 (s, 1H, Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 2H, Ar-H), 8.47 (s, 1H, CH=N)
<b>17b</b>	0.98 (t, <sup>3</sup> J=7.0Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.21-1.52 (m, 22H, 11xCH <sub>2</sub> ), 1.62 (p, <sup>3</sup> J=7.2Hz, 2H, Ar-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.55 (t, <sup>3</sup> J=7.1Hz, Ar-CH <sub>2</sub> ), 4.47 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.8Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.97-7.02 (m, 4H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, Ar-H), 7.32-7.39 (m, 3H, Ar-H), 7.52 (t, <sup>3</sup> J=8.7Hz, 1H, Ar-H), 7.74-7.76 (m, 3H, Ar-H), 7.80 (s, 1H, Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 2H, Ar-H), 8.47 (s, 1H, CH=N)

**7.5.15. Synthese der substituierten Resorcine 18****7.5.15.1. 2,4-Dihydroxy-benzaldehydoxim 18-4/CH=NOH**

Eine Lösung aus 2.80g (20 mmol) 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd in 7 ml Ethanol wird mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 2.09g (30 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid umgesetzt. Danach erfolgt eine langsame Zugabe einer konzentrierten wässrigen



$\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bis zum pH=7. Die resultierende Mischung wird bei Raumtemperatur noch 0.5h nachgerührt. Beim Stehen über Nacht fallen farblose Kristalle aus. Diese werden abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Man erhält das Oxim mit einer Ausbeute von 2.6 g (90% d. Th.).

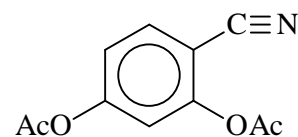
**Fp.:** 190-192°C

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ ; 200MHz):  $\delta$ =  
6.27-6.30 (m, 2H, Ar-H), 7.20 (d,  $^3J=8.5\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 8.19 (s, 1H, CH=NOH), 9.72 (s, 1H, CH=NOH), 10.08 (s, 2H, OH), 10.94 (s, 2H, OH)

**EA**  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$   
Ber.: C 54.90%, H 4.61%, N 9.15%  
Gef.: C 54.96%, H 4.58%, N 9.21%

**7.5.15.2. 2,4-Diacetyloxy-benzonitril**

2.4g (15 mmol) Oxim 18-4/CH=NOH wird in 10 ml Essigsäureanhydrid 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene



Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält leicht gelbgefärbte Kristalle mit einer Ausbeute von 1.34g (41% d. Th.).

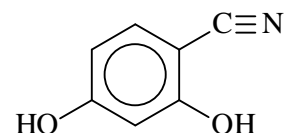
**Fp.:** 153-155°C

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400MHz):  $\delta$ =  
2.06 (s, 6H, CH<sub>3</sub>COO), 7.03-7.06 (m, 2H, Ar-H), 7.48 (d,  $^3J=8.8\text{Hz}$ , 1H, Ar-H)

**EA**  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$   
Ber.: C 60.28%, H 4.14%, N 6.39%  
Gef.: C 60.36%, H 4.28%, N 6.41%

**7.5.15.3. 2,4-Dihydroxy-benzonitril 18-4/CN**

1.29 g (5.9 mmol) 2,4-Diacetyloxy-benzonitril wird mit 0.48 g (12 mmol) NaOH in 10 ml Wasser drei Tage bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Anschließend tropft man zu der



Reaktionsmischung 20 vol%-Schwefelsäure bis zum pH2 langsam zu. Der Reaktionsansatz wird mit Ethylacetat extrahiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel mittels dem Elutionssystem Ethylacetat-Heptan (20/1, v/v) aufgetrennt. Man erhält 0.9 g leicht violette Kristalle mit einer Ausbeute von 82% d. Th..

**Fp.:** 174.0-175.5°C

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz): δ=  
6.31 (dd, <sup>3</sup>J=8.4Hz, <sup>4</sup>J=2.2Hz, 1H, Ar-H), 6.39 (d, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 1H, Ar-H), 7.35 (d, <sup>3</sup>J=8.5Hz, 1H, Ar-H), 10.33 (s, 1H, OH), 10.78 (s, 1H, OH)

**IR** (Nujol) ν<sub>CN</sub>=2230 cm<sup>-1</sup>

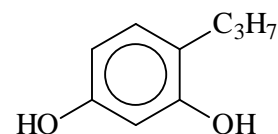
**EA** C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N

Ber.: C 61.31%, H 5.15%, N 10.21%

Gef.: C 61.26%, H 5.22%, N 10.24%

#### 7.5.15.4. 4-n-Propylresorcin 18-4/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Zu einer Suspension von 1.16 g (7 mmol) 2,4-Dihydroxypropiophenon und 1.32 g (21 mmol) NaBH<sub>3</sub>CN in 35 ml THF wird eine Spatelspitze Indikator (Methylorange) zugesetzt. Dabei färbt sich der Reaktionsansatz gelb. Danach wird langsam 20 ml HCl



(1N) zugetropft. Es bildet sich freier Wasserstoff und die Reaktionsmischung verfärbt sich rot. Man läßt den Reaktionsansatz noch 3 h bei Raumtemperatur nachrühren. Schließlich gibt man 35 ml Wasser zu und extrahiert mittels 3 x 50 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Umkristallisiert wird der Reaktionsrückstand aus Wasser-Ethanol. Man erhält weiße Kristalle mit einer Ausbeute von 0.86 g (65%).

**Fp.:** 115-116°C

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz): δ=  
0.85 (t, <sup>3</sup>J=6.9Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.42 (m, <sup>3</sup>J=7.1Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.35 (t, <sup>3</sup>J=7.2Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.39 (bs, 1H, Ar-OH), 6.10 (d, <sup>3</sup>J=8.2Hz, <sup>4</sup>J=2.5Hz, 1H, Ar-H), 6.24 (d, <sup>4</sup>J=2.4Hz, 1H, Ar-H), 6.75 (d, <sup>3</sup>J=8.2Hz, 1H, Ar-H), 8.93 (bs, 1H, Ar-OH)

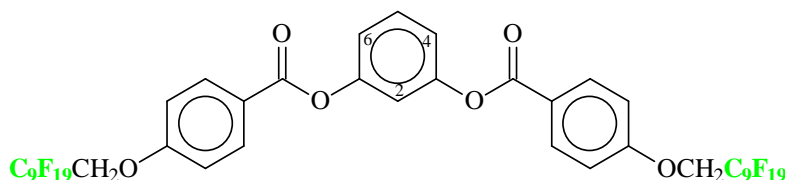
**EA** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>

Ber.: C 76.57%, H 6.43%

Gef.: C 76.63%, H 6.50%

#### 7.5.16. Substituierte 1,3-Phylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoate] 19 bzw.

##### 1,2-Phylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoate] 20



Synthese nach AV 7.4.1.1

Ansatz:	1.0 mmol	entsprechend substituierte	4-n-(1H,1H-Perfluor-
		alkoxy)benzoesäure <u>4</u>	
	0.32 g	4-n-(1H,1H-Perfluorbutyloxy)benzoesäuren <u>4-3</u>	

	0.52 g	4-n-(1H,1H-Perfluoroktyloxy)benzoesäuren <b>4-7</b>
	0.62 g	4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzoesäuren <b>4-9</b>
	0.72 g	4-n-(1H,1H-Perfluordodecyloxy)benzoesäuren <b>4-11</b>
	8 ml	Thionylchlorid
0.5 mmol		entsprechend substituiertes Resorcin oder Brenzkatechin
1.0 mmol	0.10 g	Et <sub>3</sub> N
	kat. Menge	DMAP
	15-20 ml	abs. Toluol

Reinigung: Die Rohprodukte wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mittels Ethylacetat-Heptan (2/1, v/v) aufgetrennt und anschließend aus Toluol, Acetonitril, Ethanol oder Heptan umkristallisiert

Ausbeute: 23-62 % d. Th.

<sup>1</sup>H-NMR 400 bzw. 200MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ=:

**19-3** 4.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.8Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), 7.03 (d, <sup>3</sup>J=8.9Hz, 4H, Ar-H), 7.13 (dd, <sup>3</sup>J=8.4Hz, <sup>4</sup>J=2.2Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (d, <sup>4</sup>J=2.2Hz, 1H, Ar-H), 7.47 (t, <sup>3</sup>J=8.1Hz, 1H, Ar-H), 8.20 (d, <sup>3</sup>J=9.0Hz, 4H, Ar-H)

**19-7** 4.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 7.03 (d, <sup>3</sup>J=9.1Hz, 4H, Ar-H), 7.12 (dd, <sup>3</sup>J=8.4Hz, <sup>4</sup>J=2.3Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, <sup>4</sup>J=2.3Hz, 1H, Ar-H), 7.46 (t, <sup>3</sup>J=8.1Hz, 1H, Ar-H), 8.18 (d, <sup>3</sup>J=9.1Hz, 4H, Ar-H)

**19-9** 4.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.8Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.06 (d, <sup>3</sup>J=9.0Hz, 4H, Ar-H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J=8.4Hz, <sup>4</sup>J=2.3Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d, <sup>4</sup>J=2.3Hz, 1H, Ar-H), 7.48 (t, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 1H, Ar-H), 8.20 (d, <sup>3</sup>J=9.0Hz, 4H, Ar-H)

**19-11** 4.56 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.8Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>F<sub>23</sub>), 7.04 (d, <sup>3</sup>J=8.9Hz, 4H, Ar), 7.13 (dd, <sup>3</sup>J=8.2Hz, <sup>4</sup>J=2.2Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d, <sup>4</sup>J=2.2Hz, 1H, Ar-H), 7.48 (t, <sup>3</sup>J=8.3Hz, 1H, Ar-H), 8.20 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 4H, Ar-H)

**19-9/4/Cl** 4.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.1Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.06 (dd, <sup>3</sup>J=8.9Hz, <sup>4</sup>J=2.5Hz, 4H, Ar), 7.14 (dd, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 1H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>4</sup>J=2.5Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 1H, Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 1H, Ar-H), 8.18 (d, <sup>3</sup>J=9.0Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (d, <sup>3</sup>J=9.0Hz, 2H, Ar-H)

**19-11/4/Cl** 4.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>F<sub>23</sub>), 7.04 (dd, <sup>3</sup>J=8.7Hz, <sup>4</sup>J=2.4 Hz, 4H, Ar), 7.12 (dd, <sup>3</sup>J=8.7Hz, 1H, Ar-H), 7.26 (d, <sup>4</sup>J=2.5Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 1H, Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 1H, Ar-H), 8.18 (d, <sup>3</sup>J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (d, <sup>3</sup>J=8.9Hz, 2H, Ar-H)

**19-9/4/Br** 4.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.01-7.09 (m, 5H, Ar-H), 7.25 (d, <sup>4</sup>J=2.5Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, <sup>3</sup>J=8.7Hz, 1H, Ar-H), 8.16 (dd, <sup>3</sup>J=9.1Hz, <sup>4</sup>J=2.4Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (dd, <sup>3</sup>J=9.0Hz, <sup>4</sup>J=2.4Hz, 2H, Ar-H)

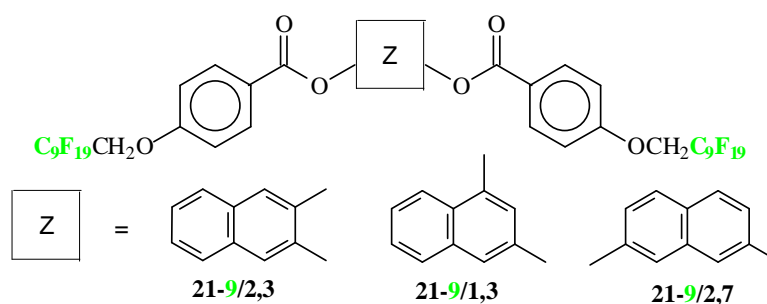
**19-9/4,6/Cl** 4.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.05 (d, <sup>3</sup>J=9.0Hz, 4H, Ar-H), 7.34 (s, 1H, Ar-H), 7.61 (s, 1H, Ar-H), 8.20 (d, <sup>3</sup>J=9.0Hz, 4H, Ar-H)

**19-9/4/CN** 4.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.03-7.08 (d, 4H, Ar-H), 7.30 (t, <sup>3</sup>J=8.5Hz, <sup>4</sup>J=2.3Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (d, <sup>4</sup>J=2.4Hz, 1H, Ar-H), 7.76 (d, <sup>4</sup>J=8.5Hz, 1H, Ar-H), 8.14-8.26 (m, 4H, Ar-H)

**19-9/5/CN** 4.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.07 (d, <sup>3</sup>J=9.0Hz, 4H, Ar-H), 7.47-7.52 (m, 3H, Ar-H), 8.18 (d, <sup>3</sup>J=9.0Hz, 4H, Ar-H)

- 19-9/2/NO<sub>2</sub>** 4.55 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.5\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.03 (d,  $^3J=9.1\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 7.37 (d,  $^3J=8.3\text{Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.63 (d,  $^3J=8.4\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 8.13 (d,  $^3J=8.9\text{Hz}$ , 4H, Ar-H)
- 19-9/4/COPh** 4.56 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.6\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.07 (d,  $^3J=9.0\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 7.47-7.62 (m, 8H, Ar-H), 8.18 (d,  $^3J=9.0\text{Hz}$ , 4H, Ar-H)
- 19-9/2/COCH<sub>3</sub>** 2.43 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 4.54 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.7\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.02 (d,  $^3J=9.0\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 7.19 (d,  $^3J=8.2\text{Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.51 (t,  $^3J=8.3\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 8.14 (d,  $^3J=9.0\text{Hz}$ , 4H, Ar-H)
- 19-9/4/COCH<sub>3</sub>** 2.54 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 4.55 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.6\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.03-7.06 (d, 4H, Ar-H), 7.18 (t,  $^4J=2.3\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.27 (t,  $^3J=8.5\text{Hz}$ ,  $^4J=2.3\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.94 (d,  $^4J=8.5\text{Hz}$ , 1H, Ar), 8.16-8.21 (m, 4H, Ar-H)
- 19-9/2/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>** 3.56 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 4.54 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.8\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.03 (d,  $^3J=9.0\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 7.21 (d,  $^3J=8.3\text{Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.59 (t,  $^3J=8.3\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 8.16 (d,  $^3J=9.0\text{Hz}$ , 4H, Ar-H)
- 19-9/4/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>** 3.72 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 4.54 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.8\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.01 (d,  $^3J=9.0\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 7.12-7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (d,  $^3J=8.8\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 8.16 (d,  $^3J=9.0\text{Hz}$ , 4H, Ar-H)
- 19-9/5/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>** 3.92 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 4.55 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.7\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.04 (d,  $^3J=9.0\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 7.39 (t,  $^4J=2.2\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.81 (d,  $^4J=2.2\text{Hz}$ , 2H, Ar-H), 8.18 (d,  $^3J=9.0\text{Hz}$ , 4H, Ar-H)
- 19-9/2/CH<sub>3</sub>** 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.57 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.5\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.05-7.14 (m, 6H, Ar-H), 8.13-8.25 (m, 5H, Ar-H)
- 19-9/4/CH<sub>3</sub>** 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.55 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.7\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.01-7.10 (m, 6H, Ar-H), 7.31 (d,  $^3J=8.9\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 8.10-8.21 (m, 4H, Ar-H)
- 19-9/5/CH<sub>3</sub>** 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.54 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.5\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 6.95-7.06 (m, 7H, Ar-H), 8.16 (d,  $^3J=8.8\text{Hz}$ , 4H, Ar-H)
- 19-9/4/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>** 1.21 (t,  $^3J=7.4\text{Hz}$ , 3H, Ph-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.60 (t,  $^3J=7.6\text{Hz}$ , 2H, Ph-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.55 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.4\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.01-7.12 (m, 6H, Ar-H), 7.32 (d,  $^3J=9.1\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 8.10-8.21 (m, 4H, Ar-H)
- 19-9/4/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>** 0.87 (t,  $^3J=7.2\text{Hz}$ , 3H, Ph-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.43 (m,  $^3J=7.4\text{Hz}$ , 2H, Ph-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.36 (t,  $^3J=7.4\text{Hz}$ , 3H, Ph-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.55 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.5\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.01-7.12 (m, 6H, Ar-H), 7.32 (d,  $^3J=9.1\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 8.10-8.21 (m, 4H, Ar-H)
- 19-9/4/C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>** 0.81 (t,  $^3J=6.3\text{Hz}$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24-1.49 (m, 6H, 3xCH<sub>2</sub>), 2.56 (t,  $^3J=7.2\text{Hz}$ , 2H, Ph-CH<sub>2</sub>), 4.54 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.6\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.00-7.09 (m, 6H, Ar), 7.30 (d,  $^3J=8.9\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 8.14-8.21 (m, 4H, Ar-H)
- 19-9/4/C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** 0.85 (t,  $^3J=6.9\text{Hz}$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 1.19-1.49 (m, 18H, 9xCH<sub>2</sub>), 1.58 (p,  $^3J=7.8\text{Hz}$ , 2H, Ph-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.56 (t,  $^3J=7.7\text{Hz}$ , 2H, Ph-CH<sub>2</sub>), 4.54 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.4\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.01-7.08 (m, 6H, Ar-H), 7.30 (d,  $^3J=8.8\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 8.15-8.19 (m, 4H, Ar-H)
- 20-9** 4.54 (t,  $^3J=12.7\text{Hz}$ , 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.01 (d,  $^3J=8.6\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 7.36 (d,  $^3J=8.4\text{Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.54 (t,  $^3J=8.4\text{Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.98 (d,  $^3J=8.7\text{Hz}$ , 4H, Ar-H)



7.5.17. Naphth-x,y-ylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoate] **21**

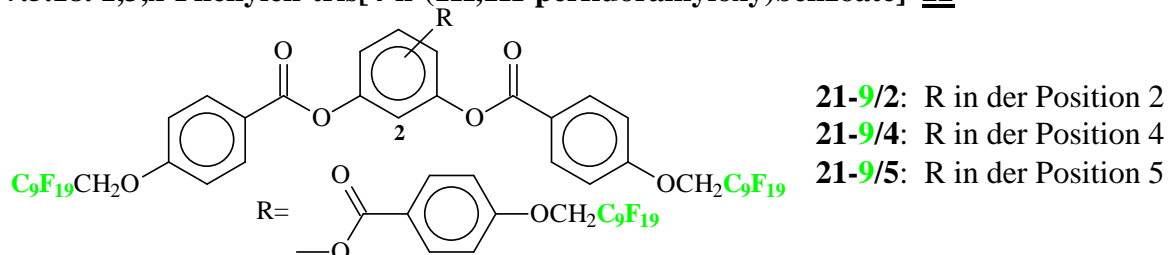
## Synthese nach AVV 7.4.1.1

Ansatz:	1.0 mmol	0.62 g	4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzoesäuren <b>4-9</b>
		8 ml	Thionylchlorid
	0.5 mmol	0.0801 g	entsprechend substituiertes x,y-Dihydroxy-naphthalin
	1.0 mmol	0.10 g	Et <sub>3</sub> N
		kat. Menge	DMAP
		15 ml	abs. THF

Reinigung: Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mittels Dichlormethan aufgetrennt und anschließend aus Toluol (**21-9/2,3**) oder Ethanol / DMF (**21-9/1,3**; **21-9/2,7**) umkristallisiert

Ausbeute: **21-9/2,3** 0.22 g, 32 % d. Th.; **21-9/1,3** 0.24 g, 35% d. Th.; **21-9/2,7** 0.11g, 16 % d. Th.

<sup>1</sup> H-NMR	200MHz (CDCl <sub>3</sub> ) δ=:
<b>21-9/2,3</b>	4.47 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.7Hz, 4H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.88 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 4H, Ar-H), 7.48-7.53 (m, 4H, Ar-H), 7.86 (s, 2H, Ar-H), 8.04 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 4H, Ar-H)
<b>21-9/2,4</b>	4.49-4.62 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 7.03-7.11(m, 4H, Ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup> J=8.3Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (t, <sup>3</sup> J=8.4Hz, 1H, Ar-H), 7.65 (d, <sup>3</sup> J=8.4Hz, 1H, Ar-H), 7.76 (s, 1H, Ar-H), 7.85-7.95 (m, 2H, Ar-H), 8.22 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 8.31 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 2H, Ar-H)
<b>21-9/2,7</b>	4.56 (t, <sup>3</sup> J=12.8Hz, 4H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 7.05 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 7.34 (d, <sup>3</sup> J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (s, 2H, Ar-H), 7.71 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 8.20-8.24 (m, 4H, Ar-H)

7.5.18. 1,3,x-Phenylen-tris[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoate] **22**

## Synthese nach AAV 7.4.1.1.

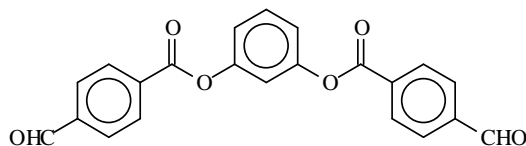
Ansatz:	1.2 mmol	0.74 g	4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzoesäure <b>4-9</b>
		10 ml	Thionylchlorid
	0.4 mmol	0.0504 g	entsprechend substituiertes 1,3,x-Trihydroxy-phenyl
	1.2 mmol	0.12g	Et <sub>3</sub> N
		kat. Menge	DMAP
		10 ml	abs. THF

Reinigung: Die Rohprodukte wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mittels Chloroform aufgetrennt und anschließend aus Acetonitril umkristallisiert

Ausbeute: **22-9/2** 0.32 g, 41% d. Th.; **22-9/4** 0.28 g, 37% d. Th.; **22-9/5** 0.25 g, 32% d. Th.

<sup>1</sup> H-NMR	400MHz (CDCl <sub>3</sub> ) δ=:
<b>22-9/2</b>	4.39-4.49 (m, 6H, 3xOCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.81 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 2H, Ar-H), 6.89 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 4H, Ar-H), 7.31-7.41 (m, 3H, Ar-H), 7.93 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 4H, Ar-H)
<b>22-9/4</b>	4.54 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.6Hz, 6H, 3xOCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 7.01 (d, <sup>3</sup> J=8.7Hz, 6H, Ar-H), 7.12 (s, 1H, Ar-H), 8.08-8.10 (m, 2H, Ar-H), 8.16 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 6H, Ar-H)
<b>22-9/5</b>	4.55 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.6Hz, 6H, 3xOCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 7.03 (d, <sup>3</sup> J=8.7Hz, 6H, Ar-H), 7.12 (s, 3H, Ar-H), 8.16 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 6H, Ar-H)

### 7.5.19. 1,3-Phenylen-bis(4-formyl-benzoat) **25**



Synthese nach AAV **7.4.1.1**.

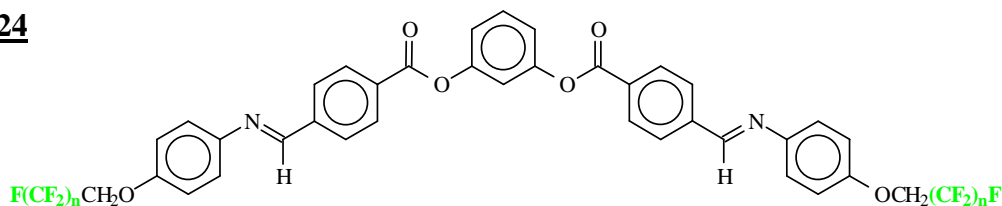
Ansatz:	6.0 mmol	0.90 g	Terephthalaldehydsäure
		10 ml	Thionylchlorid
	3.0 mmol	0.33 g	Resorcin
	6.6 mmol	0.66 g	Et <sub>3</sub> N
		kat. Menge	DMAP
		20 ml	abs. Toluol

Reinigung: Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Ethylacetat) aufgetrennt und anschließend aus Acetonitril umkristallisiert

Ausbeute: 0.68 g, 72% d.Th.

<sup>1</sup> H-NMR	200MHz (DMSO-d <sub>6</sub> ) δ=:
<b>25</b>	7.34-7.48 (m, 3H, Ar-H), 7.63 (t, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 1H, Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 8.37 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 10.19 (s, 2H, CHO)

## 7.5.20. 1,3-Phenylen-bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)phenyliminomethyl]benzoate}

**24**

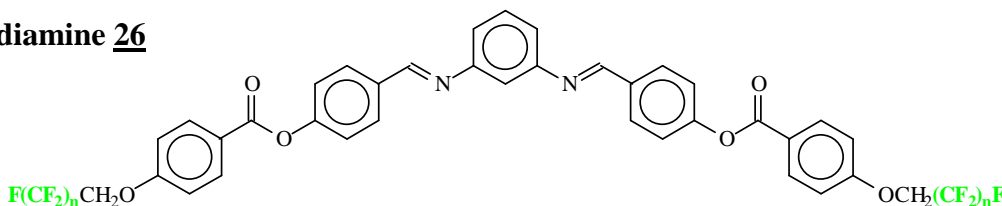
Synthese nach AAV 7.4.3.

Ansatz:	1.5 mmol		entsprechend substituiertes Anilin <b>9</b>
		0.89 g	4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)anilin <b>9-9</b>
		1.04 g	4-n-(1H,1H-Perfluordodecyloxy)anilin <b>9-9</b>
	0.75 mmol	0.28 g	1,3-Phenylen-bis(4-formyl-benzoat) <b>25</b>
		kat. Menge	CH <sub>3</sub> COOH
			abs. Ethanol

Reinigung: umkristallisiert aus DMF / Ethanol.

Ausbeute: **24-9** 0.46 g, 40% d. Th., **24-11** 0.46 g, 38% d. Th.

<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	400MHz (CDCl <sub>3</sub> ) δ=:
<b>24-9</b>	4.56 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.5Hz, 4H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.89 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 7.19 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 7.12-7.32 (m, 4H, Ar-H), 7.72 (d, <sup>3</sup> J=8.4Hz, 4H, Ar-H), 8.13 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, N=CH)
<b>24-11</b>	4.55 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.8Hz, 4H, OCH <sub>2</sub> C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> ), 6.89 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 7.18 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 7.13-7.31 (m, 4H, Ar-H), 7.72 (d, <sup>3</sup> J=8.4Hz, 4H, Ar-H), 8.11 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 8.53 (s, 2H, N=CH)

7.5.21. N,N'-Bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoyloxy]benzyliden}phenylen-1,3-diamine **26**

Synthese nach AAV 7.4.3

Ansatz:	0.6 mmol		entsprechend substituiertes Benzaldehyd <b>30</b>
		0.4346 g	4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)-benzoat <b>30-9</b>
		0.4946 g	4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordodecyloxy)-benzoat <b>30-11</b>
	0.3 mmol	0.0324 g	1,3-Phenylen-diamin
		kat. Menge	Essigsäure

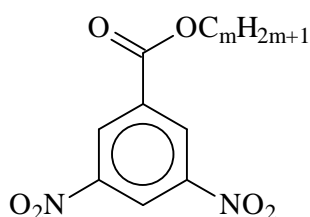
20 ml abs. Ethanol

Reinigung: Umkristallisiert aus Ethanol / DMF **26-9** bzw. aus DMF **26-11**Ausbeute: **26-9** 0.27 g, 59% d. Th.; **26-11** 0.15 g, 31% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** 400MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ=:

**26-9** 4.56 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 7.12 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 7.18-7.28 (m, 4H, Ar-H), 7.69 (d, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 4H, Ar-H), 8.01 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)

**26-11** 4.58 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>F<sub>23</sub>), 6.92 (d, <sup>3</sup>J=8.7Hz, 4H, Ar-H), 7.10 (d, <sup>3</sup>J=8.7Hz, 4H, Ar-H), 7.15-7.27 (m, 4H, Ar-H), 7.66 (d, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 4H, Ar-H), 8.01 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)

7.5.22. Synthese der Alkyl 1,3-dinitrobenzoate **28**

Synthese nach AAV 7.1.2

Ansatz:	28.0 mmol	6.00 g	3,5-Dinitro-benzoesäure
	28.0 mmol		entsprechend substituierter Alkohol
		1.29 g	Ethanol
		1.68 g	n-Propanol
		2.08 g	n-Butanol
		3.65 g	n-Octanol
	37.0 mmol	7.59 g	DCC
		kat. Menge	DMAP
		50 ml	abs. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie mittels Ethylacetat / Heptan (1/2 v/v)

Umkristallisation aus Acetonitril

Ausbeute:	<b>28-2</b>	m=2	5.45 g,	81% d. Th.;
	<b>28-3</b>	m=3	4.77 g,	67% d. Th.;
	<b>28-4</b>	m=4	5.48 g,	73% d. Th.;
	<b>28-8</b>	m=8	6.81 g,	75% d. Th..

**<sup>1</sup>H-NMR** 400MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ=:

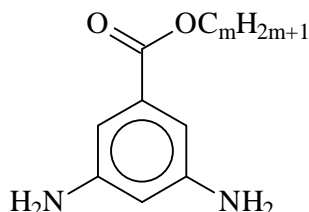
**28-2** 1.47 (t, 3H, <sup>3</sup>J=7.1Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.50 (q, 2H, <sup>3</sup>J=7.2Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.14 (t, 1H, <sup>4</sup>J=2.1Hz, Ar-H), 9.21 (d, 2H, <sup>4</sup>J=2.1Hz, Ar-H)

**28-3** 1.12 (t, 3H, <sup>3</sup>J=7.4Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.78-1.98 (m, 2H, <sup>3</sup>J=7.1Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.40 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6.6Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.14 (t, 1H, <sup>4</sup>J=2.1Hz, Ar-H), 9.21 (d, 2H, <sup>4</sup>J=2.1Hz, Ar-H)

**28-4** 1.04 (t, 3H, <sup>3</sup>J=7.3Hz, CH<sub>3</sub>), 1.48-1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.88-1.91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 9.14 (t, 1H, <sup>4</sup>J=2.1Hz, Ar-H), 9.21 (d, 2H, <sup>4</sup>J=2.1Hz, Ar-H)

**28-8** 0.99 (t, 3H,  $^3J=6.9\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>), 1.38-1.55 (m, 10H, 5xCH<sub>2</sub>), 1.96 (p, 2H,  $^3J=6.7\text{Hz}$ , CH<sub>2</sub>), 4.23 (t, 2H,  $^3J=6.7\text{Hz}$ , CH<sub>2</sub>), 9.14 (t, 1H,  $^4J=2.1\text{Hz}$ , Ar-H), 9.21 (d, 2H,  $^4J=2.1\text{Hz}$ , Ar-H)

### 7.5.23. Alkyl-1,3-diaminobenzoate **29**



Die Reduktion wird katalytisch analog des AVV **7.4.2.1** durchgeführt

Ansatz:	10.0 mmol	entsprechend substituiertes Benzoat <b>28</b>
	2.40 g	Ethyl-1,3-diaminobenzoat <b>28-2</b>
	2.54 g	Propyl-1,3-diaminobenzoat <b>28-3</b>
	2.68 g	Butyl-1,3-diaminobenzoat <b>28-4</b>
	3.24 g	Octyl-1,3-diaminobenzoat <b>28-8</b>
	10 Gew %	Pd (10% auf Aktivkohle)
	100 ml	Ethylacetat

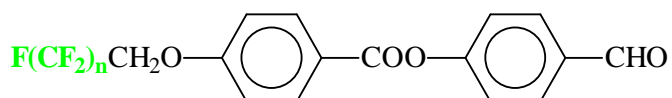
Reinigung: Umkristallisation aus Methanol / Wasser

Ausbeute:	<b>29-2</b>	m=2	0.97 g,	54% d. Th.;
	<b>29-3</b>	m=3	1.32 g,	68% d. Th.;
	<b>29-4</b>	m=4	1.29 g,	62% d. Th.;
	<b>29-8</b>	m=8	1.90 g,	72% d. Th..

$^1\text{H-NMR}$  400MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  =:

<b>29-2</b>	1.34 (t, 3H, $^3J=7.2\text{Hz}$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.64 (s, 4H, 2xNH <sub>2</sub> ), 4.29 (q, 2H, $^3J=7.2\text{Hz}$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 6.16 (t, 1H, $^4J=2.1\text{Hz}$ , Ar-H), 6.76 (d, 2H, $^4J=2.1\text{Hz}$ , Ar-H)
<b>29-3</b>	0.99 (t, 3H, $^3J=7.4\text{Hz}$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.66-1.83 (m, 2H, $^3J=7.1\text{Hz}$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.64 (s, 4H, 2xNH <sub>2</sub> ), 4.20 (t, 2H, $^3J=6.6\text{Hz}$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 6.16 (t, 1H, $^4J=2.1\text{Hz}$ , Ar-H), 6.76 (d, 2H, $^4J=2.1\text{Hz}$ , Ar-H)
<b>29-4</b>	0.93 (t, 3H, $^3J=7.3\text{Hz}$ , CH <sub>3</sub> ), 1.33-1.48 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.62-1.76 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.64 (s, 4H, 2xNH <sub>2</sub> ), 6.13 (t, 1H, $^4J=2.1\text{Hz}$ , Ar-H), 6.74 (d, 2H, $^4J=2.1\text{Hz}$ , Ar-H)
<b>29-8</b>	0.86 (t, 3H, $^3J=6.9\text{Hz}$ , CH <sub>3</sub> ), 1.26-1.42 (m, 10H, 5xCH <sub>2</sub> ), 1.71 (p, 2H, $^3J=6.7\text{Hz}$ , CH <sub>2</sub> ), 3.65 (s, 4H, 2xNH <sub>2</sub> ), 4.23 (t, 2H, $^3J=6.7\text{Hz}$ , CH <sub>2</sub> ), 6.17 (t, 1H, $^4J=2.2\text{Hz}$ , Ar-H), 6.76 (d, 2H, $^4J=2.1\text{Hz}$ , Ar-H)

### 7.5.24. 4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoate **30**



Synthese nach AAV **7.4.1.1**

Ansatz:	5.0 mmol	entsprechend substituierte 4-n-(1H,1H-Perfluor-
---------	----------	---

		alkyloxy)benzoesäure <b>4</b>	
	12 ml	Thionylchlorid	
	1.78 g	4-n-(1H,1H-Perfluorbutyloxy)benzoesäure	<b>4-3</b>
	2.60 g	4-n-(1H,1H-Perfluorocetyloxy)benzoesäure	<b>4-7</b>
	3.10 g	4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzoesäure	<b>4-9</b>
	3.60 g	4-n-(1H,1H-Perfluordodecyloxy)benzoesäure	<b>4-11</b>
5.0 mmol	0.61 g	4-Hydroxy-benzaldehyd	
5.0 mmol	0.51 g	Et <sub>3</sub> N	
	kat. Menge	DMAP	
	15 ml	abs. Toluol	

Reinigung: Säulenchromatographie mittels Ethylacetat / Heptan (1/2 v/v)

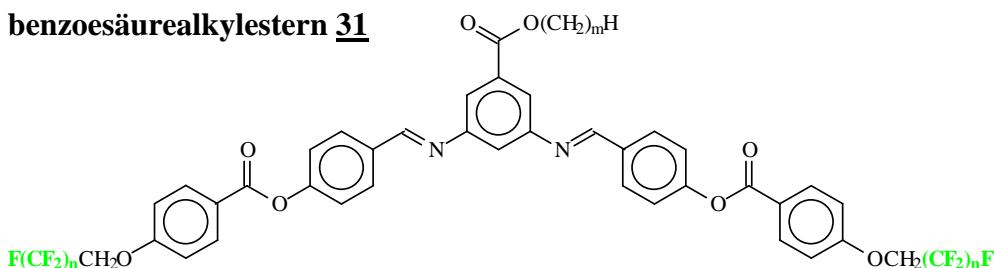
Umkristallisiert aus Acetonitril

Ausbeute: **30-3** 1.25 g, 61% d. Th.; **30-7** 1.73 g, 57% d. Th.; **30-9** 1.91 g, 54% d. Th.;  
**30-11** 1.82 g, 45% d.Th.

<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	400MHz (CDCl <sub>3</sub> ) δ=:
<b>30-3</b>	4.52 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.4Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ), 7.05 (d, <sup>3</sup> J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <sup>3</sup> J=8.5Hz, 2H, Ar-H), 7.96 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 10.02 (s, 1H, CHO)
<b>30-7</b>	4.54 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.7Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> ), 7.06 (d, <sup>3</sup> J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 2H, Ar-H), 7.97 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 10.02 (s, 1H, CHO)
<b>30-9</b>	4.55 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.5Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 7.06 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d, <sup>3</sup> J=8.5Hz, 2H, Ar-H), 7.97 (d, <sup>3</sup> J=8.5Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, <sup>3</sup> J=9.0Hz, 2H, Ar-H), 10.02 (s, 1H, CHO)
<b>30-11</b>	4.56 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.7Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> ), 7.04 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d, <sup>3</sup> J=8.6Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d, <sup>3</sup> J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 10.02 (s, 1H, CHO)

### 7.5.25. 3,5-Bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoyloxy]benzylidenamino}-

#### benzoesäurealkylestern **31**



Synthese nach AAV 7.4.3

Ansatz:	0.76 mmol	entsprechend substituiertes Benzaldehyd <b>30</b>
	0.3224 g	4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluorbutyloxy)-benzoat <b>30-3</b>

0.4744 g	4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluorooctyloxy)-benzoat <b><u>30-7</u></b>
0.5504 g	4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)-benzoat <b><u>30-9</u></b>
0.6265 g	4-Formyl-phenyl-4-n-(1H,1H-perfluordodecyloxy)-benzoat <b><u>30-11</u></b>
0.38 mmol	entsprechend substituiertes Benzoat <b><u>29</u></b>
0.0631g	Methyl-1,3-diamino-benzoat
0.0685g	Ethyl-1,3-diamino-benzoat <b><u>29-2</u></b>
0.0738g	n-Propyl-1,3-diamino-benzoat <b><u>29-3</u></b>
0.0791g	n-Butyl-1,3-diamino-benzoat <b><u>29-4</u></b>
0.1005g	n-Octyl-1,3-diamino-benzoat <b><u>29-8</u></b>
kat. Menge	Essigsäure
20 ml	abs. Ethanol

Reinigung: Umkristallisiert aus Ethanol / DMF **31-11**, **31-9**, **31-7** bzw. aus Ethanol **31-3**

Ausbeute: **31-9/1** 41%; **31-9/2** 56%, **31-9/3** 38%, **31-9/4** 62%, **31-9/8** 28%, **31-7/1** 56%, **31-7/2** 37%, **31-7/3** 48%, **31-7/4** 53%, **31-7/8** 25%, **31-3/1** 34%, **31-3/8** 19%

### **<sup>1</sup>H-NMR**

#### **31-9/1**

400MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ=:

3.97 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 4.58 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.08 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 7.29 (s, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 7.78 (d, 2H, <sup>4</sup>J=2.2Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 8.23 (d, <sup>3</sup>J=8.9Hz, 4H, Ar-H), 8.57 (s, 2H, N=CH)

#### **31-9/2**

1.44 (t, <sup>3</sup>J=6.9Hz, 3H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.43 (q, <sup>3</sup>J=7.2Hz, 2H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.58 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.08 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 7.29 (s, 1H, Ar-H), 7.37 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.5Hz, Ar-H), 7.79 (d, 2H, <sup>4</sup>J=2.1Hz, Ar-H), 8.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 8.23 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.5Hz, Ar-H), 8.57 (s, 2H, N=CH)

#### **31-9/3**

1.04 (t, 3H, <sup>3</sup>J=6.8Hz, CH<sub>3</sub>), 1.83 (m, 2H, <sup>3</sup>J=6.9Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.31 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6.7Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.56 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.08 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.29 (s, 1H, Ar-H), 7.37 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.7Hz, Ar-H), 7.79 (d, 2H, <sup>4</sup>J=2.1Hz, Ar-H), 8.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.7Hz, Ar-H), 8.23 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.7Hz, Ar-H), 8.57 (s, 2H, N=CH)

#### **31-9/4**

0.98 (t, 3H, <sup>3</sup>J=7.4Hz, CH<sub>3</sub>), 1.45-1.50 (m, 2H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.77 (m, 2H, <sup>3</sup>J=6.6Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.36 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6.6Hz, COOCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 4.56 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.9Hz, Ar-H), 7.26 (1H, Ar-H), 7.34 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.7Hz, Ar-H), 7.75 (d, 2H, <sup>4</sup>J=2.0Hz, Ar-H), 7.99(d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.20 (dd, 4H, <sup>3</sup>J=8.9Hz, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)

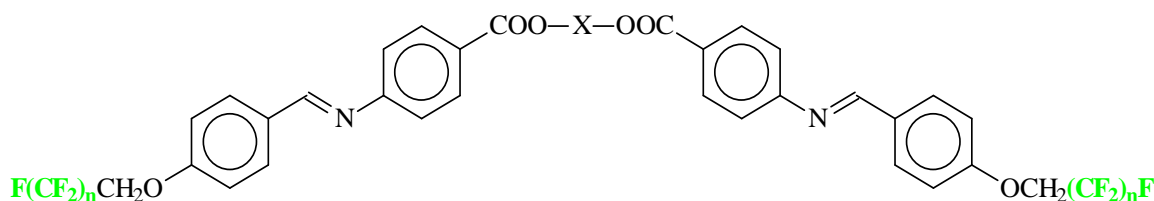
#### **31-9/8**

0.89 (t, 3H, <sup>3</sup>J=7.4Hz, CH<sub>3</sub>), 1.31 (m, 2H, COOCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.54 (m, 8H, 4xCH<sub>2</sub>), 4.36 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6.6Hz, COOCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 4.58 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.05 (dd, 4H, <sup>3</sup>J=8.9Hz, Ar-H), 7.26 (1H, Ar-H), 7.35 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.7Hz, Ar-H), 7.78 (d, 2H, <sup>4</sup>J=2.0Hz, Ar-H), 8.00 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.23 (dd, 4H, <sup>3</sup>J=8.9Hz, Ar-H), 8.57 (s, 2H, N=CH)

- 31-7/1** 3.95 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 4.56 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 7.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.9Hz, Ar-H), 7.27 (t, 1H, <sup>4</sup>J=2.0Hz, Ar-H), 7.35 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.76 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1.9Hz, Ar-H), 7.99 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.20 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)
- 31-7/2** 1.44 (t, 3H, <sup>3</sup>J=6.7Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.43 (q, 2H, <sup>3</sup>J=6.9Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.58 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 7.07 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.7Hz, Ar-H), 7.27 (t, 1H, <sup>4</sup>J=2.0Hz, Ar-H), 7.37 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.9Hz, Ar-H), 7.78 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1.9Hz, Ar-H), 8.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.7Hz, Ar-H), 8.23 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.9Hz, Ar-H), 8.57 (s, 2H, N=CH)
- 31-7/3** 1.04 (t, 3H, <sup>3</sup>J=7.3Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.81 (m, 2H, <sup>3</sup>J=7.1Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.31 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6.5Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.56 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 7.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9.0Hz, Ar-H), 7.24 (t, 1H, <sup>4</sup>J=2.0Hz, Ar-H), 7.34 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.76 (d, 2H, <sup>3</sup>J=1.9Hz, Ar-H), 8.01 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.20 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)
- 31-7/4** 0.98 (t, 3H, <sup>3</sup>J=7.2Hz, CH<sub>3</sub>), 1.43-1.50 (m, 2H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.78 (m, 2H, <sup>3</sup>J=7.4Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.36 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6.7Hz, COOCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 4.56 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9.0Hz, Ar-H), 7.26 (t, 1H, <sup>4</sup>J=1.95Hz, Ar-H), 7.35 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.76 (d, 2H, <sup>4</sup>J=1.95Hz, Ar-H), 8.00 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.20 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)
- 31-7/8** 0.86 (t, 3H, <sup>3</sup>J=6.6Hz, CH<sub>3</sub>), 1.27-1.50 (m, 10H, 5xCH<sub>2</sub>), 1.77 (m, 2H, <sup>3</sup>J=6.6Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.34 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6.6Hz, COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 4.56 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 7.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.26 (d, 1H, <sup>4</sup>J=2.0Hz, Ar-H), 7.35 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.76 (d, 2H, <sup>4</sup>J=2.0Hz, Ar-H), 8.00 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.21 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)
- 31-3/1** 3.95 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 4.55 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), 7.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.9Hz, Ar-H), 7.27 (t, 1H, <sup>4</sup>J=2.1Hz, Ar-H), 7.34 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.76 (d, 2H, <sup>4</sup>J=2.0Hz, Ar-H), 7.99 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.20 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.55 (s, 2H, N=CH)
- 31-3/8** 0.87 (t, 3H, <sup>3</sup>J=6.7Hz, CH<sub>3</sub>), 1.29-1.51 (m, 10H, 5xCH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, <sup>3</sup>J=6.8Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.35 (t, 2H, <sup>3</sup>J=6.6Hz, COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 4.56 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), 7.06 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.28 (t, 1H, <sup>4</sup>J=2.0Hz, Ar-H), 7.37 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.7Hz, Ar-H), 7.78 (d, 2H, <sup>4</sup>J=2.0Hz, Ar-H), 8.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.23 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.56 (s, 2H, N=CH)

### 7.5.26. α,ω-Alkylen-bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzylidenamino]benzoate}

**34**



Synthese nach AAV 7.4.3

Ansatz: 1.0 mmol

entsprechend substituiertes Benzaldehyd **2**

0.3042 g

4-n-(1H,1H-Perfluorbutyloxy)benzaldehyd **2-3**



0.5042 g	4-n-(1H,1H-Perfluorooctyloxy)benzaldehyd <b><u>2-7</u></b>
0.6042 g	4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzaldehyd <b><u>2-9</u></b>
0.7042 g	4-n-(1H,1H-Perfluordodecyloxy)benzaldehyd <b><u>2-11</u></b>
0.5 mmol	entsprechend substituiertes Diamin <b><u>33</u></b>
0.1572 g	1,3-Propylen-bis(4-amino-benzoat) <b><u>33-3</u></b>
0.1642 g	1,4-Butylen-bis(4-amino-benzoat) <b><u>33-4</u></b>
0.1712 g	1,5-Pentylen-bis(4-amino-benzoat) <b><u>33-5</u></b>
0.1782 g	1,6-Heptylen-bis(4-amino-benzoat) <b><u>33-6</u></b>
0.1852 g	1,7-Hexylen-bis(4-amino-benzoat) <b><u>33-7</u></b>
0.1722 g	3-Oxa-1,5-pentylen-bis(4-amino-benzoat) <b><u>33-5<sub>O</sub></u></b>
0.2252 g	2,2,3,3,4,4-Hexafluor-1,5-pentylen-bis(4-amino-benzoat) <b><u>33-5<sub>F</sub></u></b>
kat. Menge	CH <sub>3</sub> COOH
15 ml	abs. Ethanol

Reinigung: Die Produkte werden aus Ethanol, Ethanol/DMF oder aus DMF umkristallisiert

Ausbeute: **34-9/3** 65%, **34-9/4** 75%, **34-9/5** 66%, **34-9/6** 45%, **34-9/7** 42%, **34-9/5<sub>O</sub>** 43%, **34-9/5<sub>F</sub>** 58%, **34-7/3** 42%, **34-7/4** 57%, **34-7/5** 56%, **34-7/6** 75%, **34-7/7** 36%, **34-9/5<sub>O</sub>** 51%, **34-9/5<sub>F</sub>** 62%, **34-3/3** 35%, **34-3/4** 37%, **34-3/5** 28%, **34-3/6** 49%, **34-3/7** 32%, **34-3/5<sub>O</sub>** 46%, **34-3/5<sub>F</sub>** 42%

<sup>1</sup>H-NMR

200MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ=:

**34-9/3**

1.47-1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.22-2.29 (t, 4H, COOCH<sub>2</sub>), 4.52 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.01 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.14 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.86 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.34 (s, 2H, N=CH)

**34-9/4**

1.90-2.00 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.38-4.42 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>), 4.53 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.86 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.89 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.36 (s, 2H, N=CH)

**34-9/5**

1.57-1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.82-1.96 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.33 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6.3Hz, COOCH<sub>2</sub>), 4.51 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 6.99 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.14 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 7.85 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.34 (s, 2H, N=CH)

**34-9/6**

1.47-1.49 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>), 1.74-1.87 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.33 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6.3Hz, COOCH<sub>2</sub>), 4.52 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.4Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.16 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.88 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.04 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, N=CH)

**34-9/7**

1.48-1.49 (m, 6H, 3xCH<sub>2</sub>), 1.64-1.83 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.31 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6.4Hz, COOCH<sub>2</sub>), 4.52 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.9Hz, Ar-H), 7.17 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.87 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, N=CH)

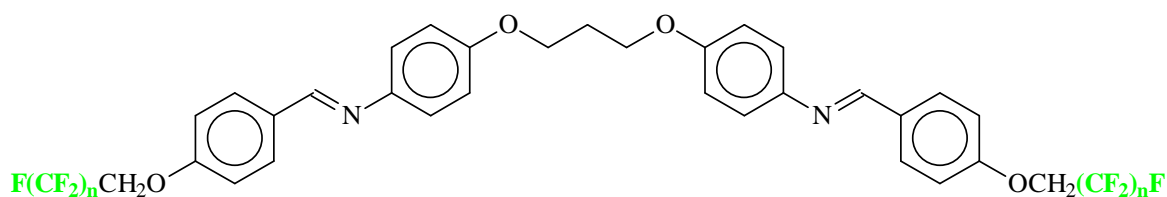
**34-9/5<sub>O</sub>**

3.88 (t, 4H, <sup>3</sup>J=4.6Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.44-4.57 (m, 8H, COOCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 6.97 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.11 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 7.83 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.32 (s, 2H, N=CH)

**34-9/5<sub>F</sub>**

4.53 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), 4.83 (t, 4H, <sup>3</sup>J=13.5Hz, COOCH<sub>2</sub>), 7.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.19 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.88 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.08 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.34 (s, 2H, N=CH)

- 34-7/3** 1.48-1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.23-2.30 (t, 4H, COOCH<sub>2</sub>), 4.52 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 7.01 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.14 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.86 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.34 (s, 2H, N=CH)
- 34-7/4** 1.90-2.00 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.40 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>), 4.53 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 7.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.6 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.89 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.36 (s, 2H, N=CH)
- 34-7/5** 1.58-1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.98 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.36 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6.2Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.8Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 7.00 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.15 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 7.85 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.04 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 8.34 (s, 2H, N=CH)
- 34-7/6** 1.40-1.58 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>), 1.72-1.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.33 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6.4Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 7.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.16 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.2Hz, Ar-H), 7.88 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.04 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, N=CH)
- 34-7/7** 1.39-1.48 (m, 6H, 3xCH<sub>2</sub>), 1.64-1.82 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.31 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6.5Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 7.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.17 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.88 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, N=CH)
- 34-7/5<sub>O</sub>** 3.88 (t, 4H, <sup>3</sup>J=4.7Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.48-4.54 (m, 8H, COOCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 6.98 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.11 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.83 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.34 (s, 2H, N=CH)
- 34-7/5<sub>F</sub>** 4.53 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), 4.83 (t, 4H, <sup>3</sup>J=13.2Hz, COOCH<sub>2</sub>), 7.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.19 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.88 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.08 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, N=CH)
- 34-3/3** 2.20-2.32 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.45-4.57 (m, 8H, COOCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), 7.01 (d, 4H, <sup>3</sup>J=9Hz, Ar-H), 7.15 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.87 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.04 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, N=CH)
- 34-3/4** 1.90-2.00 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.35-4.45 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>), 4.51 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), 7.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.17 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.88 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.36 (s, 2H, N=CH)
- 34-3/5** 1.62-1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.82-1.87 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.36 (t, 4H, COOCH<sub>2</sub>), 4.51 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), 7.00 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.15 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 7.86 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.04 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, N=CH)
- 34-3/6** 1.52-1.63 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.76-1.95 (m, 4H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.33 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6.5Hz, COOCH<sub>2</sub>), 4.51 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), 7.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.16 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 7.88 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, N=CH)
- 34-3/7** 1.39-1.48 (m, 6H, 3xCH<sub>2</sub>), 1.74-1.86 (m, 6H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.31 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6.6Hz, COOCH<sub>2</sub>), 4.51 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), 7.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.9Hz, Ar-H), 7.17 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.87 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, N=CH)
- 34-3/5<sub>O</sub>** 3.91 (t, 4H, <sup>3</sup>J=4.7Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.46-4.59 (m, 8H, COOCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), 7.01 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.14 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.4Hz, Ar-H), 7.86 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.06 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, N=CH)
- 34-3/5<sub>F</sub>** 4.51 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.5Hz, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>), 4.83 (t, 4H, <sup>3</sup>J=13.4Hz, COOCH<sub>2</sub>), 7.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 7.19 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.6Hz, Ar-H), 7.88 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.08 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.8Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, N=CH)

7.5.27. 1,3-Bis(4-[4-(n-1H,1H-perfluoralkyloxy)benzylidenamino]phenyloxy)propan **35**

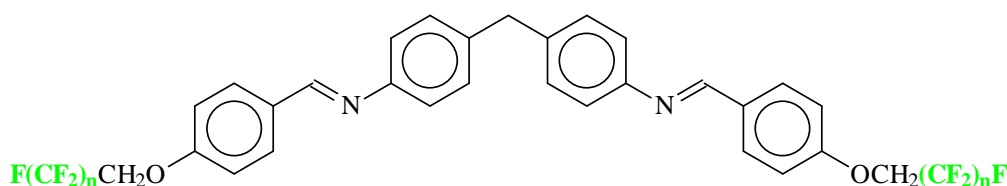
Synthese nach AAV 7.4.3

Ansatz:	1.2 mmol	entsprechend substituiertes Benzaldehyd <b>2</b>
	0.7270 g	4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzaldehyd <b>2-9</b>
	0.8450 g	4-n-(1H,1H-Perfluordodecyloxy)benzaldehyd <b>2-11</b>
	0.6 mmol	0.1550 g 1,3-Bis(4-amino-phenyloxy)propan
	kat. Menge	CH <sub>3</sub> COOH
	15 ml	abs. Ethanol

Reinigung: Die Produkte werden Ethanol/DMF umkristallisiert

Ausbeute: **35-9** 0.56 g, 67% d. Th., **35-11** 0.48 g, 51% d. Th..

<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	200MHz (CDCl <sub>3</sub> ) δ=:
<b>35-9</b>	2.10 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.89 (t, 4H, 2xOCH <sub>2</sub> ), 4.53 (t, 4H, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.7Hz, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.98-7.01 (m, 8H, Ar-H), 7.26 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.6Hz, Ar-H), 7.86 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.7Hz, Ar-H), 8.34 (s, 2H, N=CH)
<b>35-11</b>	2.08 (m, 2xCH <sub>2</sub> ), 3.88 (t, 4H, 2xOCH <sub>2</sub> ), 4.54 (t, 4H, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.9Hz, OCH <sub>2</sub> C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> ), 6.98-7.02 (m, 8H, Ar-H), 7.24 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.6Hz, Ar-H), 7.85 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.7Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, N=CH)

7.5.28. Bis(4-[4-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzylidenamino]phenyl)methan **36**

Synthese nach AAV 7.4.3

Ansatz:	1.2 mmol	entsprechend substituiertes Benzaldehyd <b>2</b>
	0.7270 g	4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzaldehyd <b>2-9</b>
	0.8450 g	4-n-(1H,1H-Perfluordodecyloxy)benzaldehyd <b>2-11</b>
	0.6 mmol	0.1189 g Bis(4-amino-phenyl)methan
	kat. Menge	CH <sub>3</sub> COOH
	15 ml	abs. Ethanol

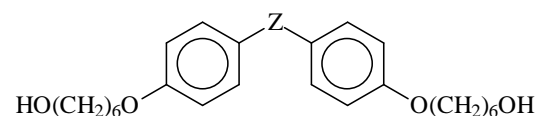
Reinigung: Die Produkte werden Ethanol/DMF umkristallisiert

Ausbeute: **35-9** 0.44 g, 54% d. Th., **35-11** 0.35 g, 37% d. Th..

<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	200MHz (CDCl <sub>3</sub> ) δ=:
<b><u>36-9</u></b>	3.81(s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 4.53 (t, 4H, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.5Hz, OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> ), 6.96 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.7Hz, Ar-H), 7.10 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.7Hz, Ar-H), 7.15 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.6Hz, Ar-H), 7.67 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.8Hz, Ar-H), 8.34 (s, 2H, N=CH)
<b><u>36-11</u></b>	3.81(s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 4.54 (t, 4H, <sup>3</sup> J <sub>H-F</sub> =12.7Hz, OCH <sub>2</sub> C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> ), 6.96 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.6Hz, Ar-H), 7.10 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.7Hz, Ar-H), 7.16 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.7Hz, Ar-H), 7.68 (d, 4H, <sup>3</sup> J=8.6Hz, Ar-H), 8.36 (s, 2H, N=CH)

### 7.5.29. Symmetrische Dimere mit Zwei- bzw. Dreiringmonomeren 40 bzw. 41

#### 7.5.29.1. 6-Hydroxyhexyloxy-substituierte Diphenole 37



Synthese nach Williamson:

Z=O	<b><u>37-O</u></b> : 4,4'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)diphenylether
Z=CH <sub>2</sub>	<b><u>37-CH<sub>2</sub></u></b> : 4,4'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)diphenylmethan
Z=CO	<b><u>37-CO</u></b> : 4,4'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)benzophenon

Die KOH wird in einem Ethanol-Wasser-Gemisch vollständig gelöst. Dann wird KJ und das entsprechende Diphenol hinzugegeben und der Reaktionsansatz unter Rückfluss eine Stunde erhitzt. In die heisse Lösung tropft man unter Rühren 6-Chlor-hexanol zu. Der Reaktionsansatz wird weitere 30 Stunden unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Das vollständig vom Lösungsmittel befreite Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mittels Ethylacetat aufgetrennt. Anschließend erfolgt eine Umkristallisation des weißen Feststoffes aus Ethanol / Wasser.

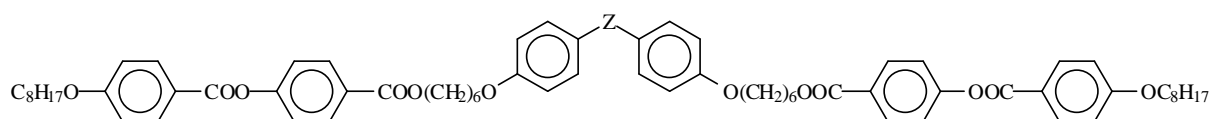
Ansatz:	7.34 mmol		entsprechend substituiertes Diphenol
		1.48 g	4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan
		1.50 g	4,4'-Dihydroxy-diphenylether
		1.59 g	4,4'-Dihydroxy-benzophenon
	14.68 mmol	0.82 g	85% KOH
	17.62 mmol	2.53 g	6-Chlor-hexanol
		kat. Menge	KJ
		15 ml	Ethanol / Wasser (5/1, v/v)

Nr	Z	Ausbeute (% d. Th.)	Summen Formel	mol.Masse (g/Mol)	C% ber.	H% ber.	C% gef.	H% gef.
<b><u>37-O</u></b>	O	58	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	402.53	71.61	8.51	71.56	8.54
<b><u>37-CH<sub>2</sub></u></b>	CH <sub>2</sub>	54	C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	400.55	74.96	9.06	74.92	9.08
<b><u>37-CO</u></b>	CO	62	C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	414.53	72.43	8.27	72.47	8.32

**<sup>1</sup>H-NMR** 200MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ=:

<b><u>37-O</u></b>	1.24 (t, $^3J=7.0\text{Hz}$ , 2H, OH), 1.43-1.58 (m, 12H, 6xCH <sub>2</sub> ), 1.76 (p, $^3J=6.7\text{Hz}$ , 4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.67 (q, $^3J=6.5\text{Hz}$ , 4H, CH <sub>2</sub> OH), 3.93 (t, $^3J=6.4\text{Hz}$ , 4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.81-6.93 (m, 8H, Ar-H)
<b><u>37-CH<sub>2</sub></u></b>	1.21 (t, $^3J=6.0\text{Hz}$ , 2H, OH), 1.42-1.64 (m, 12H, 6xCH <sub>2</sub> ), 1.78 (p, $^3J=6.8\text{Hz}$ , 4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.66 (q, $^3J=6.0\text{Hz}$ , 4H, CH <sub>2</sub> OH), 3.85 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.95 (t, $^3J=6.4\text{Hz}$ , 4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.81 (d, $^3J=8.6\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 7.07 (d, $^3J=8.8\text{Hz}$ , 4H, Ar-H)
<b><u>37-CO</u></b>	1.22 (t, $^3J=6.6\text{Hz}$ , 2H, OH), 1.43-1.57 (m, 12H, 6xCH <sub>2</sub> ), 1.79 (p, $^3J=6.7\text{Hz}$ , 4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.65 (q, $^3J=6.5\text{Hz}$ , 4H, CH <sub>2</sub> OH), 4.02 (t, $^3J=6.5\text{Hz}$ , 4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.92 (d, $^3J=9.0\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 7.75 (d, $^3J=9.0\text{Hz}$ , 4H, Ar-H)

### 7.5.29.2. Bis[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoate] **40** der Dialkohole **37a-c**



Synthese nach der **7.4.1.1**

Ansatz:	2.0 mmol	0.74 g	4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure <b>38</b>
		10 ml	Thionylchlorid
	1.0 mmol		entsprechend substituiertes Diphenole <b>37</b>
		0.4025 g	4,4'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)diphenylether <b>37-O</b>
		0.4006 g	4,4'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)diphenylmethan <b>37-CH<sub>2</sub></b>
		0.4145 g	4,4'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)benzophenon <b>37-CO</b>
	2.0 mmol	0.20 g	Et <sub>3</sub> N
		kat. Menge	DMAP
		15 ml	abs. Toluol

Reinigung: Das Produkt wird durch Säulenchromatographie mittels dem Eluenten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Ethylacetat (50/1, v/v) aufgetrennt und aus Cyclohexan im Falle der Produkte **40a,c** oder aus Toluol/Cyclohexan des Produktes **40b** umkristallisiert

Nr	Z	Ausbeute (% d. Th.)	Summen Formel	mol.Masse (g/Mol)	C% ber.	H% ber.	C% gef.	H% gef.
<b><u>40-O</u></b>	O	22	C <sub>66</sub> H <sub>80</sub> O <sub>13</sub>	1081.35	73.31	7.46	73.36	7.54
<b><u>40-CH<sub>2</sub></u></b>	CH <sub>2</sub>	28	C <sub>67</sub> H <sub>82</sub> O <sub>12</sub>	1079.38	74.56	7.66	74.62	7.68
<b><u>40-CO</u></b>	CO	35	C <sub>67</sub> H <sub>80</sub> O <sub>13</sub>	1093.36	73.60	7.38	73.57	7.32

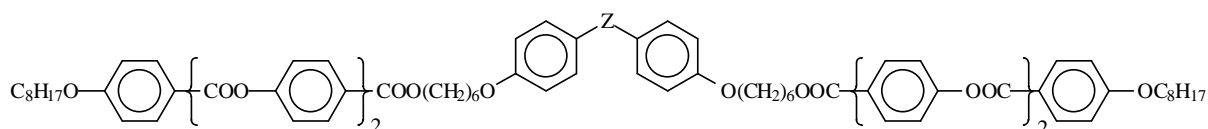
**<sup>1</sup>H-NMR** 200MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ=:  
**40-O** 0.89 (t,  $^3J=6.8\text{Hz}$ , 6H, 2xCH<sub>3</sub>), 1.28-1.58 (m, 28H, 14xCH<sub>2</sub>), 1.82 (p,  $^3J=6.7\text{Hz}$ , 12H, 6xOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.93 (t,  $^3J=6.4\text{Hz}$ , 4H, 2xOCH<sub>2</sub>), 4.05 (t,  $^3J=6.6\text{Hz}$ , 4H, 2xOCH<sub>2</sub>), 4.34 (t,  $^3J=6.6\text{Hz}$ , 4H, 2xCOOCH<sub>2</sub>), 6.83 (d,  $^3J=8.9\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 6.89 (d,  $^3J=8.9\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 6.98 (d,  $^3J=8.9\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 7.28 (d,  $^3J=8.6\text{Hz}$ , 4H, Ar-H), 8.09-8.20 (m, 8H, Ar-H)

**40-CH<sub>2</sub>** 0.87 (t, <sup>3</sup>J=6.6Hz, 6H, 2xCH<sub>3</sub>), 1.27-1.58 (m, 28H, 14xCH<sub>2</sub>), 1.78 (p, <sup>3</sup>J=6.8Hz, 12H, 6xOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.82 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.91 (t, <sup>3</sup>J=6.3Hz, 4H, 2xOCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, <sup>3</sup>J=6.4Hz, 4H, 2xOCH<sub>2</sub>), 4.32 (t, <sup>3</sup>J=6.5Hz, 4H, 2xCOOCH<sub>2</sub>), 6.78 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J=8.5Hz, 4H, Ar-H), 8.06-8.15 (m, 8H, Ar-H)

**40-CO** 0.87 (t, <sup>3</sup>J=6.8Hz, 6H, 2xCH<sub>3</sub>), 1.24-1.58 (m, 28H, 14xCH<sub>2</sub>), 1.80 (p, <sup>3</sup>J=6.6Hz, 12H, 6xOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.03 (t, <sup>3</sup>J=6.4Hz, 8H, 4xOCH<sub>2</sub>), 4.32 (t, <sup>3</sup>J=6.5Hz, 4H, 2xCOOCH<sub>2</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 4H, Ar-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 4H, Ar-H), 7.26 (d, <sup>3</sup>J=8.4Hz, 4H, Ar-H), 7.75 (d, <sup>3</sup>J=8.9Hz, 4H, Ar-H), 8.07-8.13 (m, 8H, Ar-H)

### 7.5.29.3. Bis{4-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoate} **41** der Dialkohole

#### **37a-c**



Synthese nach der 7.4.1.2

Ansatz:	2.0 mmol	0.98 g	4-[4-(4-n-Oktyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoesäure <b>39</b>
	1.0 mmol		entsprechend substituiertes Diphenol <b>37</b>
		0.4025 g	4,4'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)diphenylether <b>37-O</b>
		0.4006 g	4,4'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)diphenylmethan <b>37-CH<sub>2</sub></b>
	2.1 mmol	0.43 g	DCC
		kat. Menge	DMAP
		20 ml	abs. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Reinigung: Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie mittels Eluent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ethylacetat (50/1 (v/v)) aufgetrennt und aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN umkristallisiert.

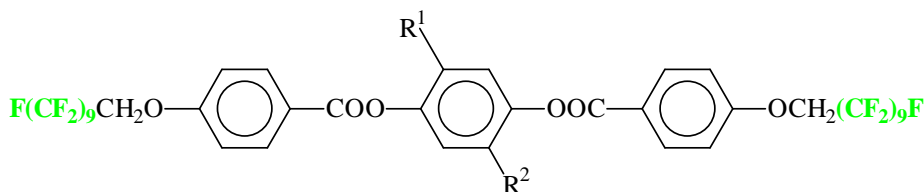
Nr	Z	Ausbeute (% d.Th.)	Summen Formel	mol.Masse (g/Mol)	C % ber.	H % ber.	C % gef.	H % gef.
<b>41-O</b>	O	12	C <sub>80</sub> H <sub>88</sub> O <sub>17</sub>	1321.57	72.71	6.71	72.65	6.75
<b>41-CH<sub>2</sub></b>	CH <sub>2</sub>	15	C <sub>81</sub> H <sub>90</sub> O <sub>16</sub>	1319.60	73.73	6.87	73.76	6.92

**<sup>1</sup>H-NMR** 200MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ=:

**41-O** 0.88 (t, <sup>3</sup>J=6.4Hz, 6H, 2xCH<sub>3</sub>), 1.20-1.60 (m, 28H, 14xCH<sub>2</sub>), 1.80 (p, <sup>3</sup>J=6.2Hz, 12H, 6xOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.92 (t, <sup>3</sup>J=6.4Hz, 4H, 2xOCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J=6.5Hz, 4H, 2xOCH<sub>2</sub>), 4.33 (t, <sup>3</sup>J=6.5Hz, 4H, 2xCOOCH<sub>2</sub>), 6.78-6.91 (m, 8H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J=8.9Hz, 4H, Ar-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 8.09-8.16 (m, 8H, Ar-H), 8.25 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 4H, Ar-H)

**41-CH<sub>2</sub>** 0.88 (t, <sup>3</sup>J=6.3Hz, 6H, 2xCH<sub>3</sub>), 1.28-1.58 (m, 28H, 14xCH<sub>2</sub>), 1.78 (p, <sup>3</sup>J=6.1Hz, 12H, 6xOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.83 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.92 (t, <sup>3</sup>J=6.4Hz, 4H, 2xOCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J=6.5Hz, 4H, 2xOCH<sub>2</sub>), 4.32 (t, <sup>3</sup>J=6.5Hz, 4H, 2xCOOCH<sub>2</sub>), 6.78 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J=8.9Hz, 4H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 8.08-8.16 (m, 8H, Ar-H), 8.26 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 4H, Ar-H)

**7.5.30. 2-n-Alkyl- bzw. 2,5-dialkyl-substituierte 1,4-Phenylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluor-decyloxy)benzoate] 42**



Synthese nach AVV 7.4.1.1

Ansatz:	1.0 mmol	0.6242 g	4-n-(1H,1H Perfluordecyloxy)benzoesäure <u>4-9</u>
		8 ml	Thionylchlorid
	0.5 mmol		jeweiliges Hydrochinon
		0.0550 g	Hydrochinon
		0.0760 g	2-n-Propyl-hydrochinon
		0.0971 g	2-n-Hexyl-hydrochinon
		0.1392 g	2-n-Dodecyl-hydrochinon
		0.0831 g	2-Methyl-5-n-Propyl-hydrochinon
		0.0831 g	2,5-Diethyl-hydrochinon
	1.0 mmol	0.1010 g	Et <sub>3</sub> N
		kat. Menge	DMAP
		15 ml	abs. Toluol

Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Rekristallisation aus:	Ausbeute (% d.Th.)
<u>42-9</u>	H	H	Ethanol / DMF	59
<u>42-9/3</u>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Ethanol / DMF	39
<u>42-9/6</u>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Ethanol	45
<u>42-9/12</u>	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Ethanol	28
<u>42-9/1,3</u>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Ethanol	34
<u>42-9/2,2</u>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ethanol	45

<sup>1</sup>H-NMR

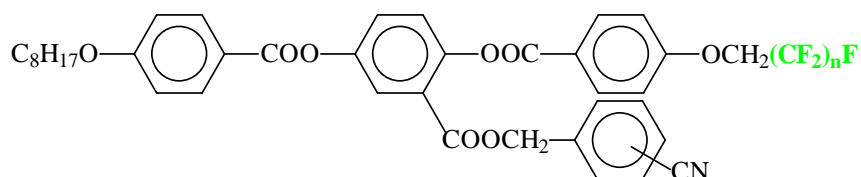
400MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ=:

42-9 4.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 7.64 (m, 4H, Ar-H)

42-9/3 0.92 (t, 3H, <sup>3</sup>J=7.3Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65 (t, <sup>3</sup>J=7.5Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.56 (t, <sup>3</sup>J=7.5Hz; 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>),

- 7.04-7.08 (m, 4H, Ar-H), 7.10 (dd,  $^3J=8.6\text{Hz}$ ,  $^4J=2.7\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.14 (d, 1H,  $^4J=2.7\text{Hz}$ , Ar-H), 7.19 (d, 1H,  $^3J=8.6\text{Hz}$ , Ar-H), 8.19-8.24 (m, 4H, Ar-H).
- 42-9/6** 0.82 (t, 3H,  $^3J=6.8\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.21-1.32 (m, 6H,  $3\times\text{CH}_2$ ), 1.56-1.64 (p,  $^3J=7.5\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 2.57 (t, 2H,  $^3J=7.8\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.57 (t, 4H,  $^3J_{\text{H-F}}=12.6\text{Hz}$ ,  $\text{OCH}_2\text{C}_9\text{F}_{19}$ ), 7.04-7.08 (m, 4H, Ar-H), 7.10 (dd,  $^3J=8.6\text{Hz}$ ,  $^4J=2.7\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.14 (d, 1H,  $^4J=2.7\text{Hz}$ , Ar-H), 7.19 (d, 1H,  $^3J=8.6\text{Hz}$ , Ar-H), 8.19-8.24 (m, 4H, Ar-H).
- 42-9/12** 0.85 (t,  $^3J=6.8\text{Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ ), 1.18-1.27 (m, 18H,  $9\times\text{CH}_2$ ), 1.54-1.62 (p,  $^3J=7.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ ), 2.55 (t,  $^3J=7.8\text{Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ ), 4.55 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.7\text{Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2\text{C}_9\text{F}_{19}$ ), 7.02-7.06 (m, 4H, Ar-H), 7.08 (dd, 1H,  $^3J=8.7\text{Hz}$ ,  $^4J=2.8\text{Hz}$ , Ar-H), 7.12 (d, 1H,  $^4J=2.6\text{Hz}$ , Ar-H), 7.17 (d, 1H,  $^3J=8.6\text{Hz}$ , Ar-H), 8.17-8.22 (m, 4H, Ar-H).
- 42-9/1,3** 0.89 (t,  $^3J=7.3\text{Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.60 (q,  $^3J=7.5\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.18 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.50 (t,  $^3J=7.5\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.55 (t,  $^3J=12.6\text{Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2\text{C}_9\text{F}_{19}$ ), 7.03-7.07 (m, 6H, Ar-H), 8.07-8.23 (m, 4H, Ar-H)
- 42-9/2,2** 1.22 (t,  $^3J=7.1\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.58 (q,  $^3J=7.1\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.56 (t,  $^3J_{\text{H-F}}=12.6\text{Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2\text{C}_9\text{F}_{19}$ ), 7.01-7.07 (m, 6H, Ar-H), 8.18-8.23 (m, 4H, Ar-H)

**7.5.31. 5-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)-2-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoyloxy]-benzoesäure-p,bzw. m, bzw. o-cyan-benzylester 44 und das 4-n-Octyloxy-benzoat des 4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoyloxy]phenols 43**



**Synthese nach AAV 7.4.1.1**

Ansatz:	1 mmol	entsprechend substituierte Benzoesäure <b>4</b>
	0.62 g	4-n-(1H,1H-Perfluordecyloxy)benzoesäure <b>4-9</b>
	0.72 g	4-n-(1H,1H-Perfluordodecyloxy)benzoesäure <b>4-11</b>
	8 ml	Thionylchlorid
	1 mmol	entsprechend substituiertes Phenol
	0.41 g	4-Hydroxy-phenyl-4-(n-Octyloxy-benzoat)
	0.50 g	5-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzoesäure-(4,3,2)-cyan-benzylester
	1 mmol	0.10 g Et <sub>3</sub> N
		kat. Menge DMAP
		15 ml abs. Toluol

Reinigung: Die Produkte **43**, **44-11/p** werden aus Ethanol / DMF umkristallisiert. Die Produkte **44-9/p,m,o** werden aus Ethanol / Toluol umkristallisiert.



Ausbeute: **43** 0.32 g, 43% d. Th.; **44-11/p** 0.41 g, 35% d. Th.; **44-9/p** 0.43 g, 41% d. Th.; **44-9/m** 0.39 g, 37% d.Th.; **44-9/o** 0.34 g, 32% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** 200MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ=:

**43** 0.89 (t, <sup>3</sup>J=6.8Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)7CH<sub>3</sub>), 1.22-1.48 (m, 10H, 5xCH<sub>2</sub>), 1.76-1.82 (p, <sup>3</sup>J=7.2Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J=7.7Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 6.93-6.99 (m, 4H, Ar-H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 4H, Ar-H), 8.07-8.14 (m, 4H, Ar-H)

**44-11/p** 0.89 (t, <sup>3</sup>J=6.7Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)7CH<sub>3</sub>), 1.22-1.48 (m, 10H, 5xCH<sub>2</sub>), 1.76-1.82 (p, <sup>3</sup>J=7.3Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J=7.7Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>F<sub>23</sub>), 5.38 (s, 2H, COOCH<sub>2</sub>), 7.01-7.05 (m, 4H, Ar-H), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J=8.7Hz, <sup>4</sup>J=2.8Hz, 1H, Ar-H), 7.11 (d, <sup>4</sup>J=2.6Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 1H, Ar-H), 8.15-8.21 (m, 4H, Ar-H)

**44-9/p** 0.88 (t, <sup>3</sup>J=6.8Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)7CH<sub>3</sub>), 1.24-1.49 (m, 10H, 5xCH<sub>2</sub>), 1.77-1.84 (p, <sup>3</sup>J=7.6Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.03 (t, <sup>3</sup>J=7.8Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 5.38 (s, 2H, COOCH<sub>2</sub>), 7.02-7.06 (m, 4H, Ar-H), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J=8.7Hz, <sup>4</sup>J=2.8Hz, 1H, Ar-H), 7.12 (d, <sup>4</sup>J=2.6Hz, 1H, Ar-H), 7.17 (d, <sup>3</sup>J=8.6Hz, 1H, Ar-H), 8.17-8.22 (m, 4H, Ar-H)

**44-9/m** 0.88 (t, <sup>3</sup>J=6.8Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)7CH<sub>3</sub>), 1.29-1.49 (m, 10H, 5xCH<sub>2</sub>), 1.78-1.85 (p, <sup>3</sup>J=7.5Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J=6.5Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.59 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.7Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 5.18 (s, 2H, COOCH<sub>2</sub>), 6.94-7.02 (m, 4H, Ar-H), 7.21 (t, <sup>3</sup>J=8.2Hz, 1H, Ar-H), 7.27-7.52 (m, 5H, Ar-H), 7.91 (d, <sup>4</sup>J=2.7Hz, 1H, Ar-H), 8.06-8.15 (m, 4H, Ar-H)

**44-9/o** 0.88 (t, <sup>3</sup>J=6.8Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)7CH<sub>3</sub>), 1.24-1.49 (m, 10H, 5xCH<sub>2</sub>), 1.77-1.84 (p, <sup>3</sup>J=7.1Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.03 (t, <sup>3</sup>J=6.5Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>=12.6Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>), 5.38 (s, 2H, COOCH<sub>2</sub>), 6.94-6.99 (m, 4H, Ar-H), 7.28-7.55 (m, 6H, Ar-H), 7.94 (d, <sup>4</sup>J=2.7Hz, 1H, Ar-H), 8.08-8.14 (m, 4H, Ar-H)

**L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s**

- [1] Virchow, R., *Virchows Arch.*, **6**, 571 (1854)
- [2] Reinitzer, F.: Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins, *Monats. Chem.*, **9**, 421 (1888)
- [3] Kelker, H.: Survey of the early history of liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 1 (1988)
- [4] Geelhaar, T.: Liquid crystals for display applications, *Liq. Cryst.*, **24**, 91 (1998)
- [5] Goodby, W.: Liquid crystals and life, *Liq. Cryst.*, **24**, 25 (1998)
- [6] Hird, M., Collings, P.J.: "Introduction to liquid crystals chemistry and physics", Taylor and Francis, 1997
- [7] Koswig, H.D.: "Flüssige Kristalle", Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1985
- [8] Demus, D.: One century liquid crystal chemistry: From Vorländer's rods to disk, stars and dendrites, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **364**, 25 (2001)
- [9] Pelzl, G., Diele, S., Weissflog, W.: Banana-shaped compounds - new field of liquid crystals, *Adv. Mater.*, **11**, 707 (1999)
- [10] Tschierske, C.: Mikro-segregation, molecular shape and molecular topology – partners for the design of liquid crystalline materials with complex mesophase morphologies, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1 (2001)
- [11] Goodby, J.W., Bruce, D.W., Hird, M., Imrie, C., Neal, M.: An introduction to materials discussion No4: Molecular topology in liquid crystals, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2631 (2001)
- [12] Vorländer, D.: Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinen Flüssigkeiten, *Z. phys. Chem.*, **105**, 211 (1923)
- [13] Demus, D.: Eigenschaften, Theorien und Molekülbau flüssiger Kristalle, *Z. Chem.*, **15**, 1 (1975)
- [14] Demus, D.; Chemical structure and mesogenic properties, in *Handbook of Liquid Crystals 1*: ed. Demus, D.; Goodby, J.W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Weinheim: Wiley-VCH, 1998, ch.VI, 133-188
- [15] Demus D.; Plenary Lecture: One hundred years of liquid-crystal chemistry: Thermotropic liquid crystals with conventional and unconventional molecular structure, *Liq. Cryst.*, **5**, 75 (1989)
- [16] Weissflog, W.: Laterally substituted and swallow-tailed liquid crystals, in *Handbook of Liquid Crystals V.2B*: ed. Demus, D.; Goodby, J.W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Weinheim: Wiley-VCH, 1998, ch.XI, 835-864
- [17] Weissflog, W., Demus, D.: Thermotropic liquid crystalline compounds with lateral long-chain substituents, *Cryst. Res. Tech.*, **18**, K21 (1983)
- [18] Weissflog, W., Demus, D.: Thermotropic liquid crystalline compounds with lateral long-chain substituents (II), *Cryst. Res. Tech.*, **19**, 55 (1984)
- [19] Weissflog, W., Demus, D.: Liquid-crystalline compounds with lateral aromatic branches, *Liq. Cryst.*, **3**, 275 (1988)
- [20] Diele, D., Weissflog, W., Pelzl, G., Manke, H., Demus, D.: Intercalated smectic-A structures in a new class of laterally branched substances, *Liq. Cryst.*, **1**, 101 (1986)
- [21] Malthete, J., Levelut, A.-M., Nguyen H.-T.: Phasmids: A new class of liquid crystals, *J. Phys. Lett. (Paris)*, **46**, L875 (1985)
- [22] Nguyen, H.-T., Destrad, Ch., Malthete, J.: Phasmids and polycatenar mesogens, in *Handbook of Liquid Crystals V.2B*: ed. Demus, D.; Goodby, J.W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Weinheim: Wiley-VCH, 1998, ch.XII, 865-887
- [23] Gharbia, M., Gharbi, A., Nguyen, H.T., Malthete, J.: Polycatenar liquid crystals with long rigid aromatic cores: A review of recent works, *Curr. Opin. Colloid Interface*

- Sci., **7**, 312 (2002)
- [24] Malthete, J., Canceill, J., Gabard, J., Jacques, J.: Studies on mesomorphic substances. IX. "Forked" smectics. Molecular organisation in smectic A phases, *Tetrahedron*, **37**, 2823 (1981)
- [25] Weissflog, W., Wiegeleben, A., Diele, S., Demus, D.: Liquid crystalline swallow-tailed compounds. I, *Cryst. Res. Technol.*, **19**, 583 (1984)
- [26] Chandrasekhar, S.: Diskotic liquid crystals: their structures and physical properties, in *Handbook of Liquid Crystals V.2B*: ed. Demus, D.; Goodby, J.W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Weinheim: Wiley-VCH, 1998, ch. VIII, 749-780
- [27] Destrade, C., Nguyen, H.T., Gasparoux, H., Malthete, J., Levelut, A.M.: Disk-like mesogens: a classification, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **71**, 111 (1981)
- [28] Niori, T., Sekine, T., Watanabe, J., Furukawa, T., Takezoe, H.: Distinct ferroelectric smectic liquid crystal consisting of banana shaped achiral molecules, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1231 (1996)
- [29] Nomenclature suggested at the "International workshop on banana-shaped liquid crystals: chirality by achiral molecules", Technical University of Berlin, Germany, 1997
- [30] Meyere, R.B., Liebert, L., Strzelecki, L., Keller, P.: Ferroelectric liquid crystals, *J. Phys. (Paris)*, **36**, L69 (1975)
- [31] Lagerwall, S.T.: Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystal. Weinheim: Wiley-VCH, 1999
- [32] Kuball, H.-G.: From chiral molecules to chiral phases: Comments on the chirality of liquid crystalline phases, *Liq. Cryst. Today*, **9**, 1 (1999)
- [33] Schröder, M.W., Diele, S., Pelzl, G., Weissflog, W.: Field-induced switching of the layer chirality in SmCP phases of novel achiral bent-core liquid crystals and their unusual large increase in clearing temperature under electric field application, *Chem. Phys. Chem.*, **5**, 99 (2004)
- [34] Cladis, P.E., Brand, H.R., Pleiner, H.: Fluid biaxial banana phases: Symmetry at work, *Ferroelectrics*, **243**, 221 (2000)
- [35] Heppke, G., Jakli, A., Rauch, S., Sawade, H.: Electric-field-induced chiral separation in liquid crystals, *Phys. Rev. E*, **60**, 5575 (1999)
- [36] Link, D.R., Natale, G., Shao, R., MacLennan, J.E., Clark, N.A., Körblova, E., Walba, D.M.: Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules, *Science*, **278**, 1924 (1997)
- [37] Walba, D.M., Körblova, E., Shao, R., MacLennan, J.E., Link, D.R., Glaser, M.A., Clark, N.A.: Supermolecular stereochemistry in ferroelectric liquid crystals, *J. Phys. Org. Chem.*, **13**, 830 (2000)
- [38] Macdonald, R., Kentischer, F., Warnick, P., Heppke, G.: Antiferroelectricity and chiral order in new liquid crystals of nonchiral molecules studied by optical second harmonic generation, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4408, (1998)
- [39] Park, B., Nakata, M., Seomun, S.-S., Takanishi, Y., Ishikawa, K., Takezoe, H.: Molecular motion in a smectic liquid crystal showing V-shaped switching as studied by optical second-harmonic generation, *Phys. Rev. E*, **59**, R3815 (1999)
- [40] Akutagawa, T., Matsunaga, Y., Yasuhara, K.: Mesomorphic behaviour of 1,3-phenylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates] and related compounds, *Liq. Cryst.*, **17**, 659 (1994)
- [41] Pelzl, G., Diele, S., Jakli, A., Lischka, Ch., Wirth, I., Weissflog, W.: Helical superstructures in a novel smectic mesophase formed by achiral banana-shaped molecules, *Liq. Cryst.*, **26**, 135 (1999)
- [42] Bedel, J.P., Rouillon, J.C., Marcerou, J.P., Laguerre, M., Nguyen, H.T., Achard, M.F.: Influence of fluoro substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped molecules, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2214 (2002)

- [43] Pelzl, G., Diele, S., Grande, S., Jakli, A., Lischka, Ch., Kresse, H., Schmalfuss, H., Wirth, I., Weissflog, W.: Structural and electro-optical investigations of the smectic phase of chlorine-substituted banana-shaped compounds, *Liq. Cryst.*, **26**, 401 (1999)
- [44] Weissflog, W., Nadasi, H., Dunemann, U., Pelzl, G., Diele, S., Eremin, A., Kresse, H.: Influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2748 (2001)
- [45] Nadasi, H., Weissflog, W., Eremin, A., Pelzl, G., Diele, S., Das, B., Grande, S.: Ferroelectric and antiferroelectric "banana phases" of new fluorinated five-ring bent-core mesogens, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1316 (2002)
- [46] Eremin, A., Wirth, I., Diele, S., Pelzl, G., Schmalfuss, H., Kresse, H., Nadasi, H., Fodor-Csorba, K., Gacs-Baitz, E., Weissflog, W.: Structural characterization of the new polymorphic mesophases formed by bent-core molecules, *Liq. Cryst.*, **29**, 775 (2002)
- [47] Heppke, G., Parghi, D.D., Sawade, H.: A laterally fluoro-substituted "banana-shaped" liquid crystal showing antiferroelectricity, *Ferroelectrics*, **243**, 269 (2000)
- [48] Lee, Ch.-K., Kwon, S.-S., Zin, W.-Ch., Kim, D.-Ch., Shin, S.-T., Song, J.-H., Choi, E.-J., Chien, L.-C.: Mesomorphic properties of achiral halogen-substituted banana-shaped compounds, *Liq. Cryst.*, **30**, 415 (2000)
- [49] Heppke, G., Parghi, D.D., Sawade, H.: Novel sulphur-containing banana-shaped liquid crystal molecules, *Liq. Cryst.*, **27**, 313 (2000)
- [50] Thisayukta, J., Kamee, H., Kawauchi, S., Watanabe, J.: Spontaneous formation of achiral structure in an achiral banana-shaped molecular system, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **346**, 63 (2000)
- [51] Amaranatha, R., Sadashiva, B.K.: Synthesis and mesomorphic properties of banana-shaped compounds derived from 2,7-dihydroxynaphthalene, *Liq. Cryst.*, **27**, 1613 (2000)
- [52] Thisayukta, J., Niwano, H., Takezoe, H., Watanabe, J.: Effective dopant on helical Sm1 phase of banana-shaped N-n-PMBI molecules, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2717 (2001)
- [53] Dantlgraber, G., Eremin, A., Diele, S., Hauser, A., Kresse, H., Tschierske, C.: Chirality and macroscopic polar order in a ferroelectric smectic liquid-crystalline phase formed by achiral polyphilic bent-core molecules, *Angew. Chem.*, **114**, 2514 (2002)
- [54] Matyus, E., Fodor-Csorba, K.: Synthesis and liquid crystal properties of new banana-shaped cinnamoyl derivatives, *Liq. Cryst.*, **30**, 445 (2003)
- [55] Matraszek, J., Mieczkowski, J., Szydłowska, J., Gorecka, E.: Nematic phase formed by banana-shaped molecules, *Liq. Cryst.*, **27**, 429 (2000)
- [56] Weissflog, W., Lischka, Ch., Diele, S., Pelzl, G., Wirt, I., Grande, S., Kresse, H., Schmalfuss, H., Hartung, H., Stettler, A.: Banana-shaped or rod-like mesogens? Molecular structure, crystal structure and mesophase behaviour of 4,6-dichloro-1,3-phenylene bis[4-(4-n-subst.-phenyliminomethyl)benzoate], *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **333**, 203 (1999)
- [57] Sadashiva, B.K., Raghunathan, V.A., Pratibha, R.: Evidence of columnar structure in compounds composed of banana-shaped molecules, *Ferroelectrics*, **243**, 249 (2000)
- [58] Sadashiva, B.K., Reddy, R.A., Pratibha, R., Madhusudana, N.V.: Biaxial smectic A phase in homologous series of compounds composed of highly polar unsymmetrically substituted bent-core molecules, *J. Mater. Chem.*, **12**, 943 (2002)
- [59] Shen, D., Diele, S., Pelzl, G., Wirth, I., Tschierske, C.: Designing banana-shaped liquid crystals without Schiff's base units: m-Terpenyls, 2,6-diphenylpyridines and V-shaped tolane derivatives, *J. Mater. Chem.*, **9**, 661 (1999)
- [60] Sadashiva, B.K.: Molecular structure and chiral liquid crystalline phases, *Pramana*, **53**, 213, (1999)
- [61] Shen, D., Diele, S., Wirt, I., Tschierske, C.: A novel class of non-chiral banana-shaped

- liquid crystals with ferroelectric properties, *Chem. Commun.*, 1998, 2573
- [62] Sadashiva, B.K., Raghunathan, V.A., Pratibha, R.: Evidence of columnar structure in compounds composed of banana-shaped molecules, *Ferroelectrics*, **243**, 249 (2000)
- [63] Watanabe, J., Niori, T., Choi, S.-W., Takanishi, Y., Takezoe, H.: Antiferroelectric smectic liquid crystal formed by achiral twin dimer with two mesogenic groups linked by alkylene spacer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L 401 (1998)
- [64] Choi, S.-W., Zennoji, M., Takanishi, Y., Takezoe, H., Niori, T., Watanabe, J.: Structure and switching in bend-shaped molecular liquid crystal systems with two mesogenic groups linked by alkylene spacer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **328**, 185 (1999)
- [65] Pelz, K., Weissflog, W., Baumeister, U., Diele, S.: Various columnar phases formed by bent-core mesogens, *Liq. Cryst.*, **30**, 1151 (2003)
- [66] Imrie, C.T., Luckhurst, G.R: Liquid crystal dimers and oligomers, in *Handbook of Liquid Crystals V.2B*: ed. Demus, D.; Goodby, J.W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Weinheim: Wiley-VCH, 1998, ch.X, 801-835
- [67] Imrie, C.T., Henderon, P.A.: Liquid crystal dimers and oligomers, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 298 (2002)
- [68] Lipatov, Y.S., Tsukruk, V.V., Shilov, V.V.: Off the possibility of microphase separation in liquid crystalline polymers, *Polym. Commun.*, **24**, 75 (1983)
- [69] Diele, S., Oelsner, S., Kuschel, F., Hisgen, B., Ringsdorf, H.: Structure and dilution of mesogenic side chains in liquid crystalline polysiloxanes, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **155**, 399 (1983)
- [70] Scheim, U., Rühlmann, K., Hisgen, B., Ringsdorf, H.: Mikrophase separation in thermotropic liquid-crystalline polysiloxanes with paired mesogens, *Makromol. Chem., Rap. Commun.*, **9**, 489 (1988)
- [71] Nap, R.J., Kok, C., ten Brinke, G., Kuchanov, S.I.: Microphase separation at two length scales, *Eur. Phys. J. E*, **4**, 515 (2001)
- [72] Roussel, F., Saidi, S., Guittard, F., Geribaldi, S.: Thermophysical properties of fluorinated acrylate homopolymers: Mixing and phase separation, *Eur. Phys. J. E*, **8**, 283, (2002)
- [73] Serbutoviez, C., Kloosterboer, J.G., Boots, H.M., Paulissen, F.A.M.A., Touwslager, F.J.: Polymerization-induced phase separation . III. Morphologies and contrast of polymer dispersed liquid crystals, *Liq. Cryst.*, **22**, 145 (1997)
- [74] Angerman, H.J., ten Brinke, G.: The influence of chain stretching on the phase behavior of multiblock copolymer and comb copolymer melts, *Eur. Phys. J. E*, **10**, 337 (2003)
- [75] Huang, Z., Chidichimo, G., Golemme, A., Hakemi, H.A., Santangelo, M., Nicoletta, F.P.: Phase separation in polymer dispersed liquid crystals with two different recting monomers, *Liq. Cryst.*, **23**, 519 (1997)
- [76] Emmerling, U., Lindau J., Diele, S., Werner, J., Kresse, H.: A tin-containing liquid crystalline polymer with two glass temperatures, *Liq. Cryst.*, **27**, 1069 (2000)
- [77] Tashiro, K., Izuchi, M., Kobayashi, M., Stein, R.S.: Cocrystallization and Phase Segregation of Polyethylene Blends between the D and H Species. 4. The Crystallization Behavior as viewed from the Infrared spectra changes, *Macromolecules*, **27**, 1228 (1994)
- [78] de Crevoisier, G., Fabre, P., Liebler, L., Tence-Girault, S., Corpart, J.M.: Structure of fluorinated side-chain smectic copolymers: Role of the copolymerization statistics, *Macromolecules*, **35**, 3880 (2002)
- [79] Kresse, H., Hartmann, P., Schäfer, W., Szulzewsky, I.: Dielectric relaxation of a nematic eutectic mixture with a high glass temperature, *Liq. Cryst.*, **10**, 127 (1991)
- [80] Schäfer, W., Uhlig, G., Zäschke, H., Demus, D., Diele, S., Kresse, H., Ernst, S., Wedler, W.: New naphthalene derivatives with liquid crystalline glassy states, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **191**, 269 (1990)

- [81] Kölbel, M., Beyersdorff, T., Cheng, X.H., Tschierske, C., Kain, J., Diele, S.: Design of liquid crystalline block molecules with nonconventional mesophase morphologie: Calamitic bolaamphiphiles with lateral alkyl chains, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6809 (2001)
- [82] Shi, Y., Tournilhac, F.G., Kumar, S.: Bilayer smectic order in a mixture of polyphilic liquid crystals, *Phys. Rev. E*, **55**, 4382 (1997)
- [83] Tschierske, C.: Amphotropic liquid crystals, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 355 (2002)
- [84] Cheng, X.H., Diele, S., Tschierske, C.: Molecular design of liquid crystalline block-molecules: Semifluorinated pentaerythritol tetrabenzoates exhibiting lamellar, columnar or cubic mesophases, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 592 (2000)
- [85] Miethchen, R., Hein M.: Liquid crystals based on fluorinated carbohydrates, *Carbohydr. Res.*, **327**, 169 (2000)
- [86] Cheng, X.H., Das, M.K., Diele, S., Tschierske, C.: The influence of semifluorinated chains on the liquid crystalline properties of amphiphile polyols: Novel materials with thermotropic lamellar, columnar, bicontinuous cubic and micellar cubic mesophases, *Langmuir*, **12**, 6521 (2002)
- [87] Diele, S.: On thermotropic cubic mesophases, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 333 (2002)
- [88] Tschierske, C.: Molecular self-organisation of amphotropic liquid crystals, *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 775 (1996)
- [89] Tournilhac, F., Blinov, L.M., Simon, J., Yablonski, S.V.: Ferroelectric liquid crystals from achiral molecules, *Nature*, **359**, 621 (1992)
- [90] Takeshi, I.: Fluorinated Liquid Crystals, *Organofluorine Chemistry: Principles and commercial application*, Edited by R.E.Banks et al., Plenum Press, New York, 1994
- [91] Kirsch, P., Bremer, M.: Nematische Flüssigkristalle für Aktiv-Matrix-Displays: Design und Synthese, *Angew. Chem.*, **112**, 4384 (2000)
- [92] Guittard, F., Geribaldi, S.: Molecular design of highly fluorinated liquid crystals, *ACS Symposium Series* (2001), 798 *Anisotropic Organic Materials*, Ch.13, 180-194
- [93] Guittard, F., Taffin de Givenchy, E., Geribaldi, S., Cambon, A.: Highly fluorinated thermotropic liquid crystals: An update, *J. Fluorine Chem.*, **100**, 85 (1999)
- [94] Kasumoto, T., Ogino, K., Sato, K., Hiyama, T., Takehara, S., Nakamura, K.: Synthesis and electro-optical properties of 3-fluoroalkyl-substituted phenylpyrimidines as chiral dopants for ferroelectric liquid crystals, *Chem. Lett*, **7**, 1243 (1993)
- [95] Liu, H., Nohira, H: Influence of fluorination extent on liquid crystalline properties of semi-perfluorinated phenylpyrimidine ferroelectric liquid crystals, *Liq. Cryst.*, **24**, 719 (1998)
- [96] Bondi, A.; van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964)
- [97] Seebach, D., Renaud, P., Schweizer, W.B., Züger, M.F., Brienne, M.-J.: Preparation by yeast reduction and determination of the sence of chirality of enantiomerically pure ethyl (-)-4,4,4-trichloro-3-hydroxybutanoate and (+)-4,4,4-trifluoro-3-hydrobutanoate, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 1843 (1984)
- [98] Seebach, D.; "Organische Synthese - wohin?", *Angew. Chem.*, **102**, 1363 (1990)
- [99] Marczuk, P., Lang, P.: A structural X-ray study on semifluorinated alkanes (SFA): SFA revisited, *Macromolecules*, **31**, 9013 (1998)
- [100] Ku, C.Y., LoNostro, P., Chen, S.H.: Structural study of the gel phase of a semifluorinated alkane in a mixed solvent, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 908 (1997)
- [101] LoNostro, P., Ku, C.Y., Chen S.H., Lin, J.S.: Effect of a semifluorinated copolymer on the phase separation of a fluorocarbon/hydrocarbon mixture, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10858 (1995)
- [102] LoNostro, P.: Phase separation properties of fluorocarbons, hydrocarbons and their copolymers, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **56**, 245 (1995)

- [103] Rabolt, J.F., Russell, T.P., Twieg, R.J.; "Structural studies of semifluorinated n-alkanes. 1. Synthesis and characterization of  $F(CF_2)_n(CH_2)_mH$  in the solid state, *Macromolecules*, **17**, 2786 (1984)
- [104] Napoli, M., Conte, L., Gambaretto, G.P.; "Diblock semifluorinated n-alkanes purification by gel phase formation in organic solvents:  $C_8F_{17}C_{18}H_{37}$  in alcohols", *J. Fluorine Chem.*, **85**, 163 (1997)
- [105] Turberg, M.P., Brady, J.; "Semifluorinated hydrocarbons: Primitive surfactant molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7797 (1988)
- [106] Wang, J., Ober, Ch. K.; Solid state crystalline and liquid crystalline structure of semifluorinated 1-bromoalkane compounds, *Liq. Cryst.*, **26**, 637 (1999)
- [107] Miller, W.J., Gupta, V.K., Abbott, N.L.: Comparison of the anchoring of nematic liquid crystals on self-assembled monolayers formed from semifluorinated thiols and alkanethiols, *Liq. Cryst.*, **23**, 175 (1997)
- [108] Mahler, W., Guillon, D., Skoulios, A.: Smectic liquid crystal from (perfluorodecyl)decane, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **2**, 111 (1985)
- [109] Mori, A., Takematsu, S., Takeshita, H.: Preparation of sigmatropic 2-acyloxy-5-perfluoroalkoxytropones: new monocyclic troponoid liquid crystals with an enantiotropic smectic A phase, *Chem. Lett.*, **10**, 1009 (1997)
- [110] Fornasieri, G., Guittard, F., Geribaldi, S.: Microphasic separation-induced enantiotropic liquid crystal behaviour single phenyl unit series based on the fluorophobic effect, *Liq. Cryst.*, **30**, 663 (2003)
- [111] Hein, M., Miethchen, R., Schwaebisch, D.: Amphiphilic and mesogenic carbohydrates XII. New thermotropic mesogens based on perfluoroalkyl-substituted carbohydrates, *Liq. Cryst.*, **27**, 163 (2000)
- [112] Zur, C., Miller, A.O., Miethchen, R.: Amphiphilic and mesogenic carbohydrates IX. Perfluoroalkyl substituted monosaccharides: a new group of amphiphilic liquid crystals, *Liq. Cryst.*, **24**, 695 (1998)
- [113] Duan, M., Okamoto, H., Petrov, V.F., Takenaka, S.: A new mesomorphism of the alkyl 4-(2-perfluoroalkyl)ethoxybenzoate derivatives, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2735 (1998)
- [114] Okamoto, H., Yamada, N., Takenaka, S.: Liquid crystalline properties of some compounds having a perfluoroalkyl group, *J. Fluorine Chem.*, **91**, 125 (1998)
- [115] Pensec, S., Tournilhac, F.G., Bassoul, P., Durliat, C.: Synthesis and structural studies of polyphilic mesogens with central or terminal perfluoroalkyl chains, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 52 (1998)
- [116] Shi, Y., Tournilhac, F.G., Kumar, S.: Bilayer smectic order in a mixture of polyphilic liquid crystals, *Phys. Rev. E*, **55**, 4382 (1997)
- [117] Reed, L., Stoebe, T., Huang, C.C.: Critical fluctuations near the smectic-A-Smectic-C transition of a partially perfluorinated compound, *Phys. Rev. E*, **52**, R2157 (1995)
- [118] Thiele, T., Prescher, D., Ruhmann, R., Wolff, D.: Synthesis of 4-(1H,1H-perfluoroalkoxy)-4'-(6-methacryloyloxyhexyloxy)azobenzenes and their liquid crystalline intermediates, *J. Fluorine Chem.*, **85**, 155 (1997)
- [119] DeGivenchy, E.T., Guittard, F., Bracon, F., Cambon, A.: Influence of different spacers on the mesomorphic properties of 4-biphenyl derivatives within the F-alkylated series, *Liq. Cryst.*, **26**, 1163 (1999)
- [120] DeGivenchy, E.T., Guittard, F., Bracon, F., Cambon, A.: Synthesis and mesomorphic properties of perfluorinated rod-like liquid crystals with sulphur-containing spacers, *Liq. Cryst.*, **26**, 1371 (1999)
- [121] Guittard, F., Sixou, P., Cambon, A.: Comparison of the mesomorphic properties between substituted Schiff's bases incorporating a linear hydrocarbon or fluorinated tail, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **308**, 83 (1997)
- [122] Kromm, P., Cotrait, M., Rouillon, J.C., Barois, P., Nguyen, H.T.: Synthesis,

- characterization and crystal structures of two polyphilic mesogenic compounds, *Liq. Cryst.*, **21**, 121 (1996)
- [123] Misaki, S., Takamatsu, S., Suefuji, M, Mitote, T., Matsumura, M.: The synthesis of fluorine containing phenyl benzoates and their properties as liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **66**, 123 (1981)
- [124] Sarmiento, S., Carvalho, P.S., Glogarova, M., Chaves, M.R., Nguuyen, H.T., Ribeiro, M.J.: Dielectric optical and TSM Measurements on semi-perfluoro ferro- and antiferroelectric liquid crystals, *Liq. Cryst.*, **25**, 375 (1998)
- [125] Zverkova, T.I., Kovshev, E.I., Moklyachuk, L.I., Fialkov, Y.A., Yagupolski, L.M.: Synthesis and mesomorphism of p-fluoroalkyl(alkoxy)benzoic esters, *Adv. Liq. Cryst. Res. Applic.*, 991 (1980)
- [126] Chen, B.-Q., Yang, Y.-G., Wen, J.-X.: Synthesis and mesomorphic properties of 4-(1,1,7-trihydroperfluoroheptyloxycarbonyl)phenyl 4'-n-alkoxybiphenyl-4-carboxylate, *Liq. Cryst.*, **24**, 539 (1998)
- [127] Yang, X., Abe, K., Kato, R., Yano, S., Kato, T., Miyazawa, K., Takeuchi, H.: Mesomorphic phase transitions and electro-optical properties of benzyl fluoroalkyl ether derivatives, *Liq. Cryst.*, **26**, 1485 (1999)
- [128] Yang, Y.-G., Chen, B.-Q., Wen, J.-X.: Synthesis and mesomorphic properties of semi-perfluorinated chain liquid crystals, *Liq. Cryst.*, **26**, 893 (1999)
- [129] Pensec, S., Tournilhac, F.-G., Bassoul, P., Durliat, C.: Synthesis and structural studies of polyphilic mesogens with central or terminal perfluoroalkyl chains, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 52 (1998)
- [130] Shi, Y., Tournilhac, F.G., Kumar, S.: Bilayer smectic order in a mixture of polyphilic liquid crystals, *Phys. Rev. E*, **55**, 4382 (1997)
- [131] Tournilhac, F.-G., Bosio, Blinov, Yablonsky: Synthesis of polyphilic compounds: evidence for ferroelectricity in a non-chiral mesophase, *Liq. Cryst.*, **14**, 405 (1993)
- [132] Pensec, S., Tournilhac, F.-G.: An  $\omega$ -functionalized perfluoroalkylchain: Synthesis and use in liquid crystal design, *Chem. Commun.*, 441 (1997)
- [133] Dahn, U., Erdelen, C., Ringsdorf, H., Festag, R., Wendorff, J.H., Heiney, P.A., Maliszewsky, N.C.: Fluoroalkylated discotic liquid crystals, *Liq. Cryst.*, **19**, 759 (1995)
- [134] Cheng, X.H., Diele, S., Tschierske, C.: Molekulares Design flüssigkristalliner Blockmoleküle: Teilfluorierte Pentaerythrittetraabenzate mit lamellaren, columnaren und kubischen Mesophasen, *Angew. Chem.*, **112**, 605 (2000)
- [135] Weissflog, W., Richter, S., Dietzmann, E., Risse, J., Diele, S., Schiller, P., Pelzl, G.: The structures of smectic C<sub>2</sub> phases of new tail-to-tail twins, *Cryst. Res. Technol.*, **32**, 271 (1997)
- [136] Robinson, W.K., Lehmann, P., Coles, H.J.: Bi-mesogenic fluorinated organosiloxanes: an electro-optic study revealing unusual phase behaviour, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **328**, 229 (1999)
- [137] Rodenhouse, R., Percec, V.: Liquid-crystal polymers containing crown ethers by living cationic cyclocopolymerisation of 1,2-bis(2-ethenyloxyethoxy)benzene with mesogenic vinyl ethers, *Polym. Prepr.*, **31**, 81 (1990)
- [138] Iannacchione, G.S., Garland, G.W., Johnson, P.M., Huang, C.C: Critical heat capacity at the smectic A smectic C transition in a partially fluorinated liquid crystal, *Liq. Cryst.*, **26**, 51 (1999)
- [139] Dietzmann, E., Weissflog, W., Markscheffel, S., Jakli, A., Lose, D., Diele, S.: Perfluorinated swallow-tailed compounds – in search for achiral ferroelectric phases, *Ferroelectric*, **180**, 341 (1996)
- [140] Lose, D., Diele, S., Pelzl, G., Dietzmann, E., Weissflog, W.: Frustrated smectic phases in swallow-tailed compounds with perfluorinated chains, *Liq. Cryst.*, **24**, 707 (1998)
- [141] Фялков, Ю.А., Шеляженко, С.В., Ягупольский, Л.М.: Жидкие кристаллы,

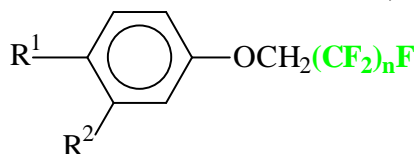


- содержащие фтор. VIII. 4-Перфторалкил-4'-алкиламинодифенилы, ЖОХ, **19**, 1048 (1983)
- Fialkov, Yu. A.; Shelyazhenko, S. V.; Yagupol'skii, L. M. Fluorine-containing liquid crystals. VIII. 4-Perfluoroalkyl-4'-alkylaminobiphenyls. Zhurnal Organicheskoi Khimii, **19**, 1048 (1983).
- [142] Моклячук, Л.И., Корнилов, М.Ю., Фиалков, Ю.А., Кремлев, М.М., Ягупольский, Л.М.: Жидкие кристаллы, содержащие фтор. XIII. Сложные эфиры карбоновых кислот ароматического ряда с непредельными фторированными мостиками, ЖОХ, **26**, 1533 (1990)
- Moklyachuk, L. I.; Kornilov, M. Yu.; Fialkov, Yu. A.; Kremlev, M. M.; Yagupol'skii, L. M. Fluorine-containing liquid crystals. XIII. Complex aromatic carboxylate esters with unsaturated fluorinated bridging groups. Zhurnal Organicheskoi Khimii, **26**, 1533 (1990)
- [143] Шеляженко, С.В., Дронкина, М.И., Фиалков, Ю.А., Ягупольский, Л.М.: Жидкие кристаллы, содержащие фтор. XI. Влияние электронных эффектов концевых групп на мезоморфизм 4'-замещенных 4- перфторалкилдифенилов, ЖОХ, **24**, 619 (1988)
- Shelyazhenko, S. V.; Dronkina, M. I.; Fialkov, Yu. A.; Yagupol'skii, L. M. Liquid crystals containing fluorine. XI. Electronic effects of terminal groups on mesomorphism in 4'-substituted-4-(perfluoroalkyl)biphenyls. Zhurnal Organicheskoi Khimii, **24**, 619 (1988)
- [144] Liu, H., Nohira, H.: Effects of fluorination extent and direction of ester group in semifluorinated phenyl benzoate FLCs on mesomorphic properties, Liq. Cryst., **22**, 217 (1997)
- [145] Small, A.C., Pugh, C.: Introduction of smectic layering in nematic liquid crystals using immiscible components. 5. Laterally attached side-chain liquid crystalline poly(norbornene)s and their low molar mass model compounds with short fluorocarbon segments, Macromolecules, **35**, 2105 (2002)
- [146] Eisenmann, A.: Benzooesäurederivate mit Perfluoralkylgruppen, Mikroseggregation und Mesomorphismus, Dissertation, Bayreuth, 2001
- [147] Shen, D., Pegenau, A., Diele, S., Wirth, I., Tschierske, C.: Molecular design of nonchiral bent-core liquid crystals with antiferroelectric properties, J. Am. Chem. Soc., **122**, 1593 (2000)
- [148] Okamoto, H., Murai, H., Takenaka, S.: Liquid-crystalline properties of alkyl 4-[2-perfluorooctyl]ethoxy]benzoates, Bull. Chem. Soc. Jpn., **70**, 3163 (1997)
- [149] Robert, L.H., Roseville, M.: Fluorocarbon fluoroalkanesulfonates, Patent US 3,419,595 (1968)
- [150] E.Dietzmann, Mesogene mit Besonderheiten in der molekularen Architektur, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1997
- [151] Janulis, E.P., Mahtomedi, M.N.: Fluorine-containing chiral smectic liquid crystals, Patent EP 02555236A2 (1988)
- [152] Demus, H.; Demus, H.; Zashcke, H.: "Flüssige Kristalle in Tabellen", Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1974
- [153] Demus, D.; Zashcke, H.: "Flüssige Kristalle in Tabellen II", Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1984
- [154] Petrov, V.F., Duan, M., Okamoto, H., Takenaka, S.: Perfluoro(alkoxy)alkylation in one-ring liquid crystalline derivatives, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **350**, 187 (2000)
- [155] Pegenau, A.: Synthese und Untersuchung neuer unkonventioneller Flüssigkristalle mit kolumnaren Mesophasen, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1999
- [156] Nguyen, H.T., Rouillon, J.C., Babeau, A., Marcerou, J.P., Sigaud, G., Cotrait, M., Allouchi, H.: Synthesis, properties and crystal structure of chiral semiperfluorinated

- liquid crystals with ferro and anticlinic smectic phases, *Liq. Cryst.*, **26**, 1007 (1999)
- [157] Schaz, A., Valaityte, E., Lattermann, G.: Investigations on liquid crystalline partially fluorinated “one chain” and “two chain” benzoic acids, *Liq. Cryst.* in press
- [158] Duan, M., Okamoto, H., Petrov, V.F., Takenaka, Sh.: Liquid-crystalline properties of dissymmetric molecules Part 3: Smectic properties of 4-2-(perfluoroalkyl)ethoxy-substituted nitrobenzenes and benzonitriles, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1637 (1999)
- [159] Bao, X., Dix, L.R.: Smectic phases observed in 1,1,2,2-tetrahydroperfluoroalkyl-4-nitrobenzoates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **281**, 291 (1996)
- [160] Das, B., Grande, S., Weissflog, W., Eremin, A., Schröder, M.W., Pelzl, G., Diele, S., Kresse, H.: Structural and conformational investigations in SmA and different SmC phases of new hockey stick-shaped compounds, *Liq. Cryst.*, **30**, 529 (2003)
- [161] Findeisen S.: Hokey-stick Mesogene – eine interessante Variation gebogener Flüssigkristalle, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003
- [162] Dingemans, Th.J., Murthy, N.S., Samulski, E.T.: Hockey stick-, and boomerang-shaped liquid crystals. Structural variations on p-quinquephenyl, *J. Phys. Chem., B*, **105**, 8845 (2001)
- [163] Hird, M., Goodby, W., Gough, N., Toyne, K.J.: Novel liquid crystals with bent molecular shape containing a 1,5-disubstituted 2,3,4-trifluorophenyl unit. Banana-shaped liquid crystals-synthesis and properties, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2632 (2001)
- [164] Giesselmann, F., Zugenmaier, P., Dierking, I., Lagerwall, S.T., Stebler, B., Kašpar, M., Hamplovà V., Glogarovà, M.: Smectic-A –smectic-C\* transition in ferroelectric liquid crystal without smectic layer shrinkage, *J. Phys. Rev. E*, **60**, 598 (1999)
- [165] Spector, M.S., Heiney, P.A., Naciri, J., Weslowski, B.T., Holt, D.B., Shashidhar, R., Electroclinic liquid crystals with large induced tilt angle and small layer contraction, *J. Phys. Rev. E*, **61**, 1579, (2000)
- [166] Giesselmann, F., Lagerwall, Jan P.F., Andersson, G., Radcliffe, M.D.: Antiferroelectric liquid-crystal mixture without smectic layer shrinkage at the direct Sm-A\*-Sm-C<sub>a</sub>\* transition, *J. Phys. Rev. E*, **66**, 051704 (2002)
- [167] Meyer, R.B., Pelcovits, R.A: Electroclinic effect and modulated phases in smectic liquid crystals, *J. Phys. Rev. E*, **65**, 061704 (2002)
- [168] Serrano, J.L., Sierra, T., Gonzalez, Y., Bolm, C., Weickhardt, K., Magnus, A., Moll, G.: Improving FLC properties. Simplicity, planarity and rigidity in new chiral oxazoline derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8312 (1995)
- [169] Marcus, E., Über stickstoffhaltige Abkömmlinge einiger Dioxybenzaldehyde, *Chem. Ber.*, **24**, 3650 (1891)
- [170] Dunemann, U.: Privatmitteilung
- [171] Xie, L., Takeuchi, Y., Cosentino, L.M., McPhail, A.T., Lee, K.-H.: Anti-AIDS agents. 42. Synthesis and anti-HIV activity of disubstituted (3'R, 4'R)-3',4'-di-O-(S)-camphanoyl-(+)-cis-khellactone analogues, *J. Med. Chem.*, **44**, 664 (2001)
- [172] Weissflog, W.: nicht publizierte Ergebnisse
- [173] Prasad, V.: New compounds with V-shaped molecular structures: and characterization of new azo compounds, *Liq. Cryst.*, **28**, 145 (2001)
- [174] Eremin, A., Physical characterization of smectic liquid crystals formed by bent-shaped molecules, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003
- [175] Schmidt, C., Spiess, H.W.: Magnetic Resonance, in *Handbook of Liquid Crystals VIII.1*: ed. Demus, D.; Goodby, J.W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Weinheim: Wiley-VCH, 1998, ch.XI, 596-618
- [176] Ban, B.S., Rim, Y.N., Kim, Y.B.: Pretilt angle for BTDA, PMDA and CPDA series polyimides with various side chain lengths, *Liq. Cryst.*, **27**, 125 (2000)
- [177] Duer, M.J., Roper, C.: A solid-state NMR investigation of the odd-even effect in a series of liquid-crystal dimers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3034-3041 (2003)
- [178] Jin, J.-I., Park, J.-H.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 293 (1984)

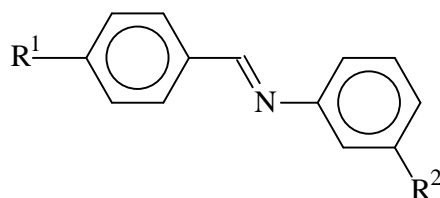
- [179] Prasad, V., Shankar Rao, D.S., Krishna Prasad, S.: "Ferroelectric switching in a novel bent-shaped mesogen having two non-mesogenic units linked by an alkylene spacer", *Liq. Cryst.*, **27**, 585-590 (2000)
- [180] Blatch, A.E., Fletcher, I.D., Luckhurst, G.R.: The intercalated smectic A phase. The liquid crystal properties of the  $\alpha$ -(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)- $\omega$ -(4-alkyloxy-cinnamoate)alkanes, *Liq. Cryst.*, **18**, 801 (1995)
- [181] Faye, V., Nguyen, H.T., Barois, P.: From segregation to intercalation in smectic organization of polar non-symmetric dimesogens, *J. Phys. II*, **7**, 1245 (1997)
- [182] Weissflog, W., Lischka, Ch., Pelz, K., Wirth, I., Diele, S., Pelzl, G.: 1,3-Propandiol bis (4-(4-alkyloxy-benzylideneamino)benzoates. A new series of mesogenic dimers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **364**, 279 (2001)
- [183] Eremin, A., Diele, S., Pelzl, G., Kovalenko, L., Pelz, K., Weissflog, W.: Polymorphic smectic A phases in perfluoroalkylated mesogenic dimers, *Liq. Cryst.*, **28**, 1451 (2001)
- [184] Thisayukta, J., Niwano, H., Takezoe, H., Watanabe, J.: Enhancement of twisting power in the chiral nematic phase by introducing achiral banana-shaped molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3354 (2002)
- [185] Braun, D., Hartwig, C., Reubold, M., Soliman, M.: Molecular reinforcement by  $\lambda$ -shaped molecules, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 663 (1993)
- [186] Braun, D., Reubold, M., Schneider, L., Wegmann, M., Wendorff, J.H.:  $\lambda$ -Shaped mesogens. Structure, phase formation and properties, *Liq. Cryst.*, **16**, 429 (1994)
- [187] Takenaka, S., Masuda, Y., Iwano, M., Morita, H., Kusabayashi, S., Sugiura, H., Ikemoto, T.: Thermal properties of 4-alkoxyphenyl 3,4-di(4-alkoxybenzoyloxy)-benzoates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **168**, 111 (1989)
- [188] Duan, M., Okamoto, H., Petrov, V.F., Takenaka, S.: Liquid crystalline properties of 3,4-di- and 2,4-di(4-alkoxybenzoyloxy)-benzylidene-4-alkoxyanilines, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **226**, 111 (1999)
- [189] Sugiyama, K., Makino, K., Morita, M., Yoshimitsu, Y.: Preparation of poly-(phosphateester)s having bisphenol moieties as mesogenic units in the main chain, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **32**, 2119 (1994)
- [190] Weissflog, W.: Neue Struktur-Eigenschafts-Beziehungen an flüssigen Kristallen, Habilitation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1989
- [191] Hoffmann, F., Hartung, H., Weissflog, W., Jones, P.G., Chrapkowski, A.: Crystal and molecular structure of the laterally branched nematogenic compound 2-n-nonyl-1,4-phenylene bis(4-n-octyloxybenzoate), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **258**, 61 (1995)
- [192] Weissflog, W., Wiegeleben, A., Haddawi, S., Demus, D.: Thermotropic liquid crystalline compounds with lateral long chain substituents. IX. Linking of lateral aliphatic chains to three-ring mesogens by different functional groups, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **281**, 15 (1996)
- [193] Weissflog, W., Demus, D., Diele, S., Nitschke, P., Wedler, W.: From laterally branched mesogens to novel twin molecules, *Liq. Cryst.*, **5**, 111 (1989)
- [194] Hohmuth, A., Mesogene unkonventioneller Molekülgestalt und deren Anbindung an oligomere und polymere Siloxane, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1996
- [195] Dietzmann, E., Weissflog, W.: Laterally branched mesogens incorporating a rigid perfluoroalkyl chain, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **299**, 419 (1997)
- [196] Organikum, Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1990

## ANHANG

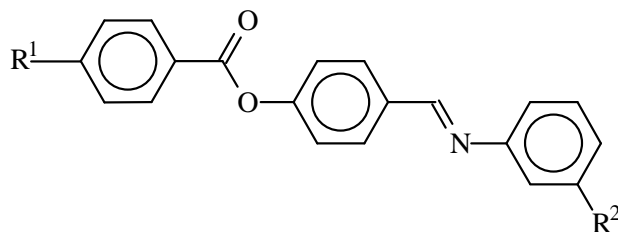
**7, 8 und 11: 3- bzw. 4-cyan- und nitro-substituierte n-1H,1H-Perfluoralkyloxy-benzole**

Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Cr	X <sup>[a,b]</sup>	SmA	I
<b>7-9</b>	NO <sub>2</sub>	H	9	•	71.2 [4.25]	(• <sup>[b]</sup> 55.5) [1.85]	• 74.4 [3.49]
<b>7-11</b>	NO <sub>2</sub>	H	11	•	90.0 [21.10]	(• <sup>[b]</sup> 62.8) [12.75]	• 103.2 [15.92]
<b>8-9</b>	H	NO <sub>2</sub>	9	•	64.7 [32.57]	(• <sup>[a]</sup> 53) [5.21]	- -
<b>8-11</b>	H	NO <sub>2</sub>	11	•	81.7 [14.72]	• <sup>[b]</sup> 97.8 [21.00]	- -
<b>11-9</b>	H	CN	9	•	66.2 [38.74]	(• <sup>[a]</sup> 44.2) [14.07]	- -
<b>11-11</b>	H	CN	11	•	117.9 [25.12]	• <sup>[b]</sup> 122.8 [0.99]	- -

[<sup>a</sup>] Die Struktur dieser Phase ist nicht geklärt; [<sup>b</sup>] vorläufige Zuordnung als B<sub>Cr</sub>-Phase

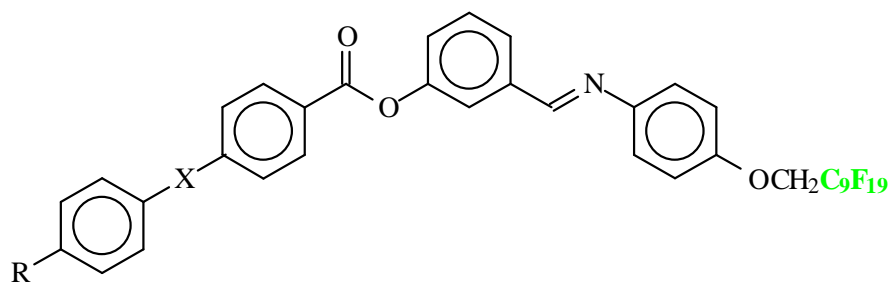
**12: 4-(Subst.-benzyliden)-3-(subst.-aniline)**

Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Cr	SmA	I
<b>12a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	•	85.3 [36.21]	•
<b>12b</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	•	86.8 [69.07]	•
<b>12c</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	•	114.2 [39.02]	•
<b>12d</b>	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	•	101.9 [33.97]	(• 88.4) [1.77]
<b>12e</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>	•	72.3 [9.29]	• 76.5 [1.61]

**13: 4-(4-Subst.-benzoyloxy)benzyliden-3-subst.-aniline**

Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Cr	SmB	SmC <sub>s</sub>	SmC <sub>a</sub>	SmA	Is
<b>L5</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	• 61	-	-	• 57	• 58	• 64
<b>13a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	• 100.5 [36.25]	-	-	-	• 133 [ <sup>a</sup> ]	• 154.3 [7.32]
<b>13b</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	• 99.99 [13.90]	• 102.7 [8.35]	-	-	• 122.8 <sup>[b]</sup> [0.80]	• 148.0 [5.54]
<b>13c</b>	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> O	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	• 153.8 [56.66]	-	-	-	-	• 165.0 [2.46]
<b>13d</b>	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> F <sub>19</sub>	• 135 [25.42]	-	-	-	-	• 149 [3.16]

[<sup>a</sup>] Nicht nachweisbar im DSC, da Übergang zweiter Ordnung; [<sup>b</sup>] smektische C-Phase

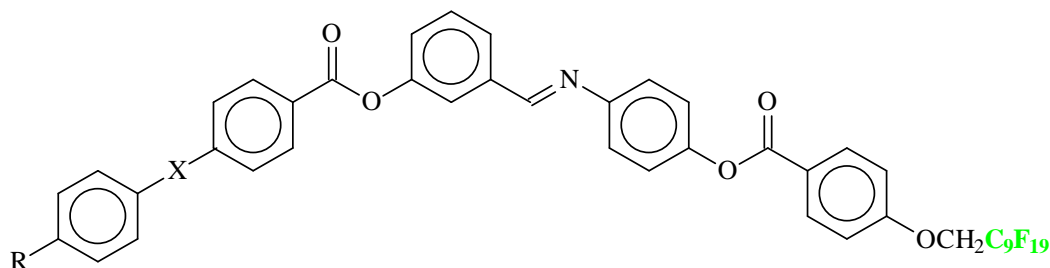
**14: 3-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzyliden-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)aniline 14a****3-[4-(4-n-Tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoyloxy]benzyliden-4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)aniline 14b**

Nr	R	X	Cr	SmC	SmA	I
<b>14a</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	COO	• 134.5 [31.96]	• 149 [ <sup>a</sup> ]	• 179.6	• 6.43
<b>14b</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	N=CH	• 176.2 [24.26]	-	• 197	• 2.10

[<sup>a</sup>] im DSC nicht nachweisbar, da Übergang zweiter Ordnung

**17:** 3-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzyliden-4-[4-n-(1H,1H-perfluor-decyloxy)benzoyloxy]aniline **17a**

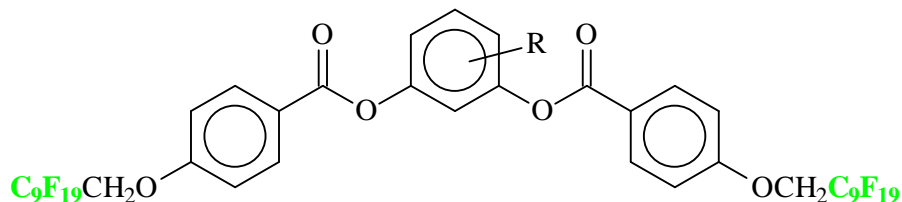
3-[4-(4-n-Tetradecyl-phenyliminomethyl)benzoyloxy]benzyliden-4-[4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoyloxy]aniline **17b**



Nr	R	X	Cr	SmCP	B <sub>x</sub>	SmC	SmA	I
<b>17a</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	COO	• 129.8 [22.68]	• 160 [ <sup>a</sup> ]	• 211.3 [20.63]	-	-	•
<b>17b</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	N=CH	• 178 [16.25]	-	-	• 210 [0.5]	• 260 [0.6]	•

[<sup>a</sup>] im DSC nicht nachweisbar, da Übergang zweiter Ordnung

**19:** Substituierte 1,3-Phenylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoate]



Nr	n	R	Cr	X	SmA	I	ΔT(K)
<b>19-3</b>	3	H	• 88 [32.1]	-	-	•	
<b>19-7</b>	7	H	• 117.1 [25.53]	-	(• 98.7)	•	[2.37]
<b>19-9</b>	9	H	• 125.0 [39.86]	(•* 117.2)	• 136.6	•	[2.94]
<b>19-11</b>	11	H	• 145.3 [49.16]	(• 137.5)	• 161.4	•	[3.42]
<b>19-9/4/Cl</b>	9	4	• 112.0 [43.27]	(•* 84.9)	• 143.8	•	7.2 [3.50]
<b>19-11/4/Cl</b>	11	4	• 130.2 [43.22]	(•* 93.5)	• 168.1	•	6.7 [3.21]
<b>19-9/4/Br</b>	9	4	• 102.5 [41.44]	(• 80.7)	• 144.2	•	7.6 [2.84]
<b>19-9/4,6/Cl</b>	9	4,6	• 138.8 [28.11]	(•* 94.3)	• 147.1	•	10.5 [1.87]
<b>19-9/2,4,5,6/F</b>	9	2,4,5, 6	• 125.8 [38.90]	-	-	•	-
<b>19-9/2/NO<sub>2</sub></b>	9	2	• 127.8	-	• 136.9	•	0.3

<u>19-9/2/COCH<sub>3</sub></u>	9	2	COCH <sub>3</sub>	•	[61.41] 110.7	(•*)	42.37	•	[2.54] 135.8	•	-0.8
<u>19-9/4/COCH<sub>3</sub></u>	9	4	COCH <sub>3</sub>	•	[29.85] 109.8	(•)	[3.68] 81.8	•	[2.88] 148.8	•	12.2
<u>19-9/2/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></u>	9	2	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	•	[32.71] 110.9	(•)	[10.68] 38.32	•	[3.07] 128.9	•	-7.7
<u>19-9/4/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></u>	9	4	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	•	[45.14] 100.5	(•)	[1.93] 62.8	•	[2.15] 124.7	•	-11.9
<u>19-9/5/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></u>	9	5	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	•	[31.93] 107.4	(•)	[9.34] 55.36	•	[2.20] 126.5	•	-10.1
<u>19-9/4/CN</u>	9	4	CN	•	[30.78] 140.8	(•)	[8.13] 123.1	•	[2.49] 174.5	•	37.9
<u>19-9/5/CN</u>	9	5	CN	•	[40.29] 147.9	-	[18.32] -	•	[4.17] 152.3	•	15.7
<u>19-9/2/CH<sub>3</sub></u>	9	2	CH <sub>3</sub>	•	[59.92] 154.5	-	-	(•)	[3.7] 136.0	•	-0.6
<u>19-9/4/CH<sub>3</sub></u>	9	4	CH <sub>3</sub>	•	[39.68] 114.0	(•)	[3.49] 81.6	•	[2.96] 122.2	•	-14.4
<u>19-9/5/CH<sub>3</sub></u>	9	5	CH <sub>3</sub>	•	[37.17] 137.6	-	[22.21] -	-	[2.96] -	•	
<u>19-9/4/COPh</u>	9	4	COPh	•	[26.33] 43.7	-	-	•	[3.23] 161.2	•	24.6
<u>19-9/4/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></u>	9	4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	•	[32.54] 92.4	(•)	[9.15] 39.8	•	[3.02] 101.9	•	-34.7
<u>19-9/4/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></u>	9	4	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	•	[34.13] 99.7	(•)	[3.02] 25.5	•	[1.45] 103.4	•	-33.2
<u>19-9/4/C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></u>	9	4	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	•	[29.19] 34.4	-	[2.70] -	•	[1.45] 98.5	•	-38.1
<u>19-9/4/C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></u>	9	4	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	•	[18.13] 77.7	-	-	•	[2.71] 86.1	•	-50.5
				•	[40.64]				[2.45]		

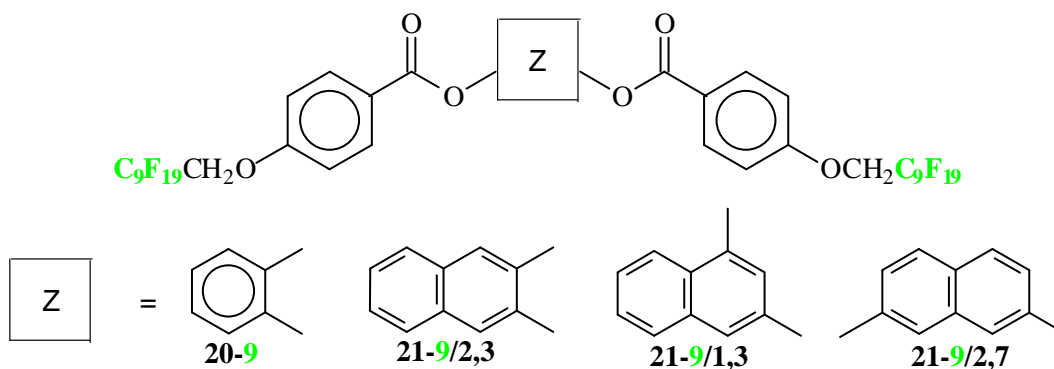
X: Orthogonale Phase, wahrscheinlich SmB- oder B<sub>Cr</sub>-Phasen

\*: B<sub>Cr</sub>-Phase

ΔT: Veränderung der Klärtemperatur im Vergleich zur lateral unsubstituierten Verbindung 19

**20:** 1,2-Phenylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoat]

**21:** Naphth-x,y-ylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoate]

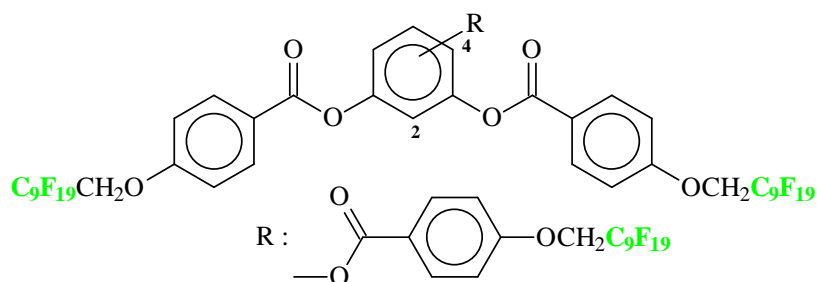


Nr	Z	Cr	SmB	SmA	I
<u>20-9</u>	1,2-Phenylen	• 84.4 [38.94]	(• 42.6) [11.87]	• 152.1 [5.51]	•

<b>21-9/1,3</b>	Naphth-1,3-ylen	•	152.9	-	-	(•	130.4)	•
			[34.58]				[0.64]	
<b>21-9/2,7*</b>	Naphth-2,7-ylen	•	186	-	-	•	215	•
<b>21-9/2,3</b>	Naphth-2,3-ylen	•	116.6	-	-	•	212.5	•
			[44.18]				[5.08]	

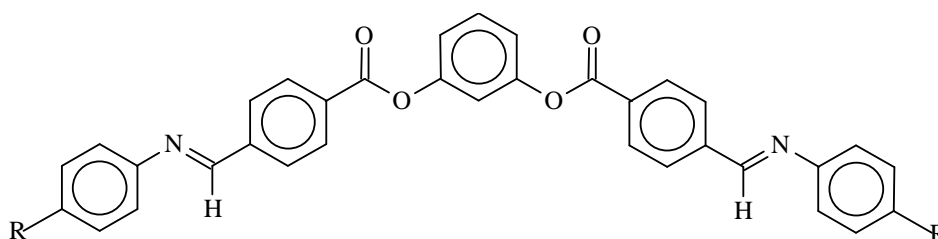
\* Die Umwandlungstemperaturen wurden nur mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie bestimmt, da zu wenig Material zur Verfügung stand

**22: 1,3,x-Phenylen-tris[4-n-(1H,1H-perfluordecyloxy)benzoate]**



Nr	Position R	Cr	Col	SmC	SmA	I				
<b>22-9/2</b>	2	•	69.2	•	169.1	-	-	-	•	
			[1.94]		[2.94]					
<b>22-9/4</b>	4	•	138.5	-	-	(•	125.6)	•	192.0	•
			[31.41]				[0.88]		[1.17]	
<b>22-9/5</b>	5	•	82.3	-	-	-	-	(•	75.1)	•
			[23.21]						[3.06]	

**24: 1,3-Phenylen-bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)phenyliminomethyl]benzoate}**

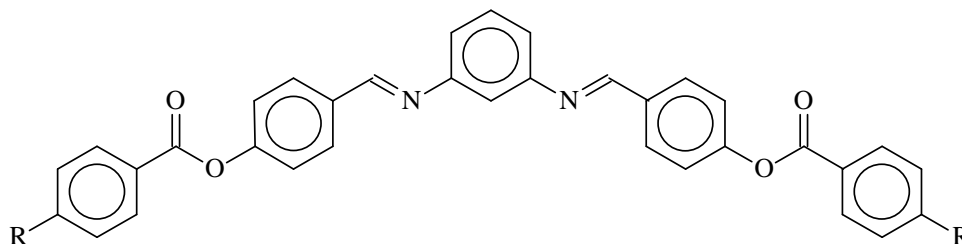


Nr	R	Cr	X	SmA	I			
<b>24-9</b>	$C_9F_{19}CH_2O$	•	190.3	•	244.2	•	284.3	•
			[21.80]		[12.84]		[4.82]	
<b>24-11</b>	$C_{11}F_{23}CH_2O$	•	205.0	•	231.2	•	289.1	•
			[21.54]		[8.52]		[4.38]	

X: auf Grund der hohen Temperatur nicht zuzuordnende Phase

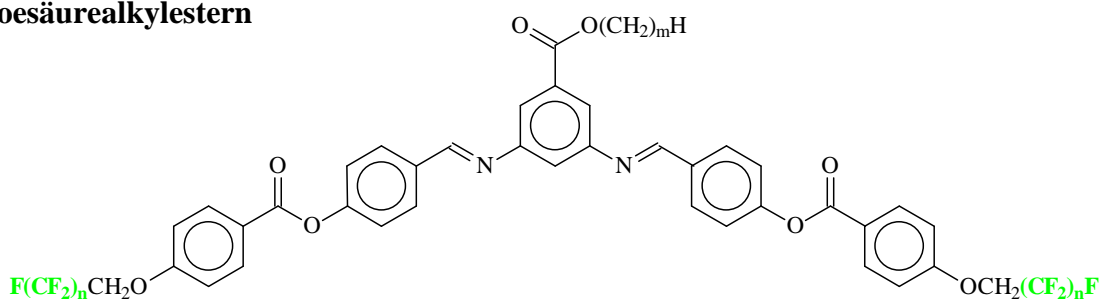


**26:** N,N'-Bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoyloxy]benzyliden}phenylen-1,3-diamine



Nr	R	Cr	SmCP	SmA	I
<b>26-9</b>	$C_9F_{19}CH_2O$	• 198 [14.2]	• 235 [4.0]	• 278 [1.6]	•
<b>26-11</b>	$C_{11}F_{23}CH_2O$	• 200 [10.3]	• 240 [3.1]	• 300 [1.8]	•

**31:** 3,5-Bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzoyloxy]benzylidenamino}-benzoesäurealkylestern

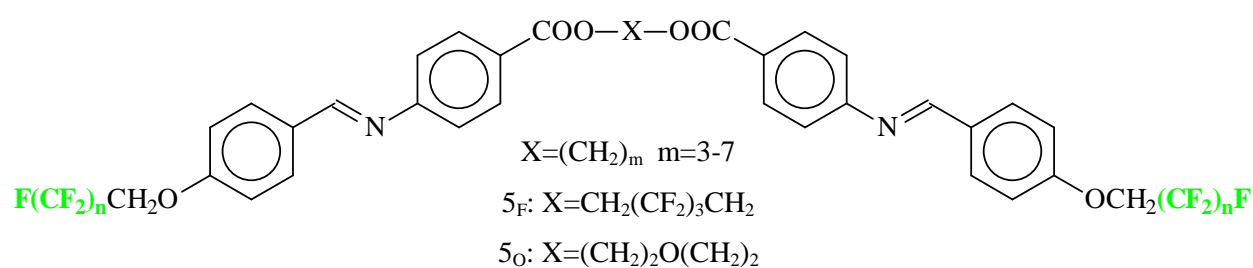


Nr	n	m	Cr	SmCP	SmA	I
<b>31-11/1</b>	11	1	• 173.0 [9.38]	• 185.2 [7.20]	• 262.6 [0.42]	•
<b>31-9/1</b>	9	1	• 152.4 [21.44]	• 158.4 [5.6]	• 250.0 [1.76]	•
<b>31-9/2</b>	9	2	• 156.2 [20.31]	(• 130.9) [1.26]	• 232.9 [2.93]	•
<b>31-9/3</b>	9	3	• 91.7 [7.23]	• 111.1 [0.80]	• 241.6 [5.25]	•
<b>31-9/4</b>	9	4	• 85.9 [3.52]	• 103.6 [0.69]	• 222.5 [3.21]	•
<b>31-9/8</b>	9	8	• 102.3 [15.06]	(• 88.0) [0.25]	• 220.6 [3.04]	•
<b>31-7/1</b>	7	1	• 140.1 [22.09]	• 145.8 [4.60]	• 224.0 [3.07]	•
<b>31-7/2</b>	7	2	• 140.7 [23.12]	(• 105.6) [2.44]	• 207.4 [3.25]	•
<b>31-7/3</b>	7	3	• 47.4 [6.04]	-	• 190.3 [2.74]	•
<b>31-7/4</b>	7	4	• 68.4 [0.33]	-	• 189.7 [2.94]	•

<u>31-7/8</u>	7	8	•	111.4 [21.22]	-	-	•	177.5 [2.98]	•
<u>31-3/1</u>	3	1	•	116-21 [32.10]	-	-	-	-	•
<u>31-3/8</u>	3	8	•	49-55 [34.01]	-	-	-	-	•

**34:**  $\alpha,\omega$ -Alkylen-bis{4-[4-(n-1H,1H-perfluoralkyloxy)benzylidenamino]benzoate}  
3-Oxa-1,5-pentylene-bis{4-[4-(n-1H,1H-perfluoralkyloxy)benzylidenamino]-  
benzoate} 34-n/5<sub>O</sub>

2,2,3,3,4,4-Hexafluoro-1,5-pentylene-bis{4-[4-(n-1H,1H-perfluoralkyloxy)-  
benzylidenamino]benzoate} 34-n/5<sub>F</sub>



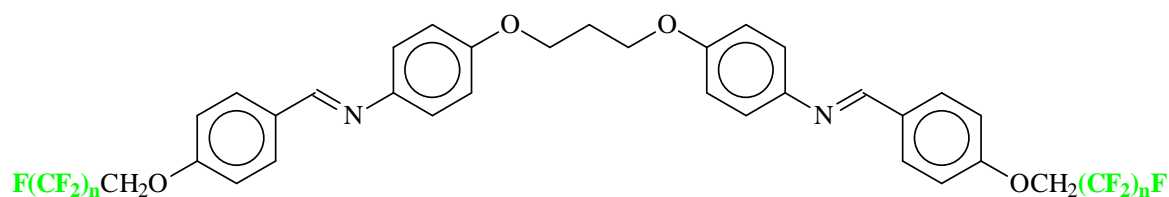
Nr	Cr	SmX	SmC	SmA <sub>T</sub>	SmA <sub>H</sub>	I				
<u>34-9/3</u>	•	173.9 [46.1]	-	-	•	224.3 [12.0]	•	252.4 [4.9]	•	
<u>34-9/4</u>	•	190.5 [47.3]	-	•	233.0 [3.9]	-	•	271.4 [7.7]	•	
<u>34-9/5</u>	•	139.4 [36.7]	-	-	•	233.9 [5.8]	•	252.7 [5.9]	•	
<u>34-9/6</u>	•	171 [32.8]	-	•	205.2 [5.4]	-	•	[5.9]	•	
<u>34-9/7</u>	•	155.1 [42.7]	•	167 [3.6]	-	•*	168.6 [1.1]	•	237.1 [5.0]	•
<u>34-9/5<sub>F</sub></u>	•	172.4 [54.3]	-	-	-	-	•	207.3 [7.9]	•	
<u>34-9/5<sub>O</sub></u>	•	106.1 [41.0]	-	-	•	245.4 [7.6]	•	261.1 [8.2]	•	
<u>34-7/3</u>	•	145.0 [33.9]	-	-	•	221.7 [13.7]	•	238.0 [5.3]	•	
<u>34-7/4</u>	•	166.1 [38.6]	-	•	211.2 [2.1]	-	•	250.1 [10.0]	•	
<u>34-7/5</u>	•	94.1 [23.0]	-	-	•	228.4 [4.9]	•	234.5 [9.0]	•	
<u>34-7/6</u>	•	153.2 [34.2]	-	•	188.9 [5.2]	-	•	230.3 [8.7]	•	
<u>34-7/7</u>	•	128.7 [41.9]	-	-	•	161.3 [4.7]	•	209.2 [5.5]	•	
<u>34-7/5<sub>F</sub></u>	•	143.4 [42.6]	-	-	-	-	•	174.5 [7.3]	•	
<u>34-7/5<sub>O</sub></u>	•	110.0	-	-	•	249.0	-	-	•	

		[44.7]						[21.7]	
<b>34-3/3</b>	•	153.0	-	-	-	-	•	184.9	-
		[15.9]						[17.7]	
<b>34-3/4</b>	•	177.9	-	-	-	-	(•	172.0)	-
		[46.83]						[8.65]	
<b>34-3/5</b>	•	129.4	-	-	-	-	•	179.4	-
		[27.7]						[16.3]	
<b>34-3/6</b>	•	177.4	-	-	-	-	-	-	-
		[50.50]							
<b>34-3/7</b>	•	166.4	-	-	-	-	-	-	-
		[57.75]							
<b>34-7/3<sub>F</sub></b>	•	179.5	-	-	-	-	-	-	-
		[50.5]							
<b>34-7/3<sub>O</sub></b>	•	142.3	-	-	-	-	•	203.1	-
		[46.2]						[20.6]	

SmX: ist eine flüssigkristalline Phase zweidimensionaler Ordnung

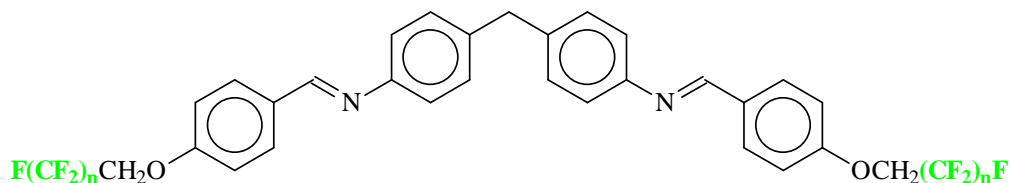
\* SmA<sub>T</sub> ist eine spezifische Tieftemperaturphase, die nur bei einer Verbindung **34-9/7** auftritt

**35: 1,3-Bis{4-[4-(n-1H,1H-perfluoralkoxy)benzylidenamino]phenyloxy}propan**

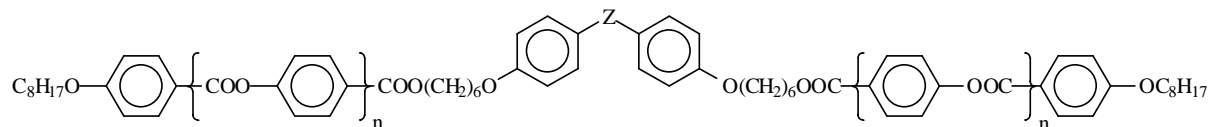


Nr	n	Cr	SmA <sub>T</sub>	SmA <sub>H</sub>	I			
<b>35-9</b>	9	•	208.8	•	236.5	•	265.8	•
			[71.29]		[2.91]		[3.92]	
<b>35-11</b>	11	•	219.7	•	251.0	•	270.4	•
			[78.09]		[4.19]		[4.76]	

**36: Bis{4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkoxy)benzylidenamino]phenyl}methan**



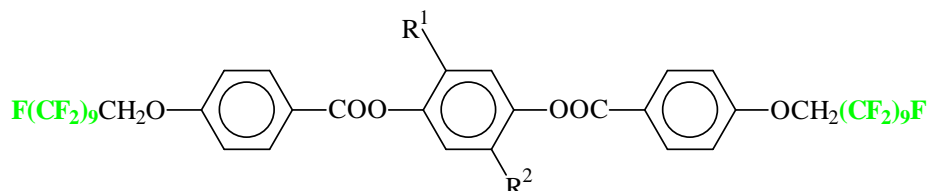
Nr	n	Cr	SmA	I	
<b>36-9</b>	9	•	221.5	•	226.5
			[51.88]		[6.83]
<b>36-11</b>	11	•	235.0	(•	231.7)
			[73.68]		[4.37]

**40:** Bis[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoate] der Dialkohole **37****41:** Bis{4-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoate} der Dialkohole **37**

Nr	Z	n	Cr		X		SmA		I
<b>40-O</b>	O	1	•	88.8	(•*	52.8)	-	-	•
				[73.2]		[8.00]			
<b>40-CH<sub>2</sub></b>	CH <sub>2</sub>	1	•	81.1	(•*	55.1)	-	-	•
				[79.76]		[10.38]			
<b>40-CO</b>	CO	1	•	88.8	(•*	69.6)	-	-	•
				[57.26]		[8.00]			
<b>41-O</b>	O	2	•	120.3	-	-	•	181.5	•
				[58.78]				[8.22]	
<b>41-CH<sub>2</sub></b>	CH <sub>2</sub>	2	•	105.2	•**	109.5	•	180.6	•
				[39.71]		[7.15]		[13.03]	

\*Es ist unklar um welche Phase (SmC- oder N-) es sich hier handelt

\*\* wahrscheinlich zweiter Schmelzpunkt

**42:** 2-n-Alkyl- bzw. 2,5-Dialkyl-substituierte 1,4-Phenylen-bis[4-n-(1H,1H-perfluor-decyloxy)benzoate]

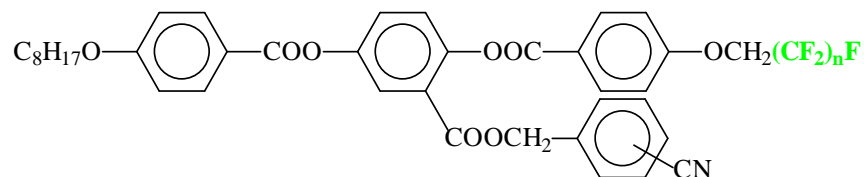
Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Cr		X/ SmC		SmA		I	ΔT(K)
<b>42-9</b>	H	H	•	165.6	SmC	241.5	•	253.1	•	
				[25.99]		[3.58]		[3.36]		
<b>42-9/3</b>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	•	118.1	-	-	•	179.6	•	-73.4
				[33.31]				[6.08]		
<b>42-9/6</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	•	94.1	(X	64.3)	•	189.0	•	-64.1
				[50.17]		[20.8]		[6.51]		
<b>42-9/12</b>	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	•	99.6	-	-	•	184.3	•	-68.8
				[71.04]				[6.82]		
<b>42-9/1,3</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	•	117.6	(X	17.1)	•	165.1	•	-88.0
				[38.55]		[3.49]				
<b>42-9/2,2</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	•	160.3	-	-	•		•	
				[54.4]						

ΔT- Veränderung der Klärtemperatur im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **42-9**

X: der Phasentyp wurde nicht aufgeklärt

**43:** 4-n-Octyloxy-benzoat des 4-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoyloxy]phenols

**44:** 5-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)-2-[4-n-(1H,1H-perfluoralkyloxy)benzoyloxy]-benzoesäure-p, bzw. m, bzw. o-cyan-benzylester



Nr	-CN	n	Cr	X	SmA	I
<b>44-11/p</b>	4	11	•	114.4 [45.01]	(• 58.9) [4.13]	• 248.8 [8.79]
<b>44-9/p</b>	4	9	•	102.4 [41.81]	- -	• 230.7 [9.99]
<b>44-9/m</b>	3	9	•	70.5 [50.01]	- -	• 209.6 [6.21]
<b>44-9/o</b>	2	9	•	121.3 [32.77]	- -	• 196.4 [3.80]

X: Die Phase konnte nicht zugeordnet werden

## Lebenslauf

Name	Laura Kovalenko
Geburtsdatum	6. September 1970
Geburtsort	Riga, Lettland
Familienstand	Verheiratet
<b>Schulbildung:</b>	
9/1977-7/1987	63 Mittelschule in Riga
<b>Studium:</b>	
9/1987-7/1992	Studium der Chemie an der Lettischen Universität Riga, Lettland
<b>Tätigkeit</b>	
9/1992-9/1997	Mitarbeiterin am Institut für Organische Synthese, Riga, Lettland
5/1997-8/1997	DAAD-Stipendiat am Institut für Biochemie der Martin-Luther-Universität Halle- Wittenberg
9/1997-8/2001	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther- Universität Halle-Wittenberg
12/2001-9/2004	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther- Universität Halle-Wittenberg; Mitarbeiterin an einem EU-Projekt

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Diese Arbeit habe ich an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt und mich zu keinem früheren Zeitpunkt um den Doktorgrad beworben.

Halle/Saale, Oktober 2004