

# „Synthese und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Chiralen Flüssigkristallen und Dotierstoffen aus Glycalen“

Gunnar Gesekus, Dissertation, Universität Hamburg 2001

## Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Synthese von chiralen Dotierstoffen zur Erzeugung induziert-cholesterischer Phasen sowie von chiralen Flüssigkristallen mit der Zielsetzung, deren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen insbesondere im Hinblick auf die Helical Twisting Power zu untersuchen.

Die Synthese der Verbindungen wurde auf die Verwendung weniger Glycale als chirale Edukte begrenzt. In wenigen Syntheseschritten wurden in hohen Ausbeuten strukturell ähnliche Dotierstoffe dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht. An dieser Stelle seien nur einige ausgewählte Verbindungen genannt.

**14b** ist ein 3,10-disubstituiertes Trioxadecalinderivat. Mit einer sehr hohen HTP von  $-58 \mu\text{m}^{-1}$  stellt es als linksverdrillender Dotierstoff mit einer rigiden neuen Molekülstruktur eine ungewöhnliche und seltene Verbindung dar. An Dotierstoffen dieser Art besteht ein großes industrielles Interesse zur Synthese von UV-Filtern für kosmetische Anwendungen.

Verbindung **34** ist ein Xylalderivat, dessen lange mesogenen Seitenketten vicinal-diaxial angeordnet sind. Diese stabile Konformation besitzt eine stark kalamitische Form, die dem Dotierstoff mit einer mittleren HTP von  $+35 \mu\text{m}^{-1}$  eine überraschend ausgeprägte Flüssigkristallinität verleiht.

Auch das 3,6-disubstituierte Glucalderivat **57** zeigt als erstes chirales „Banana-shaped Molecule“ aus Kohlenhydraten ausgeprägte Flüssigkristallinität. Neben einer enantiotropen cholesterischen Phase besitzt es eine monotrope B-Phase, wie sie nur von „Banana-shaped Molecules“ ausgebildet wird.

Ebenfalls Flüssigkristallinität weisen die Dotierstoffe **47** und **48** auf, die in ihrer Struktur einem endständig-lateral verzweigtem Y-Mesogen entsprechen. Mit dem chiralen nichtaromatischen Ring an der Verzweigungsposition stellen **47** und **48** die ersten chiralen Flüssigkristalle dieses Verbindungstyps dar.

An zwei Dotierstoffreihen, die sich durch die Substitution mit denselben entweder einkernigen oder zweikernigen mesogenen Seitenketten auszeichnen, konnte erfolgreich das Verhältnis von HTP und Dotierstoffstruktur unter Anwendung des Torsionswinkelmodells von V. Vill beschrieben werden. Die Computersimulation dieser Dotierstoffe mit dem WinMOPAC V2.0 Molecular Orbital Program unter Verwendung des semiempirischen Berechnungsverfahrens AM1 ermöglichte die Bestimmung der Torsionswinkel  $\Theta$  zwischen den Seitenketten. Erstmals wurde dabei die Induktion cholesterischer Phasen unter Berücksichtigung des auf die Dotierstoffe wirkenden „Microscopic Matrix Effect“ untersucht. Für konformativ labile Dotierstoffe wurde eine differenzierte Betrachtung der gemessenen HTP in Abhängigkeit von den simulierten Torsionswinkeln und Standardbildungsenthalpien der

jeweiligen Konformere durchgeführt. So konnte die HTP dieser konformativ labilen Dotierstoffe durch Entwicklung einer konformativen  $\Theta$ -Korrektur unter Berücksichtigung des „Microscopic Matrix Effect“ bis auf eine Ausnahme im Sinne des Torsionswinkelmodells erklärt werden.

Erstmals erfolgte die Darstellung einer neuen Variante von kalamitischen flüssigkristallinen 3,8-disubstituierten Boratrioxadecalinderivaten; insbesondere Verbindung **70c** zeigt in induziert-cholesterischen Mischungen eine temperaturabhängige Helixinversion. Die Synthese dieser Verbindungen basiert auf systematischen Untersuchungen der Lewis-Säure-katalysierten O-C-Umlagerungsreaktion von *O*-Arylglycosiden, die hier erstmals an gesättigten 2,3-Didesoxyglycosiden durchgeführt wurde und in guten Ausbeuten zu *C*-Arylglycosiden mit inside-lateraler Hydroxyfunktion am Aromaten führt.

Zur Synthese von flüssigkristallinen Tetrahydropyranen wurden drei Reaktionen zur Darstellung von *C*-Arylglycosiden aus 3,4-Di-*O*-acetyl-D-xylal untersucht. Während die oben erwähnte O-C-Umlagerungsreaktion hier bevorzugt zu Anomerengemischen oder der Bildung von  $\alpha$ -Glycosiden führt, konnte die von D. Sinou *et al.* beschriebene Pd-katalysierte C-C-Verknüpfungsmethode erfolgreich zur selektiven Bildung der gewünschten  $\beta$ -*C*-Glycoside angewendet werden. Darüber hinaus konnte die problematische Lewis-Säure-katalysierte Ferrier-Reaktion mit aktivierten Aromaten so variiert werden, daß mit Tributylphenylstannanen als Reaktanden in guten Ausbeuten ausschließlich oder bevorzugt  $\beta$ -*C*-Arylglycoside erhalten werden können.

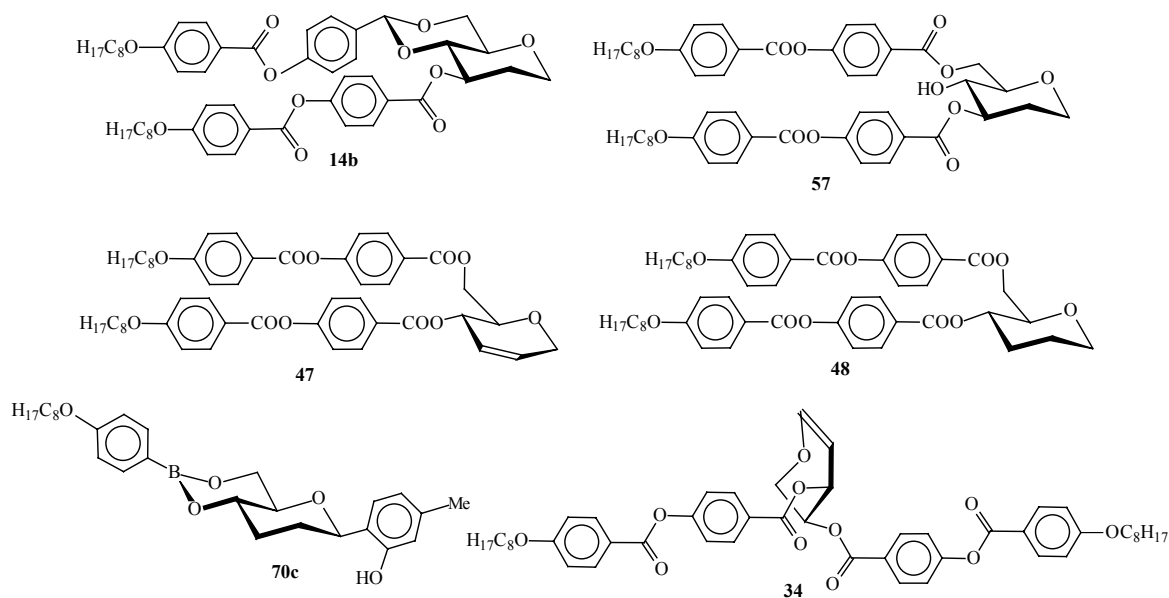


Abbildung 71: In der Zusammenfassung erwähnte Verbindungen.

# „Syntheses and Struktur-Property-Relationships of Chiral Liquid Crystals and Dopants from Glycals“

Gunnar Gesekus, Doctoral Thesis, University of Hamburg 2001

## Summary

This work deals with the synthesis of chiral dopants for induced cholesteric mesophases being targeted for the investigation of their structure-property relationship, in particular of the Helical Twisting Power.

The syntheses were based on just a few glycals as starting materials. First, structurally comparable dopants were prepared and examined. Some selected compounds are presented next:

**14b** is a 3,10-disubstituted trioxadecalin derivative with a very high HTP of  $-58 \mu\text{m}^{-1}$  inducing a left-handed cholesteric mesophase in a nematic host. Compounds with high negative HTPs are very rare, therefore they are quite interesting for industrial production of selective optical filters.

Compound **34** is a xylal derivative bearing long mesogenic sidechains with a vicinal-diaxial arrangement. This stable conformation possesses a highly calamitic shape. Consequently, this dopant, having a moderate HTP of  $+35 \mu\text{m}^{-1}$ , exhibits an astonishing strong enantiotropic cholesteric mesophase.

The 3,6-disubstituted glucal derivative **57** exhibits an unusual mesogenic behaviour. Beside a cholesteric phase it shows a monotropic B-phase. This kind of mesophase is typical for so called ‘banana shaped molecules’. Therefore, **57** is the first ‘banana shaped molecule’ with a non-aromatic and chiral core derived from a monosaccharide derivative.

Furthermore, dopants **47** and **48** show liquid crystalline behavior, too. Their uncommon shape is related to terminal-lateral branched Y-shaped mesogens. The branch-chain is located at the non-aromatic ring. Therefore, these compounds represent the first chiral liquid crystals of this type.

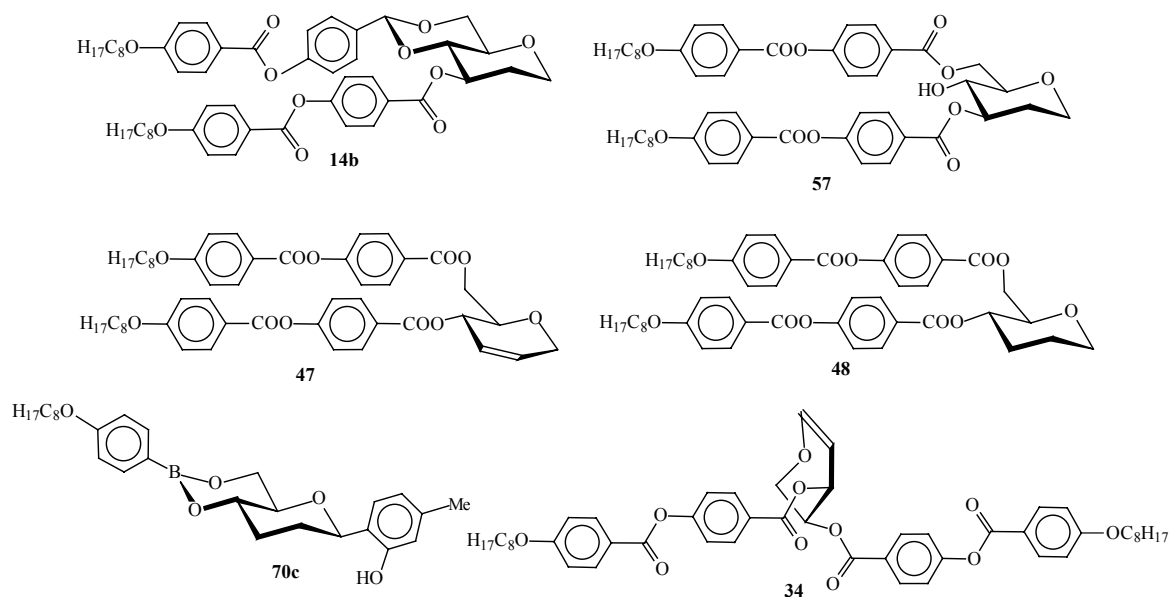
The relation of HTP and dopant structure was quantified by using two series of dopants following the rules of the torsion-angle model by V. Vill. They are substituted with mesogenic sidechains containing one or two aromatic rings, respectively. The torsion-angle  $\Theta$  of the side chains was determined using computer simulations carried out by the semiempirical AM1-method for geometry optimization incorporated to the WinMOPAC V2.0 Molecular Orbital Program. Konformationally labile dopants were investigated and integrated by developing a conformational  $\Theta$ -correction considering the „Microscopic Matrix Effect“ with only one exception.

A new version of calamitic liquid crystalline 3,8-disubstituted boratrioxadecalin derivatives was prepared. Compound **70c** exhibits a temperature dependent helix inversion in induced cholesteric phases, which also depends on the dopant concentration already at low concentrations of 3 - 6 %.

The synthesis of those compounds is based on investigations of the Lewis-acid catalysed O-C-rearrangement of *O*-aryl glycosides. This reaction was applied to saturated 2,3-dideoxy

glycosides for the first time. The desired  $\beta$ -C-aryl glycosides containing an inside-lateral hydroxy function attached to the aromatic ring were obtained stereoselectively in good yields.

Three different methods of C-aryl glycosylation were investigated to improve the synthesis of liquid crystalline tetrahydropyranes using 3,4-di-O-acetyl-D-xylal as starting material. While the above mentioned O-C-rearrangement led to anomeric mixtures or  $\alpha$ -C-glycosides, the Pd-catalysed C-C-coupling described by D. Sinou *et al.* yielded the  $\beta$ -C-glycosides stereoselectively. A Ferrier reaction with activated aromatics was improved using tributylphenyltin compounds as reactants. This way mainly or even exclusively the  $\beta$ -anomeric C-aryl glycosides were obtained in good yields.



picture 1: compounds mentioned in the summary.